



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			461966		
			30 AGO. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		719.033	30 de Agosto de 1976		EE.UU. de A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			COFF; ADAN		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 2-PIRIDINA TIONOFOSFONATO DE DI ETILO ACTIVADOR INSECTICIDA.

71	SOLICITANTE (S)
	STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

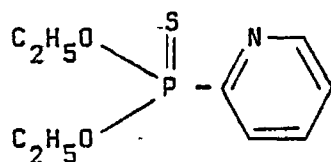
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Westport, Connecticut 06880 EE.UU. de A.

72	INVENTOR (ES)
	Leland Stanton Pitt, George Blankmore Large y Alan Angus MacDonald.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

La presente invención se refiere a un nuevo compuesto 2-piridina tionofosfonato de dietilo



que se ha mostrado con propiedades de activación insecticida cuando se combina con el conocido insecticida N-(mercaptometil)ftalimida S-(0,0-dimetil fosforoditioato).

Esta invención se refiere al nuevo compuesto 2-piridina tionofosfonato de dietilo y a sus propiedades como activador para el insecticida N-(mercaptometil)ftalimida S-(0,0-dimetil fosforoditioato), un insecticida comercial vendido bajo la marca registrada "Imidan" ^R.

Un aspecto de esta invención comprende el nuevo compuesto 2-piridina tionofosfonato de dietilo.

Otro aspecto de esta invención comprende una composición insecticida que comprende N-(mercaptometil)ftalimida S-(0,0-dimetil fosforoditioato) y una cantidad activadora de 2-piridina tionofosfato de dietilo.

Otro aspecto de esta invención comprende un método para controlar insectos que comprende aplicar al insecto o al hábitat del insecto una cantidad insecticidamente efectiva de una composición de N-(mercaptometil)ftalimida S-(0,0-dimetilfosforotioato) y una cantidad activadora de 2-piridina tionofosfonato de dietilo.

El 2-piridina tionofosfonato de dietilo se preparó de la forma siguiente:

En un reactor de 500 ml. se colocaron 250 ml. de tetrahidrofurano anhidro y 16,8 g. (0,150 moles) de terc-butóxido de potasio. A continuación se agregaron 23,1 g. (0,150 moles) de hidrógeno tionofosfonato de dietilo por goteo manteniendo la temperatura por debajo de 30° C. Se añadió entonces por goteo 37,4 g. (0,150 moles) de etosulfato de N-etoxipiridinium con agitación a una temperatura comprendida entre 5 y 10° C., con enfriamiento en un baño de hielo. Cuando la adición de sal fue completa se dejó calentar la mezcla a temperatura ambiente y se agitó durante aproximadamente 2 horas. Se agregaron entonces 75 ml. de agua, 25 ml. de una solución saturada de cloruro sódico y 100 ml. de cloroformo. Se permitió que la mezcla se separase en fases acuosa y orgánica. La fase orgánica se lavó con una solución saturada acuosa de cloruro sódico, se secó sobre sulfato de magnesio y se extrajo el disolvente.

Se obtuvieron 27,5 g. (79 % de la teoría) de un líquido pardo-rojizo, n_D^{30} 1.4967, que se confirmó por análisis espectral IR (infra-rojo) y RMN (resonancia magnética nuclear) como siendo el compuesto deseado.

El etosulfato de N-etoxipiridinium usado en el procedimiento anterior se preparó por reacción de 59,2 g. (0,623 moles) de N-óxido de piridina con 95,8 g. (0,623 moles) de sulfato de etilo, con calentamiento. Después de que la reacción exotérmica estuvo concluida, se calentó la mezcla a 80 - 90° C. durante 2 horas y se enfrió. Se obtuvo un aceite rojo denso, n_D^{30} 1.4990, que se confirmó por análisis IR y RMN como siendo el compuesto deseado.

Evaluación insecticida.

Se realizaron ensayos con tres insectos, oruga

fastadas con 5 larvas de oruga de capullo de tabaco segundo instar. Las concentraciones de ensayo variaban desde 0,1 % de la mezcla toxicante hasta aquella en la que se presentaba el 50 % de mortandad aproximadamente.

5 b) (ensayo tópico) ("TBW - top" en la Tabla 1).

El compuesto de ensayo o mezclas de ensayo se diluyeron en acetona y se aplicaron topicamente en gotitas de 1 a 5 μ l en la superficie anterior dorsal de larvas de oruga de capullo de tabaco tercero - a - cuarto instar. Las larvas tratadas se colocaron en grupos de cinco en cajas de Petri conteniendo medio sintético. La mortalidad se determinó dos días mas tarde. Las dosis de ensayo variaban generalmente des

10 de 1000 μ g de toxicante/g de peso de larva hasta aquella en la que se presentaba aproximadamente el 50 % de mortalidad.

15 Oruga de repollo [Trichoplusia ni (Hübner)], (CL en la Tabla 1). De forma similar a la de las orugas de ma risma, se efectuaron ensayos usando cotiledóneas de calabacín (Calabacita abobrinha) infestada con 5 larvas de oruga de re- pollo segundo instar. Las concentraciones de ensayo variaban

20 desde 0,1 % del toxicante hasta aquella para la que se apre- ciaba aproximadamente un 50 % de mortalidad.

En los tres ensayos, se trataron de forma idén- tica controles a la de los ensayos descritos, con la excep- ción de que en un control se usó unicamente N-(mercaptometil) ftalimida S-(0,0-dimetil fosforoditioato) y en el otro sola- mente se usó 2-piridina tionofosfonato de dietilo.

25

La Tabla 1 siguiente contiene los resultados de los diferentes ensayos descritos anteriormente. El término "insecticida" se refiere a N-(mercaptometil)ftalimida S-(0,0- dimetil fosforoditioato) y el término "activador" se refiere

30

al 2-piridina tionofosfonato de dietilo.

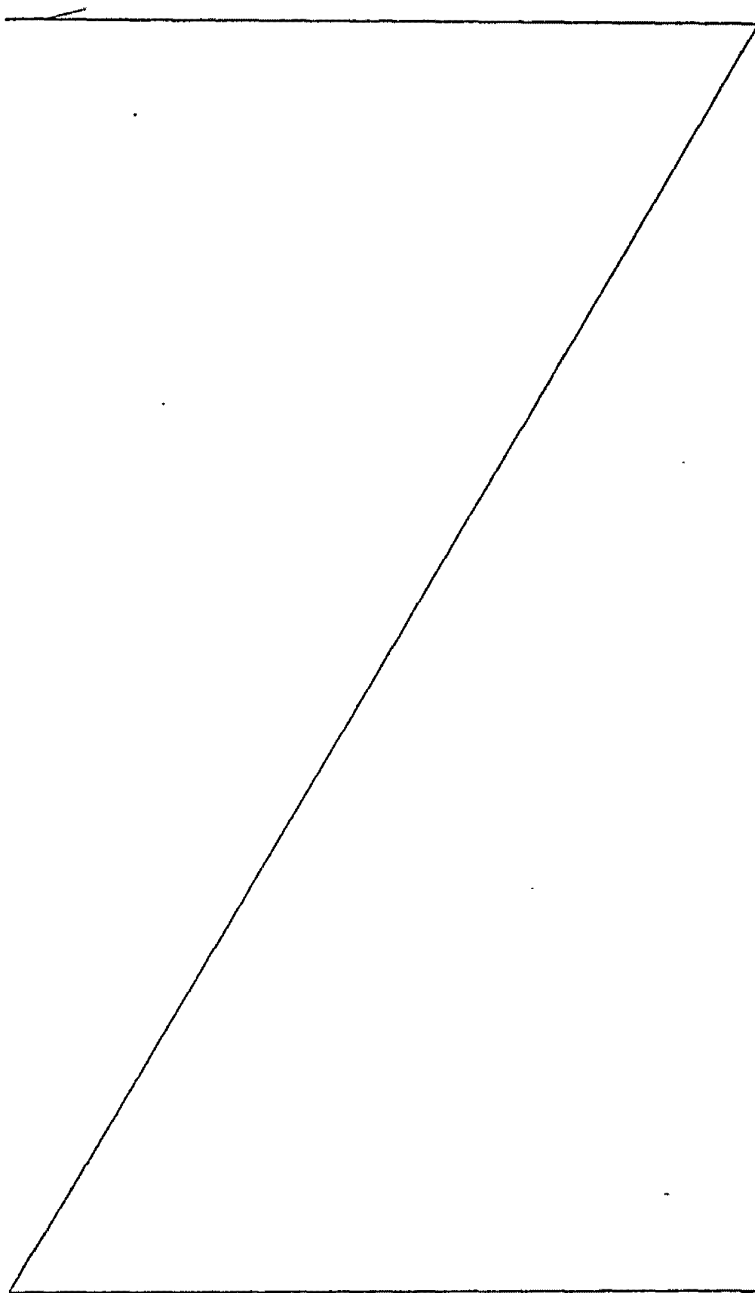


TABLA 1

<u>Composición de ensayo</u>	<u>SMC</u>	
	<u>LD₅₀</u> <u>%</u>	<u>A.F.</u>
insecticida	0,1	
activador	0,2	
insecticida:activador 1:10	0,01	1,6
insecticida:activador 1:5	0,02	1,4
insecticida:activador 1:1	0,02	3,3
insecticida:activador 1:0,5	0,1	-
insecticida:activador 1:0,1	0,1	-

<u>TBW</u>		<u>TBW-top.</u>		<u>CL</u>	
<u>LD₅₀</u>		<u>LD₅₀</u>		<u>LD₅₀</u>	
<u>%</u>	<u>A:F.</u>	<u>ug/g</u>	<u>A.F.</u>	<u>%</u>	<u>A.F.</u>
0,1		1000		0,02	
0,2		5000		0,2	
0,01	1,6	-	-	0,008	1,25
0,02	1,4	30	16,6	0,02	-
0,03	2,2	100	8,3	0,03	-
0,03	2,6	-	-	0,03	-
0,1	-	-	-	0,03	-

El factor de activación (A.F.) se determina mediante el uso de la fórmula siguiente a partir de la respuesta esperada para una combinación dada de dos insecticidas:

$$A.F. = \frac{LD_{50} \text{ del insecticida } \frac{1}{(XY - 1)}}{LD_{50} \text{ experimental de la combinación}}$$

5 en la que X es igual a la relación del porcentaje o proporción del activador al porcentaje o relación del insecticida e Y es igual a la relación de la LD₅₀ del insecticida a la LD₅₀ (valores máximos ensayados) del activador. El LD₅₀ experimental de la combinación es en términos del insecticida solamente.

10

El A.F. es pues la relación del LD₅₀ esperado de la combinación dividido por el LD₅₀ experimental. Se ha observado que cuando la respuesta observada es superior a la respuesta esperada, el A.F. es superior a 1.

15

Así, por los datos anteriores, el nuevo compuesto 2-piridina tionofosfonato de dietilo se ha mostrado como un activador efectivo o sinérgico para el insecticida N-(mercaptometil)ftalimida S-(0,0-dimetil fosforoditioato) contra insectos, particularmente contra lepidópteros, y mas específicamente contra insectos del tipo Estigmene, Heliothis y Trichoplusia.

20

25

Con respecto a la oruga de marisma, la actividad está demostrada a relaciones en peso de insecticida: activador de 1 : 1 a 1 : 10; con respecto a la oruga de capullo de tabaco, la actividad se ha demostrado a relaciones en peso de insecticida: activador de 1 : 10 a 1 : 0,5. En ambos casos,

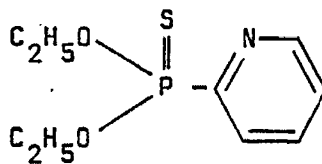
ni el insecticida ni el activador, solos, mostraron ser efectivos contra los insectos. Así, las composiciones de la presente invención pueden considerarse como composiciones sinérgicas ya que ninguno de los compuestos se mostró activo, in
5 dividualmente, contra el insecto particularmente considerado.

Contra la oruga de repollo, el insecticida mostró alguna actividad, pero esta actividad se mejoró mezclando el insecticida con 10 veces su peso de activador. Tal como esta actividad muestra, sería de esperar que existiese tam-
10 bién activación contra el insecto a elevadas proporciones en peso de activador : insecticida. Esto sería también el caso con los otros insectos para los cuales los resultados se han incluido anteriormente.

Descrita suficientemente la naturaleza del in-
15 vento, 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 al
teren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la obtención de 2-piridina tionofosfonato de dietilo, activador insecticida de fórmula:



caracterizado porque comprende hacer reaccionar hidrógeno tionofosfonato de dietilo con N-etoxipiridinium etosulfato en presencia de terc-butóxido de potasio.

10 2ª.- Procedimiento para la obtención de 2-piridina tionofosfonato de dietilo activador insecticida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid
30 AGO. 1977
STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBÓ
p.p. Firmados Alejandro Calle López

20