

332797

27 OCT.

PATENTE DE INVENCION

Le A 9726-Span.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfórico de efecto insecticida"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

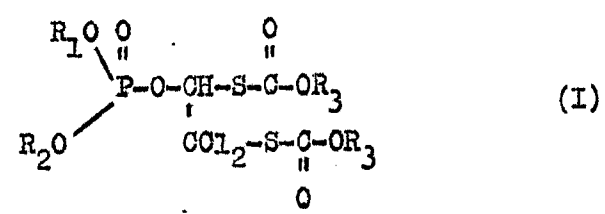
La presente invención se refiere a ésteres del ácido fosfórico con propiedades insecticidas y acaricidas, así como a un procedimiento para su preparación.

5. Por la patente USA Nº 2.864.741 ya se

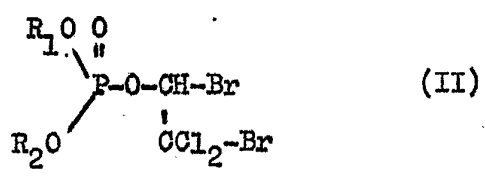
conocen unos pesticidas, especialmente unos insecticidas a base de fosfatos de O,O-dialquilo-di-(alquilmercapto-vinilo) o bien -tio-fosfatos.

5. En la solicitud de patente alemana Nº 1.190.246 se describen unos agentes insecticidas, acaricidas y fungicidas que como componente activo contienen el fosfato de O,O-dimetilo-O-(1,2-dibromo-2,2-dicloro-vinilo).

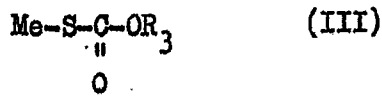
10. Se ha descubierto ahora que los ésteres del ácido fosfórico de fórmula general



15. en la cual R₁ y R₂ significan restos de alquilo inferior, iguales o distintos, de cadena recta o ramificada, en caso dado sustituidos con cloro, y R₃ significa radicales de alquilo inferior, se obtienen en reacción llena y con buenos rendimientos, si un fosfato de O,O-dialquilo-O-(1,2-dibromo-2,2-dicloro-etilo) de fórmula



se hace reaccionar con tiocarbonatos de O-alquilo de estructura general

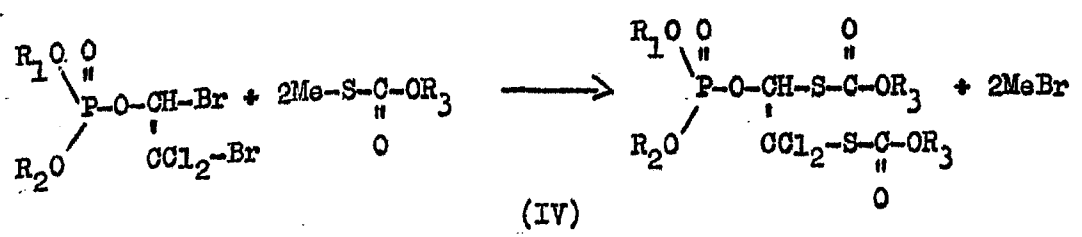


en la cual Me significa un átomo de metal alcalino o el radical NH₄⁺.

También se ha descubierto que estos ésteres del ácido fosfórico tienen excelentes propiedades insecticidas y acaricidas.

5.

El desarrollo del procedimiento de la presente invención sea representado por el siguiente esquema de reacción:



10.

En la ecuación de arriba tienen los símbolos R₁, R₂, R₃ y Me el significado indicado más arriba. Preferentemente significan R₁ y R₂ sin embargo restos de alquilo iguales o distintos con 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como el resto metilo, etilo, n- e isopropilo, n-, iso- y sec.butilo, además el resto β-cloroetilo, mientras que R₃ significa preferentemente el radical metilo, etilo o propilo y Me es un ión de potasio, sodio o amonio.

15.

20.

Los fosfatos de O,O-dialquilo-O-(1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo) necesarios para la realización del procedimiento según la presente invención se pueden obtener fácilmente, también en escala téc-



nica, mediante bromación de los correspondientes fosfatos de O,O-dialquilo-O-(2,2-diclorovinilo) bajo las condiciones indicadas en la sol. de patente alemana nº 1.190.246.

5. Los tiolcarbonatos de O-alquilo necesarios como segundo componente de la reacción han sido asimismo descritos en la literatura y se pueden obtener también según métodos conocidos.

10. La reacción según el presente procedimiento se efectúa preferentemente en presencia de disolventes o diluyentes. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos, inertes. Entre estos se encuentran los hidrocarburos, tales como la bencina, el benceno, el tolueno, el xileno o el clorobenceno, además el éter, por ej. el éter dietílico y dibutílico, el dioxano y el tetrahidrofurano, Para la mencionada finalidad se han acreditado sin embargo las cetonas alifáticas de bajo punto de ebullición o los nitrilos, por ej. la acetona, 15. la metiletíl, metilisopropil y metilisobutil cetona así como el acetonitrilo y propionitrilo. 20.

25. La temperatura de reacción para la reacción según el presente procedimiento se puede variar entre un amplio margen. Por lo general se trabaja, para lograr rendimientos especialmente buenos y productos más puros, entre 15 y 50°C, preferentemente entre 20 hasta 40°C.

30. Como se desprende de la ecuación de reacción arriba indicada se emplean en la realización del presente procedimiento 2 moles de tiolcar-



bonato ácido de O-alquilo por mol de fosfato de O,O-dialquilo-O-(1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo).

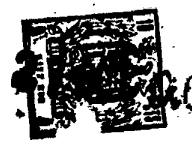
5. Aquí se ha demostrado ser especialmente conveniente preparar, la sal correspondiente en un disolvente o diluyente adecuado y a esta mezcla gotear agitando el compuesto dibromado. Terminada la adición se agita la mezcla de reacción para completar la reacción aún durante 1 hasta 3 horas a las temperaturas indicadas y después se elabora en forma en sí conocida.

10. Los productos del presente procedimiento representan en la mayoría de los casos aceites incoloros hasta ligeramente amarillos, viscosos, insolubles en agua, que se pueden destilar sin descomposición bajo presión fuertemente reducida.

15. Los ésteres del ácido fosfórico que se obtienen según el presente procedimiento poseen, con una toxicidad solo muy reducida para los animales de sangre caliente y fitotoxicidad, una eficacia insecticida y acaricida excelente. El efecto se presenta con rapidez y se mantiene durante largo tiempo. Debido a estas propiedades se emplean los productos con éxito en la protección de las plantas para combatir los insectos chupadores y masticadores, los dípteros y los ácaros, así como en el sector de la higiene, además también para la protección de provisiones contra un gran número de animales dañinos.

20. Entre los insectos chupadores se encuentran principalmente los pulgones, tales como *Myzus persicae*, *Doralis fabae*; los piojos, tales como

25.
30.



Aspidiotus hederae, *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus maritimus*; los tisanópteros, tales como *Hercinothrips femoralis*; y las chinches, tales como *Piesma quadrata* y *Cimez lectularius*.

5. Entre los insectos masticadores se encuentran principalmente las orugas de mariposas, tales como *Plutella maculipennis*, *Lymantria dispar*; los coleópteros, tales como *Sitophilus granarius*, *Leptinotarsa decemlineata*, pero también los de la
10. clase que vive en la tierra, tales como los *Agriotes* sp. y *Melolontha melolontha*; las cucarachas, tales como *Blattella germánica*, *Teriplaneta americana* y *Blatta orientalis*, los ortópteros, tales como *Gryllus domesticus*; las termitas, tal como *Reticulitermes*;
15. los himenópteros, tales como las hormigas.

- Los dípteros comprenden principalmente las moscas, tales como *Drosophila melanogaster*, *Ceratitis capitata*, *Musca domestica* y los mosquitos, tales como *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* y
20. *Anopheles stephensi*, además las moscardas, tales como *Lucilia sericata* y *Chrysomya chloropyga*.

- Entre los ácaros son especialmente importantes los ácaros de araña (*Tetranychidae*) tales como *Tetranychus urticae*, *Paratetranychus pilosus*; los cínipidos, tales como *Eriophyes ribis* y los tarsonemidos, tales como *Tarsonemus pallidus*; así como las garrapatas, tales como *Ornithodoros moubata* y *Boophilus microplus*.
- 25.

- Según su finalidad de aplicación se
30. pueden transformar los nuevos materiales activos en



- las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en la forma convencional, por ej. mediante alargamiento de los materiales activos con disolventes y/o excipientes, en caso dado empleando simultáneamente agentes de emulsión y/o de dispersión, pudiéndose emplear, en el caso de utilizar agua como diluyente, en caso dado disolventes orgánicos como auxiliares de solución (véase Agricultural Chemicals, Marzo 1960, pág. 35-38). Como agentes auxiliares entran esencialmente en consideración: los disolventes, tales como los aromatos (por ej. el xileno, el benceno), los aromatos clorados (p. ej. los clorobencenos), las parafinas (por ej. las fracciones del petróleo crudo), los alcoholes (por ej. el metanol, el butanol), las aminas y los derivados amínicos (por ej. la etanolamina, la dimetilformamida) y agua; materiales de vehículo o excipientes, tales como los minerales molturados naturales (por ej. los caolines, las arcillas, el talco, la creta) y los minerales sintéticos molturados (por ej. el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); los medios de emulsión, tales como los emulsionadores no ionógenos y aniónicos (por ej. el éster polioxietilénico del ácido graso, el éter polioxietilénico del alcohol graso, los alquilsulfonatos y los arilsulfonatos) y los agentes de dispersión, tales como la lignina, las desliviaciones sulfíticas y la metil celulosa.
5.
10.
15.
20.
25.
30. Los materiales activos según la pre-

4700

sente invención se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos.

5. Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95% en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90.

10. Los materiales activos pueden aplicarse como tales, en forma de sus formulaciones, o en las formas de aplicación preparadas de ollas, tales como soluciones listas para su empleo, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos de rociado, pastas, polvos solubles, medios de espolvoreación y granulados. Se emplean en la forma usual, por ej. mediante riego, aspersion, fumigación, gasificación, esparsión, pulverización, etc.

15. Sorprendentemente se destacan los productos del presente procedimiento, en comparación con los materiales activos conocidos por la literatura, de constitución análoga e igual dirección de actividad, por una mayor eficacia. Representan por lo tanto un verdadero enriquecimiento de la técnica. Esta sorprendente superioridad así como el excelente efecto de los compuestos que se obtienen según el presente procedimiento al emplearse contra un gran número de insectos perjudiciales se desprende de los siguientes resultados de ensayos:

Ejemplo A -

Ensayo contra cresas de Chrysomyia.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

30. Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol



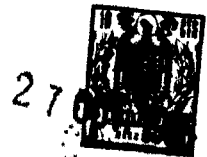
-9-

col éter.

5. Para obtener un preparado de material activo adecuado se mezcla 1 parte en peso de la substancia activa correspondiente con la cantidad de disolvente indicada, a esta mezcla previa se agrega el emulsionador arriba mencionado y el concentrado así obtenido se diluye con agua a la concentración deseada en cada caso.

10. Unas 20 cresas de *Chrysomya chloropyga* se introducen en un pequeño vaso que contiene 1 hasta 2 g de carne y aprox. 1,2 ml del preparado de material activo preparado como arriba descrito. Después de 48 horas se determina en % el grado de muertes de los animales de ensayo. Aquí significa 100% que se mataron todas las cresas y 0 que no se mató ninguna.
- 15.

20. Los materiales activos ensayados, las concentraciones de material activo empleado y los resultados obtenidos se desprenden de la tabla I a continuación:



mente la cámara se pulverizan en ella 2 ml del preparado de material activo. El estado de los animales se controla continuamente desde fuera a través de las paredes de cristal y se determina el tiempo que es necesario para un efecto knock-down del 100% sobre los animales.

5.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo y el tiempo que se tarda en lograr un efecto de knock-down del 100% se desprende

de la siguiente tabla 2:

Tabla 2

Materiales activos	Concentración del material activo Solución al mg por m3 de aire		LT 100
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{-P-O-CH} \text{---} \text{CCl}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{S} \qquad \qquad \text{S} \\ \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \\ \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \end{array} $	0,25	5	9'
(según el presente procedimiento)			
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{-P-O-C=CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	0,25	5	17'
(Conocido por la patente USA 2.685.552)			
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{-P-O-CHBr-CCl}_2\text{Br} \end{array} $	0,25	5	18,5'
(conocido por la sol.de pat.alemana 1.190.246)			
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{-P-S-CH-COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 \end{array} $	1	20	después de 60': 45%
(conocido por la sol.de pat.alemana 847.897)			

Ejemplo C -

Ensayo LT_{100} para dípteros

Animales de ensayo: Mosquitos (*Aedes aegypti*)

Disolvente: acetona

5. 2 partes en peso de material activo se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con ulterior disolvente a las concentraciones más reducidas deseadas.

10. 2,5 ml de solución del material activo se introducen con una pipeta en un cuenco Petri. Sobre el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel filtrante de un diámetro de unos 9,5 cm. El cuenco Petri se mantiene abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración

15. de la solución del material activo resulta distinta la cantidad de material activo por m^2 de papel filtrante. A continuación se introducen unos 25 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.

20. Se controla continuamente el estado de los animales de ensayo. Se determina el tiempo que es necesario para lograr un efecto de knock-down del 100%.

25. Los animales de ensayo, los materiales activos, las concentraciones de material activo y los tiempos necesarios para lograr un efecto knock-down del 100% se desprenden de la tabla 3 a continuación:



T a b l a 3

Ensayo LT_{100} para dípteros

Material activo	Concentración de material activo en solución al %	LT_{100}
$ \begin{array}{c} O \\ \\ (CH_3O)_2P-O-CH-CCl_2 \\ \quad \\ S \quad S \\ \quad \\ C=O \quad C=O \\ \quad \\ O-C_2H_5 \quad O-C_2H_5 \end{array} $	<p>0,2 0,02 0,002 0,0002 0,00002</p>	<p>60' 60' 60' 120' $3^h : 0 \%$</p>

(según el presente procedimiento)

$ \begin{array}{c} S \\ \\ (CH_3O)_2P-S-CH-COOC_2H_5 \\ \quad \\ CH_2 \quad COOC_2H_5 \end{array} $	<p>0,2 0,02 0,002 0,0002</p>	<p>60' 120' 180' $3^h : 0 \%$</p>
--	--	--

(conocido por la pat. alemana 847.897)

Ejemplo D -

Ensayo LD_{100}

Animales de ensayo: Cucaracha oriental (*Blatta orientalis*)

5. Disolvente: Acetona

2 partes en peso de material activo se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con ulterior disolvente a la concentración deseada.

10.

2,5 ml de solución del material activo se introducen con una pipeta en un cuenco Petri. Sobre el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel



- filtrante de un diámetro de unos 9,5 cm. El cuenco Petri se mantiene abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de material activo resulta distinta la cantidad de material activo por m² de papel filtrante. A continuación se introducen unos 25 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.
- 5.

- Después de 1 y 3 días después de la preparación del ensayo se comprueba el estado de los animales. Se determina el efecto knock-down en %.
- 10.

- Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los animales de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla 4 a continuación.
- 15.



T a b l a 4

Ensayo LD₁₀₀

Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en solución al %	Efecto knock-down en %
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{O}-\text{CH} \text{ --- } \text{CCl}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{S} \qquad \qquad \text{S} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}=\text{O} \qquad \text{C}=\text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	<p>0,2</p> <p>0,02</p> <p>0,002</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>0</p>
(según el presente procedimiento)		
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH} \text{ --- } \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} $	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>0</p>
(conocido por la pat. alemana 847.897)		

Ejemplo E -

Ensayo LD₁₀₀

Animales de ensayo: Grillos (*Acheta domesticus*)

Disolvente: acetona

5. 2 partes en peso de material activo se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con ulterior disolvente a la concentración deseada.

10. 2,5 ml de solución del material activo se introducen con una pipeta en un cuenco Petri. Sobre el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel filtrante de un diámetro de unos 9,5 cm. El cuenco Petri se mantiene abierto hasta que el disolvente se



haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución del material activo resulta distinta la cantidad de material activo por m2 de papel filtrante. A continuación se introducen unos 25 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.

5.

Después de 1 y 3 días después de la preparación del ensayo se determina el estado de los animales. Se comprueba el efecto knock-down en %.

10.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los animales de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla 5 a continuación:

Tabla 5

Ensayo LD₁₀₀

Material activo (constitución)	Concentración del material activo en solución al %	Efecto knock-down en %
-----------------------------------	--	------------------------

$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{-P-O-CH} \text{---} \text{CCl}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{S} \qquad \qquad \text{S} \\ \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \\ \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	<p>0,2 0,02 0,002</p>	<p>100 100 60</p>
--	-------------------------------	---------------------------

(según la presente solicitud)

$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \\ \text{P-S-CH-COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 \end{array} $	<p>0,2 0,02 0,002</p>	<p>100 40 0</p>
---	-------------------------------	-------------------------

(conocido por la pat. alemana 847.897)

270



Ejemplo F -

Ensayo con Phaeton

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoli-
glicólico.

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada que contiene la cantidad de emulsionador mencionada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con el preparado de material activo se rocian hojas de rábano (*Cochlearia armoratia*) hasta estar húmedas goteando y se infestan con larvas del Phaeton cochleariae.

15.

Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100% que se mataron todas las larvas, 0% significa que no se mató ninguna larva.

20.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de la evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 5 a continuación:



T a b l a 5

Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 3 días
0 $\text{CCl}_2\text{-S-CO-O-C}_2\text{H}_5$	0,1	100
"	0,01	100
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P-O-CH-S-CO-O-C}_2\text{H}_5$		
0 $\text{CCl}_2\text{-S-CO-O-C}_2\text{H}_5$	0,1	100
"	0,01	100
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O-iso})_2\text{P-O-CH-S-CO-O-C}_2\text{H}_5$		

Ejemplo G -

Ensayo con Drosophila

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso

de material activo con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad de emulsionador mencionada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

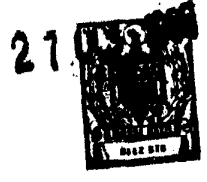
1 cm³ del preparado de material activo

se aplica con una pipeta sobre un disco de papel filtrante de 7 cm de diámetro. Húmedo se coloca sobre un vaso en el que se encuentran 50 moscas Drosophila melanogaster y se cubre con una placa de cristal.

15.

Después de los tiempos indicados se

determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100% que se mataron todas las moscas, 0% significa



que no se mató ninguna mosca.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y el grado de muertes se desprenden de la tabla 6

5. a continuación.

Tabla 6

Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 24 horas
$\text{O} \quad \text{CCl}_2\text{-S-CO-O-C}_2\text{H}_5$	0,1	100
" "	0,01	100
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P-O-CH-S-CO-O-C}_2\text{H}_5$	0,001	100
	0,0001	100
	0,00001	50
$\text{O} \quad \text{CCl}_2\text{-S-CO-O-C}_2\text{H}_5$	0,1	100
" "	0,01	100
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{Oiso})_2\text{P-O-CH-S-CO-O-C}_2\text{H}_5$	0,001	100
	0,0001	100

Ejemplo H -

Ensayo con Myzus (Efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

10.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada que contiene la cantidad de emulsionados mencionada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

15.

Con el preparado de material activo



se rocian hasta estar húmedas goteando plantas de Brassica oleracea que están fuertemente infestadas con Myzus persicae.

Después de los tiempos indicados se de-

- 5. termina el grado de muertes en %. Aquí significa 100% que se mataron todos los pulgones, 0% significa que no se mató: ningún pulgón.

Los materiales activos, las concentra-

- 10. ciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 7 a continuación

T a b l a 7

Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 24 horas
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{ } \\ \text{CCl}_2\text{-S-CO-O-C}_2\text{H}_5 \\ \text{ } \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P-O-CH-S-CO-O-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,1 \\ 0,01 \end{array}$	$\begin{array}{c} 100 \\ 40 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{ } \\ \text{CCl}_2\text{-S-CO-O-C}_2\text{H}_5 \\ \text{ } \\ (\text{C}_3\text{H}_7\text{Oiso})_2\text{P-O-CH-S-CO-O-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$0,1$	100

Ejemplo I -

Ensayo con Rhopalosiphum (Efecto sistémico)

- 15. Disolvente: 3 partes en peso de acetona
- Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en pe-

27007



so de material activo con la cantidad de disolvente indicada que contiene la cantidad de emulsionador indicada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

5. Con el preparado de material activo se riegan plantas de avena (*Avena sativa*) que están fuertemente infestadas con *Rhopalosiphum padi*, de manera que el preparado de material activo penetre en el suelo sin humectar las hojas de las plantas de avena. El material activo es recogido por las plantas de avena desde el suelo y llega así a las hojas atacadas.

Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %.

15. Aquí significa 100% que se mataron todos los pulgones, 0 % significa que no se mató ningún pulgón.

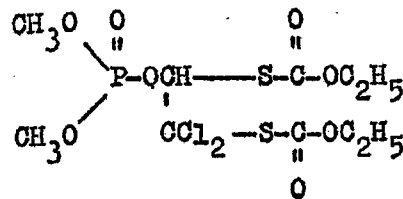
20. Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 8 a continuación:



T a b l a 8

Material activo (Constitución)	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 8 días
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CCl}_2-\text{S}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}-\text{S}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1 0,01	100 100
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CCl}_2-\text{S}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ (\text{C}_3\text{H}_7\text{Oiso})\text{P}-\text{O}-\text{CH}-\text{S}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100

Ejemplo 1 -

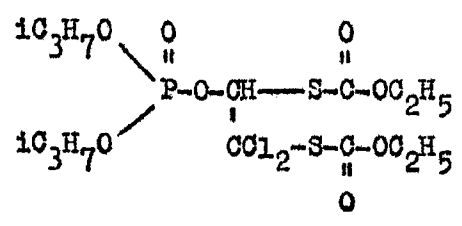


90 g (0,3 moles) de tiocarbonato de O-etilo y de potasio se disuelven en 400 cc de acetonitrilo. A esta solución se agregan agitando, a 30 hasta 40°C, 114 g de fosfato de D,O-dimetilo-O-(1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo) (p.f. 25°C), la mezcla se calienta a continuación aún durante una hora a 40°C, la mezcla de reacción se diluye entonces con 150 cc de benceno y se lava con agua. La solución bencénica separada se seca sobre sulfato sódico. En la ulterior destilación fraccionada se obtiene el compuesto de la fórmula de arriba como aceite inco-

21

lor, insoluble en agua, del p.e. 0,01 70°C. El rendimiento asciende a 80 g (62% de la teoría).

Ejemplo 2 -



5. A una solución de 90 g de tiocarbonato de O-etilo y de potasio en 500 cc de acetonitrilo se agregan agitando a 20 hasta 40°C, 132 g de fosfato de O,O-diisopropilo-O-1,2-dibromo-2,2-dicloro-etilo, la mezcla se calienta a continuación durante una hora a 40°C y se elabora como se ha descrito
10. en el ejemplo 1. Se obtienen 100 g (69 % de la teoría) del compuesto de la constitución de arriba como aceite incolor, insoluble en agua, del p.e. 0,01 70°C.

N O T A

15. 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. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 47.553 IVb/12 o de 29 de octubre de 1965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
20. siendo lo que constituye la esencia del referido in-

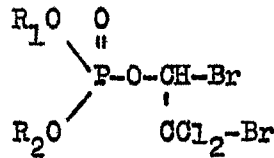


vento y por lo que se solicita Patente de Inven-
ción por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA
LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO FOSFORICO DE
EFECTO INSECTICIDA"; caracterizándose por lo si-
guiente:

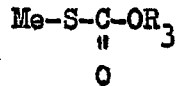
5.

1ª - Procedimiento para la obtención
de ésteres del ácido fosfórico de efecto insectici-
da, caracterizado porque se hacen reaccionar fosfa-
tos de O,O-dialquilo-O-(1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo)
de fórmula

10.



en la cual R₁ y R₂ significan restos de alquilo in-
ferior, iguales o distintos, rectos o bien ramifica-
dos, en caso dado sustituidos con cloro, tiocarbona-
tos de O-alquilo de fórmula general



15.

en la cual Me significa un átomo de metal alcalino
o el radical amonio.

2ª - Procedimiento para la obtención
de ésteres del ácido fosfórico de efecto insectici-
da, tal y como queda substancialmente descrito en
la presente Memoria.

20.

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

Madrid 2- OCT 1908
FARBENFABRIK BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEDO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz