

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 630-Sp.



Int. Cl. C07F 9/165 // A01N 9/36

Memoria Descriptiva

sobre:

436875

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTER DE ACIDO O-ETIL-
O-ISO-BUTIL-O-(2,2-DICLOROVINIL)-TIONOFOSFORICO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República
Federal Alemana.

La presente invención se re-
fiere a un procedimiento para preparar el nuevo éster de ácido
O-etil-O-iso-butil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico, útil
como insecticida.



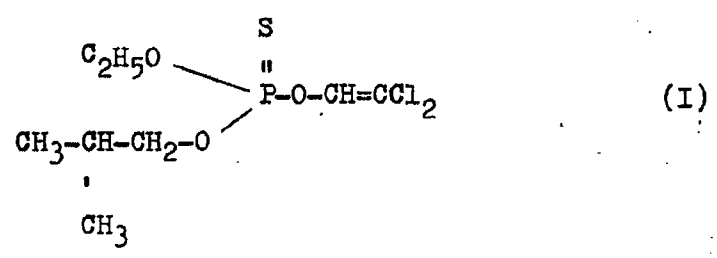
1

Ya es conocido que el éster de ácido O,O-dimetil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico tiene propiedades insecticidas (compárese: Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana No. 2.150.108).

5

Se ha encontrado que el nuevo éster O-etil-O-isobutil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico de fórmula

10

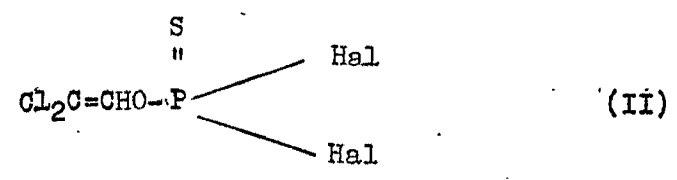


muestra un efecto insecticida excelente.

15

Además se ha encontrado que se obtiene el nuevo éster de ácido O-etil-O-iso-butil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico de la constitución (I), si dihalogenuros de éster O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico de la fórmula

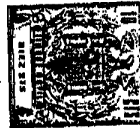
20



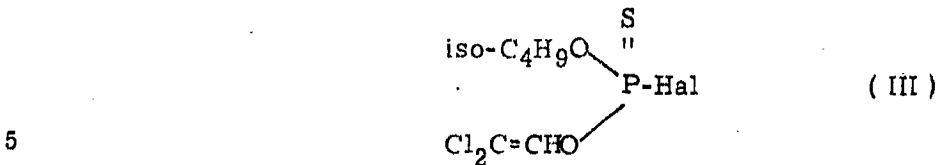
en la cual

25

Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente de cloro,



1 se hace reaccionar primeramente con isobutanol a formar
el producto intermedio de la fórmula



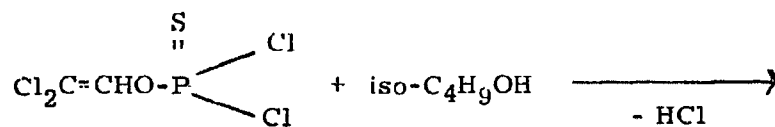
en la cual
Hal tiene el significado arriba indicado,
y en una segunda etapa de reacción con etanol eventualmente
en presencia de aceptores de ácidos o con el correspondien-
10 te alcoholato.

Sorprendentemente, el
éster de ácido O-etil-O-iso-butil-O-(2, 2-diclorovinil)-tiono-
fosfórico (I) muestra una mejor eficacia insecticida, sobre
todo contra insectos habitantes en el suelo, combinada con
15 un efecto duradero muy bueno, que el éster de ácido O, O-di-
metil-O-(2, 2-diclorovinil)-tiónofosfórico de una constitución
análoga y de igual orientación de actividad. Por consiguiente,
la sustancia según el invento representa un verdadero enri-
quecimiento de la técnica.

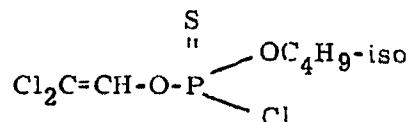
20 Si, como materias primas,
se emplean dicloruro de éster de ácido O-(2, 2-diclorovinil)-
tiónofosfórico e isobutanol, en la primera, y etilato de sodio,
en la segunda etapa de reacción, el desarrollo de la reacción
puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas



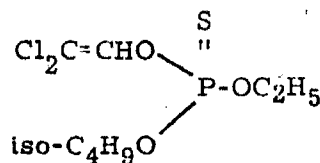
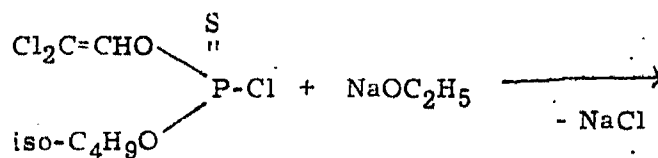
1



5



10



15

El dihalogenuro de éster de ácido O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico aplicable como material de partida, puede ser producido según procedimientos descritos en la literatura también a gran escala industrial.

20

El procedimiento de producción para la sustancia (I) es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes y diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos even-

25



1 tualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno,
bencina (nafta), cloruro de metileno, cloroformo, tetra-
cloruro de carbono, clorobenceno; éteres por ejemplo
éter dietílico y éter dibutílico, dioxano; además, cetonas
5 por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona
y metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales como aceto-
nitrilo y propionitrilo.

Finalmente, como disol-
vente puede servir eventualmente también un exceso del
10 componente alcohólico de la reacción.

Como aceptores de ácidos,
en la segunda etapa de reacción pueden encontrar aplicación
todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Comproba-
ron ser eficaces particularmente carbonatos y alcohol-
15 tos alcalinos, tales como carbonatos, metilatos o etilatos
de sodio y de potasio; además, aminas alifáticas, aromáti-
cas o heterocíclicas, por ejemplo trietilamina, trimetilami-
na, dimetilalanilina, dimetilbencilamina y piridina.-

La temperatura de reac-
20 ción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo gene-
ral, se trabaja entre -20° y $+100^{\circ}\text{C}$, de preferencia entre
 -10° y $+40^{\circ}\text{C}$.

Para la realización del
procedimiento, por lo general, se agrega el componente al-
25 cohólico gota a gota al dihalogenuro de éster tionosfórico



1 (II), pudiendo agregarse primeramente isobutanol y luego
etanol o bien vice-versa. La reacción es llevada a cabo
preferiblemente en presencia de uno de los disolventes arri-
ba citados, eventualmente en presencia de un aceptor de
5 ácidos, a las temperaturas indicadas. Terminada la prime-
ra etapa de reacción, se elimina por destilación isobutanol
en exceso que sirve de componente de reacción y al mismo
tiempo de disolvente, se recoge el residuo en cloruro de
metileno y se lo elabora como usualmente mientras que en
10 la segunda etapa de reacción, una vez terminada la misma,
se vierte la mezcla de reacción en agua helada. Después de
la separación de fases, se elabora la fase orgánica en for-
ma usual por lavado, secamiento, evaporación del disolven-
te y eventualmente destilación del residuo.

15 El nuevo compuesto se pre-
senta como un aceite, puede ser purificado por destilación y
se caracteriza por su índice de refracción.

Como ya se ha mencionado
varias veces, el éster de ácido O-etil-O-iso-butil-O-(2,2-
20 diclorurovinil)-tionofosfórico según la invención se distin-
gue por una sobresaliente eficacia insecticida, sobre todo
contra insectos habitantes en el suelo. Ha de hacerse resal-
tar también el efecto permanente de larga duración. La sus-
tancia es eficaz no solamente contra insectos habitantes en
25 el suelo e insectos que atacan las hojas, sino también contra



1 parásitos antihigiénicos y de provisiones.

Por esta razón, el compuesto según la invención puede ser aplicado con buen resultado en la tarea de protección de plantas, así como en
5 las tareas de higiene y de protección de provisiones como agente combatidor de parásitos.

A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones (*Aphidae*), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habichuelas (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena
10 (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de las papas (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla del grosellero (*Cryptomyzus korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el
15 pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de la hiedra (*Aspidiotus hederæ*) la cochinilla de los agrios (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros
20 (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piesma quadrata*), la chinche del algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*);
25 además, cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix*



1 pardo rojizo de la harina de arroz o tribolio castaño
(*Tribolium castaneum*), el gorgojo del maíz (*Calandra*
o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium pani-*
ceum), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*) y la carcoma
5 dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*), pero
también las especies que habitan en la tierra, por ejemplo
larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros
(*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucara-
cha alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana
10 (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leuco-*
phaea o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha negra de las
cocinas (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus*
giganteus) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*),
así como *Henschoutedenia flexivitta*; además, ortópteros,
15 por ejemplo, el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales
como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e
himenópteros, tales como las hormigas, la hormiga de la
pradera (*Lasius niger*).

Los dípteros comprenden

20 esencialmente las moscas, tales como las drosófilas
(*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterráneo
(*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*),
la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca
brillante (*Phormia aegina*) y el moscón azul de la carne
25 (*Calliphora vicina*), así como el tabano (*Stomoxys*



1 calcitrans); además, mosquitos, por ejemplo cézalos, ta-
les como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*),
el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la
malaria (*Anopheles stephensi*).

5 Las sustancias activas
según la invención pueden ser llevadas a las siguientes for-
mulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones,
suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se prepa-
ran en forma en sí conocida por ejemplo por mezclado de
10 las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolven-
tes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión
y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utili-
zación de agentes tensioactivos, vale decir, emulsionantes
y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utili-
15 zación de agua como diluyente, pueden utilizarse, como di-
solventes auxiliares por ejemplo también solventes orgáni-
cos, Como disolventes líquidos entran basicamente en consi-
deración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolu-
eno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos
20 clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clo-
robencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarbu-
ros alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo
fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o gli-
col, así como sus éteres y ésteres, cetonas, tales como ace-
25 tonas, metilacetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona,



1 solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y
dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes
o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos lí-
quidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo pre-
5 sión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, ta-
les como hidrocarburos halogenados por ejemplo, freón;
como portadores sólidos entran en consideración minerales
naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco,
creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de dia-
10 tomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido
silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos,
como agentes emulsionantes y/o espumantes entran en con-
sideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales
como ésteres polioxetilénicos de ácidos grasos, éteres
15 polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter al-
quilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y aril-
sulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina,
lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas se-
20 gún el invento pueden estar presentes en las formulaciones
en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

Por lo general, las formu-
laciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia acti-
va, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso.

25 Las sustancias activas pueden



1 ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones
o en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales
como soluciones listas para el uso, concentrados emulsio-
nables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas
5 polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La
aplicación es efectuada en la forma usual. por ejemplo
por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, es-
parcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección
o incrustación.

10 Las concentraciones de la
sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar,
pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general,
están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.

15 Las sustancias activas pue-
den ser aplicadas también con buen resultado en el procedi-
miento de volumen ultra-bajo, donde es posible aplicar for-
mulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.

Ejemplo A.

Ensayo de duración de efecto / insectos habitantes en el suelo.

20 Insecto de ensayo: *Phorbia brassicae*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de eter alquilarilpoliglicólico.

Para obtener una prepara-
ción adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso
25 de sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se



1

T A B L A 1.

(duración del efecto en el suelo sobre cresas de *Phorbia brassicae*)

(Concentración de la sustancia activa: 10 ppm.)

Substancia activa	grado de destrucción en % al cabo de						
	1	2	4	8	12	16	18 semanas
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{OCH}=\text{CCl}_2 \end{array}$ <p>(conocido)</p>	95	0					
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{O} \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} =\text{CCl}_2$	100	100	100	100	100	100	95

10

15

Ejemplo B

Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo.

Insecto de ensayo: larvas de *Tenebrio molitor* en el suelo.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaripoliglicólico.

20

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

25

Se mezcla la preparación de sustancia activa íntimamente con tierra siendo prácticamente de ninguna importancia la



1 concentración de la sustancia activa en la preparación, es decisiva
 tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de volu-
 men de tierra que se indica en ppm (p. ej. mg/l). Se introduce la tie-
 rra en macetas y se dejan las macetas en reposo a la temperatura am-
 5 biente. Al cabo de 24 horas se introducen los animales de ensayo en la
 tierra tratada y al cabo de otras 48 horas se determina en % el grado
 de eficacia de la sustancia activa, contándose los insectos muertos y
 vivos. El grado de eficacia es de un 100 % si fueron matados todos los
 insectos de ensayo, y de un 0%, si sigue viviendo exactamente igual nú-
 10 mero de insectos de ensayo que en las macetas testigos con tierra no
 tratada.

Las sustancias activas, sus cantidades de apli-
 cación y los resultados constan en la siguiente tabla 2.

T A B L A 2.

15 (Larvas de Tenebrio molitor en el suelo)

Substancia activa	grado de destrucción en % a una con- centración de sustancia activa de					
	20	10	5	2,5	1,25	0,625 ppm
20 $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \diagup \text{P-OCH} = \text{CCl}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \end{array}$ (conocido)	100	100	50	30	0	
25 $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \diagup \text{CH-CH}_2 \text{-O} \diagdown \text{P-OCH} = \text{CCl}_2 \\ \text{CH}_3 \diagdown \end{array}$ C _n H ₂ O	100	100	100	100	80	50



1

T A B L A 3.

(Orugas de *Agrotis segetum* en el suelo)

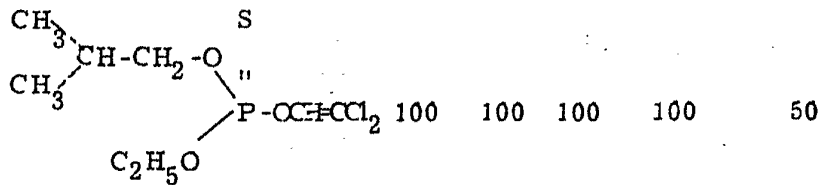
Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de substancia activa de				
	20	10	5	2,5	1,25 ppm

5



(conocida)

10



15

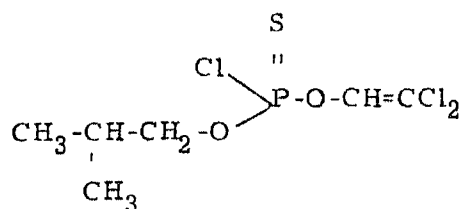
20

25



Ejemplo de Preparación

1) 1



5

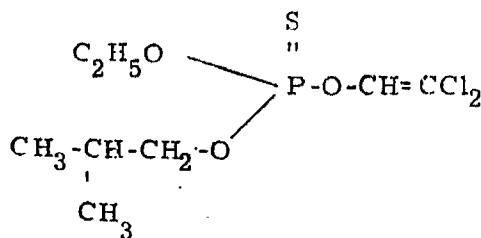
A 61,5 g (0,25 moles) de dicloruro de éster de ácido O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico se agregan gota a gota a 0°C 100 cm³ de isobutanol. Subsiguientemente se agita la mezcla durante una hora a 0°C y durante otras 4 a 6 horas a 20°C, luego se elimina el exceso de isobutanol por destilación bajo presión reducida, se recoge el residuo en cloruro de metileno y se elimina el isobutanol restante por lavado con agua. Después del secamiento de la fase orgánica con sulfato de sodio, se elimina el disolvente bajo presión reducida. Quedan 70 g (98,5% de la teoría) de cloruro de diéster de ácido O-isobut-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico como un aceite. La sustancia es suficientemente pura para reacciones ulteriores. En el caso necesario, puede ser destilada. Tiene entonces el punto de ebullición de 102·106°C/0,01 mmHg. El producto destilado tiene el índice de refracción $n_D^{20} = 1,5018$.

10

15

20

2)



25



En una solución de 141,8 g (0,5 moles) del
cloruro de diéster de ácido O-iso-butyl-O-(2,2-diclorovinil)-tiono-
fosfórico, preparado como se ha descrito bajo (1), en 800 cm³ de
tolueno se instila a -10°C una solución de etilato con un contenido de
34 g (0,5 moles) de etilato de sodio. Se agita la mezcla durante media
hora a -10°C y entonces durante otras 3 horas a 20°C, y subsiguientemente se la vierte en 1 litro de agua helada. Se separan las fases y se lava la capa orgánica todavía dos veces, cada vez con medio litro de agua helada. Después de la deshidratación de la fase orgánica, se elimina el disolvente por destilación bajo presión reducida y se destila el residuo. El producto tiene un punto de ebullición de 94-100°C/0,01 mm Hg. Se obtienen 86 g (58,5 % de la teoría) de éster de ácido O-etil-O-iso-butyl-O-(2,2-diclorovinil)-tiónofosfórico del índice de refracción $n_D^{20} = 1,4768$.

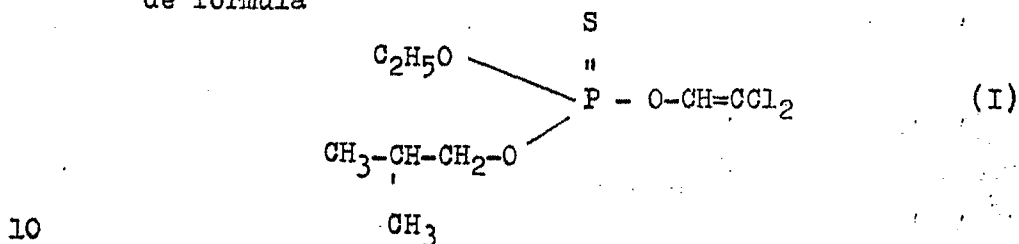
N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 19 624.5 de 24 de abril de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente

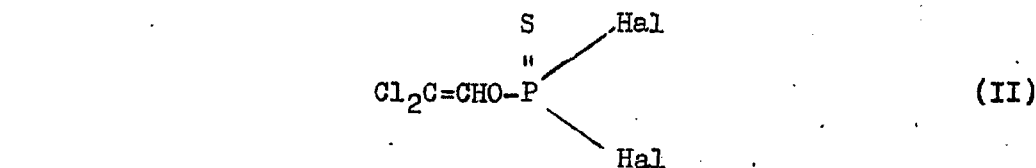


1 de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA
PREPARAR ESTER DE ACIDO O-ETIL-O-ISC-BUTIL-O-(2,2-DICLOROVINI-
5 NIL)-TIONOFOSFORICO; caracterizándose por lo siguiente:

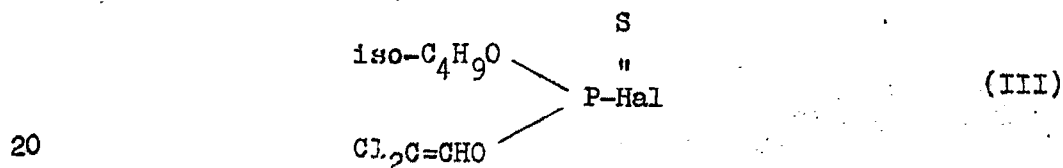
1.- Procedimiento para preparar éster de:
5 ácido O-etil-O-iso-butil-O-(2,2-dicloróvinil)-tionósfórico,
de fórmula



caracterizado porque dihalogenuros de éster O-(2,2-dicloro-
vinil)-tionofosfórico, de fórmula



en la cual Hal representa un átomo de halógeno, preferible-
mente de cloro, se hace reaccionar primeramente con iso-
butanol para formar el producto intermedio de fórmula



en la cual Hal tiene el significado arriba definido, y en una
segunda etapa se hace reaccionar con etanol, eventualmente
en presencia de aceptores de ácidos o con el correspondiente
alcoholato, en presencia de un diluyente orgánico inerte, a
25 temperaturas entre -20 y +100°C, preferiblemente entre -10 y



1 40°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como aceptor de ácido se emplea con preferencia carbonato o hidróxido de sodio o potasio.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diluyente se emplea con preferencia benceno, tolueno o xileno.

10 4.- Procedimiento para preparar éster de ácido O-etil-O-iso-butil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

3 ABR. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MORA
p. p. Firmado: L. Gaito Fernández