26 JUN 1967

CASE 5-8254/1+2/=

Int. Cl.²: C07F//A01N

PATENTE
DE
INVENCION

416271

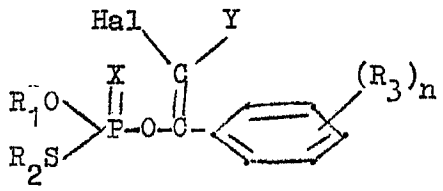
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDO O-1-FENIL-2-HALOGENVINIL-TIO- y DITIO-FOSFORICO" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a ésteres de ácido O-1--fenil-2-halogenvinil-tio- y respectivamente ditio-fosfórico, al procedimiento para prepararlos y a su empleo para combatir a los parásitos.

Estos compuestos tienen la fórmula



(I)

en la que

416271

R_1 significa alquilo de 1 a 3 átomos de carbono;

R_2 significa alquilo de 3 a 5 átomos de carbono;

R_3 significa, según n, uno o varios átomos de hidrógeno o radicales, iguales o diferentes, de cloro, bromo, metilo o metoxilo;

n significa los números 1, 2 ó 3;

X significa oxígeno o azufre;

Y significa hidrógeno o cloro; y

Hal significa cloro o bromo.

Los grupos alquílicos representados por R_1 y R_2 pueden ser lineales o ramificados.

Ejemplos de tales grupos son, entre otros: metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, n-pentilo, isopentilo y pentilo terciario.

Por su acción se prefieren los compuestos de la fórmula I en los que

R_1 significa metilo o etilo;

R_2 significa n-propilo, butilo secundario o isobutilo;

R_3 significa hidrógeno, cloro, bromo, metilo o metoxilo;

n significa los números 1, 2 ó 3;

X significa oxígeno o azufre;

Y significa hidrógeno o cloro; y

Hal significa cloro o bromo.

Se prefieren especialmente los compuestos de la fórmula I en los que

R_1 significa etilo;

R_2 significa n-propilo, butilo secundario o isobu-

416271 416271

tilo;

R_3 significa hidrógeno o cloro;

n significa los números 1, 2 ó 3;

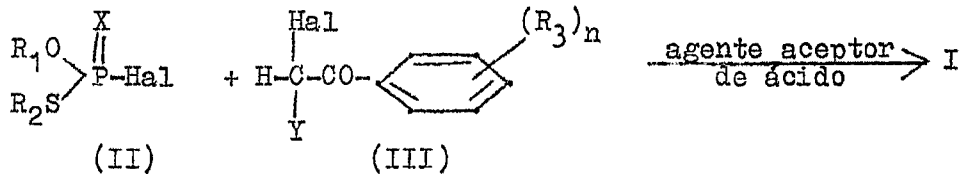
X significa oxígeno;

Y significa hidrógeno o cloro; y

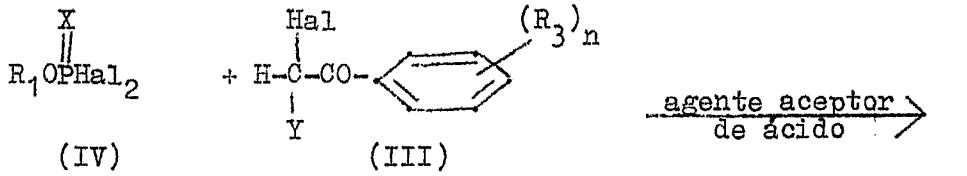
Hal significa cloro.

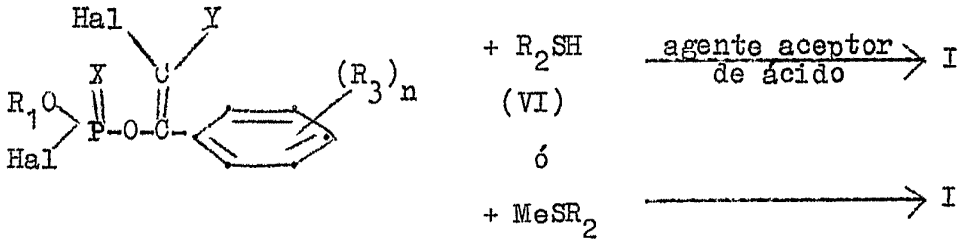
Los compuestos de la fórmula I se preparan por los métodos siguientes, ya de sí conocidos:

1)

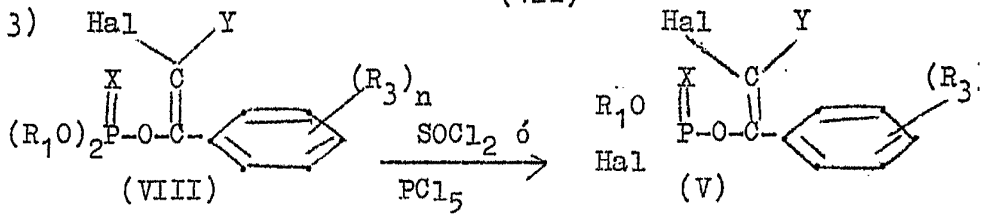


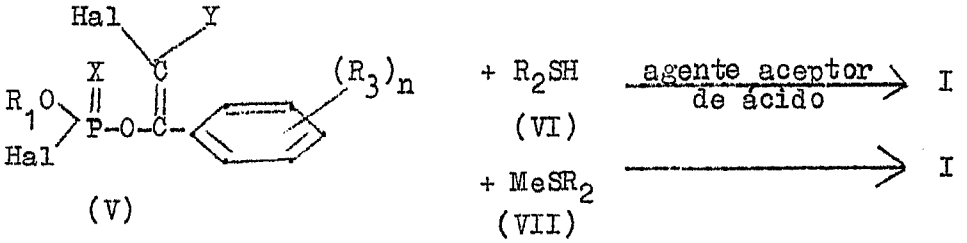
2)





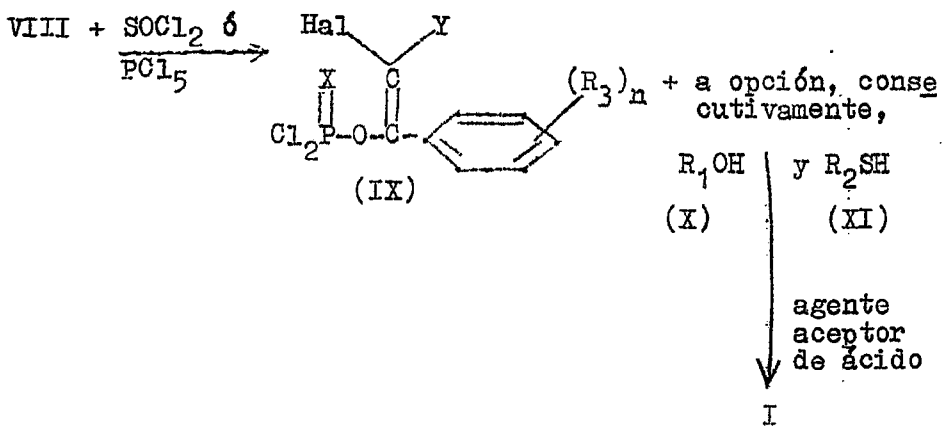
3)



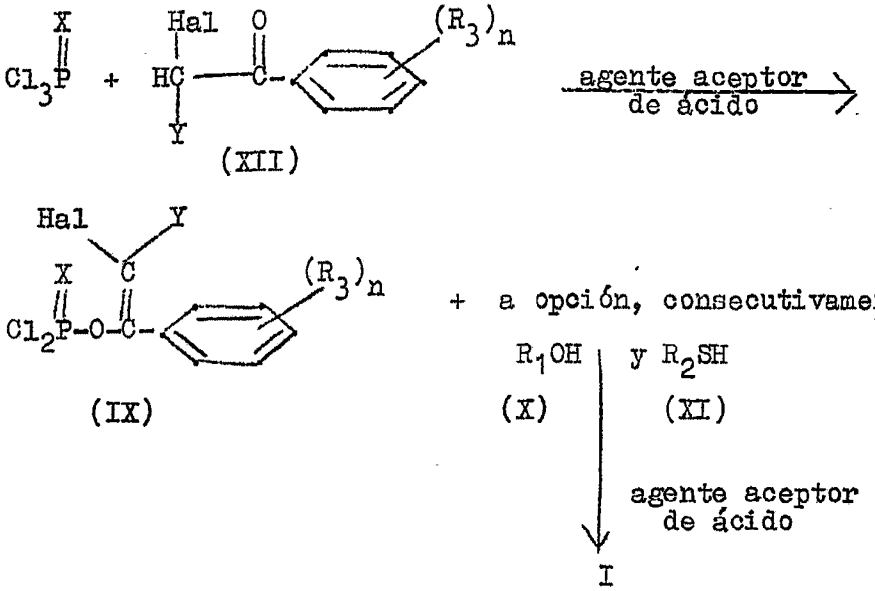


416271

4)



5)



En las fórmulas II hasta XII, los símbolos R_1, R_2, R_3, X, Y, n y Hal tienen el significado que se les ha atribuído para la fórmula I, mientras que Me representa un metal alcalino (en particular, sodio o potasio), amonio o (alquilo de C_1-$C_4)_3$-amonio.

En calidad de agentes aceptores de ácido entran en cuenta: las aminas terciarias (por ejemplo, las trialquilaminas, la piridina y las dialquilanilinas); las bases inor-

416271

gánicas (como los hidróxidos); y los carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos.

Los procesos 1 a 5 se realizan con una temperatura de reacción entre -10ºC y 100ºC, y particularmente entre 20ºC y 80ºC, con presión normal o elevada y en disolventes o diluentes.

En concepto de disolventes o diluentes son aptos, por ejemplo, los éteres y los compuestos etéreos, como el éter dietílico, el éter dipropílico, el dioxano, el dimetoxietano y el tetrahidrofurano; las amidas, como las amidas de ácido carboxílico N,N-dialquiladas; los hidrocarburos alifáticos, aromáticos o halogenados, en particular el benceno, el tolueno, los xilenos, el cloroformo y el clorobenceno; los nitrilos, como el acetonitrilo; los sulfóxidos, como el sulfóxido de dimetilo; y las cetonas, como la acetona y la metiletilcetona.

Las materias de partida de las fórmulas II, III, IV, VIII, IX y XII son en parte conocidas o pueden prepararse en analogía con métodos conocidos.

Los compuestos de la fórmula I presentan amplia acción biocida y son por lo tanto aptos para combatir a parásitos vegetales y animales de diversas clases.

En particular, los compuestos de la fórmula I tienen propiedades insecticidas y acaricidas y pueden utilizarse contra todos los estadios de desarrollo (como, por ejemplo, huevos, larvas, crisálidas, ninfas y adultos) de insectos y representantes del orden Acarina, como, por ejemplo, contra los insectos de las familias: teltigónidos, grílidos, grillotálpidos, blátidos, redúvidos, pirrocóridos, cimícidos,

416271

23 JUL 197

delfácidos, afídidos, diaspídidos, pseudocóccidos, escarabeidos, derméstidos, coccinélidos, tenebriónidos, crisomélidos, brúquidos, tineidos, noctúidos, limátridos, pirálidos, culícidos, tipúlidos, estomóxidos, tripétidos, múscidos, califóridos y pulícidos, lo mismo que contra los acáridos de las familias: ixódidos, argásidos, tetraníquidos y dermanísidos.

La acción insecticida o acaricida puede ensancharse considerablemente y acomodarse a circunstancias determinadas por adición de otros insecticidas y/o acaricidas, como, por ejemplo, los reseñados en las páginas 6 a 10 de la patente alemana 2.248.307.

Por otra parte, los nuevos compuestos de la fórmula I actúan contra los nemátodos fitoparasitarios.

Los compuestos de la fórmula I, pueden emplearse solos o juntos con vehículos apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.

Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I pueden elaborarse en forma de agentes de espolvoreo, concentrados de emulsión, granulados, dispersiones, sprays, soluciones o suspensiones en la formulación usual que pertenece al conocimiento común de la técnica de las aplicaciones. Cabe citar además los "cattle dips", o baños de ganado, y los "spray races", o pasos de rociadura, en los que se em-

416271

26

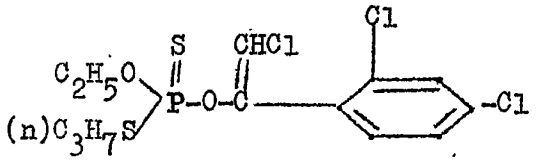
plean preparaciones acuosas.

La preparación de agentes de este invento se realiza de manera ya conocida, por mezcla y molturación íntimas de las materias activas de la fórmula I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Las materias activas pueden hallarse y emplearse en las formas de elaboración que están descritas en las páginas 12 a 18 de la patente alemana 2.248.307.

EJEMPLO 1

Agitando, se instilan 30,0 g de cloroditiofosfato de O-etil-S-propilo en una suspensión de 6,25 g de NaH (suspensión al 50% en aceite) en 150 cc de tetrahidrofurano. Luego se instilan a 25-30ºC, agitando y en el curso de 1½ horas, 30,7 g de 2-cloro-2',4'-dicloroacetofenona. Se agita la mezcla reaccional durante tres horas a la temperatura del ambiente y durante 1 hora a 40-45ºC. Después de destruir con cautela el exceso de hidruro sódico por medio de 20 cc de alcohol etílico absoluto, se diluye con 400 cc de agua, se extrae con benceno la materia activa y se lava con agua la solución bencénica. Después de secar con Na_2SO_4, se destila el benceno.

Se obtiene el compuesto de la fórmula

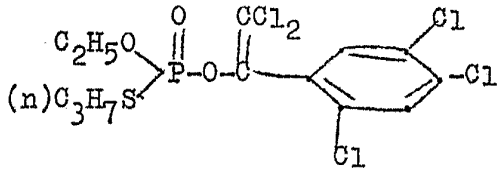


con punto de ebullición de 152ºC/0,06 Torr y en forma de aceite amarillo claro.

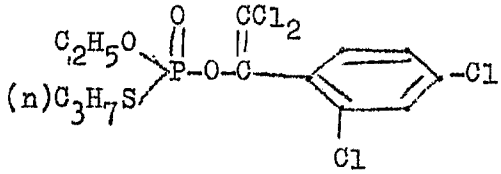
De manera análoga se preparan también los compues-

416271

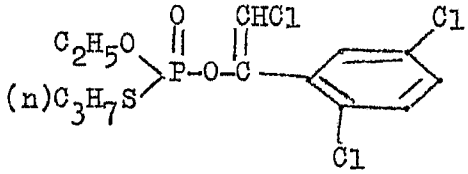
tos siguientes:



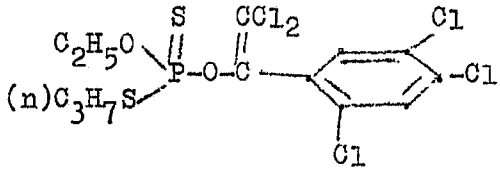
P.e: 130ºC/0,001 Torr



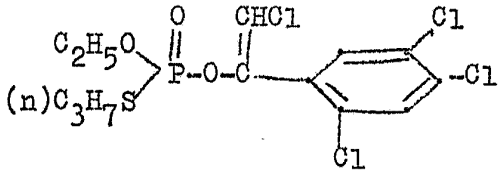
n_D^{25} : 1,5505



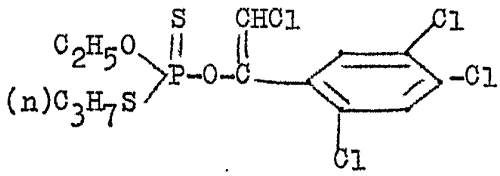
P.e.: 150ºC/0,02 Torr



P.e.: 140ºC/0,001 Torr

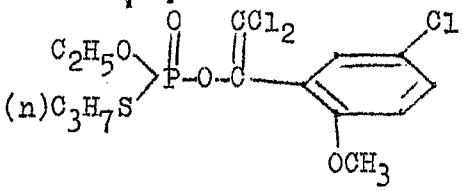


n_D^{22} : 1,5400

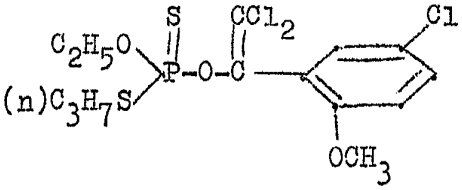


n_D^{22} : 1,5767

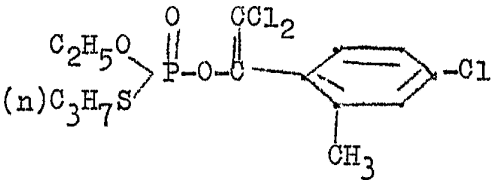
416271



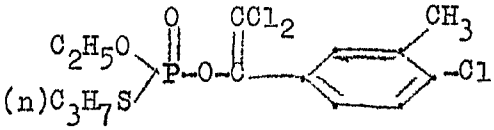
n_D^{24} : 1,5073



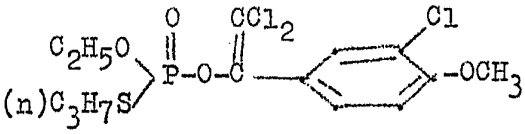
n_D^{25} : 1,5130



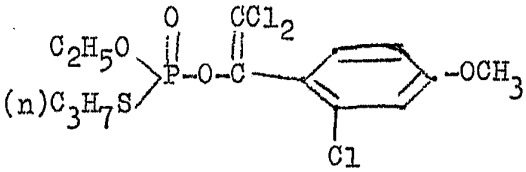
n_D^{25} : 1,5278



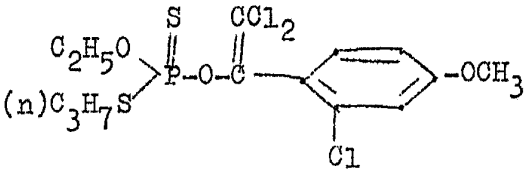
n_D^{25} : 1,5317



n_D^{25} : 1,5446

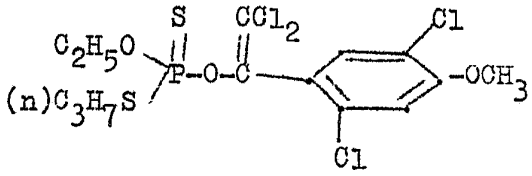


n_D^{25} : 1,5332



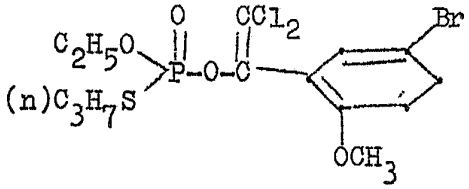
n_D^{25} : 1,553

416271



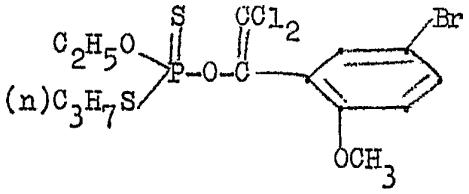
n_D^{25} : 1,5162

5.



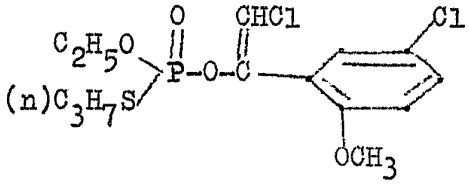
n_D^{24} : 1,5281

10.



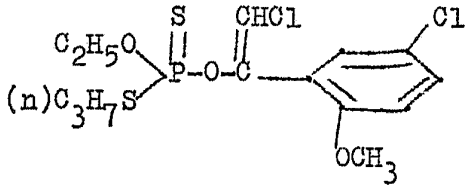
n_D^{24} : 1,552

15.



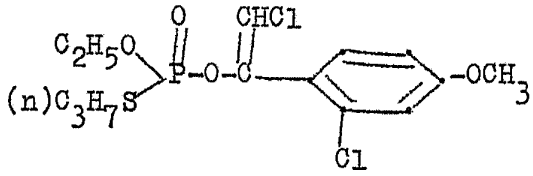
n_D^{25} : 1,550

20.

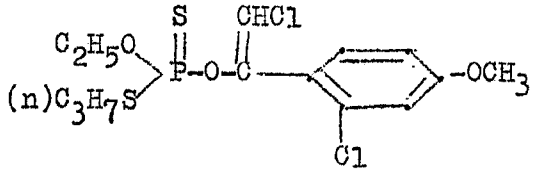


n_D^{25} : 1,5545

25.

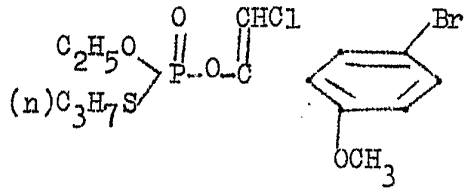


n_D^{25} : 1,4687



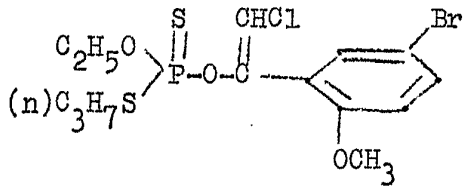
n_D^{25} : 1,5588

416271



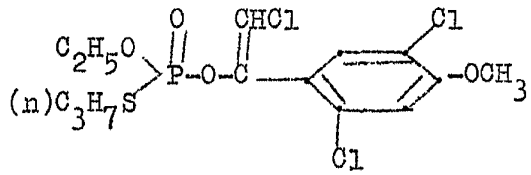
n_D^{25} : 1,5651

5.



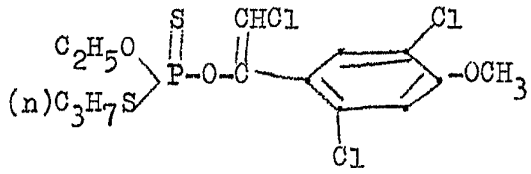
n_D^{25} : 1,5668

10.



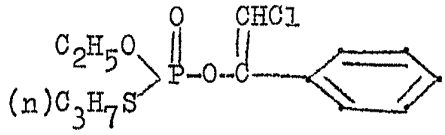
n_D^{25} : 1,5529

15.

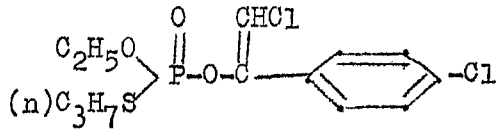


n_D^{25} : 1,5718

20.

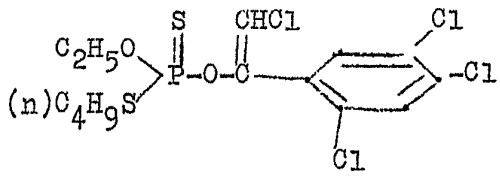


P.e.:155ºC/0,05 Torr



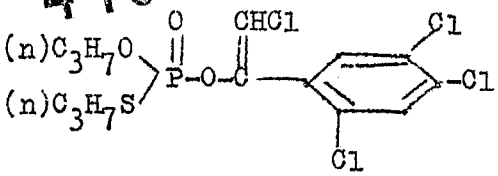
P.e.:150ºC/0,001 Torr

25.



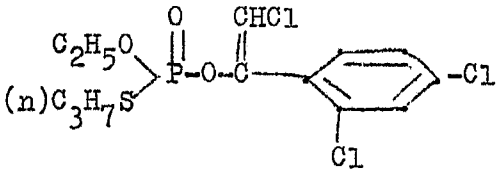
n_D^{23} : 1,5642

416271



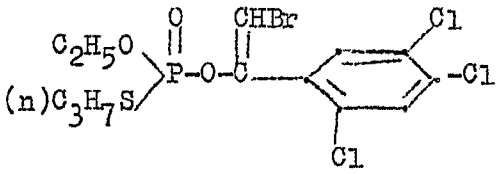
n_D^{23} : 1,5438

5.



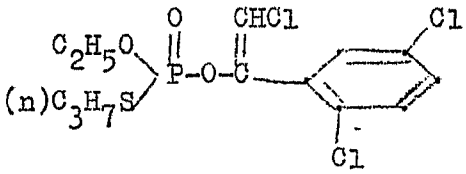
P.e.: 150ºC/0,02 Torr

10.



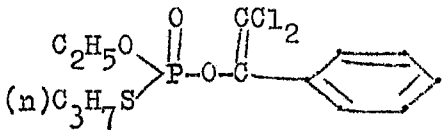
n_D^{23} : 1,5482

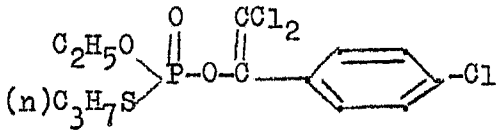
15.



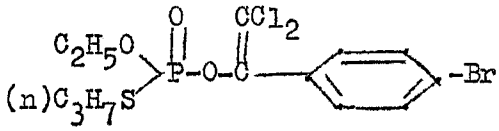
P.e.: 152ºC/0,03 Torr

20.

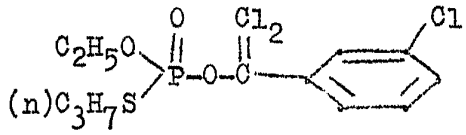


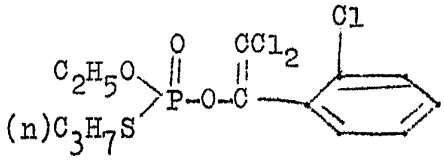


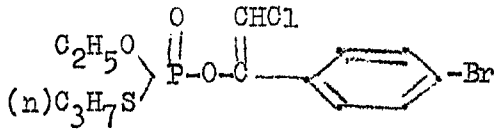
25.

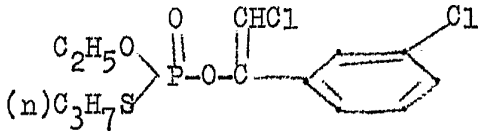


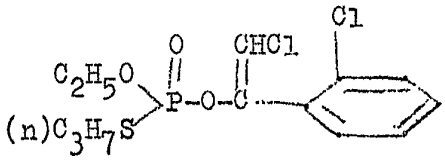
416271

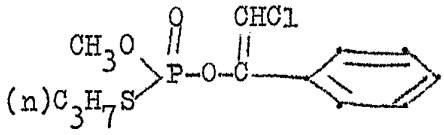


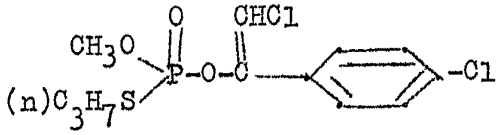


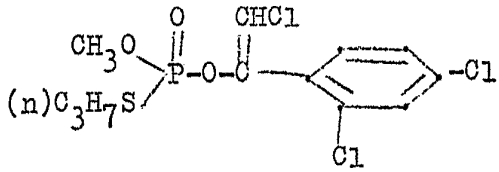






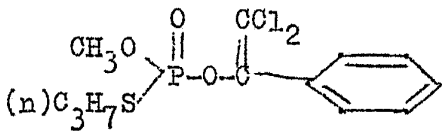


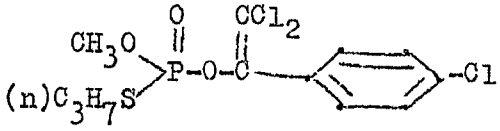


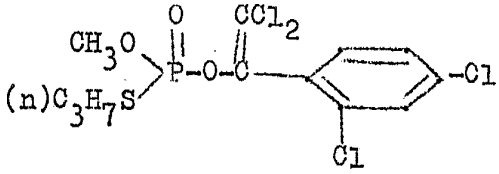


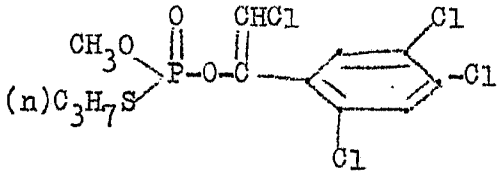
4 6271

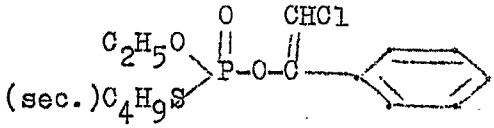
26 JUN 1973

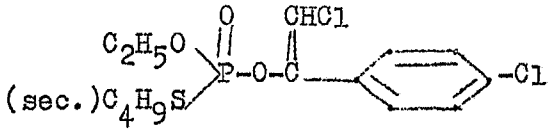


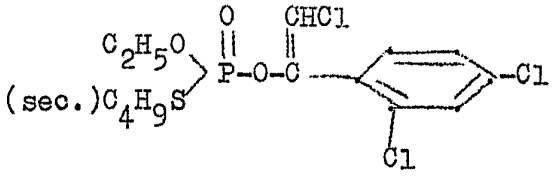




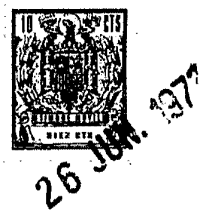


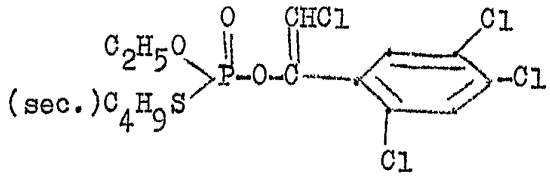




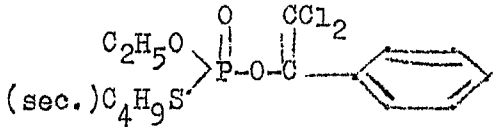


416271

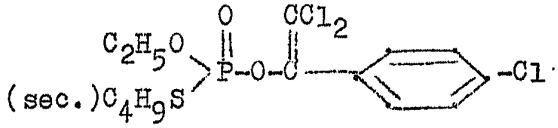




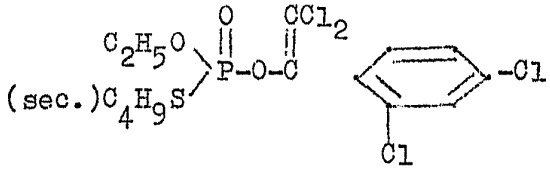
5.

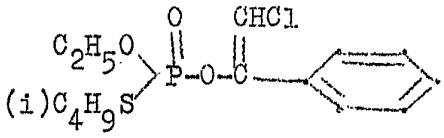


10.

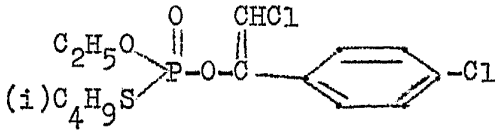


15.

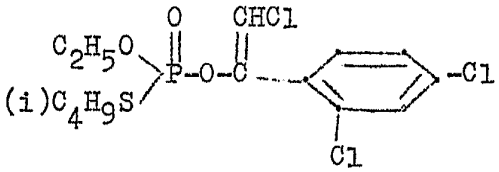




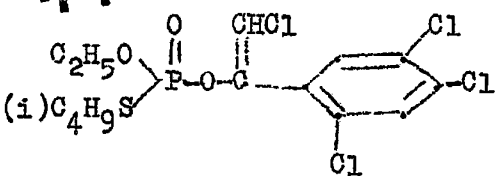
20.

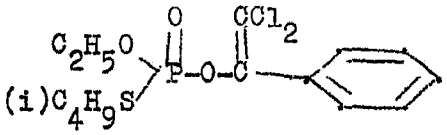


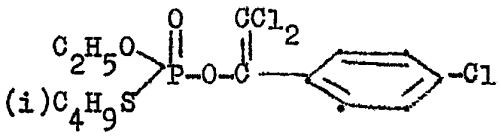
25.

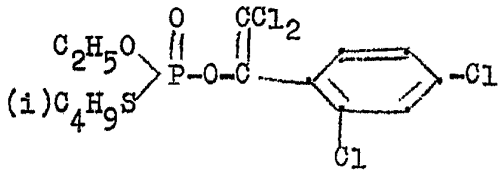


416271









EJEMPLO 2

A) Acción insecticida por ingestión

Se rociaron unas plantas de tabaco y de patata con una emulsión acuosa de materia activa al 0,05% (obtenida a partir de un concentrado emulgible al 10%).

Una vez seca la empañadura, se poblaron las plantas de tabaco con orugas de Spodoptera littoralis en el estadio L_3 y de Heliothis virescens en el estadio L_3, mientras las plantas de patata se poblaron con larvas del escarabajo de la patata (Leptinotarsa decemlineata). La prueba se efectuó a 24ºC y con 60% de humedad relativa del aire.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción tóxica por ingestión contra Spodoptera littoralis, Heliothis virescens y Leptinotarsa decemli-

416271

neata.

B) Acción insecticida por contacto

Un día antes de la aplicación, se infestaron con unos 200 pulgones (Aphis fabae) por planta unas habas enanas (Vicia faba) criadas en macetas. La aplicación se realizó por medio de una jeringa de aire comprimido sobre las hojas pobladas de pulgones, empleando un caldo de aspersión en concentración de 1000 ppm (preparado a partir de polvos humectables al 25%).

La evaluación se efectuó 24 horas después de la aplicación. Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción por contacto contra Aphis fabae.

EJEMPLO 3

Acción contra Chilo suppressalis

Se plantaron cada vez en macetas de plástico que tenían 17 cm de diámetro superior 6 plantas de arroz de la especie Caloro, que se cultivaron hasta alcanzar 60 cm. aproximadamente de altura. La infestación con larvas de Chilo suppressalis (L_1; 3 a 4 mm de longitud) se realizó dos días después de la aplicación de la materia activa en forma de granulado (cantidad de empleo: 8 kg de substancia activa por hectárea) en el agua de arrozal. La evaluación de la acción insecticida se efectuó 10 días después de aplicar el granulado.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra Chilo suppressalis.

EJEMPLO 4

Acción contra las garrapatas

A) Rhipicephalus bursa

En dos series de ensayo, se depositaron cada vez en un tubito de vidrio 5 garrapatas adultas o respectiva - mente 50 larvas de garrapata y se las sumergió por 1 a 2 minutos en 2 cc de una emulsión acuosa de una serie de dilución con 100, 10, 1 y 0,1 ppm de la substancia de ensayo cada vez. Luego se tapó el tubito con una torunda de algodón normalizada y se le puso cabeza abajo para que la emulsión de materia activa fuera absorbida por la guata.

La evaluación se efectuó para los adultos al cabo de dos semanas y para las larvas al cabo de dos dias. Para cada ensayo se realizaron dos repeticiones.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra los adultos y las larvas de Rhipicephalus bursa.

B) Boophilus microplus (larvas)

Con una serie de dilución análoga a la de la prueba A, se realizaron ensayos con 20 larvas OP-sensibles cada vez.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra las larvas sensibles de Boophilus microplus.

EJEMPLO 5

Acción contra los ácaros hiladores.

Doce horas antes de la prueba de la acción acaricida, se cubrieron con un trozo de hoja infestada, procedente de una cría en masa de Tetranychus urticae, unas plantas de Phaseolus vulgaris (habas enanas). Los estadios móviles trasplantados se pulverizaron con los preparados de ensayo emulsionados, valiéndose de un pulverizador de cro-

416271

matografía, de modo que no se llegara al chorreo del caldo de aspersión. Al cabo de dos a siete días se evaluaron bajo el binocular los individuos vivos y muertos de larvas, adultos y huevos y se expresó el resultado en tanto por ciento. Durante el "tiempo de permanencia" las plantas tratadas se mantuvieron a 25º C en cabinas de invernadero.

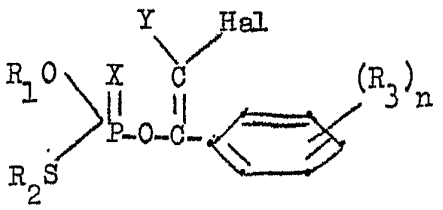
Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra los huevos, las larvas y los adultos de Tetranychus urticae.

= . =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 9609/72 del 27.6.72 y 7060/73 del 16.5.73.

1. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido O-1-fenil-2-halogenvinil-tió- y ditio-fosfóricos de la fórmula



en la que

R_1 significa alquilo de 1 a 3 átomos de carbono;

R_2 significa alquilo de 3 a 5 átomos de carbono;

416271

R_3 significa, según n, uno o varios átomos de hidrógeno o radicales, iguales o diferentes, de cloro, bromo, metilo o metoxilo;

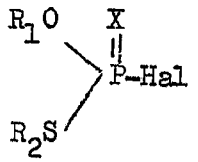
n significa los números 1, 2 ó 3;

X significa oxígeno o azufre;

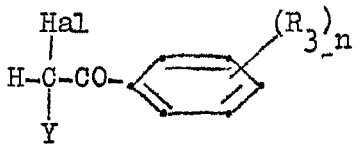
Y significa hidrógeno o cloro; y

Hal significa cloro o bromo,

constituyentes de la materia activa en agentes antiparasitarios, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



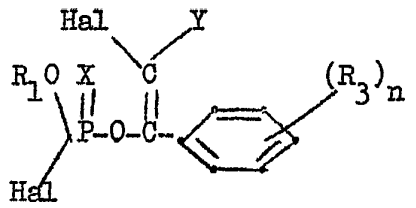
con un compuesto de la fórmula



en presencia de un agente aceptor de ácido. (En estas fórmulas, R_1, R_2, R_3, n, X, Y y Hal tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante del mismo, se hace reaccionar un compuesto de la fórmula

416271



con un compuesto de la fórmula

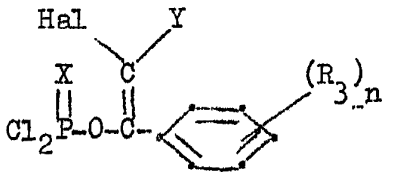
R_2SH

en presencia de un agente aceptor de ácido; o con un compuesto de la fórmula

$MeSR_2$.

(En estas fórmulas, R_1, R_2, R_3, n , X, Y y Hal tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, mientras que Me representa un metal alcalino, amonio o (alquilo de C_1-$C_4)_3$-amonio).

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en otra variante del mismo se hace reaccionar un compuesto de la fórmula



a opción, consecutivamente, con un compuesto de la fórmula

R_1OH

y un compuesto de la fórmula

R_2SH

416271

en presencia de un agente aceptor de ácido. (En estas fórmulas, R_1, R_2, R_3, n, X, Y y Hal tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.)

4. Procedimiento para la preparación de ésteres
5. de ácido O-1-fenil-2-halogenvinil-tio- y ditio-fosfórico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 Junio 1973

p.a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO