



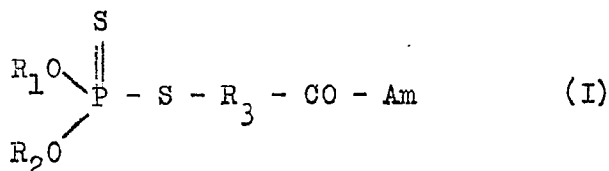
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES DE ACIDO FOSFORICO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos ditiofosfatos de la fórmula



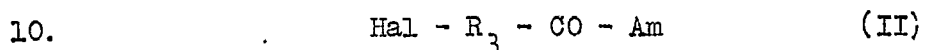
en la que

5.  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son iguales o diferentes y significan radicales alquílicos, alquénílicos o alcoxiálquílicos que presentan hasta 5 átomos de carbono;



- $R_3$  representa un radical metilénico o etilidénico;  
y  
Am representa un heterociclo de 5 a 8 miembros  
(que sólo contiene nitrógeno), saturado o par-  
5. cialmente insaturado y, eventualmente, alquilado  
y/o halogenado.

La preparación de los compuestos de la fórmula (I)  
se realiza de manera sencilla por reacción, en un disolven-  
te, de una amida de ácido halogencarboxílico de la fórmula



con una sal de un ditiofosfato de la fórmula



15. En estas fórmulas,  
 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y Am tienen el significado que ya se  
ha expuesto, mientras que  
Hal representa halógeno (en particular, cloro)  
y  
20. Me representa álcali (en particular, sodio o  
potasio) o  $\text{NH}_4$ .

Los ácidos que forman la base de las amidas de áci-  
do halogencarboxílico de la fórmula (II) son por lo tanto



- preferentemente el ácido cloroacético y el ácido alfa-cloropropiónico. Los disolventes que se han de utilizar pueden ser el agua o, de preferencia, disolventes orgánicos, como los alcoholes alifáticos inferiores o las cetonas con
5. 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alifática. La temperatura de reacción puede oscilar entre la del ambiente y la de ebullición del disolvente. Según la naturaleza de los componentes de la reacción, puede resultar ventajosa la adición de un haluro alcalino (por ejemplo, yoduro sódico o potásico) como catalizador.
- 10.

- Pero también puede hacerse reaccionar con el heterociclo deseado un éster, por ejemplo, de un ácido O,O-dialquilditiofosforil-acético o -propiónico (por ejemplo, el éster fenílico, bencílico o etilenglicólico de uno de estos ácidos). Asimismo es posible hacer reaccionar con un
15. heterociclo un anhídrido mixto de un ácido fosforil-acético o -propiónico de tal índole (por ejemplo, el anhídrido con ácido benzoico, con semiéster de ácido carbónico, etcétera). También se puede hacer reaccionar una sal (de
20. preferencia, una sal alcalina) de un ácido fosforil-acético o -propiónico de tal índole con un cloruro carboxílico de un N-heterociclo y disociarse  $\text{CO}_2$  a temperatura elevada.

- Los compuestos de la fórmula (I) pueden emplearse como agentes antiparasitarios tal como son o en combinación con un complemento apropiado. Complementos apropiados
- 25.



dos son, por ejemplo, disolventes, diluentes, dispersantes, emulgentes, espesantes, fijadores y/o abonos, lo mismo que otros agentes antiparasitarios, como insecticidas, acaricidas, herbicidas o fungicidas.

5. Se ha podido advertir particular acción en las aplicaciones herbicidas y fungicidas. Al propio tiempo, los compuestos que se derivan de amidas de ácido alfa-halogenopropiónico muestran en particular propiedades fungicidas, mientras que los compuestos que se derivan de amidas de ácido halogenacético hallan empleo preferente como herbicidas. De estos últimos compuestos, los que presentan en la fracción amídica el radical hexameteniminico o un radical, (eventualmente mono- o di-metilado) piperidínico manifiestan acción especialmente buena. Según la cantidad aplicada se produce acción herbicida total o selectiva. La selectividad aparece sobre todo en el procedimiento de preemergencia contra las malas hierbas latifoliadas en el algodón, la soja, el maíz, el trigo, el arroz y otros cultivos útiles. Este hallazgo es sorprendente porque muchos compuestos de estructura semejante que se conocían antes (véase, por ejemplo, la patente alemana 819 998, en la que se describen la amida insubstituida, la anilida, la hidroximetilamida y la butilamida de los ácidos O,O-dialquilditiofosforil-acético y -propiónico) no muestran prácticamente ninguna acción herbicida, aunque sí acción contra los insectos y los ácaros, por ejemplo contra el pulgón ne-



- gro de las habichuelas, el pulgón verde del melocotón, el pulgón del guisante, el pulgón del crisantemo, el thrips de invernadero, la cochinilla roja de California, el ácaro hilador de los cítricos, el ácaro hilador de invernadero,
5. el gorgojo de la harina, la cochinilla de humedad o ciempiés, la cucaracha y las larvas de la *Leucania unipuncta* (army worm) que se presentan en el sur de los Estados Unidos.

- Los agentes que contienen las materias activas de
10. la fórmula (I) pueden aplicarse de las más diversas maneras; por ejemplo, en forma de emulsiones, polvos para espolvorear, dispersiones, granulados, etcétera. La modalidad de aplicación se determina exclusivamente según la finalidad de empleo.

15. Para preparar soluciones directamente rociables de los compuestos de la fórmula general (I) entran en cuenta, por ejemplo, las fracciones de aceite mineral de intervalo de ebullición alto hasta mediano, como el aceite para Diesel o el queroseno, el aceite de alquitrán de hulla y los
20. aceites de origen vegetal o animal, lo mismo que los hidrocarburos, como las naftalinas alquiladas y la tetrahidronaftalina, eventualmente con empleo de mezclas xilénicas, de ciclohexanoles y de cetonas, además de los hidrocarburos clorados, como el tricloroetano y el tetracloroetano, el
25. tricloroetileno o los tri- y tetra-clorobencenos. Se em-



plean con ventaja los disolventes orgánicos cuyo punto de ebullición es superior a 100° C.

- Las formas de aplicación acuosas se preparan muy convenientemente a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables para aspersiones, por adición de agua.
5. En calidad de emulgentes y dispersantes entran en cuenta los productos no ionógenos, anionactivos y cationactivos. Productos no ionógenos son normalmente los productos de condensación con óxido de etileno de alcoholes alifáticos, aminas alifáticas o ácidos carboxílicos alifáticos que
10. presentan un radical hidrocarburo de cadena larga de unos 10 a 20 átomos de carbono, como, por ejemplo, el producto de condensación de alcohol octadecílico y 25 a 30 moles de óxido de etileno, o el de oleilamina técnica y 15 moles
15. de óxido de etileno, o el de dodecilmercaptano y 12 moles de óxido de etileno. Entre los emulgentes anionactivos cabe señalar; la sal sódica del éster de alcohol dodecílico y ácido sulfúrico, la sal sódica del ácido dodecibencensulfónico, la sal potásica o trietanolamínica del ácido
20. oleico o del ácido abietínico, o de mezclas de estos ácidos, o la sal sódica de un ácido petróleo-sulfónico. En calidad de dispersantes cationactivos entran en cuenta los compuestos amónicos cuaternarios, como el bromuro de cetilpiridinio o el cloruro de dioxietilbencildodecilamonio.
25. Para la preparación de agentes de espolvoreo y



- esparcimiento puede recurrirse, como materias de vehículo sólidas, al talco, el caolín, la bentonita, el carbonato cálcico, el fosfato cálcico, la atapulgita, la bentonita, el caolín, el  $\text{SiO}_2$  y el poliacrilonitrilo, pero también
5. al carbón, el aserrín de corcho, al aserrín de madera, el ataclay y otros materiales de origen vegetal. Muy conveniente es también la formulación de los preparados en forma granulada. Las diversas formas de empleo pueden, como es costumbre en la técnica de la formulación, contener materias que mejoren la distribución, la capacidad de fijación, la resistencia a la lluvia o el poder de penetración. Materias de esta índole son, por ejemplo, los ácidos grasos, la resina, la cola, la caseína o los alginatos.
- 10.

- Los agentes según este invento pueden emplearse también junto con abonos. Las cantidades de aplicación pueden oscilar entre 1 y 5 kg por hectárea.
- 15.

Ejemplo 1

(O,O-dimetil-ditiofosforilacetil-hexahidro-  
acepina)

20. Se disolvieron en 250 cc de acetona 33,2 g (0,191 moles) de sal sódica del ácido O,O-dimetil-di-tiofosfórico y, agitando, se instiló una solución de 32,0 g (0,184 moles) de N-cloroacetil-hexametilenimina en 200 cc de acetona. La



temperatura subió entonces a 32° C y se segregó NaCl. A continuación se agitó la mezcla a 50° C durante una hora y luego se separó por filtración el cloruro sódico precipitado y se eliminó el disolvente en vacío, a 50° C y 10 mm de Hg. Quedó como aceite viscoso y amarillento el compuesto del título, prácticamente en forma analíticamente pura.

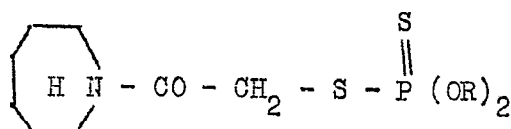
Rendimiento: 50 g (91 % del teórico)

N calculado, 4,71 %                      P calculado, 10,42 %

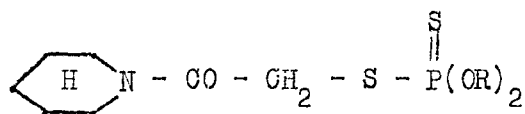
N hallado, 45 %                              P hallado, 10,7 %

10. (Compuesto nº 1)

De manera análoga pueden prepararse las materias activas siguientes:



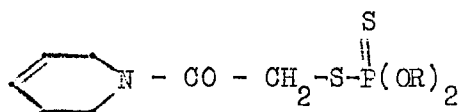
Nº	R	P calc.	P hall.	$n_D^{20}$
2	etilo	9,25%	9,5%	1.5381
3	propilo	8,76%	8,8%	1.5297
4	isopropilo	8,76%	8,6%	
5	arilo	8,86%	8,7%	1.5481
6	butilo	8,12%	8,0%	1.5239
7	2-metoxi-etilo	8,04%	7,8%	1.5327
8	2-etoxi-etilo	7,49%	7,5%	1.5240



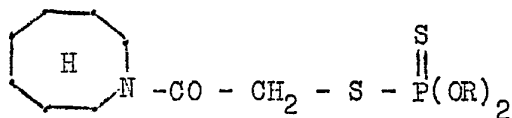
5.

Nº	R	P <sub>calc.</sub> N	P <sub>hall.</sub> N	n <sub>D</sub> <sub>20</sub>
9	metilo	10,42%	10,2%	1.5446
10	etilo	9,52%	9,3%	1.5332
11	propilo	8,76%	9,0%	1.5258
12	alilo	8,86%	8,5%	1.5430
13	butilo	N 3,67%	N 4,0%	1.5200
14	2-metoxi-etilo	8,04%	7,5%	1.5262
15	2-etoxi-etilo	7,49%	7,6%	1.5204

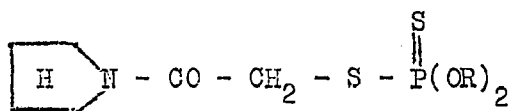
10.



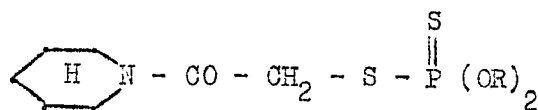
Nº	R	P <sub>calc.</sub>	P <sub>hall.</sub>	n <sub>D</sub> <sub>20</sub>
16	metilo	11,01%	11,0%	1.5632
17	propilo	9,18%	9,2%	1.5386



Nº	R	calculado		hallado		n <sub>20</sub> <sup>D</sup>
		P	N	P	N	
5.	18 metilo		4,5%		4,4%	1.5503
	19 etilo	9,12%		9,1%		1.5384
	20 propilo	8,43%		8,6%		1.5304
	21 alilo		3,85		4,1%	1.5476
	22 butilo	7,83%		8,0%		1.5241
10.	23 2-metoxi-etilo		3,51%		3,6%	1.5333
	24 2-etoxi-etilo	7,24%		7,32%		1.5241

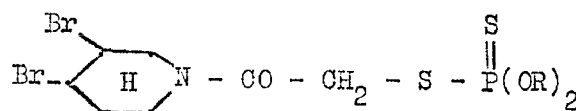


Nº	R	calculado	hallado	n <sub>20</sub> <sup>D</sup>
		P	P	
15.	25 etilo	10,42%	10,2%	1.5380
	26 propilo	9,52%	9,3%	1.5290



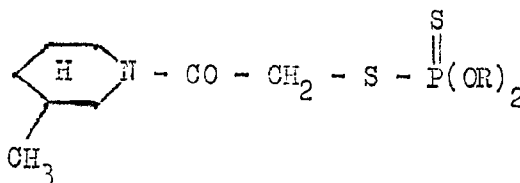
Nº	R	calculado P	hallado P	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
27	etilo	9,95%	9,9%	1.5378
28	propilo	9,12%	9,1%	1.5290

5.



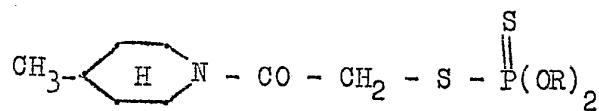
Nº	R	calculado		hallado	
		P	Br	P	Br
29	metilo	7,02%		7,4%	
30	etilo	6,60%		6,8%	
31	propilo	6,23%	32,14%	6,5%	31,2%

10.



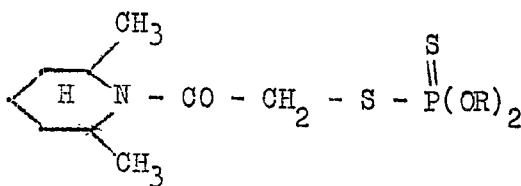
Nº	R	calculado P	hallado P	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
32	etilo	9,52%	9,5%	1.5315
33	propilo	8,76%	8,7%	1.5235
34	butilo	8,12%	8,1%	1.5178
35	2-etoxi-etilo	7,49%	7,5%	1.5184

15.



5.

Nº	R	calculado		hallado		n <sup>D</sup> <sub>20</sub>
		P	N	P	N	
36	etilo	9,52%		9,5%		1.5310
37	propilo	8,76%		8,7%		1.5237
38	alilo		4,01%		4,0%	1.5387
39	2-metoxi-etilo		3,63%		3,7%	1.5248



10.

Nº	R	calculado	hallado	n <sup>D</sup> <sub>20</sub>
		P	P	
40	metilo			
41	etilo	9,12	8,8	
42	propilo	8,43	8,4	1.5253
43	alilo	8,52	8,58	1.5429
44	butilo	7,33	8,0	1.5192
45	2-metoxi-etilo			
46	2-etoxi-etilo	7,24	7,13	1.5206

15.



Las materias activas n<sup>o</sup> 1 a 46 se presentan en la elaboración como aceites de pureza prácticamente analítica.

Ejemplo 2

5. (O,O-dipropil-ditiofosforilpropionil-hexahidro-  
acepina)

- Se calentaron durante tres horas en reflujo 56,0 g (0,22 moles) de sal potásica del ácido O,O-di-propil-ditiofosfórico al 99% con 38,0 g (0,2 moles) de N-cloropropionil-hexametilenimina y 1,0 g de yoduro sódico en 150 cc de metil-etil-cetona. Después del enfriamiento se agregaron 200 cc de cloruro de metileno y 600 cc de agua, se separó la fase orgánica, se la lavó con agua y se la secó sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente a 60° C y 11 mm de Hg, quedó en forma de aceite amarillo viscoso el éster de ácido fosfórico.
- 10.
- 15.

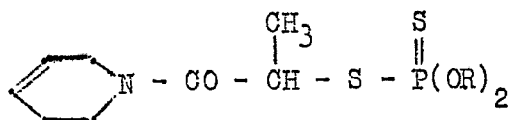
Rendimiento: 75,5 g = 87 % del teórico

$$n_D^{20} = 1,5196$$

(Compuesto n<sup>o</sup> 47) P calculado, 8,43%

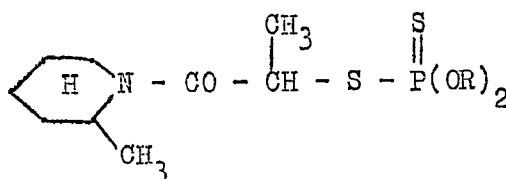
P hallado, 8,2 %

20. De manera análoga pueden prepararse los compuestos siguientes:



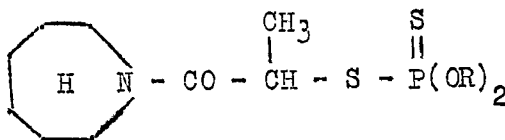
5.

Nº	R	P calculado	P hallado
48	etilo	9,58%	9,6%
49	propilo	8,81%	8,7%



10.

Nº	R	calculado P	hallado P
50	etilo	9,12 %	9,1%
51	propilo	8,43 %	8,4%



15.

Nº	R	calculado P	hallado P
52	etilo	9,12 %	9,2 %



Ejemplo 3

Concentrado de emulsión

- A) Las materias activas de buena solubilidad en los disolventes orgánicos pueden prepararse en forma de concentrado de emulsión según la formulación siguiente:
5. Se mezclan
- |    |   |
|----|---|
| 20 | partes de materia activa  |
| 70 | " de xileno   |
| 10 | " de una mezcla a base de un producto de reacción de un alquilfenol con óxido de etileno y de dodecilbencensulfonato cálcico. |
- 10.

Al diluir con agua hasta la concentración deseada, se origina una emulsión apta para aspersiones.

15. B) Se disuelve en acetona la materia activa nº 1 de manera que se origine una solución al 50 %. Se añade una solución xilénica al 25 % de una mezcla emulgente de Toximul MP y Toximul Q en la proporción de 1:1 y se completa con xileno hasta que se origine un concentrado de emulsión al 20 %. Al diluir con agua se obtiene una emulsión apta para aspersiones.
- 20.

(El Toximul MP consta predominantemente de calcio dodecilbencensulfónico, mientras que el Toximul Q consta predominantemente del producto de la condensación de dirri-



cinoleato de glicerina y óxido de etileno).

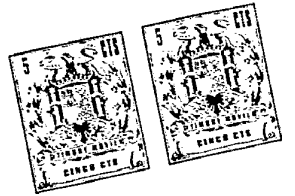
Ejemplo 4

Se sembraron en macetas de arcilla, en el invernadero, las plantas siguientes: Triticum, Hordeum, Avena, Zea, 5. Oryza, Digitaria, Sorghum, Panicum, Poa, Alopecurus, Cyperus, Beta, Galium, Calendula, Chrysanthemum, Linum, Brassica, Ipomoea, Daucus, Soja, Gossypium y Amaranthus. La aplicación de las materias activas se efectuó parcialmente por el procedimiento de preemergencia, un día después de la siembra, con cantidades de aplicación de 2 y 4 kg por hectárea (la evaluación se efectuó al cabo de tres semanas) y particularmente se ensayó también por el procedimiento de postemergencia. Se obtuvieron así los resultados siguientes: 10.



Especie de planta	Materia activa N° 2																
	post		pre		post		pre		post		pre		post		pre		
	4 kg/ha	2 kg/ha	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	
Triticum	9	5	5	4	5	3	2	2	4	2	2	2	4	2	2	2	
Hordeum	5	3	5	3	5	3	2	2	4	2	2	2	4	2	2	2	
Avena	1	1	4	2	4	1	2	5	5	5	3	2	4	2	1	1	
Zea	5	3	8	8	5	4	8	3	3	3	3	3	4	3	1	1	
Oryza	9	9	9	9	3	3	9	9	9	9	9	9	4	3	1	1	
Digitaria	9	9	9	9	7	7	9	7	7	7	7	7	5	4	9	9	
Sorghum	6	4	9	9	8	5	9	9	9	9	9	9	5	4	1	1	
Panicum	9	9	9	9	7	6	9	9	9	9	9	9	6	6	7	7	
Poa	9	7	9	9	7	6	9	9	9	9	9	9	6	6	6	6	
Alopecurus	9	9	9	9	5	4	9	9	9	9	9	9	4	4	3	3	
Cyperus	9	9	9	9	5	4	9	9	9	9	9	9	3	3	1	1	
Beta	6	2	4	1	4	4	1	4	4	4	4	4	3	3	1	1	
Galium	4	2	4	1	4	4	1	4	4	4	4	4	5	5	1	1	
Calendula	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	
Chrysanthemum	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	
Linum	3	1	2	1	3	3	1	3	3	3	3	3	5	4	-	-	
Brassica	4	1	3	2	3	3	2	3	3	3	3	3	9	6	-	-	
Ipomoea	5	5	3	3	5	5	3	3	3	3	3	3	5	3	-	-	
Daucus	4	2	7	6	3	2	6	3	3	3	3	3	7	4	-	-	
Soja	4	2	5	4	7	7	4	4	4	4	4	4	6	6	1	1	
Gossypium	-	-	1	1	7	3	1	1	1	1	1	1	7	7	1	1	
Amaranthus	-	-	6	1	6	3	1	5	5	5	5	5	7	7	1	1	

Especie de la planta	Materia activa N° 2								3
	post		pre		post		pre		
	4 kg/ha	2 kg/ha	4	2	4	2	4	2	
Triticum	9	5	5	4	5	3	2	2	
Hordeum	5	3	5	3	5	3	2	2	
Avena	1	1	4	2	4	1	5	5	
Zea	5	3	8	8	5	4	4	3	
Oryza	9	9	9	9	3	3	5	3	
Digitaria	9	9	9	9	7	7	9	9	
Sorghum	6	4	9	9	8	5	9	9	
Panicum	9	9	9	9	7	6	9	9	
Poa	9	7	9	9	7	6	9	9	
Alopecurus	9	9	9	9	5	4	9	9	
Cyperus	9	9	9	9	5	4	9	9	
Beta	6	2	4	1	4	4	3	1	
Galium	4	2	4	1	4	4	3	1	
Calendula	1	1	1	1	1	1	1	1	
Chrysanthemum	1	1	1	1	1	1	1	1	
Linum	3	1	2	1	3	3	1	1	
Brassica	4	1	3	2	3	3	1	1	
Ipomoea	5	5	3	3	5	5	1	1	
Daucus	4	2	7	6	st 3	2	4	1	
Soja	4	2	5	4	7	7	1	1	
Gossypium	-	-	1	1	7	3	1	1	
Amaranthus	-	-	6	1	6	3	5	1	



2		3				17			
pre		post		pre		post		pre	
4	2	4	2	4	2	4	2	4	2
5	4	5	3	2	2	1	1	1	1
5	3	5	3	2	2	3	1	1	1
4	2	4	1	5	5	2	1	1	1
8	8	5	4	4	3	5	5	1	1
9	9	3	3	5	3	4	4	1	1
9	9	7	7	9	9	7	7	9	9
9	9	8	5	9	9	7	5	1	1
9	9	7	6	9	9	6	6	8	7
9	9	7	6	9	9	7	6	7	6
9	9	5	4	9	9	8	7	4	3
9	9	5	4	9	9	3	1	3	1
4	1	4	4	3	1	5	4	1	1
4	1	4	4	3	1	5	4	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	-	-
1	1	1	1	1	1	1	1	-	-
2	1	3	3	1	1	5	4	-	-
3	2	3	3	1	1	9	6	-	-
3	3	5	5	1	1	5	3	-	-
7	6	st 3	2	4	1	7	4	-	-
5	4	7	7	1	1	6	6	1	1
1	1	7	3	1	1	7	7	1	1
6	1	6	3	5	1	7	7	1	1

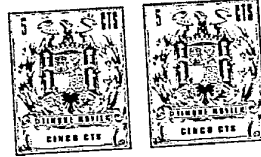


Especie de la planta	Cantidad de aplicación: 4 kg/ha										Cantidad de aplicación: 2 kg/ha											
	Materia activa Nº										Materia activa Nº											
	9	11	30	20	6	41	10	5	19	13	12	9	11	30	20	6	41	10	5	19	13	12
Triticum	5	6	1	1	1	3	7	2	4	1	1	2	4	1	1	1	1	6	1	2	1	1
Hordeum	2	3	1	1	1	3	7	2	3	1	1	1	2	1	1	1	1	5	1	2	1	1
Avena	1	4	1	1	1	4	7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Zea	5	4	1	1	1	3	7	2	5	1	1	4	2	1	1	1	3	6	1	3	1	1
Oryza	9	4	1	1	1	3	7	2	4	1	1	4	2	1	1	1	1	5	1	2	1	1
Digitaria	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	4	9	9	9	9	9	9	9	9
Sorghum	8	7	2	5	3	7	8	4	7	1	7	3	6	1	3	1	3	6	1	6	1	6
Panicum	9	9	6	9	7	9	9	9	9	8	8	8	8	3	7	6	5	9	7	8	6	8
Poa	8	9	4	9	9	9	9	9	9	6	9	7	9	1	9	8	7	9	9	9	5	6
Alopecurus	6	9	4	4	4	5	7	3	5	8	9	3	8	2	3	1	1	6	1	4	6	8
Cyperus	8	9	1	7	1	6	9	9	9	1	9	7	9	1	1	1	4	8	8	6	1	7
Beta	2	3	1	1	1	3	1	1	4	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Gallium	-	-	1	1	1	1	1	1	9	1	1	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Gossypium	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Amaranthus	1	9	1	1	1	1	5	1	5	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3
Soja	3	2	1	1	1	1	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1

Esta tabla reproduce resultados de la aplicación enpreemergencia.

Especie de la planta	Cantidad de aplicación: 4 kg/ha											Cantidad de aplicación			
	Materia activa Nº											Materia			
	9	11	30	20	6	41	10	5	19	13	12	9	11	30	20
Triticum	5	6	1	1	1	3	7	2	4	1	1	2	4	1	1
Hordeum	2	3	1	1	1	3	7	2	3	1	1	1	2	1	1
Avena	1	4	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1
Zea	5	4	1	1	1	4	7	1	5	1	1	4	2	1	1
Oryza	9	4	1	1	1	3	7	2	4	1	1	4	2	1	1
Digitaria	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	4	9
Sorghum	8	7	2	5	3	7	8	4	7	1	7	3	6	1	3
Panicum	9	9	6	9	7	9	9	9	9	8	8	8	8	3	7
Poa	8	9	4	9	9	9	9	9	9	6	9	7	9	1	9
Alopecurus	6	9	4	4	4	5	7	3	5	8	9	3	8	2	3
Cyperus	8	9	1	7	1	6	9	9	9	1	9	7	9	1	1
Beta	2	3	1	1	1	3	1	1	4	1	1	1	2	1	1
Gallium	-	-	1	1	1	3	1	1	9	1	1	-	-	1	1
Gossypium	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Amaranthus	1	9	1	1	1	1	5	1	5	1	3	1	9	1	1
Soja	3	2	1	1	1	1	5	1	1	1	1	1	1	1	1

Esta tabla reproduce resultados de la aplicación en preemergencia.



Cantidad de aplicación: 2 kg/ha												
Materia activa Nº												
5	12	9	11	30	20	6	41	10	5	19	13	12
1	1	2	4	1	1	1	1	6	1	2	1	1
1	1	1	2	1	1	1	1	5	1	2	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	4	2	1	1	1	3	6	1	3	1	1
1	1	4	2	1	1	1	1	5	1	2	1	1
9	9	9	9	4	9	9	9	9	9	9	9	9
1	7	3	6	1	3	1	3	6	1	6	1	6
3	8	8	8	3	7	6	5	9	7	8	6	8
6	9	7	9	1	9	8	7	9	9	9	5	6
8	9	3	8	2	3	1	1	6	1	4	5	8
1	9	7	9	1	1	1	4	8	8	6	1	7
1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	3	1	9	1	1	1	1	4	1	1	1	3
1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1

1 enpreemergencia.



Leyendas: 1 = ningún daño  
4 - 5 = daños medianos  
9 = planta totalmente destruída  
- = no se efectuó ningún ensayo  
St.= en lugar de la acción sobre *Daucus* se  
ensayo sobre *Stellaria*.

#### Ejemplo 5

Se ensayó el compuesto nº 47 para comprobar su acción contra el tizón del pepino (*Erysiphe cichoriacearum* DC.).

Para ello se cultivaron en el invernadero unas plantas de cohombre y se las inficionó con esporas del hongo de ensayo. Al cabo de dos días de la infección, se rociaron las plantas con un caldo acuoso que contenía cantidades crecientes de materia activa del preparado en examen.

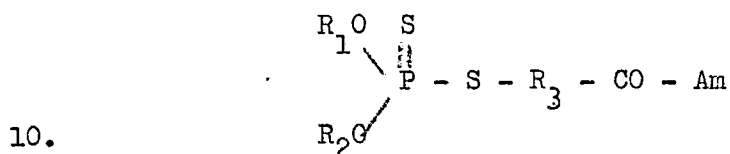
Al cabo de 12 a 14 días, las plantas tratadas con 0,03 % a lo menos de la materia activa presentaba un ataque micótico del 5 %, frente a un ataque del 100 % en las plantas de control no tratadas.



N O T A

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. 17542/57 del 13.12.67; 11206/68 del 25-7-68 y 17733/68 del 28.11.68.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácido fosfórico de la fórmula



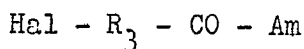
donde

15.  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y significan radicales alquílicos, alquenílicos o alcoialquílicos que presentan hasta 5 átomos de carbono;  $R_3$  representa un radical metilénico o etilidénico; y

20. Am representa un heterociclo de 5 a 8 miembros (que sólo contiene nitrógeno), saturado o parcialmente insaturado y, eventualmente, alquilado y/o halogenado,

caracterizado porque una amida de ácido alfa-halogencarboxílico de la fórmula

361332



en la que

$\text{R}_3$  y Am tienen el significado que se ha expuesto antes,

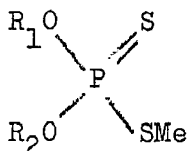
5.

mientras que

Hal representa halógeno (de preferencia, cloro),

se hace reaccionar, en presencia de un disolvente, con un ditiofosfato de la fórmula

10.



en la que

$\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  tienen el mismo significado que antes, mientras que

15.

Me representa un metal alcalino (de preferencia, sodio o potasio) o  $\text{NH}_4$ .

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en un disolvente orgánico.

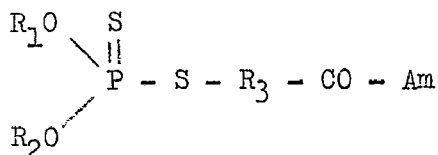
20.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en calidad de disolvente, un alcohol inferior o una cetona inferior.



4. Procedimiento según la reivindicaciones precedentes caracterizado por prepararse agentes antiparasitarios, que contienen como componente activo compuesto de la fórmula

5.



en la que

10.  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y significan radicales alquílicos, alquenílicos o alcoxi-alquílicos que presentan hasta 5 átomos de carbono;

$R_3$  representa un radical metilénico o etilidénico; y

15.

Am representa un heterociclo de 5 a 8 miembros (que sólo contienen hidrógeno), saturado o parcialmente insaturado y, eventualmente, alquilado y/o halogenado,

20.

así como, eventualmente, uno o más de los aditivos siguientes: disolventes, diluentes, dispersantes, emulgentes, espesantes, fijadores y/o abonos, lo mismo que otros agentes antiparasitarios, como insecticidas, herbicidas o fungicidas.



361332

- 5. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que Am representa un radical hexametenimico.
- 6. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que Am representa un radical piperidínico.
- 7. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que el radical piperidínico está substituido por uno o dos grupos metilicos.
- 8. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácido fosfórico.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 22 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a, 12 de Diciembre de 1.968

P. a.

P. P.

JOSE RODRIGUEZ

Madrid José Rodríguez