

375757

PATENTE DE INVENCION  
=====

Case 130-3040.

3700/KU/MK.



# Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de una composición pesticida sinérgica.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>A-01</u>
SUBCLASE <u>IV</u>

*Solicitante* SANDOZ A.G.,  
entidad suiza, residente en Basilea,  
Suiza.

-----

La presente invención se relaciona con composiciones pesticidas apropiadas para combatir organismos nocivos, especialmente insectos y ácaros.

**POOR  
QUALITY**

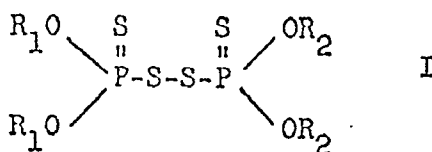
375757

- 2 -



130-3040

Se ha encontrado que la eficacia de los ésteres del ácido fosfórico de acción insecticida y acaricida puede reforzarse sinérgicamente mediante la adición de un compuesto de fórmula general I que no tiene efecto insecticida y acaricida alguno, fórmula



en donde  $R_1$  significa un radical alquilo inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y

$R_2$  significa un radical alquilo inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Por lo tanto, se proporciona, de acuerdo con la invención, una composición pesticida sinérgica que incorpora un éster del ácido fosfórico de acción pesticida y un compuesto de fórmula I arriba indicada.

Los ésteres del ácido fosfórico insecticidas y acaricidas incluyen aquellos cuyo efecto contra insectos y ácaros es conocido. Como Ejemplos, que no limitan en forma alguna el alcance de la invención, se indican los siguientes:



- Tionofosfato de 0,0-dietilo y de 0-(p-nitrofenilo),  
tiolotionofosfato de 0,0-dimetilo y de S-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriacín-3-il-metilo),  
tiolotionofosfato de 0,0-dimetilo y de S-(N-metil-  
5 carbamoil-metilo),  
fosfato de 0,0-dimetilo y de O-(1-cloro-1-N-dietil-carbamoil-1-propen-2-ilo),  
fosfato de 0,0-dimetilo y de O-(1-N,N-dimetilcarbamoil-1-propen-2-ilo),  
10 fosfato de 0,0-dimetilo y de O-(1-metoxi-carbonil-1-propen-2-ilo),  
fosfato de 0,0-dimetilo y de O-(2,2-dicloro-vinilo),  
(1-hidroxi-2,2,2-tricloro-etil)-fosfonato de 0,0-dimetilo,  
15 tiolotionofosfato de 0,0-dietilo y de S-(2-etil-mercapto-etilo),  
tiolotionofosfato de 0,0-dietilo y de S-(etilmercapto-metilo),  
tionofosfato de 0,0-dietilo y de O-(2-etilmercapto-  
20 etilo),  
tionofosfato de 0,0-dietilo y de O-(2-isopropil-4-metil-pirimidilo-6),  
tionofosfato de 0,0-dimetilo y de O-[quinoxalilo-(2)],  
tionofosfato de 0,0-dietilo y de O-[quinoxalilo-(2)],

375757

- 4 -



130-3040

tiolotionofosfato de 0,0-dimetilo y de S-(2-etil-  
mercapto-etilo),

tiolotionofosfato de 0,0-dimetilo y de S-(1,2-di-  
etoxicarbonil-etilo),

5 tiolotionofosfato de 0,0-dimetilo y de S-(2,3-di-  
hidro-5-metoxi-2-oxo-1,3,4-tiadiazol-3-il-metilo) y  
fosfato de 0,0-dimetilo y de O-(1-N-metilcarbamoil-  
1-propen-2-ilo).

10 El efecto de una composición de la invención  
sobrepasa el grado de eficacia que se alcanza al comba-  
tir insectos y ácaros con los ésteres del ácido fosfóri-  
co, eficaces, por sí solos.

15 Las mezclas sinérgicas obtenidas de acuerdo  
con la invención pueden usarse por si solas o junto con  
otros pesticidas, tales como insecticidas, acaricidas o  
fungicidas. La lucha contra los insectos nocivos se lle-  
va a cabo de acuerdo con procedimientos usuales, por ejem-  
plo trantando los objetos que han de ser protegidos con  
las mezclas sinérgicas.

20 Para el uso como agentes protectores de plan-  
tas o como pesticidas, las composiciones sinérgicas  
producidas de acuerdo con la invención pueden conver-  
tirse en formulaciones usuales, por ejemplo soluciones,  
emulsiones, suspensiones, polvos, pastas o granulados,



dependiendo del modo de la aplicación, Así, por ejemplo, la composición puede usarse en la forma de agentes para pulverizar, agentes para esparcir o granulados, como líquidos para vaporizar, pulverizar o ro-  
5 " ciar; como aerosoles o fumigantes. Tales formulaciones pueden prepararse en la forma usual, por ejemplo añadiéndole a la composición disolventes y/o materiales de soporte, facultativamente con el uso de agentes de emulsión y/o agentes de dispersión. En el caso que se  
10 use como diluyente agua, pueden emplearse facultativamente disolventes orgánicos como co-disolventes. Los adyuvantes que pueden usarse son: disolventes, tales como hidrocarburos aromáticos (por ejemplo xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo  
15 clorobenceno), parafinas (por ejemplo fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), dimetilsulfóxido, dimetilformamida y agua; materiales de soporte inertes, por ejemplo talco, tierra de diatomeas, bentonita, piedra pómez, carbón vegetal; agentes de emul-  
20 sión, tales como emulsificadores no ionogénicos y aniónicos (por ejemplo éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de arilo) y agentes de dispersión, tales como lignina, lejías de desecho de sulfito y celulosa metilica.

375757

- 6 -

22 JUL 1953

130-3040

Las proporciones cuantitativas de los ésteres del ácido fosfórico, de acción insecticida y acaricida, y de un sinergista de fórmula general I en las composiciones según la invención, pueden variar considerablemente. Así, por ejemplo, las mezclas que contienen ésteres del ácido fosfórico de acción insecticida y acaricida y un sinergista de fórmula general I en una proporción por peso de 2:1 a 1:100, ejercen un excelente efecto sinérgico en la lucha contra organismos nocivos. Según se ha comprobado, las mezclas de ésteres del ácido fosfórico de acción insecticida y acaricida con un compuesto de fórmula general I en una proporción por peso de 1:1 a 1:6 son particularmente apropiadas.

La cantidad de la mezcla sinérgica que se emplee en las formulaciones para protección de plantas, puede variar entre límites muy amplios, y dependerá inter alia de la actividad de la mezcla, del modo de aplicación así como del tipo de control que se pretenda.

Dependiendo de la naturaleza de la formulación, los preparados pueden contener la mezcla sinérgica en una proporción desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 90% en peso, y pueden usarse en concentraciones reducidas hasta 0,001% en peso. Sin embargo, generalmente se obtienen buenos resultados con formulaciones que contienen entre aprox. el 0,025 y el 10 % en peso de la



mezcla sinérgica. Para algunos fines pueden preferirse concentraciones de aplicación más altas.

Los Ejemplos siguientes ilustran el efecto sinérgico de las mezclas de la invención, sin limitar en forma alguna el alcance de ésta.

1. Efecto insecticida por contacto contra Ceratitis capitata (mosca de fruta del Mediterráneo)

En el ensayo se usaron imagos de Ceratitis capitata. En cápsulas de Petri de 9,5 cm de diámetro se coloca papel de filtro de tamaño apropiado y se impregna con 3 cc del caldo insecticida. Las concentraciones del caldo se indican en las Tablas 1 a 6. Luego se deja secarse el papel de filtro a temperatura ambiente durante la noche. En cada cápsula se colocan sobre el papel seco Ceratitis adultos, de 2 a 3 días de edad, los que se amodorrecen previamente con dióxido de carbono. Para cada concentración de caldo se usan 6 cápsulas. En un pequeño recipiente de polietileno los animales reciben como alimento aprox. 0,5 cc de una solución al 20% de miel. Se cubren las cápsulas con una cubierta y se mantienen a temperatura ambiente. Para cada ensayo se usa una cápsula de control que no contiene insecticida o mezcla sinérgica. Un día después del tratamiento, se cuentan los animales muertos. El efecto se indica de

375757

- 8 -



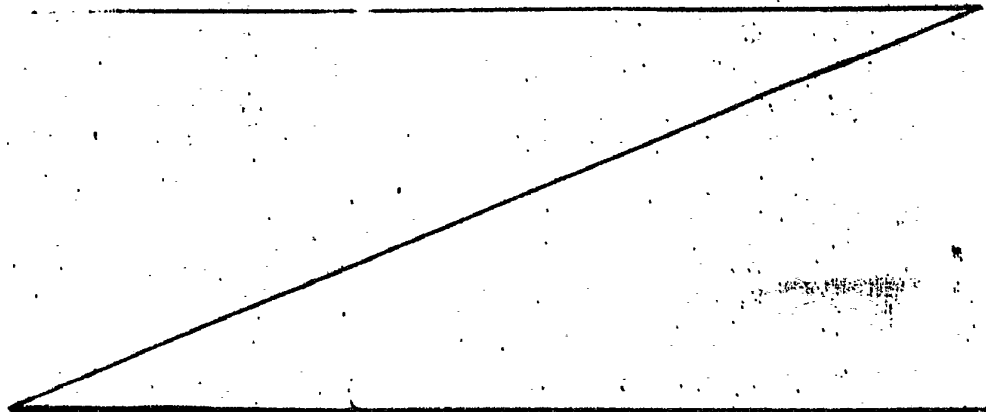
130-3040

5 acuerdo con L. C. Miller y M. L. Tainter, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. N.Y. 57, 261 - 264 (1944) en valores  $CL_{50}$ , siendo que  $CL_{50}$  significa aquella concentración de agente activo a la cual el 50 % de los insectos muere. La "potencia relativa" (última columna de las Tablas) o sea la relación entre el valor  $CL_{50}$  obtenido con el uso del insecticida solo y el valor  $CL_{50}$  obtenido con el uso de la mezcla de la invención, indica el grado de eficacia sinérgica de la mezcla usada.

10 El agente sinérgico  $S_1$  en las Tablas 1 a 4 significa el compuesto de fórmula I, en donde cada uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  significa un radical metilo.

15 El agente sinérgico  $S_3$  en las Tablas 5 y 6 significa el compuesto de fórmula I, en donde cada uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  significa un radical n-propilo.

20 El agente sinérgico usado por sí solo no indica eficacia insecticida. De los resultados del ensayo puede desprenderse que la eficacia de las mezclas de la invención es considerablemente más alta que aquella de los insecticidas que se usan por sí solos.



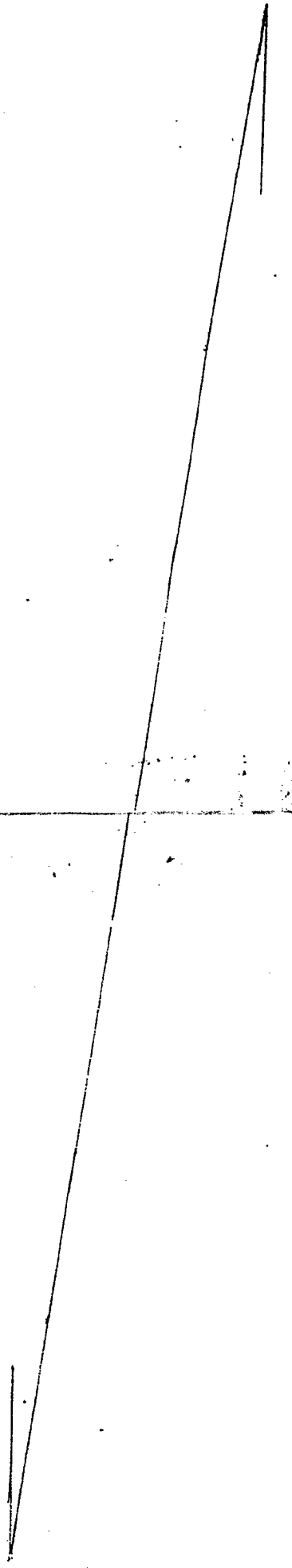


375757

375757

T A B L A I

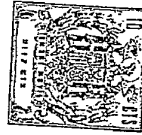
Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	Cl <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm Insecticida	Agente sinérgico S <sub>1</sub>	Cl <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>1</sub>	Potencia relativa = a/b
tionofosfato de O,O-dietilo y de O-(p-nitrofenilo)	80 )	80	80	200 )	37,5	2,16
	40 )		40	200 )		
	20 )		20	200 )		
	0 )		0	200 )		
"	80 )	80	80	400 )	23,5	3,4
	40 )		40	400 )		
	20 )		20	400 )		
	0 )		0	400 )		
"	80 )	80	80	800 )	<20	>4
	40 )		40	800 )		
	20 )		20	800 )		
	0 )		0	800 )		



375757

T A B L A 1

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	Cl <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Co pa Insecti
tionofosfato de O,O-dietilo y de O-(p-nitrofenilo)	80 )	80	80
	40 )		40
	20 )		20
	0 )		0
"	80 )	80	80
	40 )		40
	20 )		20
	0 )		0
"	80 )	80	80
	40 )		40
	20 )		20
	0 )		0



375757

Concentración del caldo para pulverización en ppm		b) $CI_{50}$ en ppm insecticida con agente sinérgico $S_1$	Potencia relativa = a/b
Insecticida	Agente sinérgico $S_1$		
80	200 )	37,5	2,16
40	200 )		
20	200 )		
0	200 )		
80	400 )	23,5	3,4
40	400 )		
20	400 )		
0	400 )		
80	800 )	<20	>4
40	800 )		
20	800 )		
0	800 )		



375757

T A B L A 2

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm Insecticida Agente sinérgico S <sub>1</sub>	CL <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>1</sub>	Potencia relativa = a/b
tiotionofosfato de O,O-dietilo y de S-(etilmercaptometilo)	25 )	23	50 )	19	1,2
	12,5 )		50 )		
	6,25 )		50 )		
	0 )		50 )		
"	25 )	23	100 )	10	2,3
	12,5 )		100 )		
	6,25 )		100 )		
	0 )		100 )		
"	25 )	23	200 )	9,5	2,4
	12,5 )		200 )		
	6,25 )		200 )		
	0 )		200 )		
"	25 )	23	400 )	<5	>4,6
	12,5 )		400 )		
	6,25 )		400 )		
	0 )		400 )		

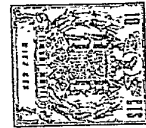
375757

37-9-972

375757

T A B L A 2

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Co pe  Insect
tiotionofosfato de O,O-dietilo y de S-(etilmercapto- metilo)	25 ) 12,5 ) 6,25 ) 0 )	23	25 12 6 0
"	25 ) 12,5 ) 6,25 ) 0 )	23	25 12 6 0
"	25 ) 12,5 ) 6,25 ) 0 )	23	25 12 6 0
"	25 ) 12,5 ) 6,25 ) 0 )	23	25 12 6 0



375757

Concentración del caldo para pulverización en ppm		CL <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>1</sub>	Potencia relativa = a/b
Insecticida	Agente sinérgico S <sub>1</sub>		
25 12,5 6,25 0	50 50 50 50	19	1,2
25 12,5 6,25 0	100 100 100 100		
25 12,5 6,25 0	200 200 200 200		
25 12,5 6,25 0	400 400 400 400		
		10	2,3
		9,5	2,4
		<5	>4,6



375197

-11-

T A B L A 3

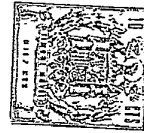
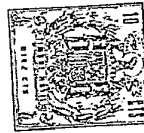
Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm		CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm		CL <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>1</sub>	Potencia relativa = a/b
	Insecticida	Agente sinérgico S <sub>1</sub>	Insecticida	Agente sinérgico S <sub>1</sub>			
tiotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(N-metil-carbamoilmetilo)	100	)	ningún efecto después de 8 horas.	200	)	> 100	
	50	)		200	)		
	25	)		200	)		
	0	)		200	)		
"	100	)	ningún efecto después de 8 horas.	800	)	30	
	50	)		800	)		
	25	)		800	)		
	0	)		800	)		

375197

375747

T A B L A 3

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	C P Insect
tiofionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(N-metil-carbamoilmetilo)	100 )	ningún efecto después de 8 horas.	100
	50 )		50
	25 )		25
	0 )		0
"	100 )	ningún efecto después de 8 horas.	100
	50 )		50
	25 )		25
	0 )		0



375757

Concentración del caldo para pulverización en ppm		b) $CL_{50}$ en ppm insecticida con agente sinérgico $S_1$	Potencia relativa = a/b
Insecticida	Agente sinérgico $S_1$		
100	200 )	>100	
50	200 )		
25	200 )		
0	200 )		
100	800 )	30	
50	800 )		
25	800 )		
0	800 )		

3757

-12-

T. A. B. L. A. 4

375757

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CI <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm Insecticida	Agente sinérgico S <sub>1</sub>	CI <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>1</sub>	Potencia relativa = a/b
fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-cloro-1-N-dietil-carbamoil-1-propan-2-ilo)	200 )	1900	200 )	50 )	400	4,75
	100 )		50 )			
	50 )		50 )			
	0 )		50 )			
"	200 )	1900	200 )	100 )	125	15,6
	100 )		100 )			
	50 )		100 )			
	0 )		100 )			
"	200 )	1900	200 )	200 )	75	25,4
	100 )		200 )			
	50 )		200 )			
	0 )		200 )			
"	200 )	1900	200 )	400 )	58	> 32,8
	100 )		400 )			
	50 )		400 )			
	0 )		400 )			



375757

T A B L A 4

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Co pa Insecti
fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-cloro-1-N-diethyl-carbamoil-1-propen-2-ilo)	200 )	1900	200
	100 )		100
	50 )		50
	0 )		(
"	200 )	1900	200
	100 )		100
	50 )		50
	0 )		(
"	200 )	1900	200
	100 )		100
	50 )		50
	0 )		(
"	200 )	1900	200
	100 )		100
	50 )		50
	0 )		(



375757

n a o	Concentración del caldo para pulverización en ppm		b) $CI_{50}$ en ppm insecticida con agente sinérgico $S_1$	Potencia relativa = a/b
	Insecticida	Agente sinérgico $S_1$		
	200 100 50 0	50 ) 50 ) 50 ) 50 )	400	4,75
	200 100 50 0	100 ) 100 ) 100 ) 100 )	125	15,6
	200 100 50 0	200 ) 200 ) 200 ) 200 )	75	25,4
	200 100 50 0	400 ) 400 ) 400 ) 400 )	< 58	> 32,8

375757

T A B L A 5

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) Insecticida sin agente sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm Insecticida	Agente sinérgico S <sub>2</sub>	CL <sub>50</sub> en ppm b) Insecticida con agente sinérgico S <sub>3</sub>	Potencia relativa = a/b
tiolotionofosfato de O,O-dietilo y de S-(2-etilmercapto- etilo)	120	35	2000	)	5,5	6,4
	60		2000			
	30		2000			
	15		2000			
fosfato de O,O-di- metilo y de O-(1- cloro-1-N-dietil- carbamjil-1-pro- pen-2-ilo)	800	200	2000	)	105	1,9
	400		2000			
	200		2000			
	100		2000			

375757



375757

-13-

T A B L A 5

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Corpa: Insecti
tiolotionofosfato de O,O-dietilo y de S-(2-etilmercaptoetilo)	120 )	35	16
	60 )		8
	30 )		4
	15 )		2
fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-cloro-1-N-dietilcarbamil-1-propen-2-ilo)	800 )	200	800
	400 )		400
	200 )		200
	100 )		100



375757

ppm insecticida sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm		CL <sub>50</sub> en ppm insecticida con agente sinérgico S <sub>3</sub>	Potencia relativa = a/b
	Insecticida	Agente sinérgico S <sub>3</sub>		
16 8 4 2	2000 2000 2000 2000	) ) ) )	5,5	6,4
800 400 200 100	2000 2000 2000 2000	) ) ) )	105	1,9

T A B L A 6

3757E7

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CI <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm Insecticida	Agente sinérgico S <sub>2</sub>	CI <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>2</sub>	Potencia relativa = a/b
fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-metil-2-cianoetil)-propil-S-110	24	6,6	24	2000	2,6	2,5
	12		12	2000		
	6		6	2000		
	3		3	2000		
tiónofosfato de O,O-dicetilo y de O-(quinaxalilo)-(2)	250	95	250	2000	75	2,7
	125		125	2000		
	62,5		62,5	2000		
	31,25		31,25	2000		

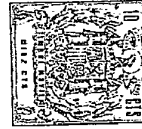


375757

-14-

T A B L A 6

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Insec
fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-metoxi-carbonil-1-propen-2-ilo)	24 ) 12 ) 6 ) 3 )	6,6	
tlenofosfato de O,O-dietilo y de O-[quinoxalilo-(2)]	250 ) 125 ) 62,5 ) 31,25 )	95	25 12 6 3



375757

ppm Concentración del caldo para pulverización en ppm	Concentración del caldo para pulverización en ppm		b) CL <sub>50</sub> en ppm insecticida con agente sinérgico S <sub>3</sub>	Potencia relativa = a/b
	Insecticida	Agente sinérgico S <sub>3</sub>		
24	2000	)	2,6	2,5
12	2000	)		
6	2000	)		
3	2000	)		
250	2000	)	35	2,7
125	2000	)		
62,5	2000	)		
31,25	2000	)		

375757

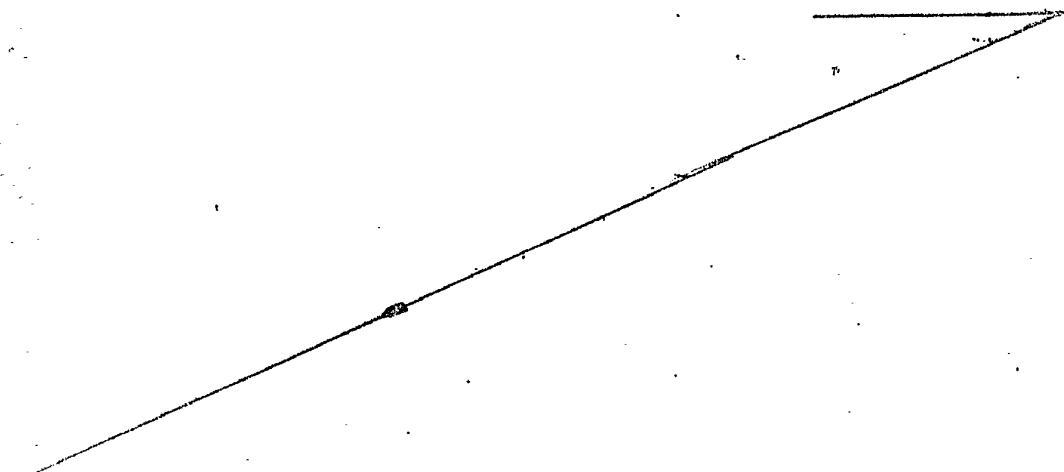
2. Efecto insecticida por contacto contra  
Musca domestica (mosca común)

5 El efecto de las mezclas de la invención  
contra la Musca domestica fué ensayado en forma aná-  
loga a la descrita en el ensayo que se efectuó con  
Ceratitis capitata.

10 El agente sinérgico  $S_1$  en las Tablas 7 y  
8 significa el compuesto de fórmula I, en donde cada  
uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  tiene el significado de un  
radical metilo.

El agente sinérgico  $S_3$  en la Tabla 9  
significa el compuesto de fórmula I, en donde cada uno  
de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  tiene el significado de un radi-  
cal n-propilo.

15 El agente sinérgico usado por sí solo no  
indica efecto sinérgico alguno. Los resultados de los  
ensayos indican que las mezclas de la invención tienen  
una eficacia considerablemente más alta que los insecti-  
cidas usados por sí solos.



375757

T A B L A 7

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) Insecticida sin agente sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm Insecticida	Agente sinérgico S <sub>1</sub>	Potencia relativa = a/b
tiotitionofosfato de O,O-dietilo y de S-(4-dimetilpiperazin-2-yl)metilato)	50 } 25 } 12,5 } 0 }	> 80	50 } 25 } 12,5 } 0 }	50 } 50 } 50 } 50 }	> 1,57
	50 } 25 } 12,5 } 0 }	> 80	50 } 25 } 12,5 } 0 }	100 } 100 } 100 } 100 }	> 2,35
	50 } 25 } 12,5 } 0 }	> 80	50 } 25 } 12,5 } 0 }	200 } 200 } 200 } 200 }	> 5,72
	50 } 25 } 12,5 } 0 }	> 80	50 } 25 } 12,5 } 0 }	400 } 400 } 400 } 400 }	> 7,3

375757



27-9-972

375757

T A B L A 7

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	C <sub>50</sub> Insect
tiotionofosfato de O.O-dietilo y de S-(oxilurea)pro-metilo)	50 )	> 80	50
	25 )		25
	12,5 )		12
	0 )		0
"	50 )	> 80	50
	25 )		25
	12,5 )		12
	0 )		0
"	50 )	> 80	50
	25 )		25
	12,5 )		12
	0 )		0
"	50 )	> 80	50
	25 )		25
	12,5 )		12
	0 )		0



375757

Dosis la de l co	Concentración del caldo para pulverización en ppm		Cl <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>1</sub>	Potencia relativa = a/b
	Insecticida	Agente sinérgico S <sub>1</sub>		
50	50	)	51	> 1,57
25	50	)		
12,5	50	)		
0	50	)		
50	100	)	34	> 2,35
25	100	)		
12,5	100	)		
0	100	)		
50	200	)	14	> 5,72
25	200	)		
12,5	200	)		
0	200	)		
50	400	)	< 11	> 7,3
25	400	)		
12,5	400	)		
0	400	)		



375757

375757

-17-

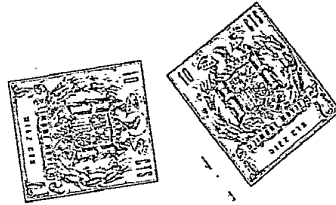
T A B L A 8

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm Insecticida	Agente sinérgico S <sub>1</sub>	CL <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>1</sub>	Potencia relativa = a/b
tioletonofosfato de O,O-dimetilo y de S-(N-metil-carbamoyl-metilo)	100 )	156	100	50	130	1,2
	50 )		50			
	25 )		50			
	12,5 )		50			
0 )	50					
"	100 )	156	100	100	51	3,1
	50 )		100			
	25 )		100			
	12,5 )		100			
0 )	100					
"	100 )	156	100	200	31	5
	50 )		200			
	25 )		200			
	12,5 )		200			
0 )	200					
"	100 )	156	100	400	7	22,2
	50 )		400			
	25 )		400			
	12,5 )		400			
0 )	400					

375757

T A B L A 8

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Corpa Insecti
tiotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(N-metil-carbamoil-metilo)	100 )	156	100
	50 )		50
	25 )		25
	12,5 )		12
	0 )		0
"	100 )	156	100
	50 )		50
	25 )		25
	12,5 )		12
	0 )		0
"	100 )	156	100
	50 )		50
	25 )		25
	12,5 )		12
	0 )		0
"	100 )	156	100
	50 )		50
	25 )		25
	12,5 )		12
	0 )		0



375757

Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL en ppm		Potencia relativa = a/b
	Insecticida	Agente sinérgico S <sub>1</sub>	
100	50	130	1,2
50	50		
25	50		
12,5	50		
0	50		
100	100	51	3,1
50	100		
25	100		
12,5	100		
0	100		
100	200	31	5
50	200		
25	200		
12,5	200		
0	200		
100	400	7	22,2
50	400		
25	400		
12,5	400		
0	400		

375757

375757

-18-

T A B L A 9

375757



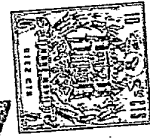
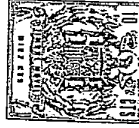
Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CI <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm Insecticida	Agente sinérgico S <sub>3</sub>	CI <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>3</sub>	Potencia relativa = a/b
tiotionofosfato de 0,0-dicilo y de S-(2-etilmercapto-etilo)	500 )	490	500 )	4000 )	195	2,5
	250 )		4000 )			
	125 )		4000 )			
	62,5 )		4000 )			
fosfato de 0,0-dicilo y de 0-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo)	50 )	15	50 )	4000 )	4,6	3,3
	25 )		4000 )			
	12,5 )		4000 )			
	6,25 )		4000 )			

37-9-972

375737

T A B L A 9

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	Cl <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Co pa Insect:
tiotionofosfato de 0,0-di- etilo y de S- (2-etilmercapto- etilo)	500 )	490	500
	250 )		250
	125 )		125
	62,5 )		62
fosfato de 0,0-di- metilo y de 0-(1- carbometoxi-1- propen-2-ilo)	50 )	15	50
	25 )		25
	12,5 )		12
	6,25 )		6



375757

Concentración del caldo para pulverización en ppm	Concentración del caldo para pulverización en ppm		CL <sub>50</sub> en ppm insecticida con agente sinérgico S <sub>3</sub>	Potencia relativa = a/b
	Insecticida	Agente sinérgico S <sub>3</sub>		
500	4000	)	195	2,5
250	4000	)		
125	4000	)		
62,5	4000	)		
50	4000	)	4,6	3,3
25	4000	)		
12,5	4000	)		
6,25	4000	)		



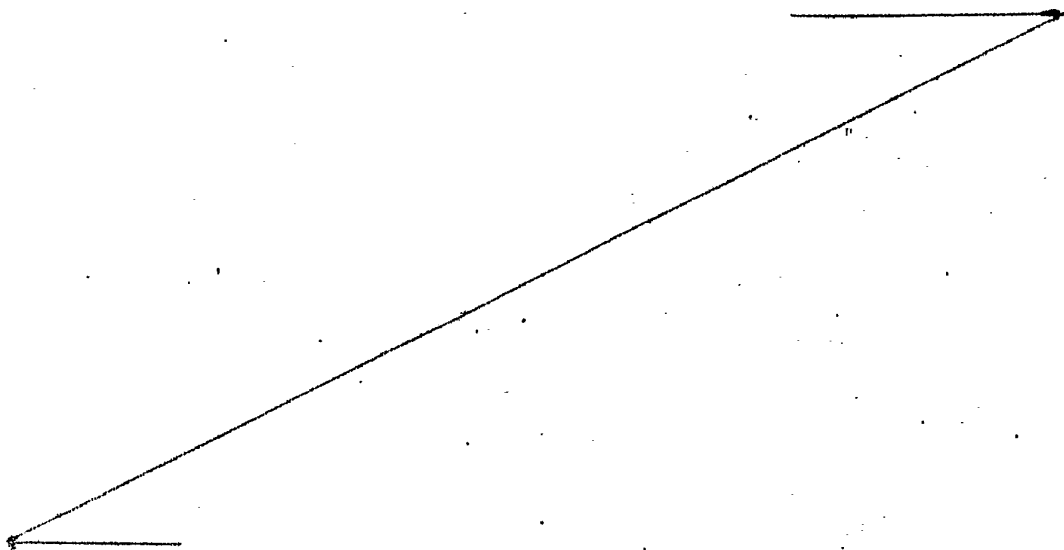
375757

3. Efecto insecticida por contacto contra  
Drosophila melanogaster (mosca de vinagre)

5 El efecto de las mezclas de la invención  
contra *Drosophila melanogaster* fue ensayado en forma  
análoga a la descrita en el ensayo que se efectuó con  
*Ceratitis capitata*.

10 El agente sinérgico  $S_1$  en la Tabla 10  
significa el compuesto de fórmula I, en donde cada uno  
de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  tiene el significado de un  
radical metilo. El agente sinérgico  $S_3$  en la Tabla  
11 significa un compuesto de fórmula I, en donde cada  
uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  tiene el significado de un  
radical n-propilo.

15 El agente sinérgico usado por sí solo no  
indica efecto sinérgico alguno. De los resultados  
de los ensayos puede desprenderse que las mezclas de la  
invención tienen una eficacia considerablemente más alta  
que los insecticidas usados por sí solos.



375757

-20-

T A B L A 10

375757

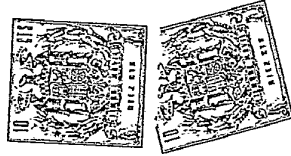


Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm insecticida sin agente sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm Insecticida	Agente sinérgico S <sub>1</sub>	CL <sub>50</sub> en ppm b) Insecticida con agente sinérgico S <sub>1</sub>	Potencia relativa = a/b
tiolotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(N-metilcarbamoilmetilo)	50 )	35	50 )	50 )	23,5	1,5
	25 )		25 )	50 )		
	12,5 )		12,5 )	50 )		
	0 )		0 )			
"	50 )	35	50 )	100 )	22	1,6
	25 )		25 )	100 )		
	12,5 )		12,5 )	100 )		
	0 )		0 )			
"	50 )	35	50 )	200 )	16	2,2
	25 )		25 )	200 )		
	12,5 )		12,5 )	200 )		
	0 )		0 )			

375757

T A B L A 10

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Concentración Insect
tiotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(N-metilcarbamoilmetilo)	50 ) 25 ) 12,5 ) 0 )	35	50 25 12 0
"	50 ) 25 ) 12,5 ) 0 )	35	50 25 12 0
"	50 ) 25 ) 12,5 ) 0 )	35	50 25 12 0



375757

Concentración del caldo para pulverización en ppm		CL <sub>50</sub> en ppm insecticida con agente sinérgico S <sub>1</sub>	Potencia relativa = a/b		
Insecticida	Agente sinérgico S <sub>1</sub>				
50 25 12,5 0	50 50 50 50	23,5	1,5		
50 25 12,5 0	100 100 100 100				
50 25 12,5 0	200 200 200 200			16	2,2

375757

375757



Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Concentración del caldo para pulverización en ppm Insecticida	Agente sinérgico S <sub>2</sub>	CL <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>2</sub>	Potencia relativa = a/b
tiofotiofosfato de O,O-dietilo y de S-(2-etilmercapto-etilo)	500 )	140	120	2000 )	45	3,1
	250 )		60 )	2000 )		
	125 )		30 )	2000 )		
	62,5 )		15 )	2000 )		
fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-carbomoxi-l-propen-2-ilo)	12 )	5	12	2000 )	1,4	3,6
	6 )		6 )	2000 )		
	3 )		3 )	2000 )		
	1,5 )		1,5 )	2000 )		
tiónofosfato de O,O-dietilo y de O-(quinoxalilo-(2))	250 )	70	250	2000 )	24	2,9
	125 )		125 )	2000 )		
	62,5 )		62,5 )	2000 )		
	31,25 )		31,25 )	2000 )		

375757

T A B L A 11

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Comparación Insecti
tíolotiofosfato de O,O-dietilo y de S-(2-etilmercapto- etilo)	500 )	140	120
	250 )		60
	125 )		30
	62,5 )		15
fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo)	12 )	5	12
	6 )		6
	3 )		3
	1,5 )		1
tíonofosfato de O,O-dietilo y de O-[quinoxalilo-(2)]	250 )	70	250
	125 )		125
	62,5 )		62
	31,25 )		31



375757

Concentración del caldo para pulverización en ppm		b) CL <sub>50</sub> en ppm insecticida con agent sinergístico S <sub>3</sub>	Potencia relativa = a/b		
Insecticida	Agente sinergístico S <sub>3</sub>				
120 60 30 15	2000 2000 2000 2000	45	3,1		
12 6 3 1,5	2000 2000 2000 2000				
250 125 62,5 31,25	2000 2000 2000 2000			24	2,9

375757

- 22 -



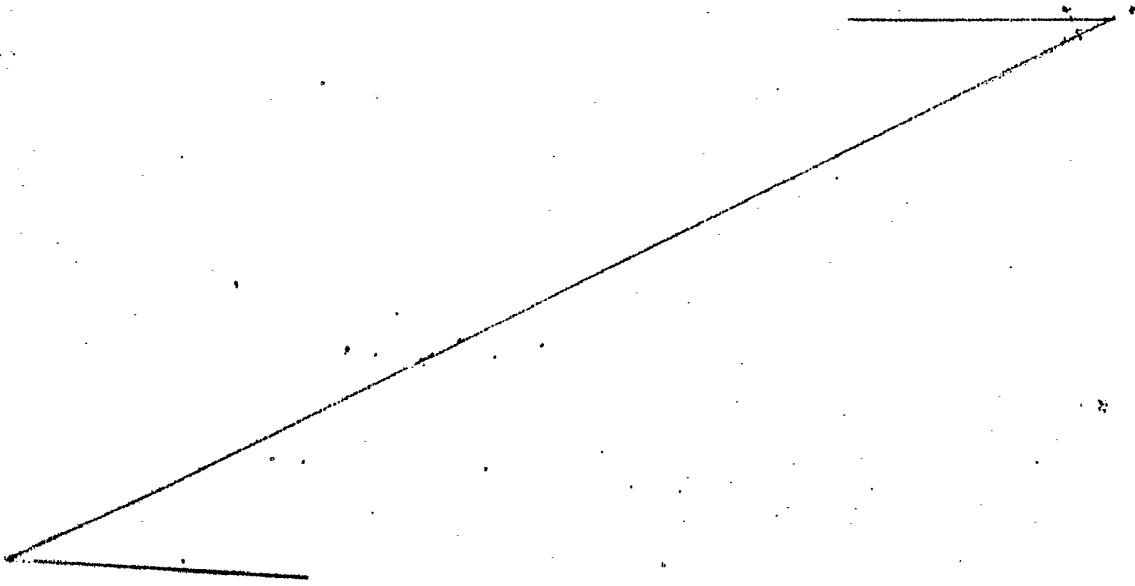
130-3040

4. Efecto insecticida por contacto contra  
Tribolium confusum

5 El efecto de las mezclas de la invención  
contra *Tribolium confusum* fue probado en forma aná-  
loga a la descrita en el ensayo que se efectuó con  
*Ceratitis capitata*.

10 El agente sinérgico  $S_2$  en la Tabla 12  
significa el compuesto de fórmula I, en donde cada  
uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  tiene el significado de  
un radical etilo. El agente sinérgico  $S_3$  en la  
Tabla 13 significa un compuesto de fórmula I, en don-  
de cada uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  tienen el signifi-  
cado de un radical n-propilo.

15 El agente sinérgico usado por sí solo no  
indica efecto sinérgico alguno. De los resultados  
de los ensayos puede desprenderse que las mezclas de  
la invención tienen una eficacia considerablemente más  
alta que los insecticidas usados por sí solos.





375757

T A B L A 12-

375757

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm		Potencia relativa = a/b
	a) Insecticida sin agente sinérgico	b) Insecticida con agente sinérgico S <sub>2</sub>	
tiotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(2-etil-mercapto-etilo)	400	2000	2,6
	200	2000	
	100	2000	
	50	2000	
tiotionofosfato de O,O-dietilo y de S-(etilmercapto-metilo)	160	2000	4,3
	80	2000	
	40	2000	
	20	2000	

375757

T A B L A 12-

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CI <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Co pa  Insecti
tiolotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(2-etil-mercapto-ctilo)	400 )	190	200
	200 )		100
	100 )		50
	50 )		25
tiolotionofosfato de O,O-dietilo y de S-(etilmercapto-metilo)	160 )	56	40
	80 )		20
	40 )		10
	20 )		5



375757

Concentración del caldo para pulverización en ppm		CL <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>2</sub>	Potencia relativa = a/b
Insecticida	Agente sinérgico S <sub>2</sub>		
200 100 50 25	2000 2000 2000 2000	72	2,6
40 20 10 5	2000 2000 2000 2000	13	4,3

375757

T A B L A 13



375757

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	CL <sub>50</sub> en ppm b) insecticida con agente sinérgico S <sub>5</sub>	Potencia relativa = a/b
tiotionofosfato de O,O-dietilo y de S-(etilmercapto-etilo)	160 )	74	17	4,4
	80 )			
	40 )			
	20 )			
tiotionofosfato de O,O-dimetile y de S-(2-etilmercapto-etilo)	400 )	160	77	2,1
	200 )			
	100 )			
	50 )			
tiotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(1,2-di-etoxi-carbonil - etilo)	800 )	360	170	2,1
	400 )			
	200 )			
	100 )			
tionofosfato de O,O-dietilo y de O-(2-isopropil-4-metil-pirimidilo-6)	160 )	60	30	2,0
	80 )			
	40 )			
	20 )			

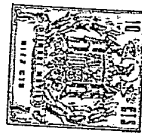
Concentración del caldo para pulverización en ppm	Insecticida	Agente sinérgico S <sub>5</sub>
40	)	2000
20		2000
10		2000
5		2000
200	)	2000
100		2000
50		2000
25		2000
800	)	2000
400		2000
200		2000
100		2000
160	)	2000
80		2000
40		2000
20		2000

375757

-24-

T A B L A 13

Insecticida	Concentración del caldo para pulverización en ppm	CL <sub>50</sub> en ppm a) insecticida sin agente sinérgico	Cor par Insect
tiolotionofosfato de O,O-dietilo y de S-(etilmercapto-metilo)	160 )	74	40
	80 )		20
	40 )		10
	20 )		5
tiolotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(2-etilmercapto-etilo)	400 )	160	200
	200 )		100
	100 )		50
	50 )		25
tiolotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(1,2-di-etoxi-carbonil- etilo)	800 )	360	800
	400 )		400
	200 )		200
	100 )		100
tionofosfato de O,O-dietilo y de O-(2-isopropil-4-metil-pirimidilo-6)	160 )	60	160
	80 )		80
	40 )		40
	20 )		20



375757

No	Concentración del caldo para pulverización en ppm		CL <sub>50</sub> en ppm insecticida con agente sinérgico S <sub>3</sub>	Potencia relativa = a/b
	Insecticida	Agente sinérgico S <sub>3</sub>		
	40	2000 )	17	4,4
	20	2000 )		
	10	2000 )		
	5	2000 )		
	200	2000 )	77	2,1
	100	2000 )		
	50	2000 )		
	25	2000 )		
	300	2000 )	170	2,1
	400	2000 )		
	200	2000 )		
	100	2000 )		
	160	2000 )	30	2,0
	80	2000 )		
	40	2000 )		
	20	2000 )		



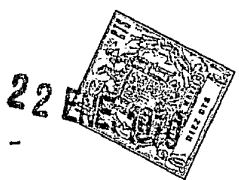
375757

Los caldos de aplicación pueden usarse como las composiciones usuales, por ejemplo:

Se mezclan 13 partes en peso de tioletionofosfato de 0,0-dimetilo y de S-(N-metilcarbamoil-metilo), 26 partes en peso de un sinergista de fórmula general I, 51 partes en peso de xileno y 10 % de un emulsificante que consiste de una mezcla 1:1 de éter isooctilfenildecaglicólico y dodecibencenosulfonato de calcio.

Se mezclan 30 partes en peso de tionofosfato de 0,0-dietilo y de O-(p-nitrofenilo), 30 partes en peso de un sinergista de fórmula I, 15 partes en peso de éter isooctilfenildecaglicólico y 25 partes en peso de xileno, con lo cual se obtiene una solución clara que puede agitarse fácilmente con agua para proporcionar una emulsión de fina dispersión.

Se mezclan 20 partes en peso de tioletionofosfato de 0,0-dietilo y de S-(etilmercapto-metilo), 20 partes en peso de un sinergista de fórmula I, 20 partes en peso de éter isooctilfenildecaglicólico y 40 partes en peso de xileno. Se obtiene una solución clara que puede agitarse fácilmente con agua proporcionando una emulsión de fina dispersión. En lugar de xileno también puede usarse clorobenceno o una mezcla de clorobenceno y xileno.



375757

Se mezclan 20 partes en peso de fosfato de 0,0-dimetilo y de 0-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo), 20 partes en peso de éter isoocetilfenildecaglicólico y 40 partes en peso de xileno. Se obtiene una solución clara que puede agitarse fácilmente con agua proporcionando una emulsión de fina dispersión. En lugar de xileno también puede usarse clorobenceno o una mezcla de clorobenceno y xileno.

Los agentes sinérgicos de fórmula I han sido descritos en la literatura o pueden obtenerse en forma análoga a los compuestos de fórmula I ya descritos (por ejemplo en Chem.Abstacts 48, 3244 [1954]).

El compuesto de fórmula I, en donde  $R_1$  y  $R_2$  significan radicales n-propilo, puede producirse, por ejemplo, tal como sigue:

Se añaden 222 g de  $P_2S_5$  a 1500 cc de benceno y a la mezcla se les añaden luego por gotas, en el transcurso de 1 hora, 240 g de n-propanol. La mezcla de la reacción se agita a la temperatura de reflujo hasta que cese el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno. Seguidamente se enfría la mezcla hasta temperatura ambiente y se filtra.

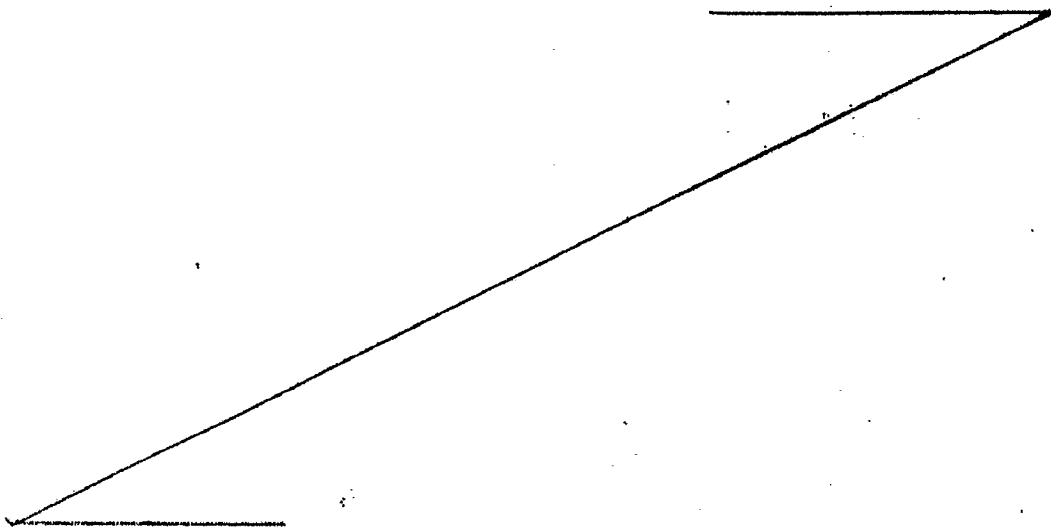


**375757**

A continuación se ajusta el valor pH de la solución de benceno a 6 con aprox. 258 g de hidróxido de sodio en 1500 cc de agua, con enfriamiento, y la fase acuosa se sigue elaborando. Una mezcla de 100 g  
5 de ácido sulfúrico al 98%, 85 g de peróxido de hidrógeno al 40% y 900 cc de agua se añade, por gotas, a la fase acuosa durante el transcurso de 40 minutos con agitación, a 0-10°C. Se sigue agitando la mezcla durante  
10 te 30 minutos a temperatura ambiente y luego se le añaden 200 cc de cloroformo y se agita nuevamente durante 15 minutos. A continuación se separa la capa de cloroformo, se seca y se evapora. El aceite resultante se libera de las partes fácilmente volátiles a una presión de  $10^{-2}$  mm y una temperatura de baño inicial de  
15 100°C, la cual se aumenta gradualmente hasta 140°C.

Análisis:

Calculado:	C 33,8	H 6,6	P 14,5	S 30,0 %
Hallado:	34,1	6,8	14,7	30,1 %





NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones

5.

anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a cuatro Solicitudes de Patente presentadas en Suiza números 1039/69 de 24 de enero de 1.969;

10.

6410/69 de 28 de abril de 1.969; 14751/69 de 1 de octubre de 1.969 y de 12 de enero de 1.970

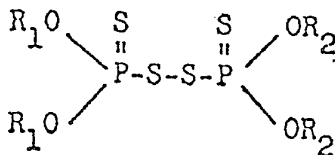
acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y

15.

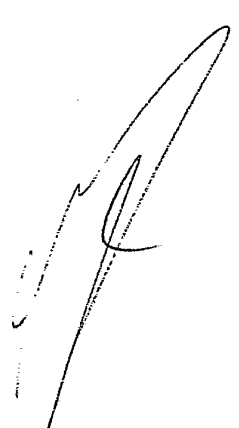
por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPOSICION PESTICIDA SINERGISTICA; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1ª - Procedimiento para la producción de una composición pesticida sinérgica, caracterizado por el hecho de que se mezcla un compuesto de fórmula I,

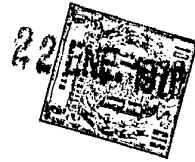


I



375757

-29-



en donde  $R_1$  significa un radical alquilo inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y  $R_2$  significa un radical alquilo inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, con un éster del ácido fosfórico de acción pesticida.

5.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster del ácido fosfórico de acción pesticida se selecciona entre tiolo-

10.

tionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3,benzotriacín-3-il-metilo), fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-N,N-dimetilcarbamoil-1-propen-2-ilo), fosfato de O,O-dimetilo y de O-(2,2-dicloro-vinilo),

15.

(1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil)-fosfonato de O,O-dimetilo, tiolotionofosfato de O,O-dietilo y de S-(2-etilmercapto-etilo), tiolotionofosfato de O,O-dietilo y

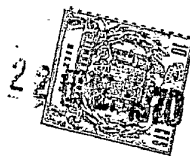
20.

de O-(2-etilmercapto-etilo), tionofosfato de O,O-dimetilo y de O-[quinoxalilo-(2)], tionofosfato de O,O-dietilo y de O-[quinoxalilo-(2)], tiolotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(2,3-dihidro-5-metoxi-2-oxo-1,3,4-tiadiazol-3-il-metilo) y fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-N-metilcarbamoil-1-propen-2-ilo).

25.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster del ácido fosfórico de acción pesticida se selecciona entre tionofosfato de O,O-dietilo y de O-(p-nitrofenilo), tiolotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(N-metilcarbamoil-metilo), fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-cloro-1-N-dietil-carbamoil-1-propen-2-ilo), fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo), tiolotionofosfato de O,O-dietilo y de S-(etilmercapto-metilo),

30.



tionofosfato de O,O-dietilo y de O-(2-isopropil-4-metil-pirimidilo-6), tiolotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(2-etil-mercapto-etilo) y tiolotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(1,2-di-etoxicarbonil-etilo).

5. 4ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el compuesto de fórmula I cada uno de los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  significa un radical metilo, etilo o n-propilo.
10. 5ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción en peso entre el éster del ácido fosfórico de acción pesticida y el compuesto de fórmula I es entre 2:1 y 1:100.
15. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicha proporción es entre 1:1 y 1:6.
20. 7ª - Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la composición pesticida sinérgica incorpora una parte en peso de éster del ácido fosfórico de acción pesticida seleccionado entre tiolotionofosfato de O,O-dimetilo y de S-(N-metil-carbamoil-metilo), tionofosfato de O,O-dietilo y de O-(p-nitrofenilo), tiolotionofosfato de O,O-dietilo y de S-(etilmercapto-metilo) y fosfato de O,O-dimetilo y de O-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo), y entre 1 y 2 partes en peso de un compuesto de fórmula I.
25. 8ª - Procedimiento para la producción de una composición pesticida sinérgica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 30.

375757



-31-

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

Madrid, 22 ENE. 1970  
SANDOZ, A.G.,

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
p. Firmado: F. Hernández Ruiz