



Case 5947/1+2/E

342151

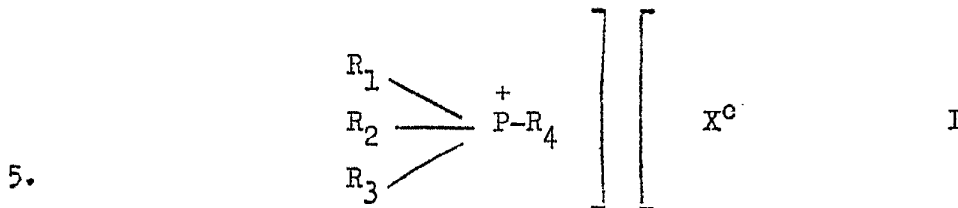
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGENTES NEMATOCIDAS", a favor de la firma suiza GIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a agentes antiparasitarios, y en particular a agentes nematocidas, que contienen una materia activa de la fórmula



donde



342151

- R_1 , R_2 y R_3 son radicales alifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos, iguales o diferentes,
5. R_4 es un radical alifático, aralifático, aromático o heterocíclico, eventualmente substituído, y
- X^e significa un anión,
10. lo mismo que sus di-, tri- y poli-haluros, en particular los cloruros, bromuros y yoduros (siempre que sean formables), y eventualmente una materia de vehículo oportuna.
15. R_1 , R_2 y R_3 pueden, como ya se ha dicho, ser de naturaleza alifática; pueden estar saturados o insaturados, por ejemplo, constar de radicales metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, alílicos, propinílicos o butinílicos; y también pueden estar substituídos, por ejemplo por átomos de halógeno o grupos ciano, nitro, carboalcoxi o carboxamido, o interrumpidos una o más veces por oxígeno o por átomos de azufre. R_1 , R_2 y R_3 pueden
20. ser también de naturaleza aralifática, en cuyo caso significan, por ejemplo, bencilo, feniletilo, radicales bencílicos halogenados o radicales feniletílicos halogenados; o pueden constar de radicales aromáticos, de preferencia radicales fenílicos. Estos radicales fenílicos pueden estar insubstituídos o contener diversos substituyentes,
25. como átomos de halógeno o también grupos de trifluorome-



342151

tilo, grupos ciano, nitro, sulfociano, alquilo, alcoxi, alquiltio, etc.

- El radical R_4 puede ser de naturaleza alifática y constar, por ejemplo, de un radical metílico, etílico, propílico, butílico, alílico, propinílico, butinílico o cloralílico, y puede estar interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno o de azufre o también contener substituyentes, como por ejemplo átomos de halógeno, grupos ciano, grupos carboxamido o grupos carboxamido N-substituidos, como grupos N,N-dimetil-, N,N-dietyl-, N,N-dialil-, N-aril-, N-halogenaril- o N-polihalogenaril-carboxamido.
- 5.
- 10.

- El radical R_4 puede además contener grupos acetáticos, tioacetáticos, cetáticos y tiocetáticos, en cuyo caso estos grupos pueden ser de cadena abierta o cíclicos, es decir, poderse derivar de mono- o di-hidroxi- o respectivamente mono- o di-tiolalcanos.
- 15.

- El radical R_4 puede contener asimismo grupos carbonílicos; es decir, una materia activa de la fórmula I puede derivarse de una fosfina trisubstituida y de una halogencetona, que eventualmente presenta aún otros átomos de halógeno, por ejemplo átomos de flúor.
- 20.

- El radical R_4 puede también contener grupos carboxílicos, en cuyo caso, según las proporciones estéricas, se originan compuestos betáinicos. Asimismo puede contener R_4 grupos carboalcoxílicos, en cuyo caso el radical alquílico esterificado con el grupo carboxílico puede
- 7-



342151

contener todavía átomos de halógeno. El radical R_4 puede contener además grupos N-alquílicos, grupos N-dialquílicos o grupos pirrolidínicos, piperidínicos, N'-alquil-piperacínicos o N'-alquil-homopiperacínicos.

5. El radical R_4 , en caso de ser de naturaleza aralifática, puede constar de un radical bencílico, benzohidrílico o tritílico, en cuyo caso la parte aromática (como ya se ha definido para R_1 , R_2 y R_3) puede estar substituída de las más diversas maneras.

10. El radical R_4 puede presentar en la parte alifática grupos carbonílicos; un compuesto de fosfonio así constituido puede, por lo tanto, derivarse de halogenacilfenonas, como la w-halogenacetofenona, el cloruro de desilo y una fosfina trisubstituida.

15. Una clase especial de compuestos de fosfonio se distingue en que R_4 consta de un radical alifático que contiene un heterociclo.

Tales compuestos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de fosfinas trisubstituidas con halogen-alquilomidazolinás, halogenalquioxazolidinas, halogenalquiltalimidás, halogenalquibencimidazolonas, halogenalquibenzacimidás, etc.

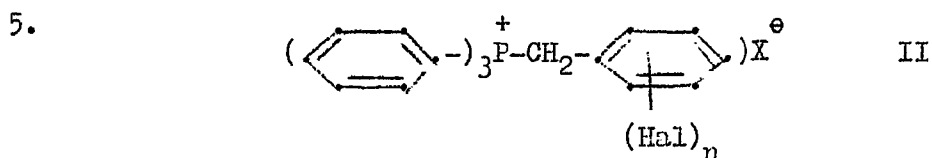
20. En el cuadro de la definición de este invento, un radical aralifático debe abarcar, por ejemplo, también
25. el radical tiofenilmetílico, el radical alfa;beta- o gamma-



342151

-piridilmetílico, el radical furfurílico, etc.

Un grupo destacado de acción enérgica contra los nemátodos fitoparasitarios es el que puede definirse por la fórmula general



en la que

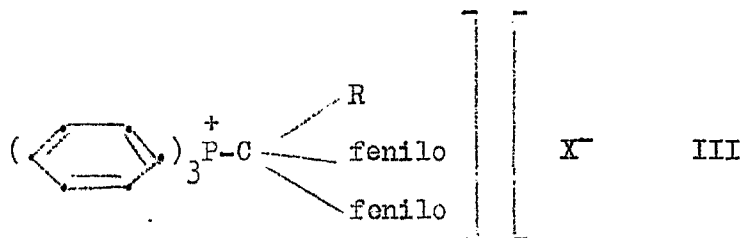
10. n significa el número 0, 1 ó 2,
 Hal significa de preferencia un átomo de cloro y
 X^- significa un ión de halógeno.

15. El radical R_4 puede tener aquí no solamente carácter exclusivamente alifático, aralifático o aromático, sino ser de naturaleza acíclica, por ejemplo constar de un radical acíclico alifático, aromático o aralifático.

Otro grupo interesante de materias activas puede caracterizarse por la fórmula general siguiente:



342151



5. donde R representa un átomo de hidrógeno o un radical fenílico.

Los radicales fenílicos pueden contener en diversas posiciones átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro o de bromo, y en realidad los diferentes núcleos fenílicos

10. no necesitan estar substituidos de la misma manera. Uno puede contener cloro en posición orto y/o para, mientras un segundo puede estar deshalogenado o presentar un átomo de cloro en posición meta.

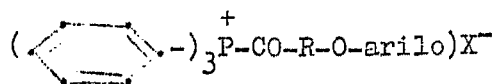
15. También la halogenación en posición 3,4 da cuerpos de acción onérgica, y lo mismo la halogenación en posición 2,4,5.

Se obtienen asimismo materias de buena acción si en la molécula de fosfina se introducen radicales acíclicos, por ejemplo si se preparan compuestos de la fórmula

- 20.



342151



donde R

5. R significa un radical alquénico de cadena corta

y

"arilo" significa un radical fenilico, eventualmente halogenado y/o alcoxlado o alquilado.

10. El anión X^- puede constar de un radical cualquiera de un ácido inorgánico o de ácidos orgánicos. Como es lógico, X puede representar también el ión hidroxilo; pero como los hidróxidos, por lo general, no cristalizan muy bien, se prefieren otros aniones.

15. Dado que los compuestos de fosfonio utilizables conforme a este invento se presentan en forma de haluros (a causa de su forma de obtención), se emplean también con preferencia los haluros. Desde luego, es posible también cambiar iones; por ejemplo, iones de halógeno por iones de acetato, con ayuda de acetato argéntico, etc.

20. Muchos de los compuestos de fosfonio de la fórmula general I agregan cloro, bromo o yodo y forman di-, tri- y tetra-haluros relativamente estables. Tales



342151

aductos deben entenderse expresamente incluidos en el invento.

El uso de las nuevas materias activas de la fórmula I para combatir a los nemátodos puede efectuarse

5. en forma sólida (por ejemplo, de agente de esparcimiento finamente pulverizado o de granulado) y también en forma líquida, como emulsión, suspensión o en solución, sin materias aditivas. La elección de las formas de aplicación se determina según el modo de aplicación previsto, el cual
10. a su vez depende en particular del tipo de los nemátodos que se han de combatir, del cultivo vegetal que se ha de proteger, del clima y de las condiciones del terreno, así como de las condiciones técnicas de trabajo. La distribución más uniforme posible de la materia activa sobre una
15. capa de terreno que alcance unos 15 a 25 cm de profundidad suele ser ventajosa, y en este caso el gasto de materia activa es en general de 20 a 100 kg/hectárea. Pero también es posible una aplicación objetiva, por ejemplo limitada a las clotas o a los surcos de siembra, que en ocasiones
20. aporta acción protectora suficiente con menor gasto de materia activa.

Los agentes para espolvoreo pueden prepararse de una parte por mixturación o molturación conjunta de la substancia activa con una materia de vehículo sólida y

25. pulverulenta, insoluble en agua o difícilmente soluble en agua. Como tales pueden emplearse, por ejemplo: el talco,



342151

- la tierra de diatomeas (kieselgur), los caolines, las bentonitas, el carbonato cálcico, el ácido bórico o el fosfato tricálcico. De otra parte, la substancia activa puede embeberse en la materia de vehículo por medio de un disolvente volátil. Para preparar agentes de esparcimiento pueden emplearse materias de vehículo ya de sí groscramente granulosas y/o específicamente más pesadas (como, por ejemplo, caliza, arena y loes molidos groscramente) o bien granularse mezclas de la materia activa con materias de vehículo ya de sí finamente granulosas, eventualmente porosas.
5. 10.

- Además, los agentes de esparcimiento pueden contener también como materias de vehículo, en forma de grano grueso, eventualmente granulada, materias sólidas de mayor solubilidad en agua o en citrato; por ejemplo, abonos artificiales, como fosfatos cálcicos disgregados u otras sales de calcio, de potasio o de amonio, loes, fosfatos o nitratos.
- 15.

- Las emulsiones preparables conforme a este invento pueden emplearse tanto sobre los campos no plantados como, a causa de su poder de penetración, en los cultivos vegetales existentes. Se preparan, por ejemplo, disolviendo la materia activa en disolventes orgánicos (como, por ejemplo, xileno) y emulsionando esta solución en agua que contenga una materia tensioactiva. Para el empleo de
20. 25.



342151

emulsiones es ventajoso en la práctica la mayoría de las veces preparar primeramente, por combinación de materia activa con disolventes orgánicos inertes y/o materias tensioactivas (emulgentes), concentrados que a su vez

5. constituyen sistemas monofásicos o polifásicos y que pueden convertirse con agua en emulsiones listas para el uso. En calidad de materias tensioactivas (emulgentes) entran en cuenta tanto materias cationactivas (como, por ejemplo, sales amónicas cuaternarias), como materias anionactivas
10. (por ejemplo, sales de monoésteres sulfúricos alifáticos de cadena larga, ácidos alcoxiacéticos de cadena larga y ácidos sulfónicos alifático-aromáticos); y en calidad de materias tensioactivas no ionógenas, por ejemplo éteres polietilenglicólicos de alcoholes grasos^o/de dialquilfenoles y productos de policondensación del óxido de etileno, lo mismo que materias tensioactivas anfóteras. En calidad de disolventes para la preparación de concentrados de emulsión son aptos, por ejemplo, los hidrocarburos cíclicos, como el benceno, el tolueno, el xileno, las cetonas, los
15. alcoholes y otros disolventes, como por ejemplo acetato de etilo, dioxano, acetonglicerina o alcohol diacetónico.
- 20.

Las suspensiones pueden obtenerse por suspensión directa en agua (que eventualmente contiene una materia tensioactiva) de las materias activas húmedas, o

25. por suspensión de pulvos humectables, que a su vez se han



342151

preparado por mixturaación de materias activas sólidas con materias tensioactivas o con materias de vehículo sólidas en polvo y materias tensioactivas.

Para disolventes de las materias activas de

5. este invento entran también en cuenta, por ejemplo, los hidrocarburos halogenados de acción nematocida propia (por ejemplo, 1,2-dibromo-3-cloropropeno, diclorobuteno o mezclas de dicloropropano o dicloropropeno), cuya acción nematocida momentánea se completa en forma valiosa con la acción duradera de las materias activas de este invento.
- 10.

- Las materias activas de este invento pueden emplearse para combatir los más diversos nemátodos, como por ejemplo *Meloidogone arenaria*, *Pratylenchus sp.*, *Ditylenchus dipsaci*, etc. En las cantidades de aplicación que
15. entran en cuenta en la práctica, estos compuestos no resultan fitotóxicos, por lo que están excluidas las influencias nocivas para el crecimiento de las plantas. Si se quiere, la actividad biológica de los agentes de este invento puede completarse mediante la adición de materias activas
20. fungicidas, herbicidas o insecticidas o de otras materias activas nematocidas.

- Las ventajas que se logran con las materias activas de este invento en comparación con los nematocidas empleados en la práctica hasta ahora, reside en que su
25. actividad se conserva por más tiempo y en que no aparece



342151

ninguna manifestación de fitotoxicidad.

Para la lucha contra los nemátodos sólo han adquirido hasta ahora importancia los compuestos que, o bien actúan en la fase gaseosa, como el 1,2-dibromo-2-

- 5. -cloropropeno y las mezclas de dicloropropano y dicloro-
propeno (nombre comercial, DD), o bien experimentan en el
suelo una rápida descomposición, como por ejemplo la sal
sódica del ácido monometil-ditio-carbámico o la 3,5-dime-
til-tetrahidro-1,3,5-tiadiazin-2-tiona. El VC 13-NEMACID,
- 10. conocido como eficaz, es de preparación relativamente cara;
resulta evidente que con él la deshelmintación del terreno
es asunto costoso.

En cambio, las materias activas de la fórmula I son de eficacia segura y rápida y se preparan sencilla-

- 15. mente y sin grandes gastos.

Las materias activas de la fórmula I se preparan haciendo reaccionar una fosfina de la fórmula

- 20.

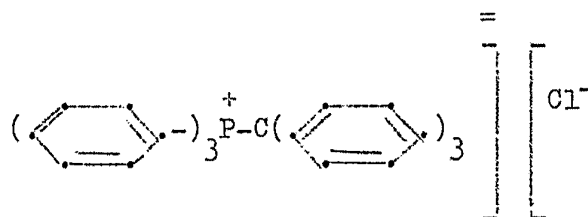


con un compuesto de la fórmula





342151



5. (Compuesto nº 1)

De la misma manera que se ha expuesto en este ejemplo pueden obtenerse:

Compuesto nº	Fórmula	Punto de fusión
10.	2	
	$\left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_3 \text{P} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	335°
15.	3	
	$\left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_3 \text{P} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{Cl} \end{matrix}$	284



342151

Compuesto Nº	Fórmula	Punto de fusión	
4		240°	
5.	5		223°
10.	6		219°
15.	7		275°
20.	8		(descomp.) 206°
20.	9		165°
25.	10		235°



342151

Compuesto Nº	Fórmula	Punto de fusión	
5.	11		
10.	12		
15.	13		alrededor de 306°
20.	14		125°
25.	15		cristales muy in- tensamente higros- cópicos
25.	16		id.
	17		125°

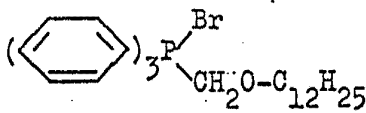
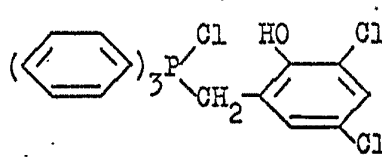
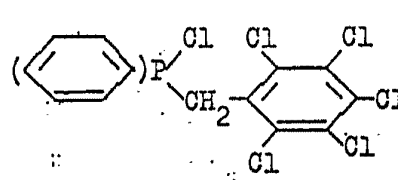
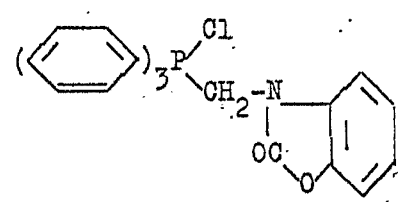
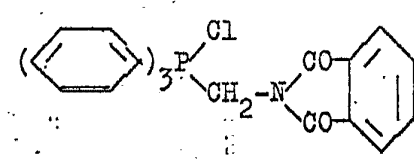


342151

Compuesto Nº	Fórmula	Punto de fusión
18		270-271°
5. 19		220-223°
10. 20		77-82°
15. 21		ceroso
22		ceroso
20. 23		ceroso
25. 24		175-178°

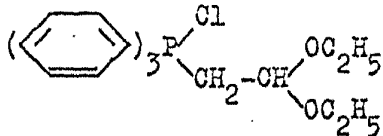
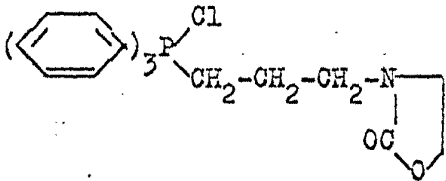
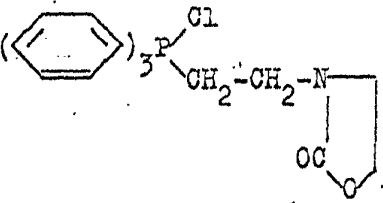
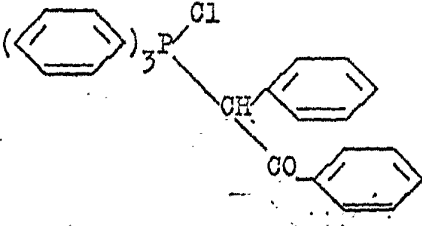
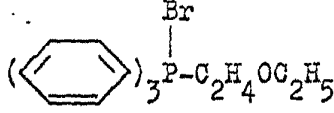


342151

Compuesto Nº	Fórmula	Punto de fusión
25		ceroso
5.		
26		
10.		
27		278-285°
15.		
28		148-159°
20.		
29		250-252°



342151

Compuesto nº	Fórmula	Punto de fusión
30		74-76°
5. 31		70-72°
10. 32		74-75°
15. 33		
20. 34		182°

= 20 =



342151

Compuesto Nº	Fórmula	Punto de fusión
	$(C_4H_9)_3P-C_2H_4OC_2H_5$ Br	alrededor de 182°
5.	$(C_6H_5)_3P-C_2H_4S$ Br	resina incolora
	$(C_4H_9)_3P-C_2H_4S$ Br	aceite espeso
10.	$(ClCH_2)_3P-CH_2-C_6H_3Cl_3$	
	$(C_6H_5)_3P-CH_2-C_6H_3Cl_3 \cdot Br_2$ Cl	114°

15.

Los compuestos nº 16 a 39 son materias nuevas;
por lo tanto, se solicita para ellas protección especial.



342151

EJEMPLO 2

Se formulan los compuestos de fosfonio que se han descrito antes, procediendo de la manera siguiente: Se disuelve la sal de fosfonio en un poco de acetona, con

5. adición de un emulgente (por ejemplo, sodio 2-undecil-imidazol-disulfónico) y con esta solución y agua bien aireada se forman las diluciones deseadas.

EJEMPLO 3

La comprobación de la actividad nematocida

10. se efectuó de la manera siguiente: Se llenan en los dos tercios frascos de 5 litros con arena de cuarzo muy bien lavada. Luego se añade 1 cc de la solución en examen y se agitan los frascos muy energicamente para obtener una buena mixturación, Se introducen entonces en cada frasco

15. unos 100 nemátodos (*Pangrellus redivivus*), se vuelve a sacudir, después de colocar el tapón, y se dejan los frascos en reposo durante 48 horas. Transcurrido este plazo se cuenta la mortalidad de los nemátodos. Cada concentración se ensayó en cuatro repeticiones.

20. Como sustancia de comparación se utilizó mezcla de dicloropropano y dicloropropeno (D.D.).

Se obtuvieron los resultados siguientes:



342151

	Compuesto nº	Mortalidad en %, a 25 ppm
	2	98
	3	95
	4	91
5.	5	90
	6	93
	8	74
	9	95
	11	80
10.	13	96

EJEMPLO 4

- Se mezcla íntimamente con 20 cc de arena seca, lavada, la cantidad de cloruro de trifenil-bencilfosfonio necesaria para alcanzar la concentración deseada de materia activa y se combina la mezcla con 1 litro de terreno natural que se ha inficionado con *Mcloidogyne arenaria*. Después de un tiempo de carencia de 6 a 7 días, se distribuye la tierra en 3 macetas y se siembran en cada una 4 plántones de tomate. Al cabo de 9 semanas se contaron los nudillos formados en las raíces de las plantas y se comprobó el peso de cada una de ellas. El recuento de los nudillos dió con 50 ppm de materia activa una acción superior al 90 % y con 75 ppm una acción prácticamente completa.



342151

EJEMPLO 5

En un molino de bolas se muelen con la máxima finura 20 partes de la materia activa nº 9 y 80 partes de talco. La mezcla obtenida sirve de agente de espolvoreo.

5. EJEMPLO 6

Se disuelven 20 partes de la materia activa nº 13 en una mezcla de 48 partes de alcohol diacetónico, 16 partes de xileno y 16 partes de un producto de condensación de alto peso molecular y anhidro, a base de óxido de etileno y ácidos grasos superiores. Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de cualquier concentración que se desee.

EJEMPLO 7

Se mezclan 80 partes de materia activa con 2 a 4 partes de un humectante (por ejemplo, sal sódica de un monosulfato de éter alquilpoliglicólico), 1 a 3 partes de un coloide protector (por ejemplo, lejía residual sulfúrica) y 15 partes de un material de vehículo sólido e inerte (por ejemplo, caolín, bentonita, creta o kieselgur).



342151

Luego se muele la mezcla finamente en un molino apropiado. El polvo humectante obtenido puede desleírse con agua y da suspensiones muy estables.

EJEMPLO 8

5. Se mezclan y muelen 5 partes de materia activa nº 11 con 95 partes de carbonato cálcico (= caliza molida). El producto puede emplearse como agente de esparcimiento.

EJEMPLO 9

10. Se mezclan 5 partes de la materia activa nº 11 con 95 partes de un material de vehículo en polvo (por ejemplo, arena o carbonato cálcico), se humedece la mezcla con 1 a 5 partes de agua o de isopropanol y a continuación se la granula.
15. Antes de la granulación puede añadirse a la mezcla anterior, o a una más rica en materia activa (por ejemplo, a base de 10 partes de materia activa y 90 partes de carbonato cálcico), una cantidad múltiple (por ejemplo, 100 a 900 partes) de un abono sintético, eventualmente soluble en agua, como por ejemplo sulfato amónico.
- 20.



342151

EJEMPLO 10

Por mezcla de 50 partes del compuesto nº 9, 45 partes de xileno, 2,5 partes de un producto de condensación de óxido de etileno y un alquilfenol y 2,5 partes

5. de una mezcla de las sales sódicas del ácido dodeciloxi-etilsulfúrico y del ácido dodeciletoxietoxietoxisulfúrico, se obtiene una solución emulgible en agua.

EJEMPLO 11

En un ensayo sobre el terreno, se probó el

10. compuesto nº 13, en forma de un agente de esparcimiento, respecto a su actividad nematocida contra el *Maloidogyne* sp., el *Pratylenchus* sp. y otros nemátodos parásitos. En calidad de plantas de ensayo se utilizaron tomates, judías enanas y melones. La acción se determinó por análisis del

15. suelo, que se realizó unas 4 semanas después del tratamiento, y por determinación del peso de los frutos.

El análisis del suelo dió los valores que se han compendiado en la tabla que sigue, los cuales representan el exterminio porcentual. Se analizaron 20 cc

20. de tierra tomada de una muestra de tierra de 500 cc.



342151

	Substancia activa en g/m ² , esparcida e introducida hasta 20 cm de profundidad		
	105	10	20
Meloidogyne sp.	85	100	100
Pratylenchus sp.	97	100	100
5. Otros nemátodos parásitos	99	100	97

El aumento del rendimiento en fruto fué en los tomates, las judías y los melones de 60 a 100 % en comparación con las plantas de control.

10. EJEMPLO 12

Se comprobó de la misma manera que en el Ejemplo 11 el compuesto nº 13, en forma de una solución acuosa al 10 %. El empleo se efectuó por imbibición del suelo en que crecían las plantas útiles. Con la utilización de 20 g/m², se exterminaron en el 100 % el Meloidogyne sp., el Pratylenchus sp. y otros nemátodos parásitos.



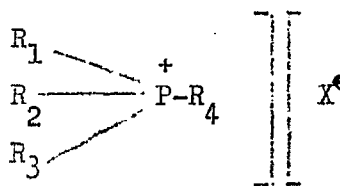
342151

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 9056/66 del 22.6.66 y 14013/66 del 28.9.66.

1. Procedimiento para preparar agentes nematocidas, caracterizado por contener una materia activa de la fórmula

10.



en la que

15.

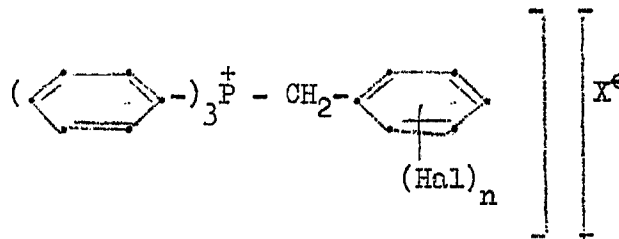
R_1 , R_2 y R_3 son radicales alifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos, iguales o diferentes, R_4 es un radical alifático, aralifático, aromático o heterocíclico, eventualmente sustituido, y X^{\ominus} significa un anión,



342151

así como eventualmente los aductos di-, tri- y poli-halo-
genados, y eventualmente un vehículo oportuno.

2. Procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque los agentes nematocidas contienen
5. como materia activa un compuesto de la fórmula



10. en la que

n significa el número 0, 1 ó 2,
Hal representa preferentemente un átomo de cloro
y
 X^\ominus representa un ión de halógeno.

3. Procedimiento para preparar agentes nematocidas.

15. Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 28 páginas foliadas y escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 Junio 1967
p.a.

JAIME ISENY

E. D.

Firmado: LUIS REY PADILLA