

418550



CAS 5-8400/1+2

COPY

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

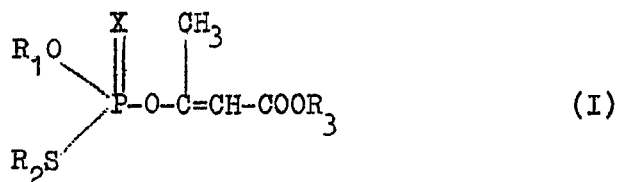
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIO- Y DITIO-FOSFORICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a ésteres de ácido tio- y respectivamente ditio-fosfórico, al procedimiento para prepararlos y a su empleo para combatir a los parásitos. Estos compuestos tienen la fórmula

5.



10. en la que

R₁ significa metilo o etilo;
R₂ significa alquilo de C₃-C₅;

-7 JUL.



R_3 significa alquilo de C_1-C_3 , alilo, alquinilo de C_3-C_6 , bencilo, alfa-metil-bencilo, metoxietilo, metoxietoxietilo o 1-metil-2-metoxietilo; y

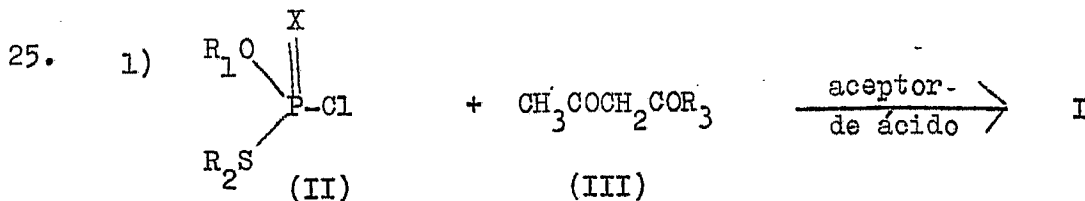
5. X significa oxígeno o azufre.

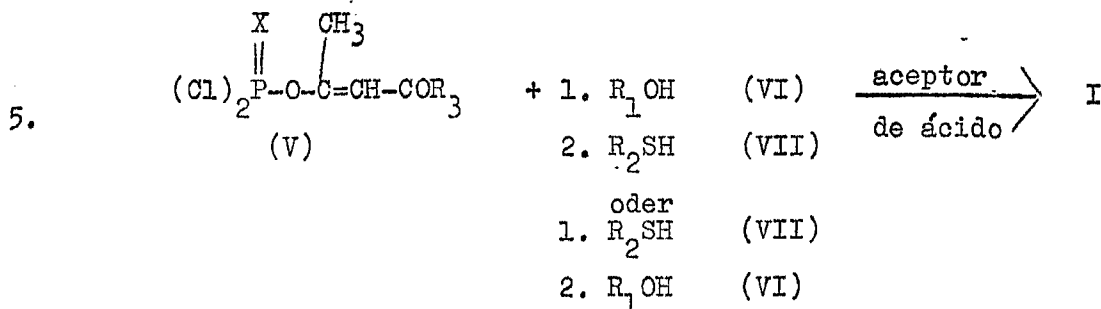
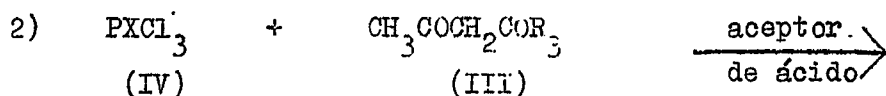
Los grupos de alquilo o alquinilo situados en R_2 y R_3 pueden ser lineales o ramificados. Ejemplos de tales grupos son, entre otros: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo normal, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, n-pentilo, propargilo, 1-metil-2-propinilo, 1,1-dimetil-2-propinilo y 1-metil-1-etil-2-propinilo.

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

15. R_1 significa etilo;
 R_2 significa n-propilo, isobutilo o butilo secundario;
 R_3 significa metilo, isopropilo, bencilo, alfa-metilbencilo, 1-metil-2-metoxietilo o 1-metil-1-etil-propinilo; y
20. X significa oxígeno o azufre.

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





10. En concepto de agentes aceptores de ácido entran en cuenta: las aminas terciarias (por ejemplo, las trialquilaminas, la piridina y las dialquilanilinas), las bases inorgánicas (como los hidróxidos) y los carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos.

15. Los procedimientos 1 y 2 se realizan con una temperatura de reacción entre -10 y 100° C (particularmente, entre 20 y 80° C), con presión normal o aumentada y en disolventes o diluentes.

20. En calidad 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 tetrahydrofurano; las amidas, como las carbonamidas N,N-dialquiladas; los hidrocarburos aromáticos y los halogenados, en particular el benceno, el tolueno, los xilenos, el cloroformo y el clorobenceno; los nitrilos, como el acetonitrilo; el sulfóxido de dimetilo y las cetonas, como la acetona y la metiletilcetona.

25. Las materias de partida de las fórmulas II, III y IV son en parte conocidas y pueden prepararse en ana-



logía con métodos conocidos.

Los compuestos de la fórmula I presentan amplia acción biocida y en consecuencia son aptos para combatir diversas clases de parásitos vegetales y animales.

5. Sin embargo, los compuestos de la fórmula I tienen en especial propiedades insecticidas y acaricidas y pueden utilizarse contra todos los estadios de desarrollo (como, por ejemplo, huevos, larvas, crisálidas, ninfas y adultos) de los insectos y de los representantes del orden
10. Acarina; por ejemplo, contra los insectos de las familias de los teltigónidos, los grílidos, los grillotálpidos, los blátidos, los reduvídos, los pirrocóridos, los cimícidos, los delfácidos, los afídidos, los diaspídidos, los pseudo-cóccidos, los escarabeidos, los derméstidos, los coccinélicos,
15. los tenebriónidos, los crisomélidos, los brúquidos, los tineidos, los noctúidos, los limátridos, los pirálicos, los culícidos, los tipúlidos, los estomóxidos, los tripétidos, los múscidos, los califóridos y los pulícidos, lo mismo que contra los acáridos de las familias de los
20. tetraníquidos y los dermanísidos.

La acción insecticida o acaricida puede ensancharse considerablemente y acomodarse a circunstancias determinadas mediante la adición de otros insecticidas y/o acaricidas. En calidad de aditivos son aptos, por ejemplo:

25. los compuestos de fósforo orgánicos,
los derivados de nitrofenoles,
las formamidinas,
las ureas,
los carbamatos y
los hidrocarburos clorados.



Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse solos o junto 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 es dominio común en la técnica de las aplicaciones.

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. Estas pueden hallarse en las formas de elaboración siguientes:

- 20. - Preparaciones sólidas:
 - agentes de espolvoreo,
 - agentes de esparcimiento,
 - granulados,
 - granulados de envoltura,
 - granulados de impregnación y
 - granulados homogéneos.
- 25. - Preparaciones líquidas:



- 5 partes de materia activa,
0,25 partes de epíclorohidrina,
0,25 partes de éter cetil-poliglicólico,
3,50 partes de polietilenglicol y
5. 91 partes de caolín (tamaño granular:
0,3 a 0,8 mm).

Se mezcla la substancia activa con la epíclorohidrina, se disuelve la mezcla con 6 partes de acetona y luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetil-poliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora la acetona en vacío.

Polvos para aspersiones:

Para preparar

- a) un polvo para aspersiones al 40 %,
15. b) y c) un polvo para aspersiones al 25 % y
d) un polvo para aspersiones al 10 %,

se emplean los ingredientes siguientes:

- a) 40 partes de materia activa,
5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico,
20. 1 parte de sal sódica del ácido dibutilnaftalín-sulfónico y
54 partes de ácido silícico;
b) 25 partes de materia activa,
25. 4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
1,9 partes de una mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
1,5 partes de dibutil-naftalín-sulfonato sódico,



- 19,5 partes de ácido silícico,
19,5 partes de creta de Champagne y
28,1 partes de caolín;
5. c) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxietilen-
etanol,
2,5 partes de una mezcla 1:1 de creta de Cham-
pagne e hidroxietilcelulosa,
8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
10. 16,5 partes de kieselgur y
46 partes de caolín;
- d) 10 partes de materia activa,
3 partes de una mezcla de sales sódicas de
sulfatos de alcohol graso saturados,
15. 5 partes de condensado de ácido naftalinsul-
fónico y formaldehído y
82 partes de caolín.

Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se muele la mezcla en molinos y laminadoras a propósito, Se obtienen así polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentra-
ción que se desee.

Concentrados emulgibles:

25. Para preparar
- a) un concentrado emulgible al 10 % y
b) un concentrado emulgible al 25 %, se emplean las materias siguientes:
- a) 10 partes de materia activa,



5. 3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,
13,4 partes de un emulgente de combinación cons-
tituído por éter poliglicólico de alcohol
graso y sal cálcica de sulfonato de
alquilarilo,
40 partes de dimetilformamida y
43,2 partes de xileno;
b) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
10. 10 partes de una mezcla de sulfonato de
alquilarilo y éter poliglicólico de alcohol
graso,
5 partes de dimetilformamida y
57,5 partes de xileno.

15. De estos concentrados pueden prepararse, por
dilución con agua, emulsiones de cualquier concentración
que se desee.

Agentes para rociadura:

20. Para preparar un agente de rociadura al 5 %, se emplean los ingredientes siguientes:

- 5 partes de materia activa,
1 parte de epiclorohidrina y
94 partes de bencina (de intervalo de ebullición 160 a 190° C).

25.

Ejemplo 1

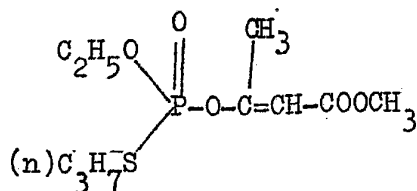
Fosfato de O-etil-S-(n)propil-1-carbometoxi-1-propen-2-
-il-tiol

Se depositan en 100 cc de dimetilformamida



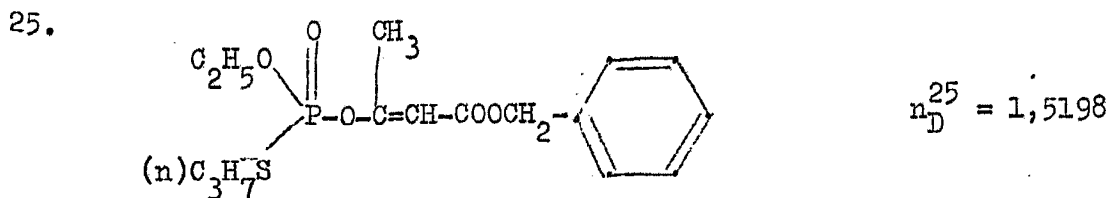
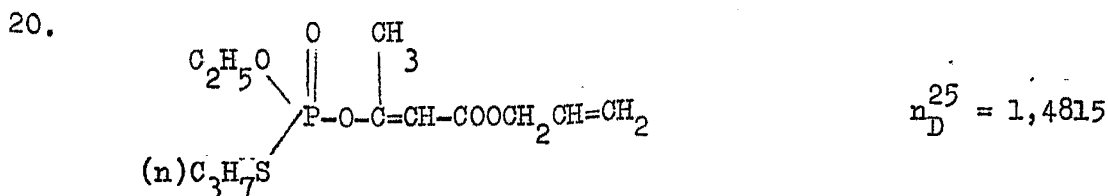
22,4 g de butilato potásico terciario y 23,2 g de éster metílico de ácido acetoacético. A 20-30° C, se instilan 40 g de tiorofosfato de O-etil-S-(n)propilo y a continuación se agita la mezcla reaccional durante 16 horas

5. todavía, a la temperatura del ambiente. Luego se excluye el disolvente en vacío y a 60° C de temperatura del baño, se recoge el residuo en 100 cc de cloruro de metileno y se le lava por dos veces con 30 cc cada vez de lejía 1 N de sosa cáustica. Después de evaporar el disolvente en vacío, se obtiene como residuo el compuesto de la fórmula



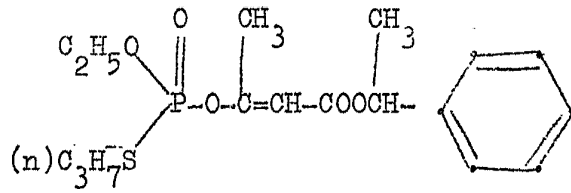
15. con punto de ebullición de 90° C / 0,001 Torr y refracción de $n_D^{25} = 1,4818$.

De manera análoga se preparan también los compuestos siguientes:



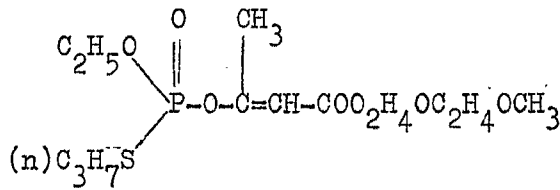


5.



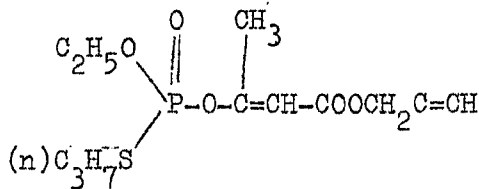
$$n_D^{25} = 1,5140$$

10.



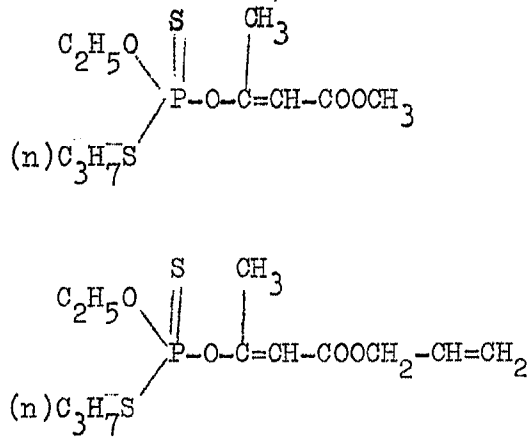
$$n_D^{25} = 1,4795$$

15.



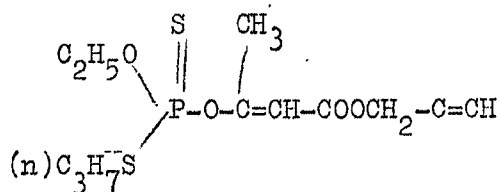
$$n_D^{25} = 1,504$$

20.

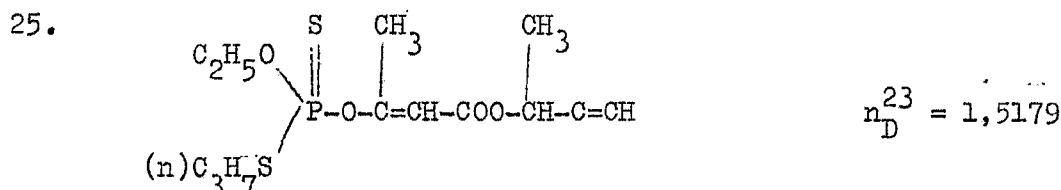
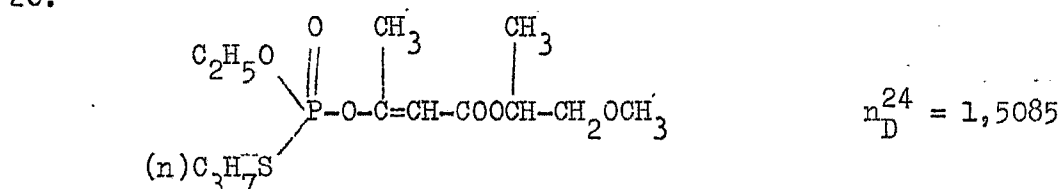
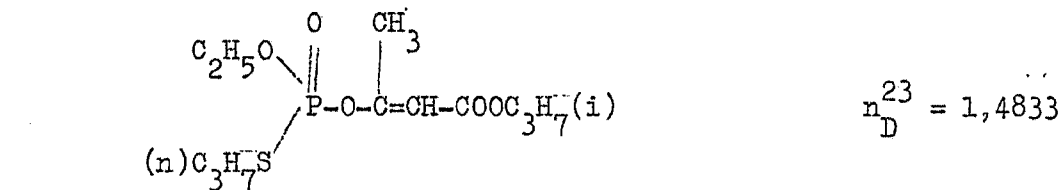
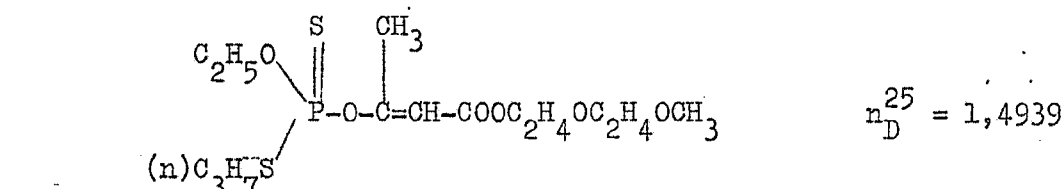
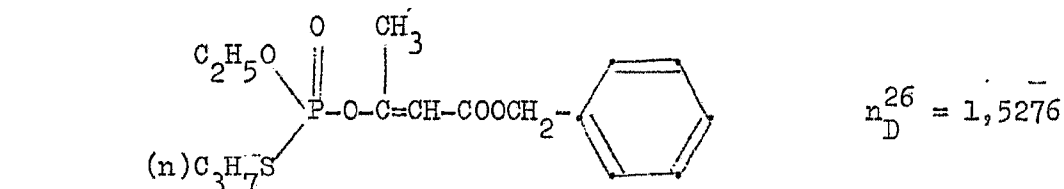
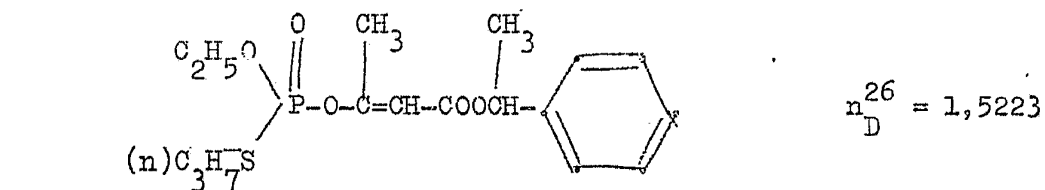


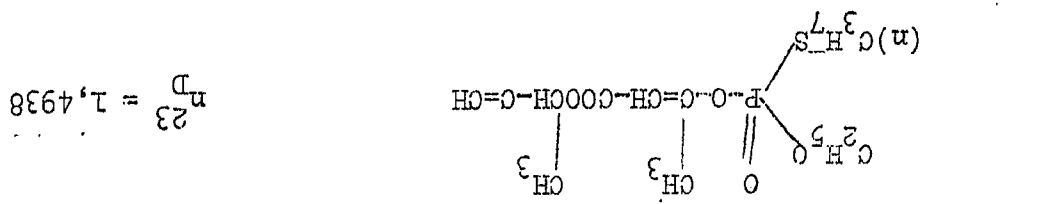
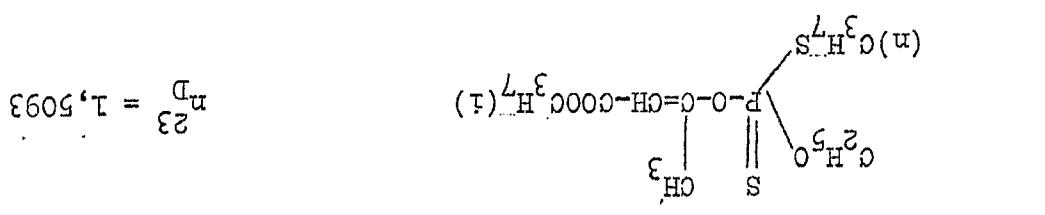
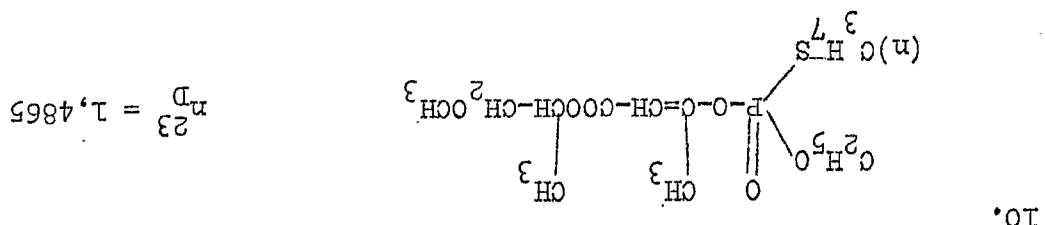
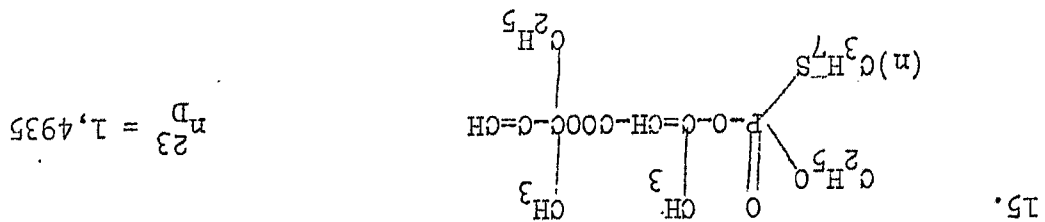
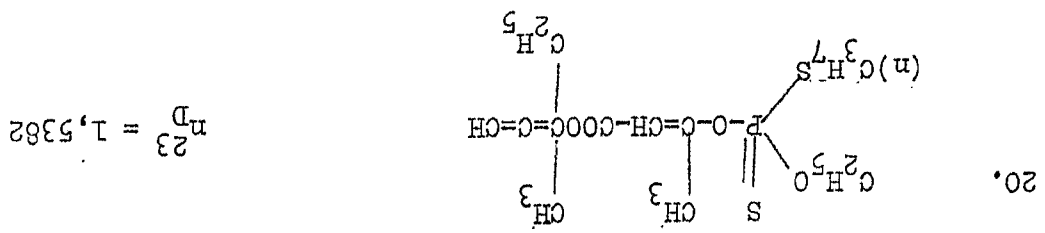
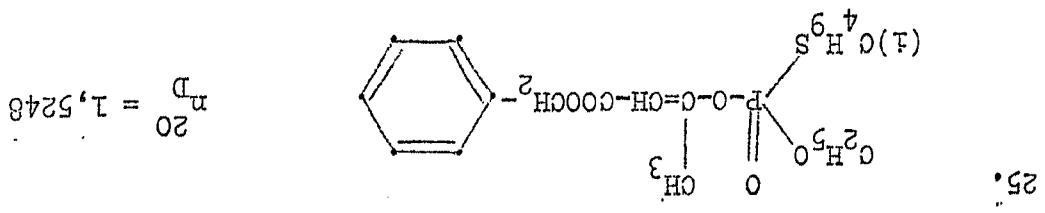
$$n_D^{25} = 1,5051$$

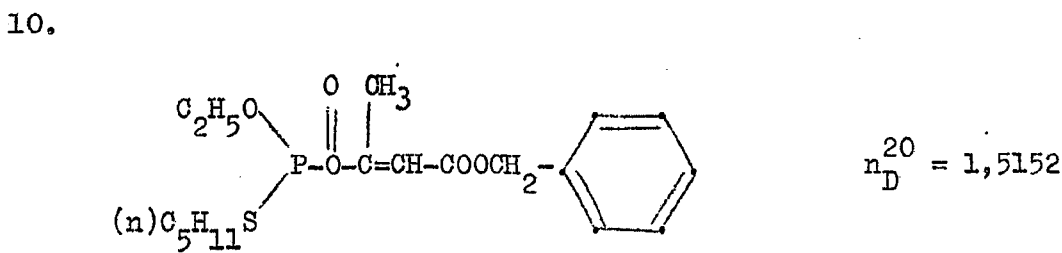
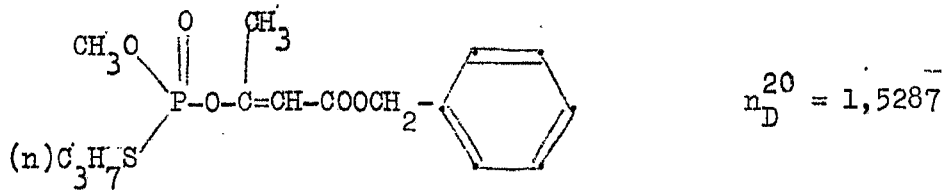
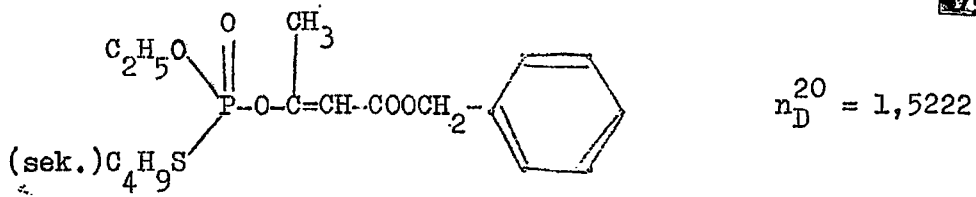
25.



$$n_D^{25} = 1,504$$







15.

Ejemplo 2

A) Acción insecticida por ingestión

20. 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 L₃ y de Heliothis virescens en el estadio L₃.

25. La prueba se efectuó a 24° C y con 60 % de humedad relativa del aire.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción tóxica por ingestión sobre Spodoptera littoralis y Heliothis virescens.

B) Acción insecticida por contacto

Un día antes de la aplicación se inficionaron



- con unos 200 pulgones (Aphis fabae) por planta unas habichuelas enanas (Vicia faba) criadas en macetas. La aplicación se realizó mediante jeringa de aire comprimido sobre las hojas pobladas de pulgones, utilizando un caldo para aspersiones en concentración de 1000 ppm (preparado a partir de unos polvos humectables al 25 %).
- 5.

La evaluación se efectuó a las 24 horas de la aplicación.

- Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción por contacto sobre los Aphis fabae.
- 10.

Ejemplo 3

Acción contra Chilo suppressalis

- En macetas de plástico con 17 cm de diámetro superior se plantaron cada vez 6 plantas de arroz de la especie Caloro, las cuales se cultivaron hasta medir alrededor de 60 cm de altura, La infestación con larvas de Chilo suppressalis (L₁; 3 a 4 mm de longitud) se realizó a los dos días de la aplicación de la materia activa en forma de granulado (cantidad aplicada; 8 kg de substancia activa por hectárea) en el agua de arrozal. La evaluación de la acción insecticida se efectuó 10 días después de aplicarse el granulado.
- 15.
- 20.

- Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción sobre el Chilo suppressalis.
- 25.

Ejemplo 4

Acción contra los ácaros hiladores

Doce horas antes de la prueba de la acción

418550



en la que

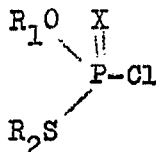
E_1 significa metilo o etilo;

R_2 significa alquilo de C_3-C_5 ;

R_3 significa alquilo de C_1-C_3 , alilo, alquinilo de C_3-C_6 , bencilo, alfa-metilbencilo, metoxietilo, metoxietoxietilo o 1-metil-2-metoxietilo; y

X significa oxígeno o azufre,

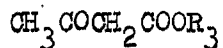
que constituyen la materia activa en agentes antiparasitarios, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



15. donde

R_1 , R_2 y X tienen el mismo significado que se les asigna antes,

con un compuesto de la fórmula



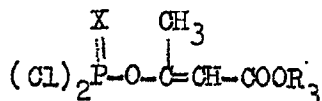
20. donde

R_3 tiene el mismo significado que se le asigna anteriormente,

en presencia de un agente aceptor de ácido.

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

Handwritten signature or initials.



asi mismo en presencia de un agente aceptor de ácido, primeramente con un compuesto de la fórmula

5.



y a continuación con un compuesto de la fórmula



o bien, viceversa, primeramente con un compuesto de la fórmula

10.



y a continuación con un compuesto de la fórmula



15.

en cuyas fórmulas, R_1 , R_2 , R_3 y Z tienen el mismo significado que se les asigna en la reivindicación 1.

3. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos tio- y ditio-fosfóricos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 7 de Septiembre de 1973
P.a. JAIME ISERN

P. P.

FELIPE PRIETO