



2 821 22

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

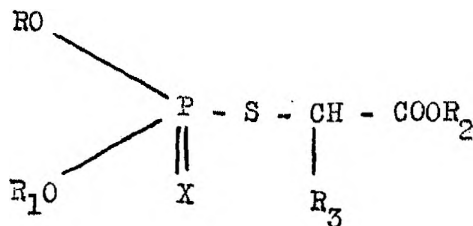
por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES FOSFÓRICOS", a fa-
 vor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per
 l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Ita-
 lia), Largo G. Donegani 1-2.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es una nueva clase de
 compuestos comprendidos en la fórmula general (1):

5.



en que R, R₁ y R₂ representan radicales alquilo, iguales

2 82122

2



o diferentes, de peso molecular bajo,
con cadena lineal o ramificada y saturados
o insaturados, de los que uno por lo menos
contiene uno o más átomos de flúor,

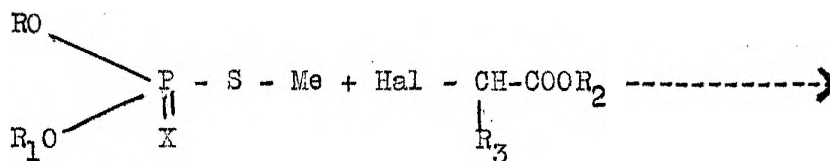
5. R_3 representa hidrógeno o un radical fenilo y
 X representa oxígeno o azufre.

R y R_1 denotan de preferencia $CH_3, C_2H_4F, C_2H_5,$

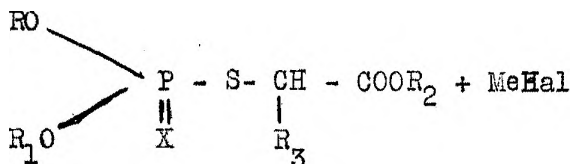
y R_2 es un radical elegido en el grupo cons-
tituido por $CH_3, C_2H_5, CH_2CF_2CHF_2,$

10. $C(CH_3)_2C \equiv CH$ y $C_2H_4F.$

Objeto de este invento es también un procedimiento
para preparar los compuestos pertenecientes a la fórmula (1).
Este procedimiento consiste en hacer reaccionar las sales
alcalinas de los ácidos O,O-dialquiltio- o ditio-fosfóricos
15. con ésteres haloacéticos, según el esquema siguiente:



20.



2 021 22

L 2



en que R, R₁, R₂ y R₃ tienen el significado expuesto antes,

Me es un metal alcalino y

Hal es cloro o bromo.

Los compuestos que constituyen el objeto de este

5. invento se presentan como substancias oleosas, insolubles en agua y solubles en los disolventes orgánicos. Se caracterizan por gran actividad contra los parásitos y en particular contra los ácaros. Sabido es que resulta particularmente deseable que las substancias empleadas para combatir a los
10. ácaros desplieguen acción eficaz tanto contra los adultos como contra los huevos y que además estén provistas de notable acción de persistencia, a fin de mantener su eficacia a notable distancia de tiempo a partir del tratamiento.

Se ha descubierto, sorprendentemente, que los

15. compuestos pertenecientes a la clase que constituye el objeto de este invento poseen dichos requisitos, y algunos de ellos en extensión notablemente mayor que los productos empleados de ordinario para combatir esa clase de plagas fitófagas.

Con relación a esto se exponen seguidamente algu-

20. nos datos comparativos que se han establecido comparando la acción de algunos de dichos compuestos respecto al Metatetranychus ulmi y la de los productos que se emplean corrientemente como acaricidas.

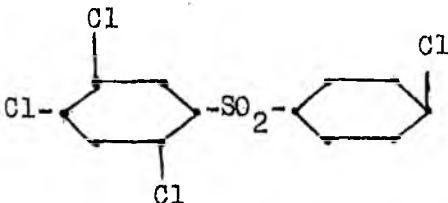
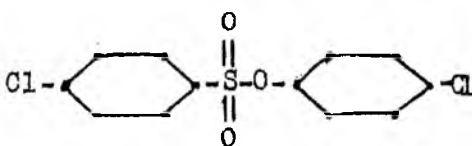
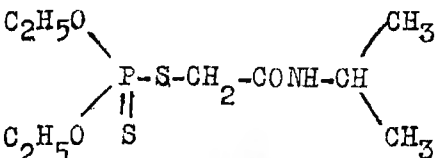


282122

Producto	Substancia activa (AS) en concentración al 1%	Porcentaje de mortalidad de adultos por pulverización directa	Huevos	
			Porcentaje de huevos no incubados	
			Pulverización directa	Efecto residual
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}-\text{S}-\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{F} \\ \diagup \quad \parallel \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	0.01	27	2	94
	0.1	100	100	100
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}-\text{S}-\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{F} \\ \diagup \quad \parallel \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	0.01	4	19	88
	0.1	100	96	100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}-\text{C}-\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{F} \\ \diagup \quad \parallel \quad \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	0.01	59	3	97
	0.1	100	100	100



282122

Producto	Substancia activa (AS) en concentración al 1%	Porcentaje de mortalidad de adultos por pulverización directa	Huevos	
			Porcentajes de huevos no incubados	Pulverización directa Efecto residual
 Tetriclorodifenilsulfona (Tedion)	0.01	22	11	22
	0.1	33	95.5	100
 Para-clorobencensulfonato de beta-clorofenilo (Ovotran)	0.01	16	0	0
	0.1	34	29	0
	0.01	100	0	ninguno
	0.1	100	87	ninguno

2 82122



Nota: La pulverización o rociado se efectuó sobre discos de hojas de manzano. El efecto ovicida se determinó en huevos puestos por hembras no tratadas sobre discos tratados y quitando los ácaros al cabo de 24 horas (véase el Ejemplo 21).

5.

No se observa ningún efecto residual para el producto de mayor actividad contra los adultos (Fao), aunque posee también notable acción ovicida por pulverización directa. El "Tedion" actúa eficazmente como ovicida por pulverización directa y muestra además efecto residual; sin embargo, despliega en menor extensión la actividad contra los adultos. El "Ovotran" es ligeramente superior al precedente por lo que atañe a la actividad contra los adultos; sin embargo, es inferior en el aspecto de la acción ovicida y del efecto residual. Los tres compuestos incluidos en la clase que es objeto de este invento manifiestan un espectro de acción más completo contra los ácaros, ya que poseen en alto grado las tres características considerables.

10.

15.

La persistencia de la acción, tanto contra los huevos como contra los ácaros adultos, de los compuestos pertenecientes a la clase que es objeto de este invento, se confirmó también por medio de ensayos en el campo, que se describen en los Ejemplos 22 y 23.

20.

Además, se ha comprobado que los compuestos comprendidos en la clase reivindicada actúan según un mecanismo

25.



2

particular que inhibe la incubación de los huevos que deposita la hembra, después de haber estado en contacto con los compuestos activos o de haberlos ingerido (o su "metabolidad"), sobre hojas no tratadas (véase el Ejemplo 31, Tabla XIII, y el Ejemplo 32, Tabla XIV).

5.

También se ha comprobado que los compuestos comprendidos en la fórmula general que se expone en este invento son activos contra los huevos hibernantes.

10.

Esta es una importante característica práctica, pues los huevos hibernantes (puestos entre el final del verano y postrimerías del otoño e incubados en primavera) son notoriamente mucho más resistentes a la acción de los compuestos fitofármacos que los huevos de verano de los ácaros (véase el Ejemplo 33, Tabla XV).

15.

Por último, poseen también una acción destacada contra los insectos, como se demuestra por lo siguiente: Ejemplares de cuatro días de edad de Locusta migratoria migratorioides (Ortópteros), alimentados con hojas de gramíneas tratadas por rociado con soluciones que contenían 1 % de sustancias activas, quedan totalmente destruidos dentro de las 48 horas a partir del tratamiento con los productos obtenidos en los Ejemplos 5, 7 y 8; y destruidos en el 80%, con el producto del Ejemplo 6.

20.

25.

Al áfido Acyethosiphon onobrychis (Emítpteros) queda totalmente destruido, dentro de las 24 horas a partir del tratamiento, por rociado, sobre retoños de habichuela previamente infestados, con soluciones que contienen 1% de sustancias activas, que son las de los Ejemplos 5, 6, 7 y 8. El Tedion (2,4,5,4'-tetraclorodifenilsulfona) extermina, en las mismas condiciones, el 69% de estos áfidos.

30.



2

Sobre larvas recién nacidas (2 días de edad) de *Pieris brassicae* (Lepidópteros) transferidas a hojas de col recogidas un día después de tratar las plantas con soluciones que contenían 1% de sustancias activas, se obtuvieron los resultados que siguen al cabo de 24 y 72 horas de permanencia de las larvas sobre las hojas:

10.

Producto obtenido en el Ejemplo	Porcentaje de mortalidad	
	24 horas	72 horas
5	88	100
7	100	100
8	100	100
(Sevin) (x)	77	81

15.

(x) = N-metil-1-naftil-carbamato, empleado de ordinario contra las larvas de los lepidópteros.



12 NOV

5. Las larvas recién nacidas de *Carpocapsa pomonella* (Lepidópteros), transferidas al cabo de 24 horas del tratamiento a manzanitas tratadas con soluciones que contenían 1‰ de sustancias activas, se exterminaron en la proporción del 100% con el producto obtenido en el Ejemplo 5; del 33% con el del 6; del 57% con el del 7; y del 100% con el del 8.

10. Adultos de *Musca doméstica* (Dípteros), después de una permanencia de 24 horas en cubetas Petri de 85 mm de diámetro, tratadas con 100 μ de sustancia activa para cada cubeta, quedaron completamente destruidos con los productos obtenidos en los Ejemplos 5, 6, 7 y 8.

15. Larvas de cuatro días de edad de *Aedes aegypti* (Dípteros, mosquitos) que se dejaron durante 24 horas en una solución acuosa que contenía una parte por millón de sustancia activa, quedaron destruidas en la proporción del 100% por obra del producto obtenido en el Ejemplo 5; del 33% por obra del producto del Ejemplo 6; del 4% por obra del producto del Ejemplo 7; y del 100% por obra del producto del Ejemplo 8.

20. Larvas recién nacidas (de 2 o 3 días de edad) de *Chrysomela decemlineata* (coleópteros), rociadas con soluciones que contenían 1‰ de sustancias activas, quedaron destruidas en la proporción del 100% con los productos de los Ejemplos 5, 7 y 8; y del 30%, con el producto del Ejemplo 6.

30. De lo que acaba de exponerse y de los datos demostrativos que seguirán, se desprende con claridad que los compuestos comprendidos en la fórmula general de este invento tienen un espectro de acción particularmente amplio; por consiguiente, se los puede considerar como medios de



relevante eficacia contra los parásitos.

5. Por medios convencionales es posible formular sin dificultad composiciones parasiticidas de acuerdo con este invento. Los compuestos de este invento pueden usarse, o bien como único ingrediente activo, o bien en mezcla entre sí, en mezcla con otras sustancias parasiticidas dotadas de actividad diferente.

10. Un modo preferido es el formular las composiciones como líquidos emulsionables, que se obtienen disolviendo la sustancia o sustancias activas en disolventes apropiados o en una mezcla de disolventes, junto con uno o más surfactantes, que se añaden para hacer emulsionable en agua el preparado.

15. Para empleos particulares, las sustancias que constituyen el objeto de este invento pueden formularse como polvos para espolvorear en seco por mezcla directa de la sustancia o sustancias activas con sustancias inertes tales como el talco, la pirofilita o el caolín, o bien como polvos humectables por mezcla directa de la sustancia o sustancias activas con sustancias inertes tales como el kieselguhr, la arcilla, la atapulgita y surfactantes que hacen dispersable en agua el compuesto formulado.

20. He aquí algunos datos sobre toxicidad respecto a los animales de sangre fría; los valores que se indican representan la D.L. (dosis letal) 50, expresada en mg/kg de animal tratado (ratón blanco):

25.



12

2122

	Producto	Toxicidad por administración oral	Toxicidad por administración endovenosa
5.	éster metílico del ácido beta, beta-difluoroetil-ditiofosforilacético	1250 (x)	250 (x)
10.	éster etílico del ácido beta, beta-difluoroetil-ditiofosforil-fenil-acético.	800	150 (x)
	éster beta-fluoroetílico del ácido dietil-ditio-fosforilfenil-acético	20	22
15.	éster beta-fluoroetílico del ácido beta, beta-difluoroetil-ditiofosforil-fenil-acético	110	56
20.	éster beta-fluoroetílico del ácido dietil-monotio-fosforil-fenil-acético	20	9
	éster beta-fluoroetílico del ácido dimetil-ditiofosforil-fenil-acético	40	23

(x) Con estas dosis no se produce mortalidad

25. Los Ejemplos que siguen se exponen para ilustrar el procedimiento de preparación y la actividad acaricida y ovicida de los compuestos pertenecientes a la clase reivindicada, así como las formulaciones que los contienen. Se entiende que estos Ejemplos no restringen en modo alguno
30. el alcance del invento aquí expuesto.



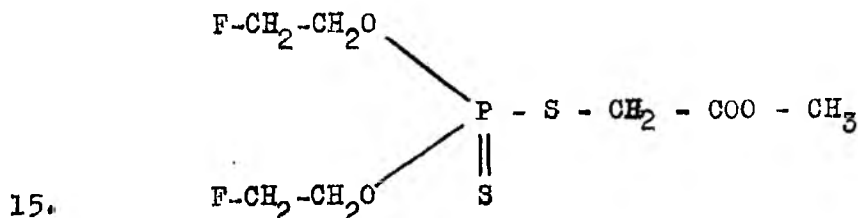
EJEMPLO 1

232122

12 NOV 1972

5. A 21,6 g (0,2 moles) de cloroacetato de metilo se añaden 80 cc de solución acetónica de la sal potásica del ácido beta,beta-difluoro-etil-ditiofosfórico, de título 2,5 moles/litro y se mantiene el disolvente en reflujo durante 1 hora. Se enfría la mezcla reaccional y se la diluye con 200 cc de agua; se decanta la fase orgánica, se la recoge de nuevo con 50 cc de cloruro de metileno y se la lava con agua. Después de eliminar el disolvente

10. bajo presión reducida, se obtienen como residuo 34,5 g de una substancia oleosa, constituida por el éster metílico del ácido beta, beta-difluoroetil-ditio-fosforilacético:



El producto, purificado por destilación bajo presión reducida, tiene un punto de ebullición a 0,8 mm de Hg de 154-156°C.

P hallado = 10,45 - 10,40%

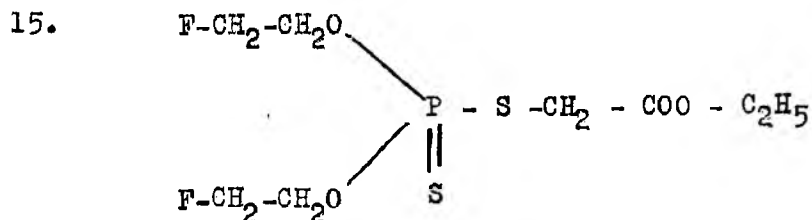
20. P calculado = 10,49%.



EJEMPLO 2

282122

- A 19,6 g de cloroacetato de etilo se añaden 64 cc de solución acetónica de la sal potásica del ácido beta,beta-difluoroetil-ditiofosfórico, de título 2,5 moles/litro, y luego se mantiene el disolvente en reflujo durante 30 minutos. A continuación se enfría la mezcla reaccional hasta temperatura y se la filtra por succión para separarla del KCl formado. La solución acetónica se diluye con agua y la fase oleosa separada se recoge de nuevo con 40 cc de cloruro de metileno y se lava con agua. Después de evaporar el disolvente bajo presión reducida, se obtienen 29 g de una sustancia oleosa, que está constituida por el éster etílico del ácido beta,beta-difluoroetil-ditio-fosforilacético:



- Esta sustancia puede purificarse por destilación (punto de ebullición 0,2 mm de Hg = 149-151°C) y entonces da el análisis:

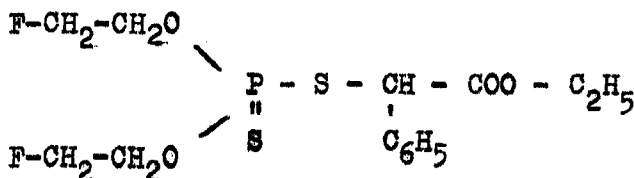
P hallado = 9,75 - 9,73%
 P calculado = 10,05%.



2 82122

E J E M P L O 4.

A 48,6 g de acetato alfa-bromofenilico diluidos con 70 cc de acetona se añaden 118 cc de solución acuosa de la sal sódica del ácido beta,beta-difluoroetil-ditiofosfórico, de título 1,98 moles/litro, y se agita la mezcla a temperatura ambiente (unos 20°C) durante 50 horas. La mezcla reaccional se separa en una fase orgánica, que se concentra hasta pequeño volumen bajo presión reducida, y una fase acuosa, que se extrae con 25 cc de cloruro de metileno. El residuo de la evaporación se combina con el extracto clorometilénico, se lava luego con agua, se seca sobre CaCl₂ y se reduce hasta sequedad bajo presión reducida. Se obtienen 74 g de residuo en forma de aceite débilmente amarillo, que está constituido por el éster etílico del ácido beta,beta-difluoroetil-ditiofosforil-fenil-acético:



que da el análisis siguiente:

P hallado = 7,72 - 7,73%
 P calculado = 8,09%.

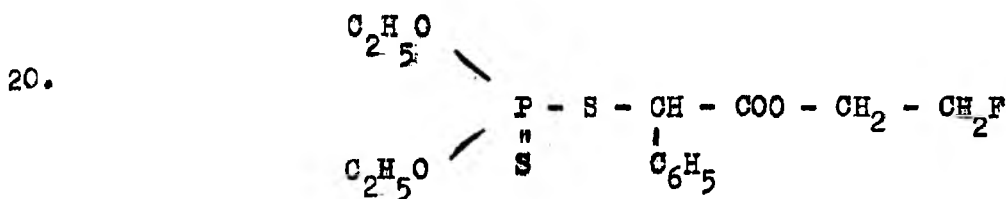
Este producto se solidifica totalmente al cabo de algún tiempo, formando una masa compacta. (Punto de fusión = 41-43°C en ligroina).



E J E M P L O 5.

5. A 52,2 g de acetato alfa-bromofenilico de beta-fluoroetilo diluidos con 70 cc de acetona se añaden 71,4 cc de una solución acuosa de sal sódica del ácido dietilfosfórico (título, 3,22 moles/litro) y luego se agita la mezcla. A causa de la exotermia de la reacción, la temperatura se remonta a 20^o a 30^oC. Después de agitar durante 15 horas, la mezcla se separa en una fase orgánica, que se concentra hasta pequeño volumen bajo presión reducida, y una fase acuosa, que se extrae con 25 cc de cloruro de metileno.

10. El residuo de la evaporación se combina con el extracto clorometilénico, luego se lava con solución diluida de bicarbonato sódico, luego con agua y luego se seca sobre CaCl₂ y se reduce a sequedad bajo presión reducida. Quedan 69 g de un aceite rojizo, que está constituido por el éster beta-fluoroetilico del ácido dietilditiofosforil-fenilacético:



25. que da el análisis siguiente: P hallado = 8,08 - 8,11%
P calculado = 8,45%.

E J E M P L O 6.

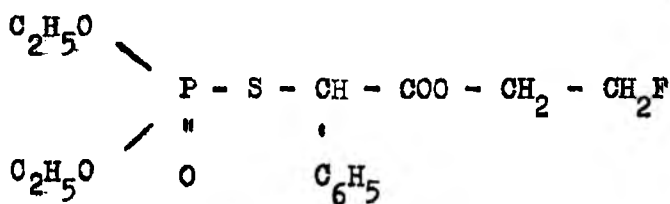
30. A 52,2 g de bromofenilacetato de beta-fluoroetilo diluidos con 70 cc de acetona se añaden 118 cc de solución



obtienen 64,5 g de un aceite amarillo anaranjado, que está constituido por el éster beta-fluoroetilico del ácido dietil-monotiofosforil-fenilacético:

5.

10.



que muestra el análisis siguiente: P hallado = 8,21%

P calculado = 8,84%.

15.

EJEMPLO 8.

20.

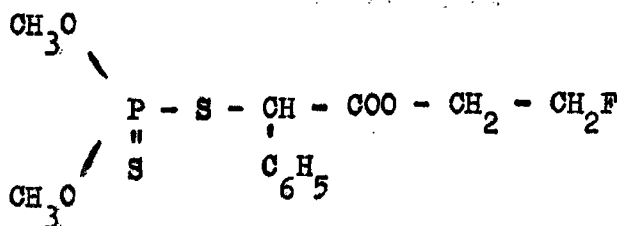
A 52,8 g de acetato bromofenilico de beta-fluoro-etilo diluidos con 80 cc de acetona se añaden 92,7 cc de una solución acuosa de sal sódica del ácido dimetil-ditiofosfórico (título, 2,48 moles/litro) y luego se agita la mezcla a temperatura ambiente (alrededor de 20-23°C) durante 20 horas. Se separa la fase orgánica por decantación, se la reduce a pequeño volumen bajo presión reducida y se la vierte en 50 cc de agua. Después de recogerla nuevamente con 30 cc de cloruro de metileno, lavarla con agua, secarla sobre CaCl₂ y evaporarla bajo presión reducida, se obtienen 59,7 g de un aceite rojizo claro, que está constituido por el éster beta-fluoro-etilico del ácido dimetil-ditiofosforil-fenilacético:

25.



12

5.



que da el análisis siguiente: P hallado = 8,83 - 8,85%

P calculado = 9,15%.

10.

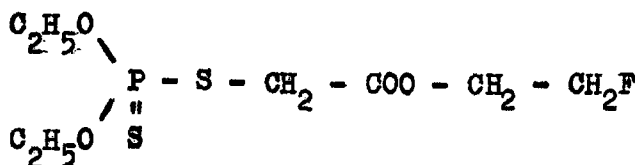
E J E M P L O 9.

A 21 g de cloroacetato de beta-fluoroetilo diluidos con 50 cc de acetona se añaden 49 cc de solución acuosa de la sal sódica del ácido dietil-ditiofosfórico (título, 3,22 moles/litro) y se agita la mezcla a unos 25°C durante 10 horas. Se diluye la mezcla reaccional con 70 cc de agua, se separa la capa orgánica por decantación y se la reduce a pequeño volumen bajo presión reducida. El residuo se vuelve a recoger con 30 cc de cloruro de metileno, se lava con agua, se seca sobre CaCl₂ y se evapora bajo presión reducida. Se obtiene como residuo 38,5 g de un aceite amarillo claro, constituido por el éster beta-fluoroetilico del ácido dietil-ditiofosforilacético:

15.

20.

25.



que da el análisis: P hallado = 10,79 - 10,85%

30.

P calculado = 10,67%.



2

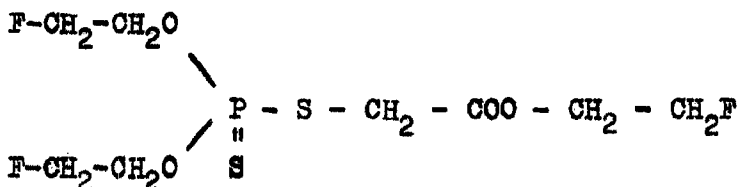
20527

E J E M P L O 10.

5. A 15,5 g de cloroacetato de beta-fluóroetilo diluidos con 40 cc de acetona se añaden 69 cc de una solución acuosa de la sal sódica del ácido beta,beta-difluoroetil-ditiofosfórico (título, 1,84 moles/litro) y luego se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 30 horas.

10. Se separa la fase orgánica y se la evapora bajo presión reducida. El residuo se vierte en 35 cc de agua, luego se separa, se recoge de nuevo con cloruro de metileno y se lava una vez más con agua. Después de secar sobre CaCl_2 y evaporar bajo presión reducida, se obtienen 28 g de aceite amarillo claro, constituido por el éster beta-fluoroetilico del ácido beta,beta-difluoroetil-ditiofosforilacético:

15.



20.

que da el análisis siguiente: P hallado = 9,15 - 9,20%
P calculado = 9,49%.

E J E M P L O 11.

25.

A 44,8 g de ditiofosfato dietílico de potasio en 50 cc de acetona se añaden 65,6 g de acetato bromofenilico del alcohol 2,2-3,3-tetrafluoropropilico diluidos con 30 cc de acetona. La reacción es exotérmica. Se agita a 20-25°C durante 6 horas, manteniendo el reflujo del disolven-

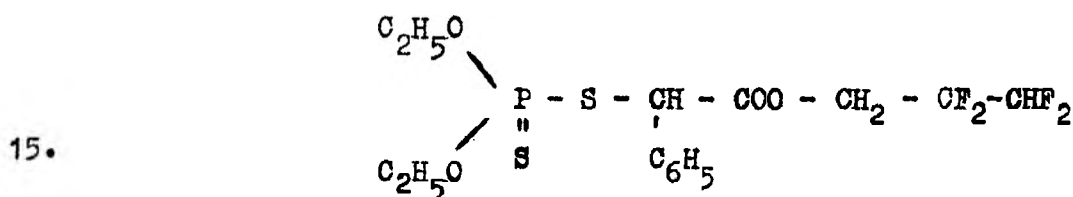
30.



te durante media hora. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se vierte la solución en 100 cc de agua, se separa la fase orgánica y se evapora bajo presión reducida la mayor parte de la acetona.

5. El residuo se recoge de nuevo con 50 cc de cloruro de metileno y luego se lava con agua, con solución diluida de NaHCO_3 y por último una vez más con agua. Después de secar sobre CaCl_2 y evaporar bajo presión reducida, se obtienen 76,8 g de aceite, constituido por el éster

10. 2,2-3,3-tetrafluoropropílico del ácido dietil-ditiofosforil-fenilacético:



que da el análisis siguiente: P hallado = 7,02 - 7,06%
P calculado = 7,13%.

20. E J E M P L O 12.

A 49,2 g de acetato bromofenílico del alcohol 2,2-3,3-tetrafluoropropílico diluidos con 50 cc de acetona se añaden 94 cc de una solución acuosa de la sal sódica del ácido beta,beta-difluoroetil-ditiofosfórico (título, 1,84 moles/litro) y se agita la mezcla a temperatura del orden de 20 a 25°C durante 9 horas. Se separa la fase orgánica y se la concentra bajo presión reducida. El residuo se vuelve a recoger con 30 cc de cloruro de metileno y se lava con

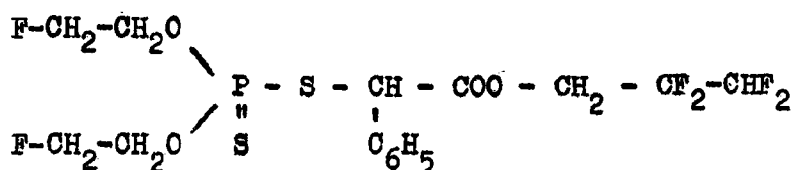
25.

30. agua, luego con solución diluida de NaHCO_3 y por último una



vez más con agua. Después de secar sobre CaCl_2 y de evaporar bajo presión reducida, se obtiene un residuo de 61,5 g de un producto oleoso, constituido por el éster 2,2-3,3-tetrafluoropropílico del ácido beta,beta-difluoroetil-ditiofosforil-fenilacético:

5.



10.

que da el análisis siguiente: P hallado = 6,43 - 6,44%
 P calculado = 6,58%.

15.

EJEMPLO 13.

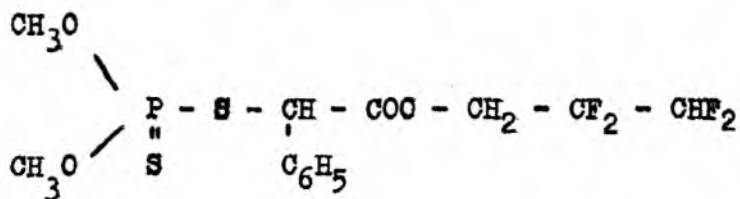
A 15,6 g de dihidrato del ditiofosfato sódico de dimetilo en 25 cc de acetona se añaden 23,8 g de acetato bromofenílico del alcohol 2,2-3,3-tetrafluoropropílico diluidos con 15 cc de acetona. Se produce una reacción exotérmica suave. Se agita a unos 25°C durante 10 horas, se diluye luego con 30 cc de agua y se separa la fase orgánica. Se concentra ésta bajo presión reducida y el residuo se recoge luego de nuevo con 20 cc de cloruro de metileno. Después de lavar con agua, seguidamente con solución diluida de NaHCO_3 y por último una vez más con agua, se seca sobre CaCl_2 y se evapora bajo presión reducida, con lo que se obtienen como residuo 23,5 g de substancia oleosa, constituida por el éster 2,2-3,3-tetrafluoropropílico del ácido dimetil-ditiofosforil-fenilacético:

20.

25.



132122



5.

que da el análisis siguiente: P hallado = 7,49 - 7,50%
 P calculado = 7,62%.

E J E M P L O 14.

10.

Una formulación para pulverizar, que puede emplearse provechosamente en la lucha contra los ácaros y sus huevos, puede prepararse disolviendo 20 partes del éster beta-fluoroetilico del ácido dietil-ditiofosforil-fenilacético en 77 partes de xileno y añadiendo 2 partes

15.

de un surfactante aniónico elegido en la clase de los sulfonatos de alkilarilo o los sulfatos de alkilo y 1 parte de un surfactante no iónico, elegido en la clase de los productos de condensación del óxido de etileno con ácidos grasos o con alcoholes grasos o alkilfenoles.

20.

E J E M P L O 15.

Una formulación para pulverizar, que puede emplearse contra los ácaros y sus huevos, se prepara disolviendo 20 partes de éster beta-fluoro-etílico del ácido beta,beta-difluoroetil-ditiofosforilacético en 75 partes de xileno y añadiendo 2,5 partes de un surfactante aniónico elegido en la clase de los sulfonatos de alkilarilo o los sulfatos de alkilo y 2,5 partes de un surfactante no iónico, elegido en la clase de los productos de condensación del

25.



02122

óxido de etileno con ácidos grasos, alcoholes grasos o alkilfenoles.

E J E M P L O 16.

5. Una formulación para pulverizar, que puede emplearse en la lucha contra los ácaros y sus huevos, se prepara disolviendo 10 partes del éster beta-fluoro-etílico del ácido dimetilditiofosforil-fenilacético y 20 partes de alfa-cianisopropilamida del ácido O,O-dietil-difosforil-acético en 67 partes de xileno, al paso que se añaden 2 partes de un surfactante aniónico elegido en la clase constituida por los sulfonatos de alkilarilo o los sulfatos de alkilo y 1 parte de un surfactante no iónico, elegido en la clase constituida por los productos de condensación del óxido de etileno con los ácidos grasos, los alcoholes grasos o los alkilfenoles.
- 10.
- 15.

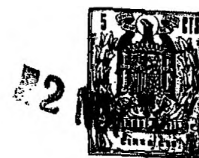
E J E M P L O 17.

20. Puede prepararse convenientemente un polvo humectable mezclando 3 a 5% de un compuesto perteneciente a la clase reivindicada con 97-95% de talco.

E J E M P L O 18.

25. Puede prepararse convenientemente un polvo humectable mezclando 20% de un compuesto perteneciente a la clase reivindicada con 75% de tierra de diatomáceas y 5% de un surfactante aniónico, elegido en la clase constituida por los sulfonatos de alkilarilo o los sulfatos de alkilo.

30. En los ejemplos que siguen, se exponen los datos relativos a la actividad contra los ácaros adultos y sus huevos de algunos de los compuestos preparados; las determinaciones se efectuaron según el procedimiento que a conti-



2 821 22

nuación se indica, sobre los ácaros de ensayo siguientes:

- 1) Metatetranychus ulmi, raza sensible (S) y raza resistente (R) a la acción de otros acaricidas.
- 2) Tetranychus telarius.

5. Todas las pruebas sobre Tetranychus telarius se efectuaron sobre plantas de habichuela en maceta. Con el Metatetranychus ulmi de los tipos (S) y (R), las pruebas se efectuaron parcialmente sobre manzanos cultivados en el campo. Para realizar las pruebas se empleó la técnica siguiente:

10. 1) Pruebas sobre plantas en maceta:

"Discos de 2,8 cm de diámetro se recuperan de las hojas de manzano o de habichuela y se rocían con el producto en examen, antes o después de la infestación con los adultos".

15. 2) Pruebas sobre plantas en el campo:

Se rocían manzanos con los productos al 0,02% de substancia activa, antes o después de haberlos infestado con ácaros; luego se recogen algunas hojas a intervalos de tiempo sucesivos y se obtienen de ellas discos de 2,8 cm de diámetro.

20. E J E M P L O 19.

25. Actividad por rociado directo contra los adultos de Metatetranychus ulmi S, en discos de hojas de manzano, en el laboratorio.

30. Cada uno de los discos se infesta, en la cara superior de la hoja, con 60 hembras adultas; luego se rocía con los productos en examen y se mantiene durante 48 horas en una cubeta de Petri abierta, a 24-26°C. El porcentaje de mortalidad, determinado mediante el estereomicroscopio,



2 NOV

se expone en la Tabla I. 2 821 222

T A B L A I

	Producto obtenido en el ejemplo	Concentración de substancia activa, ‰	Mortalidad %
5.	1	0,01	0
		0,1	0
		1	98
10.	4	0,01	0
		0,1	0
		1	41
15.	5	0,01	27
		0,10	100
		1	100
20.	6	0,01	3
		0,1	76
		1	100
25.	7	0,01	4
		0,10	100
		1	100
30.	8	0,01	59
		0,1	100
		1	100



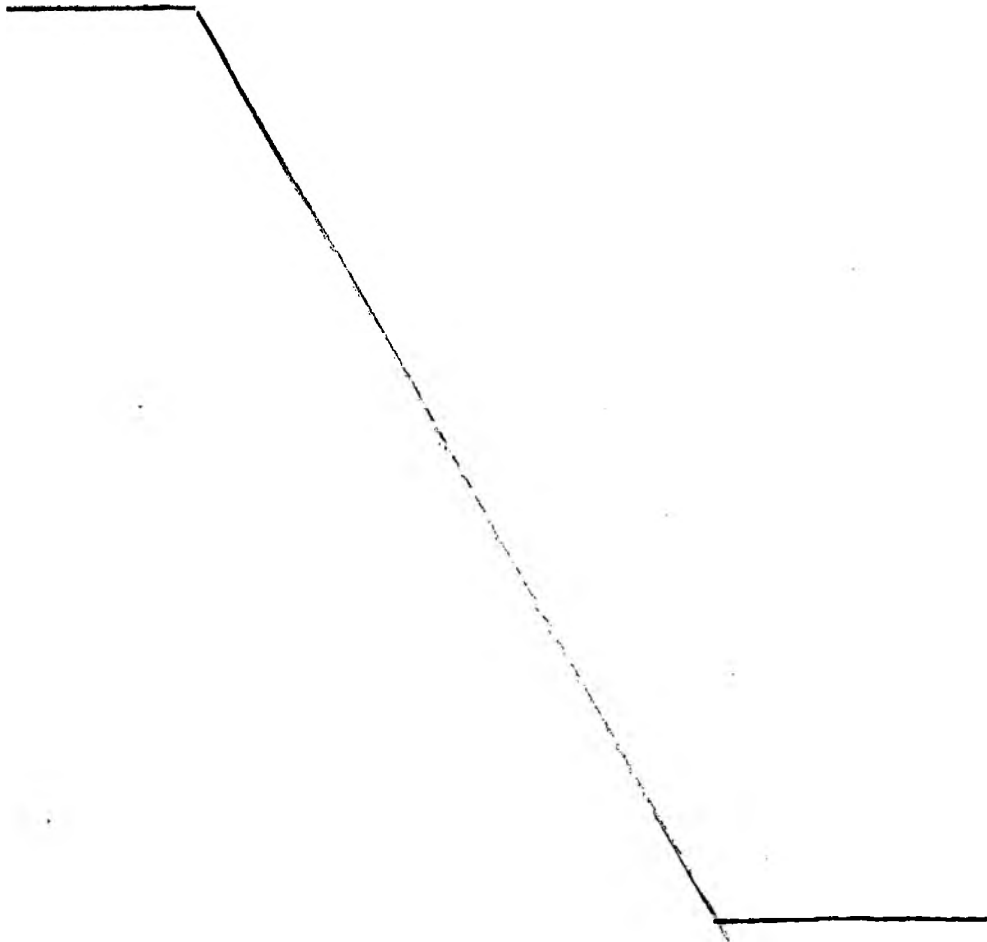
EJEMPLO 20.

282122

Actividad ovicida, por rociado directo, contra los huevos del *Metatetranychus ulmi* S en discos de hojas de manzano, en el laboratorio.

- 5. Se infesta cada uno de los discos con hembras adultas; al cabo de 24 horas se retiran las hembras y se rocian los discos, junto con los huevos, con los productos en examen y se mantienen a 24-26°C dentro de cubetas de Petri abiertas, hasta algunos días más allá de la fecha de eclosión de los huevos testigos no rociados.
- 10.

Los porcentajes determinados de huevos que no hicieron eclosión figuran en la Tabla II.





T A B L A I I

	Producto obtenido en el ejemplo	Concentración de sustancia activa %	Huevos que no hicieron eclosión, %
5.	1	0,01	8
		0,1	45
		1	99,5
10.	5	0,01	2
		0,1	100
		1	100
15.	6	0,01	0
		0,1	64
		1	100
20.	7	0,01	19
		0,1	96
		1	100
20.	8	0,01	3
		0,1	100
		1	100



25-175

12 NOV

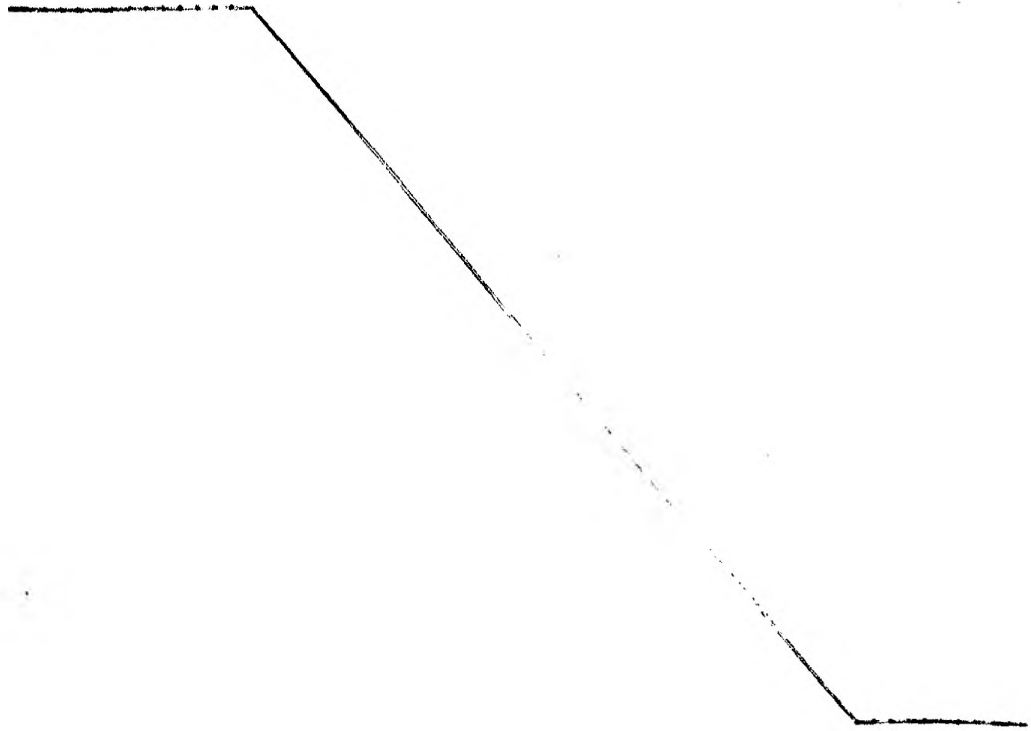
EJEMPLO 21.

Efecto residual contra los huevos del *Metatetranychus ulmi* S breve tiempo después (a lo sumo al cabo de 26 horas) del tratamiento.

5. Los huevos son depositados por hembras no tratadas sobre discos de hojas de manzano, en el laboratorio.

10. Se rocían los discos con los productos en examen y al cabo de 2½ horas se infestan cada uno con 100 hembras adultas; al cabo de 24 horas se retiran las hembras y se rocían los discos, junto con los huevos, con el producto en examen y se mantienen, a 24-26°C, dentro de cubetas de Petri abiertas, hasta algunos días después de la fecha de eclosión de los huevos testigos no rociados. Los porcentajes de huevos que no hicieron eclosión determinados en esta prueba figuran en la Tabla III.

15.





T A B L A III

	Producto obtenido en el ejemplo	Concentración de substancia activa, ‰	Huevos que no hicieron eclosión, ‰
5.	1	0,01	1
		0,1	99
		1	100
10.	4	0,01	0
		0,1	3
		1	79
15.	5	0,01	94
		0,1	100
		1	100
20.	6	0,01	77
		0,1	98
		1	100
25.	7	0,01	88
		0,1	100
		1	100
30.	8	0,01	97
		0,1	100
		1	100



E J E M P L O 22.

Persistencia de la acción contra los huevos del *Metatetranychus ulmi* S, puestos por hembras no tratadas sobre hojas de manzano tratadas en el campo (Fecha del tratamiento de las plantas: 9 mayo 1961).

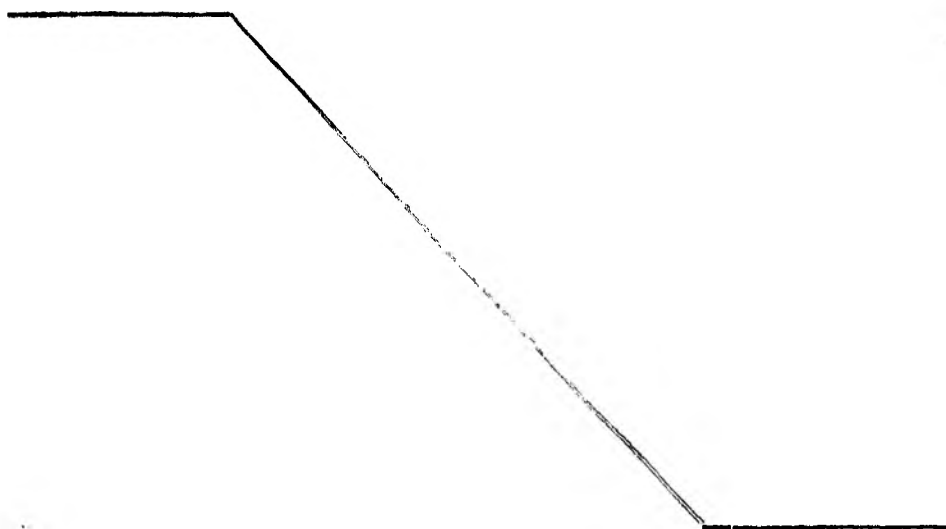
5.

Se rociaron las plantas con los productos al 0,02% de substancia activa y luego, a una distancia de 1, 3, 6, 13 y 18 días a partir del tratamiento, se recogieron 8 hojas de cada planta. De las hojas se obtuvieron los

10.

discos, que se infestaron parcialmente en la cara superior y parcialmente en la cara inferior de la hoja, depositando en cada una 100 hembras adultas. Al cabo de 24 horas se retiraron los ácaros y se mantuvieron los discos, junto con los huevos, dentro de cajas de Petri abiertas, hasta algunos días después de la fecha de eclosión de los huevos no tratados. Los resultados que se observaron figuran en la Tabla IV.

15.





T A B L A IV

Producto obtenido en el ejemplo	Superficie de la hoja con deposición de huevos	Porcentaje de huevos que no hicieron eclosión					
		1 día	3 días	4 días	13 días	18 días	
5.	5						
		Cara inferior de la hoja	100	100	99	96	72
		Cara superior de la hoja	100	100	98	50	49
10.	6	idm.	99	99	96	93	96
		idm.	99	100	98	52	73
15.	7	idm.	97	97	95	69	78
		idm.	100	100	100	4	14
15.	8	idm.	100	100	98	84	51
		idm.	100	99	96	0	0

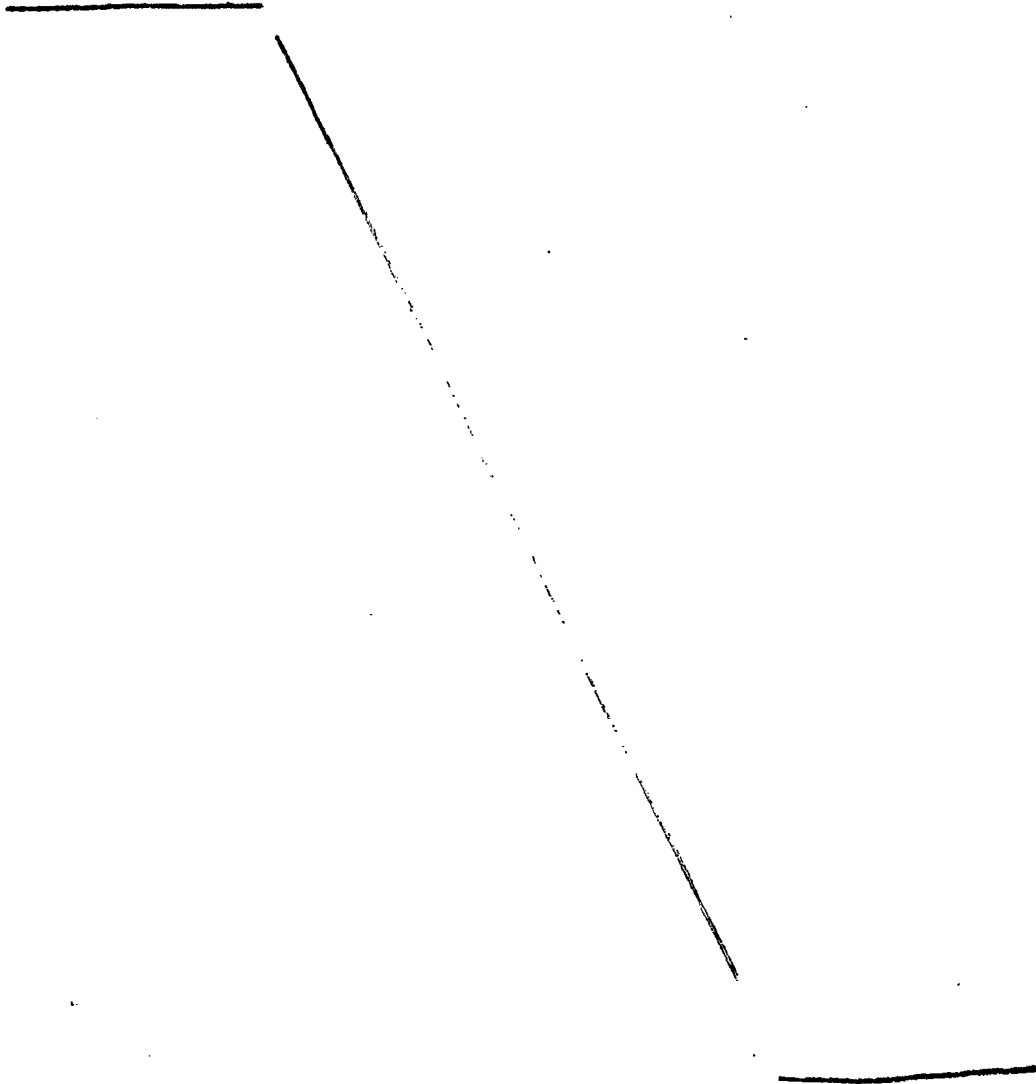


12 NOV.

282122

EJEMPLO 23.

Persistencia de la acción contra los huevos del *Metatetranychus ulmi* S, depositados por hembras no tratadas sobre hojas de manzano tratadas en el campo (Fecha del tratamiento de la planta: 14 Junio 1961). La prueba se efectúa según el procedimiento descrito en el ejemplo 22. Los resultados observados figuran en la Tabla V.

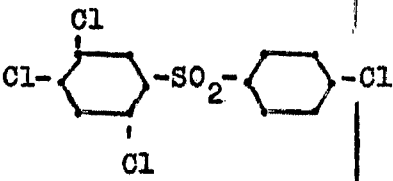


2 NOV.



282122

T A B L A V

Productos obtenidos en el ejemplo	Superficie de la hoja con deposición de huevos	Porcentaje de huevos que no hicieron eclosión							
		1 día	3 días	6 días	12 días	18 días	24 días	30 días	
5.	5	I.	100	100	87	10	3	3	-
		U.	100	100	97	64	4	1	-
10.	6	I.	88	95	92	92	78	74	70
		U.	98	93	97	94	89	77	72
15.	7	I.	96	95	96	31	9	7	-
		U.	99	97	55	33	14	8	-
20.	8	I.	100	99	89	22	1	1	-
		U.	100	100	56	16	5	0	-
20.	 <p>Tetraclorodifenilsulfona</p>	I.	91	81	86	32	4	2	-
		U.	94	93	78	28	11	1	-

I. = Cara inferior de la hoja

U. = Cara superior de la hoja



2 NOV

282122

EJEMPLO 24.

Persistencia de la acción contra los adultos del *Metatetranychus ulmi* (S) sobre plantas de manzano, en el campo.

- 5. La persistencia de la acción contra los adultos se determinó midiendo el porcentaje de mortalidad, a diferentes intervalos de tiempo a partir del tratamiento (1, 3, 6 y 13 días), de los adultos retirados después de 24 horas de contacto con la superficie de las hojas tratadas según el ejemplo 22.

10.

Los resultados observados figuran en la Tabla VI.

T A B L A VI

15.

Producto obtenido en el ejemplo	Superficie de la hoja en deposición de huevos	Porcentaje de mortalidad			
		1 día	3 días	6 días	13 días
5	I.	100	81	80	1
	U.	100	84	31	15
8	I.	99	67	26	2
	U.	93	63	5	2

20.

25.



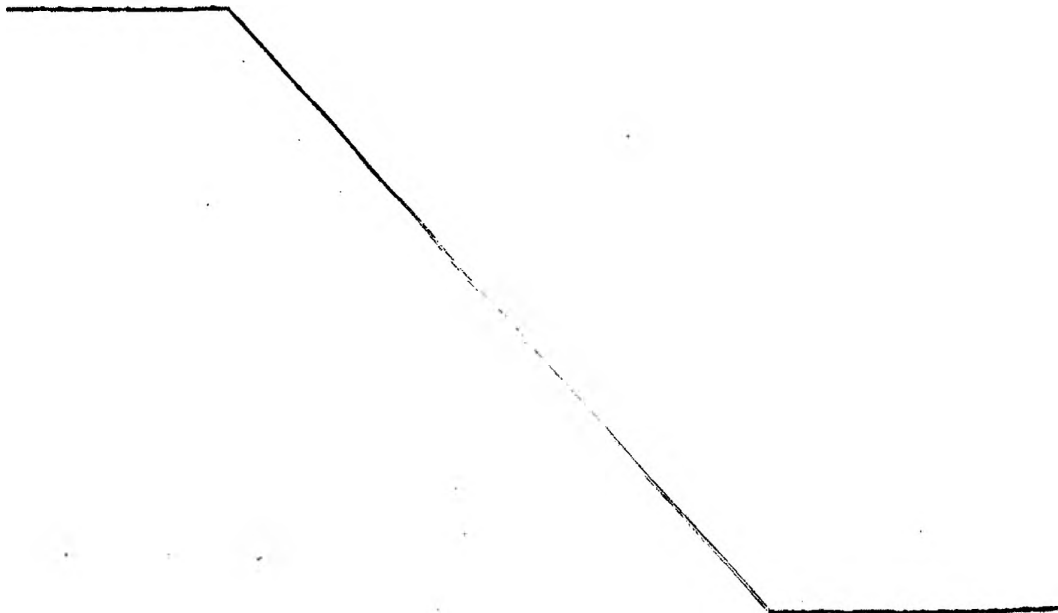
282122

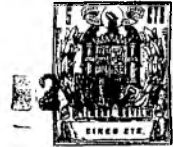
E J E M P L O 25.

5. Actividad contra los adultos y los huevos del *Metatetranychus ulmi* S, por rociado directo sobre manzanos, en el campo. Las plantas se infestan con ácaros en el campo y al cabo de un mes aproximadamente se rocían con los productos en examen al 0,02% de substancia activa.

10. Trascorridas 24 horas del tratamiento, se recogen 5 hojas por planta; de las hojas se obtienen los discos, que se mantienen a 24-26°C dentro de cajas de Petri abiertas hasta días después de la fecha de eclosión de los huevos no rociados; luego se determinan los porcentajes de huevos que no han hecho eclosión, porcentajes que figuran en la Tabla VII.

15. En la misma Tabla se dan los valores de la actividad contra los adultos que se obtuvieron determinando el número de hembras presentes en las hojas antes del rociado y a diversos intervalos de tiempo después del rociado.





T A B L A VII

Producto obtenido en el ejemplo	Huevos		A d u l t o s		
	Número de huevos observados	% de huevos que no hicieron eclosión	Número de adultos observados en 100 hojas		
			Antes del tratamiento	2 días después del tratamiento	13 días después del tratamiento
5	1615	100	2940	0	65
6	1582	90,7	2328	3	20
7	732	99,4	2390	5	55
8	983	99,8	2435	0	5
Testigo	983	7,5	1965	1632	553



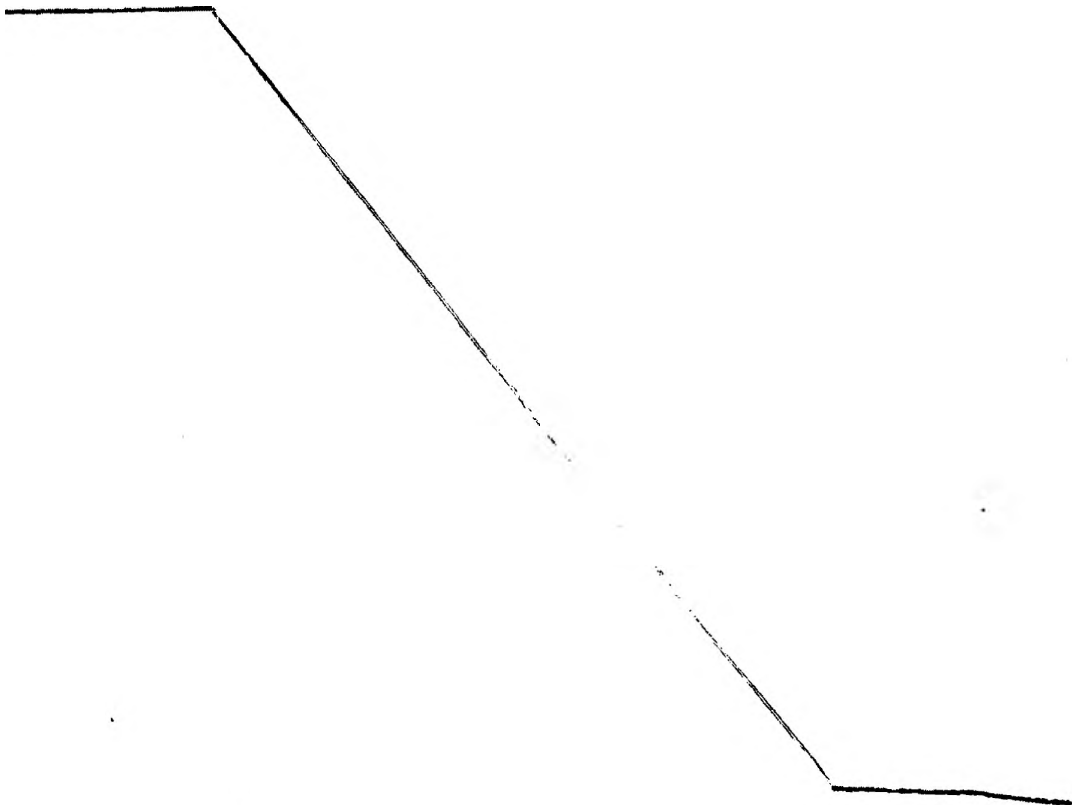
EJEMPLO 26.

Actividad contra los adultos por efecto residual a breve distancia de tiempo (24 horas) del tratamiento, sobre *Metatetranychus ulmi*, raza sensible (S) y raza resistente (R).

5.

La prueba se efectuó en el campo, por rociado (el 25 de Julio de 1961) de manzanos jóvenes con los productos en examen, a 0,02% de substancia activa. 24 horas después del tratamiento se recogieron 5 horas por planta; de estas hojas se obtuvieron los discos, en los que se dejaron descansar durante 24 horas ácaros adultos. Estos ácaros pertenecientes a las dos razas mencionadas antes. Los resultados observados figuran en la Tabla VIII.

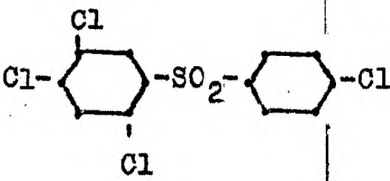
10.





2.32132

T A B L A VIII

Producto obtenido en el ejemplo	Superficie de contacto de la hoja	Porcentaje de ácaros muertos	
		Raza sensible (S)	Raza resistente (R)
5	I.	98	90
	U.	-	99
6	I.	79	84
	U.	-	90
7	I.	12	66
	U.	-	77
8	I.	98	95
	U.	-	100
 Tetraclorodifenilsulfona	I.	3	30
	U.	-	29

I. = cara inferior de la hoja

U. = cara superior de la hoja



2 32122

2 N

E J E M P L O 27.

Persistencia de la acción contra los huevos del *Metatetranychus ulmi*, raza sensible (S) y raza resistente (R), huevos que fueron puestos por hembras no tratadas sobre hojas de manzano rociadas en el campo.

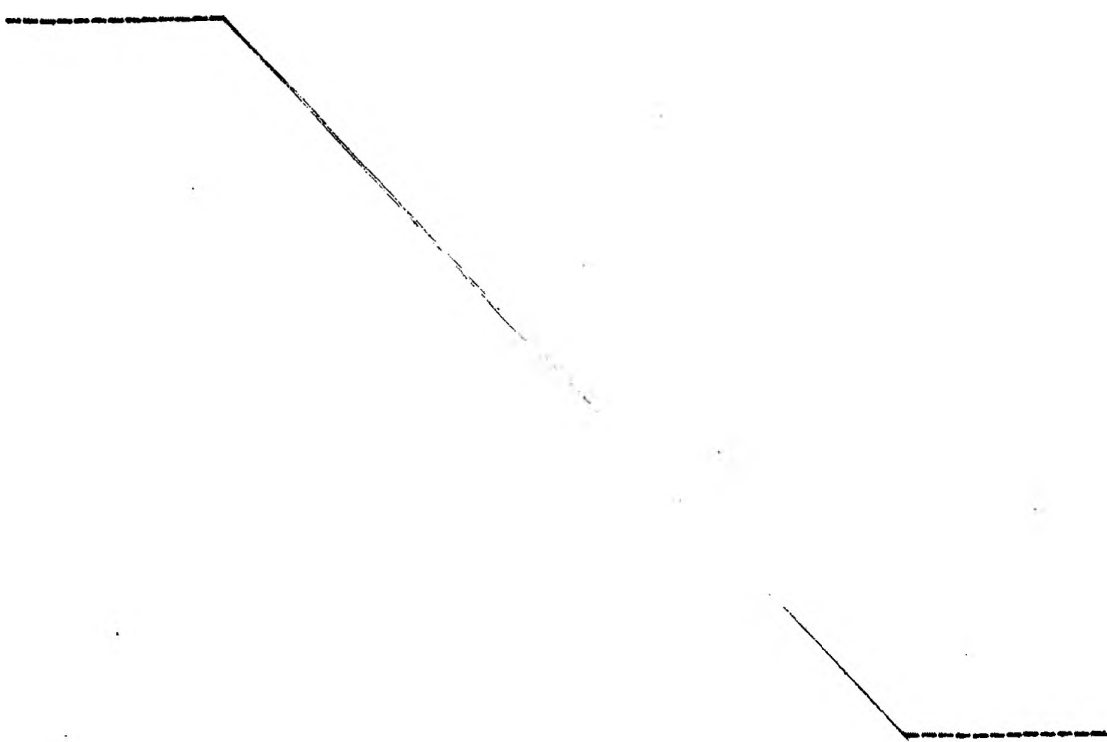
5.

Las plantas se rociaron con los productos a 0,02% de substancia activa; luego, a una distancia de 1, 3, 6, 14 y 20 días de la fecha del tratamiento, se recogieron 8 hojas de cada planta. De las hojas se obtuvieron los discos, que se infestaron con unas 100 hembras adultas.

10.

Al cabo de 24 horas se retiraron los ácaros con los discos, junto con los huevos, se mantuvieron a 24-26°C dentro de cajas de Petri abiertas, hasta algunos días después de la fecha de eclosión de los huevos testigos no tratados. Los resultados observados figuran en la Tabla IX.

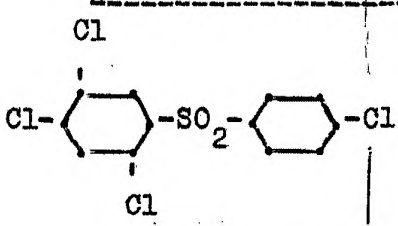
15.



282122



T A B L A IX

Producto obtenido en el ejemplo	Superficie de la hoja donde se depositaron los huevos (1)	Porcentaje de huevos sin eclosión (2)									
		1 día		3 días		6 días		14 días		20 días	
		S	R	S	R	S	R	S	R	S	R
5	I.	98,5	99,5	100	84	75	95	47	42	0	16
	U.	-	99,6	-	99	-	71	-	7	-	5
6	I.	98	99	97	98	92	96	90	89	83	88
	U.	-	99,5	-	96	-	57	-	53	-	45
7	I.	71	92	92	91	97	93	59	77	68	72
	U.	-	99	-	94	-	23	-	15	-	2
8	I.	97	99,7	99,5	97	96	73	86	48	52	30
	U.	-	99,5	-	99,5	-	32	-	7	-	0
 Tetraclorodifenil-sulfona	I.	71	78	48	46	47	11	9	9	1	0
	U.	-	70	-	38	-	6	-	8	-	0

(1) I. = cara inferior de la hoja (2) S. = raza sensible
 U. = cara superior de la hoja R. = raza resistente.



282122

E J E M P L O 28.

Actividad contra los adultos del *Tetranychus telarius*, sobre discos de hojas de habichuela, en el laboratorio.

Se infestaron discos con 60 hembras adultas cada

- 5. uno y luego se rociaron con los productos en examen y se mantuvieron durante 48 horas dentro de cajas de Petri abiertas, a 24-26°C. Los porcentajes de mortalidad observados , figuran en la Tabla X.

T A B L A X

10.

Producto obtenido en el ejemplo	Concentración de substancia activa, ‰.	% de mortalidad
---------------------------------	----------------------------------------	-----------------

15.

5	0,001	4
	0,01	60
	0,1	89
	1	100

20.

7	0,001	3
	0,01	26
	0,1	92
	1	100

25.

8	0,001	3
	0,01	57
	0,1	98
	1	100

30.

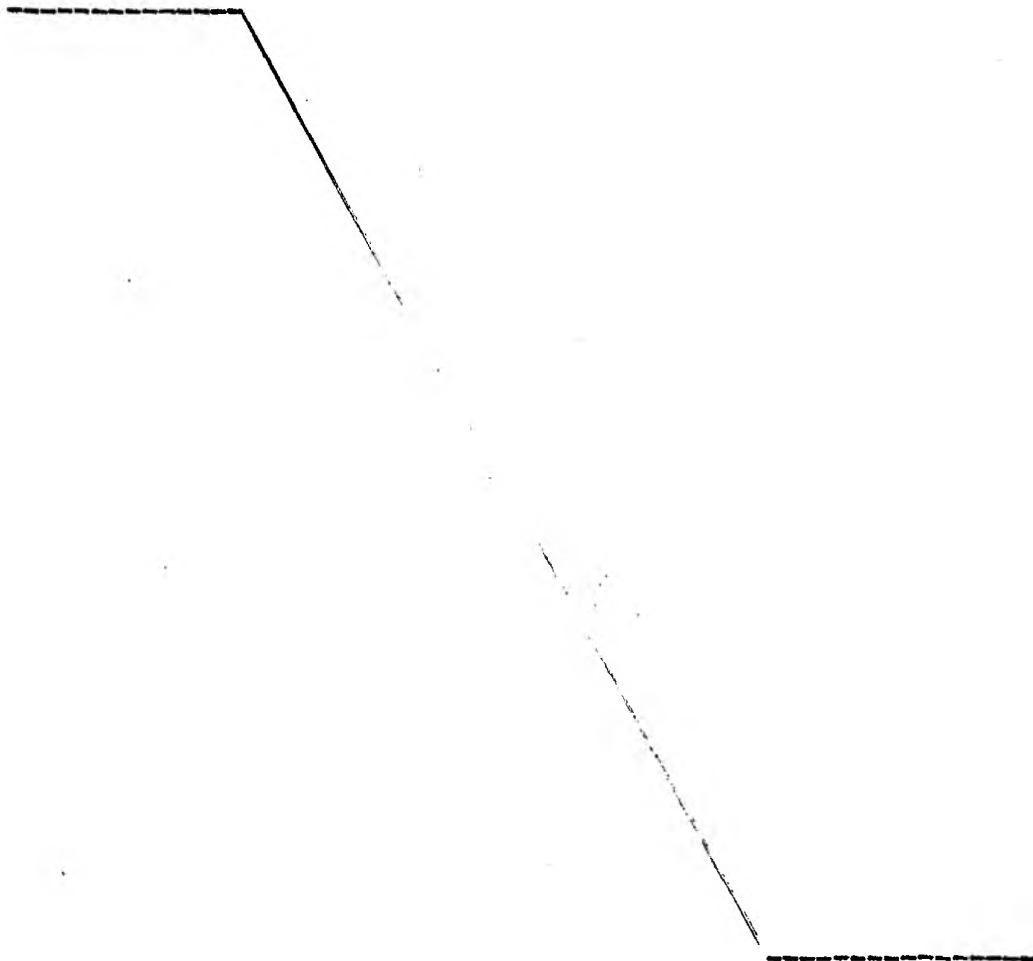


282122

EJEMPLO 29.

Actividad contra los huevos de *Tetranychus telarius* por rociado directo, sobre discos de hojas de habichuela, en el laboratorio.

5. Se infestaron discos con 50 hembras adultas cada uno; al cabo de 24 horas se retiraron las hembras, y los discos se rociaron con los productos en examen y se mantuvieron a 24-26°C dentro de cajas de Petri abiertas, hasta algunos días después de la fecha de eclosión de los huevos
10. testigos no tratados. Los porcentajes observados de huevos sin eclosión figuran en la Tabla XI.



2 82122



T A B L A XI

Producto obtenido en el ejemplo	Concentración de sustancia activa ‰	Porcentaje de mor- talidad
1	0,001	0
	0,01	0
	0,1	84
	1	100
5	0,001	4
	0,01	91
	0,1	100
	1	100
6	0,001	-
	0,01	33
	0,1	98
	1	100
7	0,001	0
	0,01	19
	0,1	96
	1	100
8	0,001	6
	0,01	95
	0,1	100
	1	100

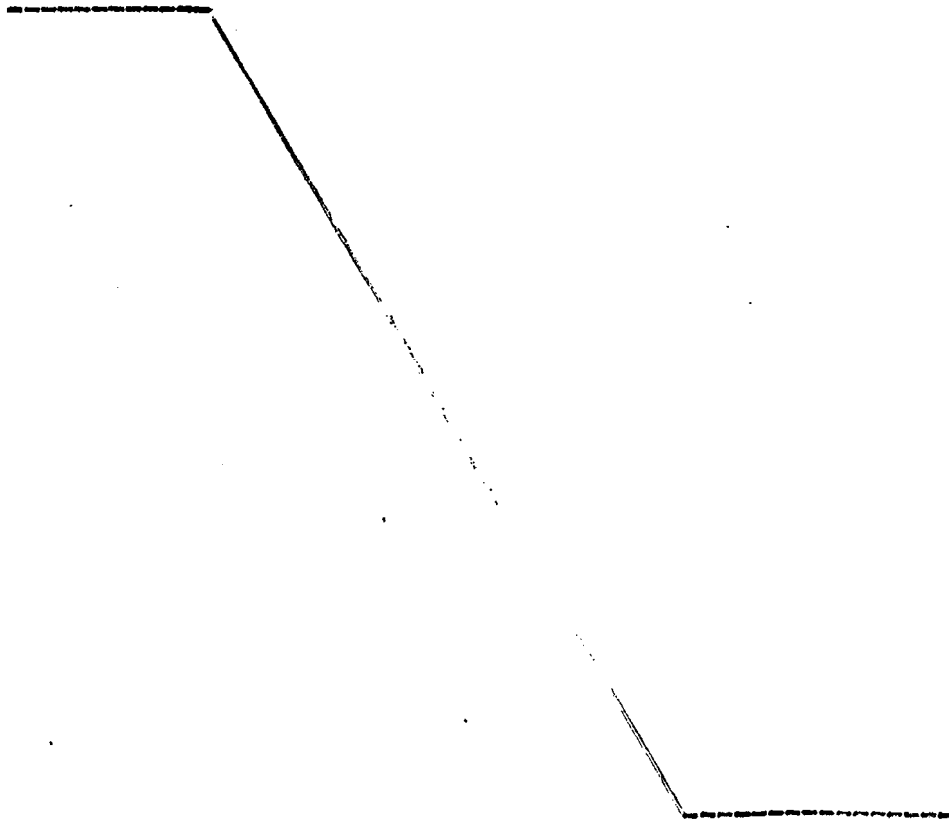


E J E M P L O 30.

5. Efecto residual sobre los huevos de *Tetranychus telarius* a breve distancia de tiempo (unas 26 horas a lo sumo) del tratamiento. Los huevos fueron puestos por hembras no tratadas sobre discos de hojas de habichuela, en el laboratorio.

10. Se rociaron los discos con el producto en examen y al cabo de 2½ horas se infestó cada uno con 100 hembras adultas. Después de 24 horas se retiraron los ácaros y se mantuvieron los discos a 24-26°C dentro de cajas de Petri abiertas, hasta algunos días después de la fecha de eclosión de los huevos testigos no rociados.

Los porcentajes observados figuran en la Tabla XII.





T A B L A XII

Producto obtenido en el ejemplo	Concentración de sustancia activa, ‰	Porcentaje de mortalidad
1	0,001	0
	0,01	4
	0,1	65
	1	100
5	0,001	13
	0,01	100
	0,1	100
	1	100
6	0,001	-
	0,01	55
	0,1	93
	1	99
7	0,001	0
	0,01	33
	0,1	92
	1	100
8	0,001	65
	0,01	91
	0,1	100
	1	100



2 22122

EJEMPLO 31.

Actividad ovicida desplegada por las sustancias activas rociando estas sobre hembras de *Metatetranychus Ulmi* en discos de hojas de manzano.

5. Se trataron con las sustancias en examen discos obtenidos de hojas de manzano, infestadas con hembras de *M. Ulmi*. Al cabo de 2 días se transfieron las hembras a discos de hojas no tratadas y se las mantuvo sobre algodón humedecido dentro de cajas de Petri. Se dejó que las hembras pusieran huevos durante 24 horas y luego se las eliminó. Se calculó el porcentaje de huevos sin eclosión. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XIII.

EJEMPLO XIII

15.

Producto obtenido en el ejemplo	Porcentaje de huevos sin eclosión		
	0,01%	0,1%	1%
5	21	97	100
6	51	98	100
7	--	94	100
8	76	100	100

20.

25.



2

282122

E J E M P L O 32.

Actividad ovicida por efecto de las sustancias activas sobre las hembras alimentadas con el producto absorbido de las hojas.

5. Las sustancias en examen, diluidas en agua, se distribuyeron gota a gota (por medio de una microjeringa) sobre la cara superior de hojas de habichuela y de manzano, cultivados en maceta. Después de un intervalo de tiempo establecido de antemano se trasladaron a la cara inferior, no tratada, de estas hojas hembras de *T. telarius* y *M. Ulmi* y se guardaron estos ácaros confinados ahí por medio de lanolina. Se les dejó que se alimentaran y pusieran huevos durante 24 horas y después se los eliminó. A continuación se calculó el porcentaje de huevos sin eclosión entre los puestos en la cara inferior, no tratada, de las hojas. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla XIV.
- 10.
- 15.

T A B L A XIV

20.	Metatetranychus ulmi	Producto obtenido en el ejemplo	Porcentaje de huevos sin eclosión entre los puestos en la cara no tratada de las hojas tratadas
		5	72
25.		6	21
		7	74
		8	54
30.	Tetranychus telarius	5	55
		6	68
		7	59
		8	77



282122

E J E M P L O 33.

Efecto de los productos mencionados hasta aquí sobre los huevos hibernantes de *Metatetranychus ulmi*.

Fecha del tratamiento: 26 Marzo de 1962

5. Principio de la eclosión de los huevos: alrededor del 15 de Abril.

T A B L A XV

10.	Producto obtenido en el ejemplo	Concentración de la substancia activa, ‰	Número total de huevos	Número de huevos sin eclosión	Porcentaje de huevos sin eclosión
15.	5	0,05	824	704	85
		0,10	384	348	91
		0,20	463	442	92
20.	6	0,05	1043	180	17
		0,10	279	50	18
		0,20	194	174	90
20.	7	0,10	250	60	24
		0,20	698	180	26
20.	8	0,05	344	227	81
		0,10	663	579	87
		0,20	389	351	90

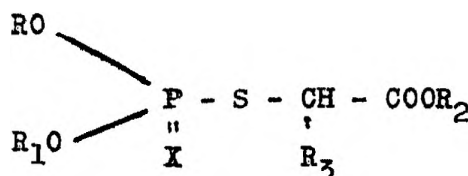


282122

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 19.789/61 del 3 de noviembre de 1.961.

5. 1. Procedimiento para preparar ésteres fosfóricos del tipo comprendido en la fórmula general



10. en que R, R₁, y R₂ representan radicales alkilo iguales o diferentes, de peso molecular bajo, con cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados y de los que uno, por lo menos, contiene uno o más átomos de flúor,

15. R₃ representa hidrógeno o un radical fenilo, y

X significa azufre u oxígeno.

20. 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que R y R₁ representan un grupo metilo, etilo o monofluoroetilo.

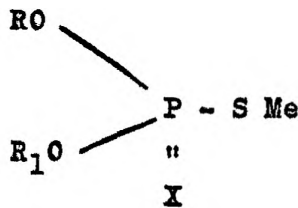
25. 3. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que R₂ representa un grupo metilo, etilo, monofluoroetilo, tetrafluoropropilo o dimetilbutinilo.



282122 12 NOV

4. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende el hacer reaccionar, en cantidades equimoleculares, sales alcalinas de ácidos O,O-dialkiltio- (o ditio) -fosfóricos comprendidos en la fórmula

5.

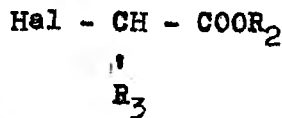


10.

(donde R, R₁ y X tienen el significado expuesto antes y Me representa metales alcalinos)

con ésteres halo-acéticos del tipo

15.



20.

donde R₂ y R₃ tienen el significado expuesto antes y Hal es cloro o bromo.

5. Procedimiento para preparar ésteres fosfóricos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 51 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

Madrid, a 2 de Noviembre de 1962

p.a.

JAIMÉ ISEERN MIRALLES

P. P.