

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

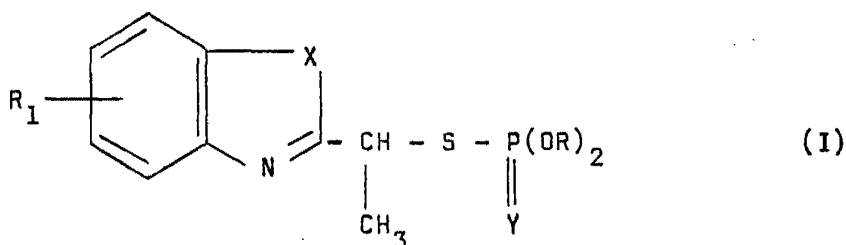
10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE DEPÓSITO		

445960
11-3-76

PATENTE DE INVENCION

50	PROVIDENCIA (31) NUMERO	52	FECHA	53	PAIS
	75 07556		11.3.75		FRANCIA
54	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	55	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07 F // A01 N		
56	TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE DERIVADOS FOSFORADOS.				
CONCEDIDA					
71	SOLICITANTE (S) PHILAGRO S.A., entidad francesa.			28 ENE. 1977.	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 14-20, rue Pierre Baizat, 69009 LYON, Francia.					
72	INVENTOR (ES) Michel SAULI				
73	TITULAR (ES)				
74	REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.-				

La presente invención, en cuya realización ha participado Mr. Michel SAULI, se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevos derivados fosforados de fórmula general:

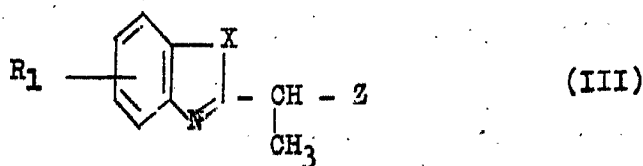


en la que R_1 representa un átomo de hidrógeno ó de halógeno ó un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, alquilo xilo cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, alquiltio cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, nitro ó trifluormetilo, R representa un radical alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono, X representa un átomo de oxígeno ó de azufre, e Y representa un átomo de oxígeno ó de azufre.

Según la invención, los nuevos derivados de fórmula general (I) se obtienen por acción de un derivado fosforado de fórmula general:



en la cual R e Y se definen como anteriormente y M representa un átomo de metal alcalino ó un ión amonio, sobre un derivado heterocíclico de fórmula general:



5.

en la cual R_1 y X se definen como anteriormente y Z representa un resto de éster reactivo tal como un átomo de halógeno o un resto sulfónico o sulfúrico tal como metilsulfoniloxi o metoxisulfoniloxi.

10.

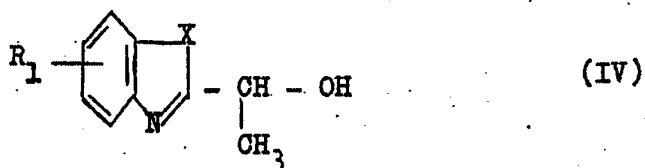
El derivado fosforado de fórmula general (II) puede eventualmente prepararse in situ.

15.

La reacción se efectúa con preferencia en un disolvente orgánico y más particularmente en un alcohol (metanol, etano), una cetona (acetona, metiletilcetona), un éster (acetato de etilo), un nitrilo (acetonitrilo) o un hidrocarburo aromático (benceno, tolueno) a una temperatura comprendida entre 20°C y la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción.

20.

Los derivados de fórmula general (III) pueden obtenerse por esterificación de un alcohol de fórmula general:



25.

en la cual R_1 y X se definen como anteriormente según los métodos habituales de preparación de los ésteres reactivos.

30.

Los alcoholes de fórmula general (IV) pueden obtenerse por acción del ácido láctico sobre una anilina de

fórmula general:



en la cual R_1 y X se definen como anteriormente.

5 En general, la reacción se efectúa en un disolvente orgánico tal como el diclorobenceno a la temperatura de reflujo del medio de reacción.

10 Los nuevos productos de fórmula general (I) que se obtienen según el procedimiento de la presente invención pueden eventualmente purificarse por métodos físico-químicos tales como destilación, cristalización ó cromatografía.

Los nuevos derivados fosforados de fórmula general (I) presentan notables propiedades insecticidas y acaricidas; son particularmente activos por contacto ó por ingestión directa.

15 Aunque la actividad de los productos sea polivalente, se manifiesta principalmente en las orugas.

20 El producto obtenido según la presente invención se incorpora a las composiciones insecticidas y acaricidas agrícolas, de modo que contengan como producto activo al menos un derivado fosforado de fórmula general (I) en asociación con uno ó varios diluyentes ó adyuvantes compatibles con el ó los productos activos y convenientes para la utilización en agricultura. En estas composiciones el contenido en producto activo puede estar comprendido entre 50 y 0,005%.

25 Las composiciones pueden ser sólidas si se emplea un diluyente sólido pulverulento compatible tal como talco,

5. magnesia calcinada, kiesselguhr, fosfato tricálcico, polvo de corcho, negro adsorbente o incluso una arcilla como caolín o bentonita. Estas composiciones sólidas se preparan preferentemente por molturación del compuesto activo con el diluyente sólido por impregnación del diluyente sólido con una solución del compuesto activo en un disolvente volátil, evaporación del disolvente y, si fuera necesario, trituración del producto para obtener un polvo.
10. Pueden también obtenerse composiciones líquidas utilizando un diluyente líquido en el cual se disuelven o se dispersan el o los productos según la invención. La composición puede presentarse en forma de una suspensión, de una emulsión o de una solución en un medio orgánico o hidro-orgánico. Las composiciones en forma de dispersiones, 15. soluciones o emulsiones pueden contener agentes humectantes, dispersantes o emulsificantes de tipo iónico o no-iónico, por ejemplo sulfuricinoleatos, sales de amonio cuaternarios o productos a base de condensados de óxido de etileno, tales como los condensados de óxido de etileno con octilfenol, o ésteres de ácidos grasos de anhidrosorbitoles que hayan sido solubilizados por esterificación de los radicales hidróxilos libres por condensación con óxido de etileno. Es preferible utilizar agentes del tipo no iónico, puesto que no son sensibles a los electrolitos. Cuando se deseen emulsiones, pueden utilizarse derivados fosforados según la invención en forma de concentrados auto-emulsificables que contengan la sustancia activa disuelta en el agente dispersante o en un disolvente compatible con dicho agente, permitiendo una simple adición de agua obtener 25. composiciones listas para su empleo.
- 30.

Los nuevos derivados fosforados de fórmula general (I) se emplean con preferencia a razón de 40 a 60 g de materia activa por hectólitro de agua, o sea a dosis comprendidas entre 300 g y 1 kg por hectárea.

5. Los ejemplos siguientes, facilitados a título no limitativo, muestran cómo puede ponerse en práctica la invención.

EJEMPLO 1

10. A una solución de 6 g de (metilsulfoniloxi-1 etil)-2 benzoxazol en 45 cm³ de acetona, se agrega una solución de 5,6 g de O,O-dietilditiofosfato amónico en 15 cm³ de acetona. Se deja agitar el medio reaccional durante 24 horas a una temperatura próxima a los 20°C. Tras separación del precipitado formado y concentración del filtrado a una presión reducida, se obtienen 15 g de un residuo aceitoso que se recupera por 70 cm³ de cloruro de metileno. La solución orgánica obtenida es lavada sucesivamente por 100 cm³ de agua destilada, 100 cm³ de una solución acuosa de sosa 0,1 N y dos veces 100 cm³ de agua destilada. Tras secado sobre sulfato sódico anhidro, devoloración por negro animal, filtración y concentración bajo presión reducida, se obtienen 7 g de (O,O-dietilditiofosforil-1 etil)-2 benzoxazol en forma de aceite ($n_D^{20} = 1,5718$).

25. El (metilsulfoniloxi-1 etil)-2 benzoxazol (en forma de aceite) utilizado como producto de partida puede obtenerse por acción del metanosulfocloruro en solución en piridina sobre (hidroxi-1 etil)-2 benzoxazol (P.E._{0,3} = 104-107°C), a su vez preparado por acción del ácido láctico sobre ortoaminofenol en el diclorobenceno a reflujo.

30. Operando como en el ejemplo 1 y a partir de las

materias primas convenientes, se preparan los productos de fórmula general (I) cuyos símbolos tienen las significaciones dadas en la tabla que sigue:

5.

Ejemplos	-R	R ₁ -	X	Y	Características
2.	-CH ₃	H-	0	S	Huile ($n_D^{20} = 1,5782$)
3	-C ₂ H ₅	Cl- (5)	0	S	Huile ($n_D^{20} = 1,5772$)

10.

EJEMPLO 4

A una solución de 25 partes de (O,O-dietilditiofosforil-1 etil)-2 benzoxazol en 65 partes de una mezcla en partes iguales de tolueno y acetofenola, se agregan 10 partes de un producto de condensación de octilfenol y de óxido de etileno a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por molécula de octilfenol. La solución se utiliza, tras dilución en agua a razón de 200 cm³ de esta solución por 100 litros de agua, para destruir pulgones, arañas rojas y orugas.

15.

20.

Más particularmente, la actividad de los productos puede ponerse en evidencia en las pruebas siguientes:

- 1) Actividad insecticida por contacto (mosca, tribolium).-

25.

Se pulveriza 1 cm³ de una solución acetónica del producto a estudiar a una concentración determinada, en un tarro de vidrio de 120 cm³. Cuando se evapora el disolvente, se colocan los insectos (5 moscas o 10 triboliums) en los tarros que se recubren con una tela metálica. Se enumeran los insectos muertos al cabo de 24 horas de contacto en el caso de las moscas y al cabo de 3 días de contacto en el

30.

caso de los triboliums. Se determina la concentración del producto que implica la muerte del 90% de los insectos (CL₉₀).

5.

Producto del ejemplo	CL ₉₀	
	Mosca	Tribolium
1	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
2	10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁷
3	3.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁶

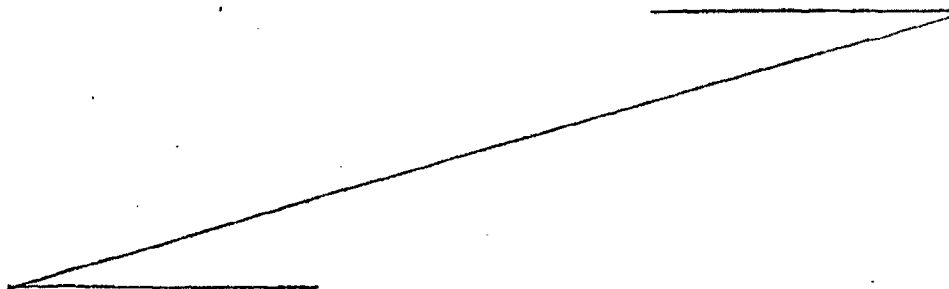
10.

2) Actividad insecticida por contacto [(tratamiento tópico de los insectos; (mosca, grillo)]

15.

Con una jeringa micrométrica del tipo "Agla" o del tipo "Hamilton", se deposita una cantidad conocida de solución hidro-acetónica del producto a estudiar sobre el protórax de cada insecto o sea 0,001 cm³ por mosca ó 0,003 cm³ por grillo. Los insectos son anestesiados por el gas carbónico. Se opera a diferentes concentraciones. Se evalúa la mortandad 24 horas después del tratamiento en el caso de las moscas y tres días después del tratamiento en el caso de los grillos. Se determina la concentración de producto que implica 50% de mortandad (DL₅₀ en y/insecto).

25.



5.

Producto del ejemplo	DL ₅₀	
	Mosca	Grillo
1	0,2	Sup. o igual a 10
2	0,2	3
3	0,6	Superior a 10

10.

3) Actividad insecticida por contacto-ingestión (follaje tratado por humectación; orugas maculipennis y orugas de Pieris brassicae)

15.

Se mojan hojas jóvenes de col durante 10 segundos en las soluciones a estudiar. Cuando están secas, son parasitadas por orugas (3ª fase) de *Plutella maculipennis*, o *Pieris brassicae*. Los recuentos de mortalidad se efectúan 3 días después del tratamiento. Se determina la concentración de producto que implica la mortalidad de 90% de orugas (CL₉₀).

20.

Producto del ejemplo	CL ₉₀	
	<i>Plutella maculipennis</i>	<i>Pieris brassicae</i>
1	10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁶
2	3.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵
3	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵

25.

4) Actividad acaricida por contacto-ingestión (follaje tratado por humectación; *Tratanychus Telarius*, hembras partenogenéticas).

30.

Se mojan hojas de plantas de judías en fase de ho-

5. jas cotiledóneas durante 10 segundos en la solución del producto a estudiar. Después de secadas, son parasitadas a partir de hojas de plantas de judías fuertemente contaminadas. Las plantas de judías contaminadas se mantienen en vida por inmersión de las raíces y de la base del tallo en agua destilada. Los recuentos de mortalidad se efectúan 2 a 4 días después de la contaminación. Se determina la concentración de producto que implica la mortalidad de 90% de los acáridos (CL_{90}).

10.

Producto del ejemplo	CL_{90}
	<i>Tetranychus telarius</i>
1	$3 \cdot 10^{-5}$
2	10^{-4}
3	10^{-4}

15.

5) Actividad acaricida-ovicida por contacto

20.

Se separan discos de 10 mm de diámetro en hojas de judía parasitadas por *Tetranychus telarius*. Los discos llevan 30 a 100 huevos partenogénéticos y se sumergen durante 10 segundos en la solución del producto a estudiar y después se fijan en una placa de vidrio. Cada disco se halla rodeado por un anillo de vaselina de 3 a 5 mm de ancho en aproximadamente 5 mm de su contorno. Se examina con lupa el número N de los huevos intactos. Las placas se mantienen a 25°C durante 7 días. Se enumeran las larvas hexápodes inmovilizadas en el anillo de vaselina (n). Se determina la concentración de producto (CL_{90}) que implica 90% de morta-

25.

30.

lidad de los huevos (% de huevos muertos = $\frac{N-n}{N} \times 100$).

5

Producto del ejemplo	CL ₉₀
	Tetranychus telarius
1	10 ⁻³
2	2.10 ⁻³
3	3.10 ⁻⁴

10

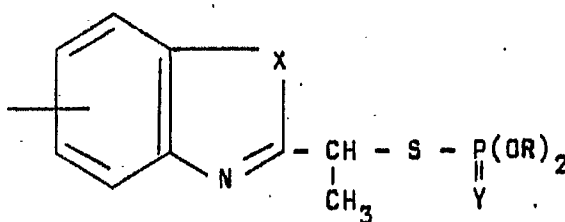
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

15

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de derivados fosforados, de fórmula general:

20



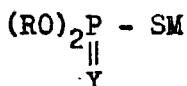
25

en la que R₁ representa un átomo de hidrógeno ó de halógeno ó un radical alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo xilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquiltio cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, nitro ó trifluormetilo; R representa un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; X re-

30

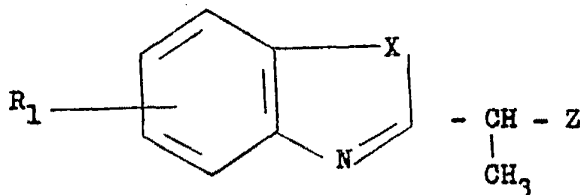
presenta un átomo de oxígeno o de azufre; e Y representa un átomo de oxígeno o de azufre, caracterizado porque primeramente se hace reaccionar un derivado fosforado de fórmula general:

5



en la que R e Y son según se definen anteriormente y M representa un átomo de metal alcalino o un ión amonio, eventualmente preparado in situ, sobre un derivado heterocíclico de fórmula general:

10



en el que R_1 y X son según se definen anteriormente y Z representa un resto de éster reactivo, y después se aísla el producto obtenido.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en un disolvente orgánico inerte, a una temperatura comprendida entre 20°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción.

20

3.- Procedimiento de preparación de derivados fosforados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 6 JUN. 1976

GONZÁLEZ AGUDO Y RUBIO
C. P. FERRAZ L. García Ferraz