

3772

377860



ACIÓ	log 7
Aol	f
CLASE	M

PATENTE DE INVENCION

Ref: Nit 33-Sp.

377860

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos organo-fosfóricos de efecto pesticida.

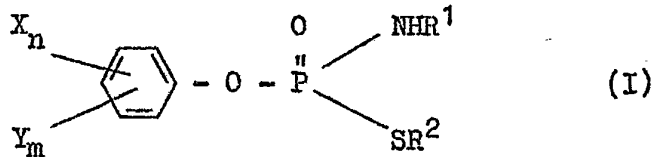
=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos organo-fosfóricos de fórmula general I.

377860



5. en la que R¹ significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R² significa alquilo, halogenoalquilo o aralquilo, saturado o sin saturar, X significa hidrógeno o halógeno, Y significa hidrógeno, alquilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a 3 y m es 1 ó 2.

10. Las nuevas sustancias activas de la presente invención se pueden emplear como insecticidas contra una amplia gama de insectos perjudiciales y muestran un efecto insecticida extraordinariamente bueno contra las más variadas clases de insectos perjudiciales para los arrozales, tales como la langosta de las plantas de arroz y las y las langostas de la hoja de arroz, los cicádidos, así como otros insectos perjudiciales de la clase de los coleópteros y dípteros. También son muy eficaces contra los nematodos perjudiciales a las plantas. Como característica especial de los compuestos de la presente invención se puede considerar el efecto especial que muestran contra los ácaros, especialmente contra aquellos ácaros de araña que son resistentes a los compuestos organo-fosfóricos.

15. Asimismo es el efecto insecticida contra las larvas de la clase de los lepidópteros en un múltiplo mayor que el de los compuestos análogos empleados generalmente.

20.



377860

Además estos agentes muestran un efecto contra las

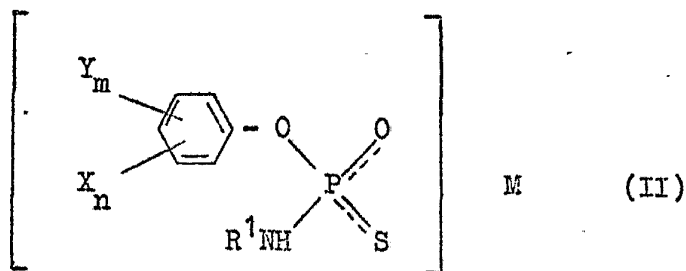
enfermedades de las plantas que se producen por una amplia gama de hongos, por anchimicetos, ficomicetos, ascomicetos, basidiomicetos, fungi imperfecti, etc. Muestran, en especial, un excelente efecto fungicida contra el añublo (*Pyricularia oryzae*), contra las enfermedades de las hojas originadas por *Helminthosporium* y contra *Hypochnus sasakii* en las plantas de arroz, así como el añublo en los árboles frutales y hortalizas.

- 5.
10. Los compuestos de la presente invención muestran, por lo tanto, un buen efecto biológico de amplia gama ya que poseen tanto una actividad insecticida como fungicida, y son por lo tanto especialmente favorables. Además no existe en estas sustancias activas ningún problema respecto a una toxicidad residual en los productos de la recolección, ya que no contienen ningún metal pesado, tales como compuestos del mercurio, cuya toxicidad crónica en los mamíferos ya está resultando un problema de salubridad nacional. Adicionalmente las sustancias activas son de fácil manipulación.
- 15.
- 20.

Las sustancias activas de la presente invención de fórmula general I mencionada son compuestos nuevos que se han sintetizado por primera vez. Se obtienen de la manera siguiente:

25. Para la obtención de ésteres del ácido organofosfórico de fórmula I se hace uso de un procedimiento que consiste en hacer reaccionar una sal del ácido tiofosfórico de fórmula

377860

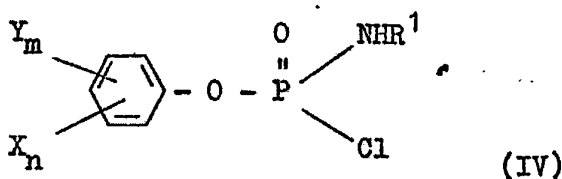


en la que R^1 , X, Y, m y n tienen los significados arriba indicados y M significa un átomo de metal o el resto amónico, con un compuesto de fórmula general III



5. en la que R^2 tiene el significado arriba indicado y Hal significa un átomo de halógeno.

La sal del ácido tiosfosfórico de fórmula general II se obtiene haciendo reaccionar un cloruro de O-fenil-N-alkilamido-tionofosforilo de fórmula general IV



10. en la que R^1 , X, Y, m y n tienen los significados arriba indicados, con un alcali de fórmula general V



en la que M tiene el significado arriba indicado.

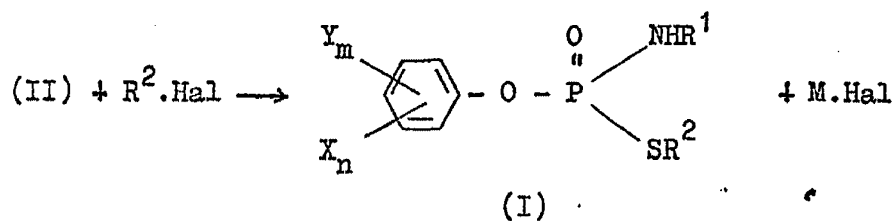
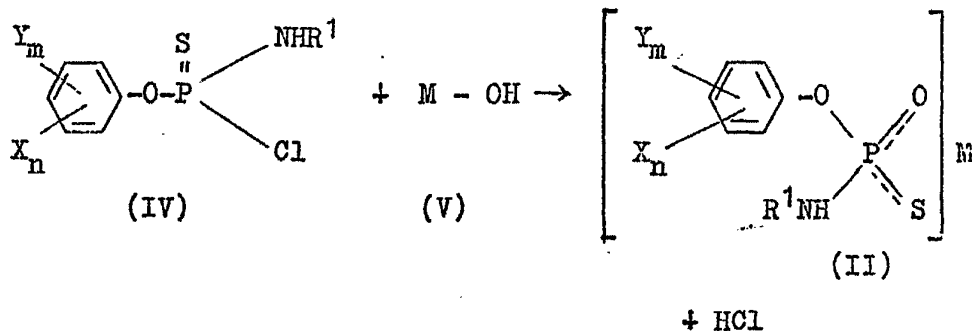
Según la presente invención se hace reaccionar el cloruro del ácido amido-tionofosfórico de fórmula general

377860



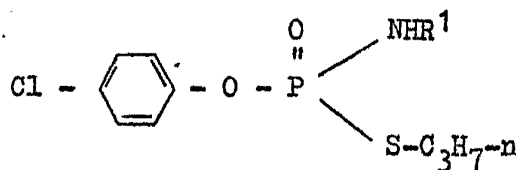
IV con un álcali de fórmula general V y la sal del ácido tiofosfórico de fórmula general II, así obtenida, se hace reaccionar para la obtención de un éster del ácido organofosfórico de fórmula general I, con un compuesto de fórmula general III.

La reacción se representa por el siguiente esquema general de fórmulas



Los siguientes ejemplos de ejecución explican el procedimiento para la obtención de las sustancias activas según la presente invención.

Ejemplo de preparación 1





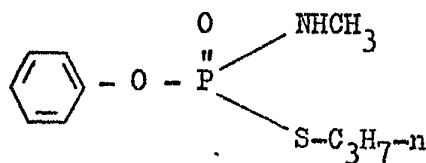
- 6 -
377860

- Se disolvieron 34 g de hidróxido potásico en 250 cc de agua y a continuación se mezcló con 200 cc de dióxano. A esto se agregaron gota a gota 85 g de cloruro de O-(4-clorofenil)-N-i-propilamidotionofosforilo bajo agitación y a una temperatura de 50°. Se siguió agitando durante 1 hora. Después de separar por destilación de la mezcla de reacción la cantidad principal del dióxano se agregaron 400 cc de agua y 300 cc de benceno y se agitó inténsamente. Se separó la capa bencénica y el agua se separó por destilación. El residuo se disolvió en acetona mediante calentamiento y se separó la sal inorgánica. Después de separar la acetona por destilación se agregó n-hexano y tolueno al residuo. Se obtuvieron 60 g de O-(4-clorofenil)-N-i-propilamidotionofosfato potásico cristalizado.
- 5.
- 10.
- 15.

- 31 g de la sal potásica del compuesto arriba mencionado se disolvieron en alcohol y a la solución se gotearon 13 g de bromuro n-propílico a una temperatura de 30 hasta 40°C. Después de agitar durante 3 horas a una temperatura de 70°C se enfrió la mezcla de reacción y la sal inorgánica se separó por filtración. Después de separar por destilación el alcohol, se recogió el residuo en benceno. La solución bencénica se lavó con solución acuosa al 1 % de carbonato sódico y se secó sobre sulfato sódico anhidro. Después de separar el benceno por destilación se recrystalizó el residuo en n-hexano que contenía una reducida cantidad de benceno. Se obtuvieron 23,6 g de O-(4-clorofenil)-S-N-propil-N-i-propilfosforamidotioato en forma de cristales blancos con un punto de fusión de 42 a 43°C.
- 20.
- 25.
- 30.

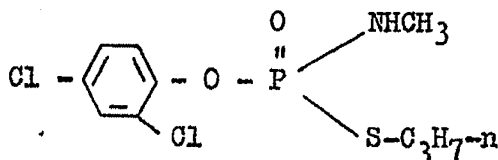


Ejemplo de preparación **377860**



- Se disolvieron 11,2 g de hidróxido potásico en 60 cc de agua y se agregaron 60 cc de dioxano. Se agregaron bajo agitación, a una temperatura de 30 a 40°C, gota a gota 22,2 g de cloruro de O-fenil-N-metil-amidotionofosforilo. Terminada la adición se agitó la mezcla de reacción durante otros 30 minutos a una temperatura de 50°C. A la mezcla de reacción se gotearon 12,3 g de bromuro n-propílico y se agitó a una temperatura de 60°C hasta completar la reacción. Después de separar el dioxano por destilación se agregó una gran cantidad de agua a la mezcla de reacción restante. El producto de reacción se extrajo con benceno. La capa bencénica se lavó con agua y con una solución acuosa al 1 % de carbonato sódico y se secó sobre sulfato sódico anhidro. Después de separar el benceno por destilación se obtuvieron 17,8 g de O-fenil-S-n-propil-N-metilfosforamidotioloato con un punto de ebullición de 145 a 150°C/0,1 mm Hg. n_D^{20} 1,5370.

Ejemplo de preparación 3





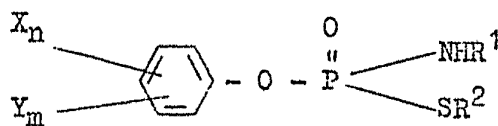
- Se disolvieron 11,2 g de hidróxido potásico en 60 cc de agua y se agregaron 60 cc de dioxano. Bajo agitación se agregaron a la mezcla de reacción, gota a gota y a una temperatura comprendida entre 30 y 40°C, 29,1 g de
5. cloruro de O-(2,4-diclorofenil)-N-metil-amidotionofosforilo. Terminada la adición se siguió agitando durante una hora a una temperatura de 50°C. Después de separar por destilación el dioxano de la solución de reacción se lavó el residuo con benceno y se evaporó hasta sequedad. El re
10. siduo obtenido se recogió en 100 cc de alcohol etílico. A la solución se gotearon a una temperatura de 30 hasta 40°C 12,3 g de bromuro n-propílico. A continuación se agitó la mezcla durante 3 horas a una temperatura de 70°C. La mezcla de reacción se enfrió y la sal inorgánica precipitada se separó por filtración. Después de separar por des
15. tilación el alcohol etílico del filtrado se disolvió el residuo en benceno. La solución se lavó con agua y con una solución acuosa al 1 % de carbonato sódico y se secó sobre sulfato sódico anhidro. Después de separar el benceno por
20. destilación se destiló el residuo en vacío y se obtuvieron 23,5 g de O-(2,4-diclorofenil)-S-n-propil-N-metilfosforamidotiolato con un punto de ebullición de 166 hasta 174°C/ 0,05 mm Hg. n_D^{20} 1,5601.

25. Los compuestos resumidos en la tabla I a continuación se obtienen esencialmente según el mismo procedimiento.

377860



T A B L A I





Com- pues to N ^o	X	Y	R ¹	R ²	Propiedades físicas		
					p.f. °C	p.sb. °C/mm Hg	n _D ²⁰
1	H	H	CH ₃	CH ₃		143-148/0,05	1.5603
2	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅		141-149/0,05	1.5509
3	H	H	CH ₃	C ₃ H _{7-n}		145-150/0,1	1.5370
4	H	H	CH ₃	C ₃ H _{7-i}		135-140/0,1	1.5334
5	H	H	CH ₃	C ₄ H _{9-n}		146-150/0,08	1.5338
6	H	H	CH ₃	C ₅ H _{11-i}		148-150/0,1	1.5112
7	H	H	CH ₃	C ₆ H _{13-n}		145-154/0,08	1.5219
8	H	H	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		135-136/0,07	1.5590
9	H	H	CH ₃	-CH ₂ C≡CH			
10	H	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl			
11	H	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		175-176/0,2	1.5539
12	H	H	CH ₃	-CH ₂ -	71-72		
13	H	H	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}		153-162/0,15	1.5354
14	H	H	C ₂ H ₅	C ₄ H _{9-n}		145-153/0,1	1.5293
15	H	H	C ₂ H ₅	C ₅ H _{11-n}			

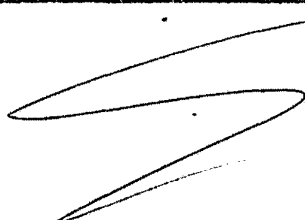
377860

24



TABLA I (continuación)




Com- pues- to N°	X	Y	R ¹	R ²	Propiedades físicas		
					P.f. °C	p.eb. °C/mm Hg	n _D ²⁰
16	H	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂			1.5508
17	H	H	C ₂ H ₅	-CH ₂ - 			1.5828
18	H	H	C ₃ H _{7-n}	CH ₃			
19	H	H	C ₃ H _{7-n}	C ₂ H ₅		142-143/0,2	1.5362
20	H	H	C ₃ H _{7-n}	C ₃ H _{7-n}		150-156/0,1	1.5308
21	H	H	C ₃ H _{7-n}	C ₄ H _{9-n}		140-144/0,05	1.5259
22	H	H	C ₃ H _{7-i}	CH ₃	62-63		
23	H	H	C ₃ H _{7-i}	C ₂ H ₅	67-68		
24	H	H	C ₃ H _{7-i}	C ₃ H _{7-n}	62-63		
25	H	H	C ₃ H _{7-i}	C ₃ H _{7-i}	45-46	120-123/0,05	
26	H	H	C ₃ H _{7-i}	C ₄ H _{9-n}	36-37		
27	H	H	C ₃ H _{7-i}	C ₅ H _{11-n}			
28	H	H	C ₃ H _{7-i}	C ₄ H _{9-i}	59-60		
29	H	H	C ₃ H _{7-i}	C ₆ H _{13-n}		140-145/0,04	1.5119
30	H	H	C ₃ H _{7-i}	-CH ₂ CH=CH ₂	56-58		
31	H	H	C ₃ H _{7-i}	-CH ₂ C≡CH	75-76		
32	H	H	C ₃ H _{7-i}	-CH ₂ CH ₂ Cl	39-41		
33	H	H	C ₃ H _{7-i}	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	43-44	153-156/0,05	
34	H	H	C ₃ H _{7-i}	-CH ₂ - 	81-83		
35	H	H	C ₄ H _{9-n}	CH ₃		150-160/0,1	1.5373





377860



TABLA I (continuación)

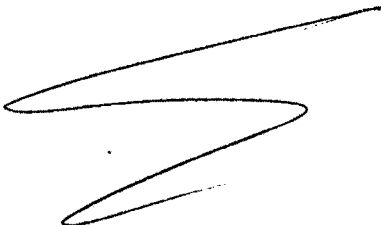
Com- pues- to N ^o	X	Y	R ¹	R ²	Propiedades físicas		
					P.f. °C	p.eb. °C/mm Hg	n _D ²⁰
36	H	H	C ₄ H ₉ -n	C ₂ H ₅		143-147/0,05	1.5319
37	H	H	C ₄ H ₉ -n	C ₃ H ₇ -n		143-145/0,05	1.5272
38	H	H	C ₄ H ₉ -n	C ₄ H ₉ -n		158-163/0,1	1.5229
39	H	H	C ₄ H ₉ -i	CH ₃	42-43	135-145/0,05	
40	H	H	C ₄ H ₉ -i	C ₂ H ₅	35-36	145-150/0,05	
41	H	H	C ₄ H ₉ -i	C ₃ H ₇ -n	46-47	143-145/0,05	
42	H	H	C ₄ H ₉ -i	C ₄ H ₉ -n	31-32	151-154/0,05	
43	H	H	C ₄ H ₉ -sec	CH ₃	44-46	135-140/0,05	
44	H	H	C ₄ H ₉ -sec	C ₂ H ₅	61-63		
45	H	H	C ₄ H ₉ -sec	C ₃ H ₇ -n	63-66		
46	H	H	C ₄ H ₉ -sec	C ₄ H ₉ -n	41-44		
47	H	H	C ₆ H ₁₃ -n	CH ₃		156-166/0,1	1.5271
48	H	H	C ₆ H ₁₃ -n	C ₂ H ₅		159-165/0,1	1.5149
49	H	H	C ₆ H ₁₃ -n	C ₃ H ₇ -n		155-160/0,1	1.5118
50	H	H	C ₆ H ₁₃ -n	C ₄ H ₉ -n		162-168/0,08	1.5120
51	H	H	- 	C ₂ H ₅	95-97		
52	H	H	- 	C ₃ H ₇ -n	85-87		
53	H	H	- 	C ₄ H ₉ -n	84-85		
54	4-Cl	H	CH ₃	CH ₃	45-47	149-150/0,1	
55	4-Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅		146-148/0,1	1.5582

377860

24 MAR 1970

TABLA I (continuación)

Com- pues to Nº	X	Y	R ¹	R ²	Propiedades físicas		
					P.f. °C	P.eb. °C/mm Hg	n _D ²⁰
56	4-Cl	H	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		155-160/0,08	1.5492
57	4-Cl	H	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		162-170/0,15	1.5402
58	4-Cl	H	CH ₃	C ₅ H ₁₁ -n			
59	4-Cl	H	CH ₃	C ₆ H ₁₃ -n		156-165/0,05	1.5319
60	4-Cl	H	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		148-152/0,05	1.5659
61	4-Cl	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl			
62	4-Cl	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		197/0,3	1.5663
63	4-Cl	H	CH ₃	-CH ₂ - 		176-190/0,04	1.5909
64	4-Cl	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n		158-160/0,2	1.5440
65	4-Cl	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -n		160-169/0,07	1.5380
66	4-Cl	H	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	99-101		
67	4-Cl	H	C ₃ H ₇ -i	C ₂ H ₅	73-74		
68	4-Cl	H	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n	42-43		
69	4-Cl	H	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n		154-158/0,1	1.5318
70	4-Cl	H	C ₃ H ₇ -i	C ₆ H ₁₃ -n	36-37	155-162/0,06	
71	4-Cl	H	C ₃ H ₇ -i	-CH ₂ CH=CH ₂	61-62		
72	4-Cl	H	C ₃ H ₇ -i	-CH ₂ C≡CH	63-64		
73	4-Cl	H	C ₃ H ₇ -i	-CH ₂ CH ₂ Cl	54-55	158-160/0,07	
74	4-Cl	H	C ₃ H ₇ -i	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	43-45	169-171/0,05	
75	4-Cl	H	C ₃ H ₇ -i	-CH ₂ - 	98-99		



377860



TABLA I (continuación)


Com- pues- to Nº	X	Y	R ¹	R ²	Propiedades físicas				
					P.f. °C	P.eb. °C/mm Hg	n _D ²⁰		
76	2-Cl	H	CH ₃	CH ₃	75-77	147-156/0,05			
77	2-Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅					
78	2-Cl	H	CH ₃	C ₃ H _{7-n}				146-148/0,1	1.5529
79	2-Cl	H	CH ₃	C ₄ H _{9-n}				147-158/0,04	1.5480
80	2-Cl	H	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}				166-175/0,06	1.5455
81	2-Cl	H	C ₂ H ₅	C ₄ H _{9-n}	86-88	151-165/0,03	1.5396		
82	2-Cl	H	C ₃ H _{7-i}	CH ₃					
83	2-Cl	H	C ₃ H _{7-i}	C ₂ H ₅				63-64	
84	2-Cl	H	C ₃ H _{7-i}	C ₃ H _{7-n}				39-40	
85	2-Cl	H	C ₃ H _{7-i}	C ₄ H _{9-n}				34-35	
86	2-Cl	H	C ₃ H _{7-i}	C ₆ H _{13-n}		180-184/0,1	1.5345		
87	4-Cl	H	C ₄ H _{9-n}	C ₃ H _{7-n}					
88	4-Cl	H	C ₄ H _{9-n}	C ₄ H _{9-n}				170-179/0,05	1.5308
89	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	CH ₃				167-168/0,1	1.5775
90	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	C ₂ H ₅				155-161/0,07	1,5682
91	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	C ₃ H _{7-n}		166-174/0,05	1.5601		
92	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	C ₄ H _{9-n}				168-170/0,1	1.5536
93	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	C ₆ H _{13-n}				165-173/0,05	1.5392
94	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂				163-168/0,08	1.5747
95	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	-CH ₂ C≡CH					

377860

- 14 -



TABLA I (continuación)

Com- pues- to N°	X	Y	R ¹	R ²	Propiedades físicas		
					P.f. °C	P.cb. °C/mm Hg	n _D ²⁰
96	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl			
97	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	-CH ₂ - 		184-200/0,07	1.5931
98	2,4-Cl ₂	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n		167-177/0,05	1.5529
99	2,4-Cl ₂	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -n		168-177/0,1	1.5478
100	2,4-Cl ₂	H	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	89-92		
101	2,4-Cl ₂	H	C ₃ H ₇ -i	C ₂ H ₅	29-31		
102	2,4-Cl ₂	H	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n	37-38	157-158/0,1	
103	2,4-Cl ₂	H	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n	38-39	161-167/0,1	
104	2,4-Cl ₂	H	C ₃ H ₇ -i	C ₆ H ₁₃ -n			
105	2,4-Cl ₂	H	C ₃ H ₇ -i	-CH ₂ CH ₂ Cl			
106	2,4,5-Cl ₃	H	CH ₃	CH ₃	98-100		
107	2,4,5-Cl ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	70-71		
108	2,4,5-Cl ₃	H	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		170-171/0,13	1.5705
109	2,4,5-Cl ₃	H	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		182-193/0,1	1.5630
110	2,4,5-Cl ₃	H	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		174-177/0,1	1.5846
111	2,4,5-Cl ₃	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl			
112	2,4,5-Cl ₃	H	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	86-87		
113	2,4,5-Cl ₃	H	C ₃ H ₇ -i	C ₂ H ₅	83-85		
114	2,4,5-Cl ₃	H	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n			
115	2,4,5-Cl ₃	H	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n			

377860

- 15 -

24



TABLA I (continuación)

Com- pues- to N ^o	X	Y	R ¹	R ²	Propiedades físicas		
					P.f. °C	P.eb. °C/mm Hg	n _D ²⁰
116	2,4,5-Cl ₃	H	C ₃ H ₇ -i	-CH ₂ CECH	90-93		
117	2,4,5-Cl ₃	H	C ₃ H ₇ -i	-CH ₂ CH ₂ Cl	88-91		
118	2,4,6-Cl ₃	H	CH ₃	CH ₃			
119	2,4,6-Cl ₃	H	CH ₃	C ₃ H ₇			
120	2,4,6-Cl ₃	H	CH ₃	C ₃ H ₇ -n			
121	2,4,6-Cl ₃	H	CH ₃	C ₄ H ₉ -n			
122	2,4,6-Cl ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	73-74		
123	2,4,6-Cl ₃	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n	49-52	159-161/0,1	
124	2,4,6-Cl ₃	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -n		166-167/0,08	1.5585
125	4-Br	H	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		156-158/0,08	1,5662
126	4-Br	H	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		165-171/0,1	1.5574
127	4-Br	H	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n			
128	4-Br	H	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n			
129	4-Cl	3-CH ₃	CH ₃	CH ₃	74-76	156-159/0,1	
130	4-Cl	3-CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅		156-157/0,1	1.5571
131	4-Cl	3-CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	49-52	158-163/0,1	
132	4-Cl	3-CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉ -n	40-41	165-169/0,1	
133	4-Cl	3-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n	38-39	160-164/0,1	
134	4-Cl	3-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n		160-163/0,2	1.5322
135	6-Cl	2-CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		150-155/0,2	1.5335

377860

- 16 -



TABLA I (continuación)

Com- pues- to Nº	X	Y	R ¹	R ²	Propiedades físicas		
					P.f. °C	P.eb. °C/1mm Hg	n _D ²⁰
136	6-Cl	2-CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		150-153/0,1	1.5284
137	6-Cl	2-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n			
138	6-Cl	2-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n			
139	4-Cl	3,5(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	73-75	165-167/0,07	
140	4-Cl	3,5(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₄ H ₉ -n	62-64	171-175/0,05	
141	4-Cl	3,5(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n			
142	4-Cl	3,5(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n			
143	H	4-CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		150-160/0,06	1.5387
144	H	4-CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		150-155/0,05	1,5341
145	H	4-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n			
146	H	4-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -n			
147	H	4-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₂ H ₅	87-89		
148	H	4-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n	42-44		
149	H	4-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n	40-41		
150	H	3-CH ₃	CH ₃	CH ₃		147-150/0,1	1.5550
151	H	3-CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		136-142/0,05	1.5409
152	H	3-CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		148-155/0,05	1.5349
153	H	3-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n			
154	H	3-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -n			
155	H	3-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₂ H ₅	59-63		



TABLA I (continuación)

Com- pues- to N ^o	X	Y	R ¹	R ²	Propiedades físicas		
					P.f. °C	P.eb. °C/mm Hg	n _D ²⁰
156	H	3-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n	65-67	148-155/0,15	1.5274
157	H	3-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n		147-154/0,1	1.5228
158	H	2-CH ₃	CH ₃	CH ₃		147-155/0,1	
159	H	2-CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		138-145/0,08	1.5411
160	H	2-CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		149-157/0,15	1.5350
161	H	2-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n	57-59		
162	H	2-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -n			
163	H	2-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₂ H ₅		57-59	
164	H	2-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n		52-54	
165	H	2-CH ₃	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n		57-60	
166	H	4-C ₂ H ₅	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	38-39	153-160/0,05	1.5360
167	H	4-C ₂ H ₅	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		150-157/0,04	1.5359
168	H	4-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n			
169	H	4-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -n			
170	H	4-C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	C ₂ H ₅		38-39	
171	H	4-C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n	42-43		
172	H	4-C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n	24-25		
173	H	2-C ₃ H ₇ -i	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		144-153/0,07	1.5332
174	H	2-C ₃ H ₇ -i	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		154-158/0,15	1.5285
175	H	2-C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n			

377860



1370

- 18 -

TABLA I (continuación)

Com- pues- to N ^o	X	Y	R ¹	R ²	Propiedades físicas		
					P.f. °C	P.eb. °C/mm Hg	n _D ²⁰
176	H	2-C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n			
177	H	2-C ₄ H ₉ -t	CH ₃	C ₂ H ₅		155-156/0,1	1.5331
178	H	2-C ₄ H ₉ -t	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		158-160/0,05	1.5289
179	H	4-C ₄ H ₉ -t	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		158-161/0,04	1.5257
180	H	4-C ₄ H ₉ -t	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂			
181	H	4-C ₄ H ₉ -t	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n			
182	H	4-C ₄ H ₉ -t	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -n			
183	H	4-C ₄ H ₉ -t	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n		153-159/0,1	1.5188
184	H	4-C ₄ H ₉ -t	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n		158-161/0,07	1.5164
185	H	2,4-(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		142-145/0,07	1.5398
186	H	2,4-(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		158-161/0,1	1.5322
187	H	2,4-(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n	35-36		
188	H	2,4-(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n	55-56		
189	H	3,4-(CH ₃) ₂	CH ₃ -n	C ₃ H ₇ -n		153-160/0,07	1.5420
190	H	3,4-(CH ₃) ₂	CH ₃ -n	C ₄ H ₉ -n		165-166/0,12	1.5362
191	H	3,4-(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n		158-162/0,2	1.5275
192	H	3,4-(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n	38-39		
193	H	3,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		143-147/0,05	1.5380



TABLA I (continuación)

Com- pues- to N ^o	X	Y	R ¹	R ²	Propiedades físicas		
					P.f. °C	P.eb. °C/mm Hg	n _D ²⁰
194	H	3,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		157-158/0,13	1.5321
195	H	3,5-(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n		140-141/0,06	1.5248
196	H	3,5-(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n	32-34		
197	H	4-CH ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅		160-163/0,15	1.5518
198	H	4-CH ₃ O	CH ₃	C ₃ H ₇ -n		165-169/0,1	1.5459
199	H	4-CH ₃ O	CH ₃	C ₄ H ₉ -n		171-174/0,15	1.5392
200	H	4-CH ₃ O	C ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -n	63-64		
201	H	4-CH ₃ O	C ₃ H ₇ -i	C ₄ H ₉ -n	53-55		

- Cuando las sustancias activas de la presente invención se emplean como productos químicos para la agricultura se aplican tal cuales o diluidos con agua, en caso dado empleando adyuvantes o en mezcla con materiales de carga en forma de líquidos, polvos humectables, concentrados emulsionables, agentes de espolvoreo, granulados, tabletas, aceites o pastas, que se pueden preparar según los métodos empleados generalmente en la industria de los productos químicos para la agricultura. Como vehículos sólidos sean mencionados, por ejemplo, los materiales inactivos, tales como talco, arcilla, caolin, montmorillonita, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, etc. Como vehículos líquidos sirven los disolventes o los no-disolventes que dispersan o pueden disolver la sustancia activa mediante aplicación de adyuvantes, por ejemplo, agua, alcoholes, benceno, xileno, dimetilnaftalina, fracciones aromáticas del petróleo, dimetilformamida, etc.

377860²⁴



- 20 -

Para garantizar su eficacia se pueden emplear las sustancias activas en mezcla con los productos auxiliares para los productos químicos para la agricultura, tales como, por ejemplo, agentes de esparción, de emulsión, de humectación, de adhesión, etc. Además se pueden emplear en mezcla con insecticidas, acaricidas y nematocidas, tales como compuestos organofosfóricos, carbamatos, compuestos de cloro y dinitro compuestos, o con fungicidas, tales como compuestos organofosfóricos, compuestos del azufre, ditiocarbamatos, dinitro compuestos y antibióticos, con herbicidas, tales como compuestos fenoxi sustituidos, carbamatos, compuestos de urea, compuestos triazínicos, compuestos clorofenólicos, compuestos de difeniléter y anilidas o con otros productos químicos para la agricultura y abonos.

La sustancia según la presente invención se pueden emplear también según uno de los métodos siguientes: los polvos se aplican directamente sobre las hojas de las plantas o se emplean durante el tratamiento de las simientes; los concentrados emulsionados se diluyen con agua, etc. a la concentración deseada y se pulverizan sobre los tallos y las hojas de las plantas; los polvos humectables se suspenden con agua a la concentración deseada y se pulverizan sobre los tallos y las hojas de las plantas; los granulados se aplican tal y como están sobre la tierra.

La cantidad de sustancia activa empleada generalmente se encuentra entre 15 y 1000g por 10 a, especialmente entre 40 y 500 g, pero también se puede aumentar o disminuir la cantidad según las necesidades. Esto depende también de la clase de la sustancias activas, de los



métodos de aplicación, de las finalidades de aplicación, de las formulaciones, etc.

Ejemplo de aplicación 1

5. 15 partes del compuesto nº 56 de la presente invención, 80 partes de una mezcla de tierra de diatomeas y caolin, 5 partes de Runnox (nombre comercial de un producto de Toho Kagaku Kogyo K.K.) se molturan y se mezclan hasta obtener un polvo humectable. Este se diluye con agua a una concentración de un 0,05 hasta un 0,001 % cuando se haya de emplear, por ejemplo, como acaricida.
- 10.

Ejemplo de aplicación 2

15. 30 partes del compuesto nº 108 de la presente invención, 30 partes de xileno, 30 partes de Kawakazol (un producto de Toho Kagaku Kogyo K.K.) y 10 partes del emulsionante Sorpol (nombre comercial de un producto de Toho Kagaku Kogyo K.K.) se mezclan y se agitan para formar un concentrado emulsionable. Este se diluye con agua a una concentración de entre 0,005 y un 0,1 % cuando la sustancia activa se ha de emplear, por ejemplo, como insecticida o fungicida.
- 20.

Ejemplo de aplicación 3

25. A una mezcla de 5 partes del compuesto nº 131 de la presente invención, 10 partes de bentonita, 83 partes de Zeeklit y 2 partes de sulfonato de lignina se agregan 25 partes de agua y la mezcla se amasa firmemente. Se corta finamente en forma de gránulos de un tamaño de malla de 20-40 con ayuda de un aparato desmenuzador. El granulado se secó a una temperatura entre 40 y 50°C. Se aplica mediante esparción sobre la superficie del terreno o sobre el agua de los campos de arroz, en una cantidad
- 30.



de 2 a 6 kg por 10 a.

Ejemplo de aplicación 4

5. 2 partes del compuesto nº 54 de la presente invención y 98 partes de una mezcla de talco y arcilla (3:1) se molturan y se mezclan hasta formar un polvo. Este se aplica directamente sobre las plantas o el suelo.

Ejemplo de aplicación 5

10. 3 partes del compuesto nº 109 de la presente invención y 10 partes de metilnaftalina se disuelven en 7 partes de dimetilformamida. La mezcla se disolvió además en 80 partes de freon para formar una solución unitaria y se empleó en forma de un aerosol por pulverización.

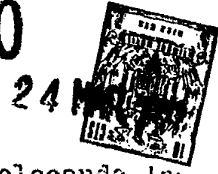
Ejemplo de aplicación 6

15. 1,5 partes del compuesto nº 80 de la presente invención se disuelven en 20 partes de Velcicol (un producto de la Velcicol Chemical Corporation, disolvente aromático). La solución se mezcló con 78,5 partes de Deobace para formar un preparado oleaginoso. Este se aplica en una cantidad de 60 cc por m² sobre vertederos y similares donde hay gran cantidad de moscas.
- 20.

En los ejemplos siguientes se indica la eficacia de las sustancias activas de la presente invención como productos químicos para la agricultura y la jardinería.

Ejemplo de ensayo 1

25. Aplicación contra añublo (ensayo en tiestos). Sobre plantas de arroz (variedad Jukkoku en estado de brote, que se criaron en tiestos de 12 cm de diámetro, se pulverizó una solución diluida de la sustancia activa de la presente invención, con la concentración prescrita,
30. en forma de una emulsión, tal y como se describió en el



- ejemplo 2. La pulverización se realizó colocando los tiestos sobre una mesa giratoria que se movía a lo largo de la tobera de una pistola pulverizadora desde la que se pulverizaba la solución de los productos químicos.
5. Para la pulverización se empleó una presión de 1,5 kg por cm^2 con una cantidad de 50 cc por cada 4 tiestos, hasta que las hojas de las plantas de arroz estaban húmedas goteando. Al día siguiente se introdujeron las plantas de arroz pulverizadas en una cámara humidificadora y se mantuvieron durante 48 horas a 25°C y una humedad relativa de un 100 %. Durante este tiempo se aplicó dos veces por pulverización una suspensión de esporas de añublo de un cultivo con el fin de inyectar las plantas. 7 días después de la inyección se evaluó el ataque de la enfermedad por tiesto y se calificó según el siguiente esquema de evaluación con las cifras 0 hasta 5.
- 10.
- 15.

<u>Grado de ataque</u>	<u>% de superficie atacada</u>
0	0 %
0,5	2 %
20. 1	3 - 5 %
2	6 - 10 %
3	11 - 20 %
4	21 - 40 %
5	41 %

25. Ejemplo de ensayo 2

- Aplicación contra *Hypochnus sasakii* (Ensayo en tiestos). Se crió en tiestos, arroz (Variedad Kinmaze) sin glasear, de 12 cm de diámetro y se aplicó una solución diluida de la sustancia activa según la presente in
30. vención al principio del estado de brote según el mismo

377860

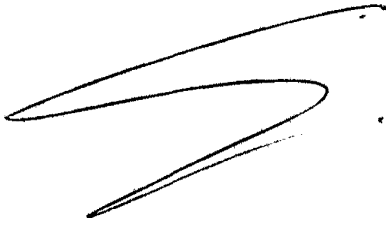


- método que el descrito en el ejemplo de aplicación 1 sobre las plantas de arroz. Al día siguiente se inyectaron las Sclerotia de *Hypochnus sasakii*, que se habían criado en un cultivo con cebada durante 10 días, en la parte inferior de los tallos de las plantas de arroz químicamente tratadas. Las plantas tratadas se introdujeron en una cámara de inoculación y allí se mantuvieron, con una humedad relativa superior a un 95 %, a una temperatura entre 28 y 30°C durante 8 días para desarrollar la enfermedad.
5. La ulterior comprobación consistía en una evaluación de los lugares atacados de las partes del tallo inferior inyectado de las plantas de arroz según el siguiente estándar y se calculó el grado del daño según la fórmula siguiente.
- 10.

15.

$$\text{Grado de -daño} = \frac{3n_3 - 2n_2 - n_1 - 0n_0}{3N} \times 100$$

- en la que N significa el número de todos los tallos tratados, n_0 el número de los tallos en los cuales no había ningún desarrollo de la enfermedad, n_1 el número de los tallos en los cuales se observó un desarrollo de la enfermedad del extremo inferior del tallo inyectado hasta el brote de la primera hoja, n_2 el número de los tallos con un desarrollo de la enfermedad del extremo inferior del tallo inyectado hasta el brote de la segunda hoja y n_3 el número de los tallos con un desarrollo de la enfermedad desde el extremo inferior del tallo inyectado hasta el brote de la tercer hoja o un brote de hoja mas alto.
- 20.
- 25.





T A B L A II

Resultados de los ensayos para comprobar la eficacia contra
afiablo y *Hypochnus sasakii*

Compuesto nº	Concentración en sustancia activa (ppm)	Grado de ataque por el afiablo	Grado de daños por <i>Hypochnus</i> <i>sasakii</i>
1	500		10,3
2	"		18,4
3	"		14,0
4	"		16,6
5	"	1,8	19,3
6	"	1,6	20,0
7	"	1,5	
12	"	0,8	18,2
13	"	0,5	20,3
14	"	0,4	
15	"	1,0	
16	"		10,6
17	"		15,4
18	"	2,0	
19	"	1,2	12,7
20	"	1,8	13,5
21	"	1,6	11,5
22	"		14,3
23	"		20,7
24	"	2,0	
25	"	0,5	
26	"	1,0	
28	"	0,6	13,6
29	"	1,6	19,4
32	"	2,0	19,8

377860

- 26 -



TABLA II (continuación)

Compuesto nº	Concentración en sustancia activa (ppm)	Grado de ataque por el añublo	Grado de daños por <i>Hypochnmus sasakii</i>
33	500		15,6
34	"	2,0	11,5
35	"		18,2
36	"	1,8	9,8
37	"	1,5	16,1
38	"	0,8	
39	"	2,0	
40	"	1,8	
41	"	0,9	12,5
42	"	1,5	25,3
43	"	1,8	
44	"	1,0	
45	"	0,8	8,3
46	"	1,3	14,4
47	"	1,0	15,0
48	"	1,0	14,3
49	"	0,8	
51	"	1,8	10,4
52	"	2,0	20,0
53	"		12,7
54	"	1,5	8,0
55	"		16,6
56	"	0,5	13,2
57	"	2,0	15,8
63	"	1,0	20,3
64	"	1,2	
65	"	1,1	

7-10-97

377860

24



- 27 -

TABLA II (continuación)

Compuesto nº	Concentración en sustancia activa (ppm)	Grado de ataque por el añublo	Grado de daños por Hypochinus sasakii
66	500	2,2	
67	"	1,5	
68	"	0,8	12,3
69	"	0,3	14,0
73	"		7,4
74	"		11,6
75	"	1,8	
76	"	2,2	
77	"	1,8	
78	"	1,0	
79	"	1,2	
80	"	1,6	
81	"	1,8	
82	"	2,0	
83	"	1,0	
84	"	0,5	
85	"	1,2	
87	"	1,2	
88	"	1,0	18,5
89	"	1,8	9,3
90	"	2,0	8,4
91	"	0,8	10,3
92	"	1,3	14,6
97	"	1,5	18,4
98	"	1,0	
99	"	1,2	
100	"	2,0	



TABLA II (continuación)

Compuesto nº	Concentración en sustancia activa (ppm)	Grado de ataque por el añublo	Grado de daños por Hypochlamys sasakii
101	500	2,2	
102	"	1,0	13,2
103	"	1,2	
106	"		18,0
107	"		16,3
108	"	2,0	
109	"	1,3	
118	"	2,0	
119	"	1,8	
120	"	1,6	
121	"	1,5	
122	"		12,6
123	"		14,3
124	"		11,5
125	"	2,0	
126	"	1,8	
127	"	1,6	
128	"	1,2	
129	"		14,0
130	"		10,4
131	"		15,2
132	"	2,0	20,3
136	"		11,7
143	"	0,5	
144	"	1,0	



TABLA II (continuación)

Compuesto Nº	Concentración en sustancia activa (ppm)	Grado de ata- que por el añublo	Grado de daños por <i>Hypochnus</i> <i>sasakii</i>
145	500	1,2	
146	"	1,2	
147	"	1,0	12,8
148	"	0,5	
149	"	1,5	10,6
151	"	0,5	
152	"	1,0	
153	"	1,2	
154	"	1,0	
155	"	2,0	
156	"	0,5	16,7
157	"	0,5	15,3
158	"	1,2	
159	"	0,8	
160	"	1,0	16,5
161	"	1,2	
162	"	1,5	
163	"	1,5	
164	"	1,8	
165	"		14,0
170	"	1,5	20,0
171	"	2,0	
172	"	1,6	18,5
177	"	1,2	14,5
178	"	1,5	
179	"	1,6	15,4



TABLA II (continuación)

Compuesto Nº	Concentración en sustancia activa (ppm)	Grado de ataque por el añublo	Grado de daños por Hypochnus sasakii
185	500	2,0	
186	"	1,8	
192	"		8,3
193	"		12,4
194	"		13,1
196	"		7,8
O,O-diisopro- pil-S-bencil fosfortiolar- to (producto co- mercial, com- paración)	"	2,2	20,0
sin tratar	-	5,0	48,3

Observaciones:

1. Los números de los compuestos son los mismos que los de la tabla 1.
2. El grado de ataque del añublo es un valor promedio de 4 tiestos.
3. El grado de daño de *Hypochnus sasakii* es un valor promedio de 3 tiestos.

Ejemplo de ensayo 3

10. Aplicación contra añublo de pepinos (ensayo en tiestos).

Los pepinos (variedad Shoshirazu) se cultivaron en tiestos sin glasear de 15 cm de diámetro hasta un estado de 3 a 4 hojas. Una solución diluida de la sustancia activa en la concentración prescrita se pulverizó en una cantidad de 50 cc por cada tres tiestos en la misma forma



que la descrita en el ejemplo 1. Después del tratamiento con los productos químicos se colocaron los tiestos en el invernadero y un día mas tarde se inyectaron sobre las hojas los conidios del añublo (*Sphaerotheca fuliginea*), recogidos de plantones de pepinos, y los plantones se trataron mediante un pulverizado unitario.

5.

8 días después de la inyección se determinó la medida del daño desarrollado por hoja, se clasificó con los signos $n_0 - n_4$ según el standard siguiente y se calculó la proporción de daños por tiesto según la fórmula siguiente.

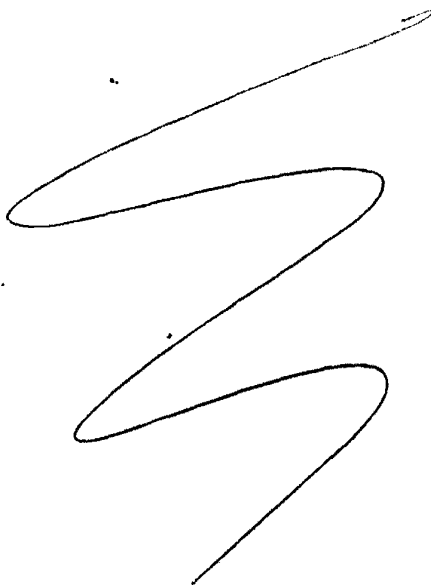
10.

<u>Grados de daños</u>	<u>% de superficie atacada</u>
n_0	0 %
n_1	10 %
n_2	11 - 30 %
n_3	31- 70 %
n_4	70 %

15.

$$\text{Grados de daños por tiesto} = \frac{4n_4 + 3n_3 + 2n_2 + n_1 + 0n_0}{4N} \times 100$$

donde N significa el número de las hojas comprobadas.



377860

24



T A B L A III

Resultados de los ensayos para comprobar la eficacia con-
tra el añublo de pepinos.

Compuesto nº	Concentración de la sustancia activa (ppm)	Grado de da- ños
3	500	30
4	"	35
5	"	7
6	"	40
56	"	32
57	"	9
91	"	30
92	"	6
109	"	7
Udonkol (Producto co- mercial, com- paración)	250	32
sin tratar	-	100

Observaciones:

1. Los números de los compuestos son los mismos que en la tabla 1.
2. Udonkol: N-(β -cianoetil)monocloroacetamida.
3. El grado de daños es un valor promedio de 3 tiestos.

Ejemplo de ensayo 4

Comprobación de la influenciación de los ácaros de araña rojos.

10. Se criaron de 50 a 100 ácaros de araña rojos jóve-
nes y adultos con resistencia contra los acaricidas ór-

377860



- gano-fosfóricos. Se colocaron sobre las hojas de judías blancas que se habían plantado en tiestos de vinilo de 6 cm de diámetro. 2 días después se pulverizó una solución diluida de la sustancia activa según la presente invención en la concentración prescrita en igual forma que la del ejemplo de ensayo 1. Los tiestos tratados se colocaron en el invernadero. 10 días mas tarde se evaluó la influenciación según el estándar siguiente y se expresó mediante el índice siguiente:
5. 3: la proporción de ácaros jóvenes y adultos sobrevivientes así como de los huevos es de un 0 % en comparación con el grupo no tratado.
10. 2: la proporción de ácaros jóvenes y adultos sobre vivientes así como de los huevos es inferior a un 5 % en comparación con el grupo sin tratar.
15. 1: la proporción de ácaros jóvenes y adultos sobre vivientes así como de los huevos es entre un 5 y un 50 % en comparación con el grupo sin tratar.
20. 0: la proporción de ácaros jóvenes y adultos sobre vivientes así como de los huevos es superior a un 50 % en comparación con el grupo sin tratar.

- 34 3778684 MAR 1970



T A B L A IV

Compuesto Nº	Eficacia con un		Compuesto Nº	Eficacia con un	
	0,05% de sustancia ac tiva	0,025% sustancia ac tiva		0,05% de sustancia ac tiva	0,025% sustancia ac tiva
3	3	3	42	3	2
4	3	1	45	3	1
5	3	3	46	3	3
6	3	2	49	3	2
7	3	2	50	3	1
8	3	3	56	3	3
9	3	2	57	3	3
10	3	2	58	3	2
11	3	2	59	3	2
12	3	2	60	3	3
13	3	3	61	3	2
14	3	2	62	3	1
15	3	2	63	3	3
16	3	1	64	3	3
17	3	1	65	3	3
20	3	3	68	3	3
21	3	2	69	3	3
24	3	3	70	3	2
25	3	1	71	3	2
26	3	3	72	2	2
27	3	2	73	3	1
28	3	3	74	3	1
30	3	3	75	3	2
31	2	1	78	3	3
32	3	1	79	3	3
34	3	2	80	3	3

377860



TABLA IV (continuación)

Compuesto Nº	Eficacia con un 0,05% 0,025% de sustancia ac tiva		Compuesto Nº	Eficacia con un 0,05% 0,025% de sustancia ac tiva	
38	3	2	81	3	3
41	3	2	83	3	1
84	3	3	133	3	3
85	3	3	134	3	3
86	3	2	135	3	3
87	3	2	136	3	3
88	3	2	137	3	2
90	2	2	138	3	2
91	3	3	139	3	2
92	3	3	140	3	2
93	3	3	141	3	2
94	3	2	142	3	1
95	3	2	143	3	1
96	3	2	144	3	2
97	3	2	147	2	1
98	3	3	148	3	2
99	3	3	149	2	2
102	3	3	150	2	1
103	3	3	151	3	2
104	3	2	152	3	3
105	3	1	155	2	1
108	3	3	156	3	2
109	3	3	157	3	3
110	3	1	159	3	3
114	3	2	160	3	3

- 36 -
 377860 24 MAR 1970



TABLA IV (continuación)

Compuesto Nº	Eficacia con un 0,05% 0,025% de sustancia ac tiva		Compuesto Nº	Eficacia con un 0,05% 0,025% de sustancia ac tiva	
115	3	3	166	3	2
125	3	3	167	3	3
126	3	3	168	3	2
130	3	2	169	3	2
131	3	3	170	3	1
132	3	3	171	3	2
172	3	1	190	3	2
173	3	3	191	3	2
174	3	3	192	3	2
175	3	2	193	3	3
176	3	3	194	3	3
177	3	1	195	3	3
178	3	3	196	3	2
179	3	3	197	2	1
180	3	3	198	3	3
181	3	3	199	3	2
182	3	3	200	3	2
183	3	2	201	3	2
184	3	2	(Producto comercial, comparación)		
185	3	2		2	2
186	3	2			
187	3	3	(Producto co mercial, com paración)		
188	3	3		1	0
189	3	2			



377860

Observaciones:

1. Los números de los compuestos son los mismos que en la tabla 1.
2. Neosappiran W.P.: (p-clorofenil-p-clorobenceno sulfonato 36 %
5. (bis(p-clorofenoxi)metona 14%)
3. Phenkapton: O,O-dietil-S-(2,5-diclorofenilmercaptometil)-ditiófosfato.

Ejemplo de ensayo 5

- Efecto insecticida contra moscas caseras adultas.
10. 1 cc de una solución de sustancia activa diluida de la concentración prescrita se aplicó sobre papel de filtro que se encontraba en un cuenco Petri de 9 cc de diámetro.
10 moscas caseras hembra adultas se introdujeron en el cuenco Petri. Este se colocó en el incubador y se mantuvo a una temperatura de 28°C.
 15. Después de 24 horas se contó el número de los insectos muertos y se calculó la mortalidad.

Ejemplo de ensayo 6

20. Efecto insecticida contra larvas de agrotis del tabaco (*Aerotis segetum*).
Las hojas de batatas se sumergieron en una solución diluida de la sustancia activa según la presente invención en la concentración prescrita y se introdujeron en un cuenco Petri de 9 cm de diámetro.
25. En el mismo cuenco Petri se introdujeron 10 larvas de agrotis en el tercer estado de larva. El cuenco se colocó en un incubador y la temperatura se mantuvo a 28°C. 24 horas mas tarde se contaron los insectos muertos y se
30. calculó la mortalidad.



T A B L A V

Resultados de la comprobación sobre el efecto insecticida contra moscas y agrotis.

Compuesto Nº	Grado de mortalidad de las moscas con una concentración de sustancia activa de %		Grado de la mortalidad de las agrotis con una concentración de sustancia activa de %		
	0,1	0,01	0,1	0,03	0,01
3	100 %	90 %	80 %	50 %	%
4	100	10	80	40	
5	90	10			
11	90	30			
56	100	90	100	100	100
57	100	40	80	50	
59			100		
61	80	70			
64	100	30	60		
65	100		50		
68	100	20			
80	100	100	70	40	
81	100		20		
91	100	100	100	100	100
92	100	50	90	30	
94	80		50	30	
96	100	30			
98	100	100	80	50	10
99	100	100			
102	100	90	50		
103	90				
109	100	100	40		
111	100	70	40		



TABLA V (continuación)

Compuesto Nº	Grado de mortalidad de las moscas con una concentración de sustancia activa de %		Grado de la mortalidad de las agrotis con una concentración de sustancia activa de %		
	0,1	0,01	0,1	0,03	0,01
112	100	50			
113	100	60			
116	100	70			
117	100	80			
123	100	30	70	20	
124	100				
125	100	60	100	100	100
126	100	10	50	10	
131			100	100	100
132			100	80	50
135	100	40	100	100	10
136	100		100		
139			100	100	100
173	100	30	100	100	100
174	100		100		
185			100	70	50

Observaciones: Los números de los compuestos son los mismos que los de la tabla 1.

Ejemplo de ensayo 7

5. Comprobación del efecto contra afelencoides del arroz (*Aphelenchoides besseyi*).

En una probeta de 1,5 cm de diámetro y 5 cm de longitud que contiene 2 cc de una solución de sustancia activa de la concentración prescrita se introdujo con ayuda de

24 MAR 1970



una pipeta una gota de agua con afeleucoides. Se hermetizó el extremo superior de la probeta para evitar una evaporación del producto químico.

5. La probeta se introdujo en un incubador y se mantuvo durante 24 horas a una temperatura de 28°C. La mortalidad se determinó con ayuda de un microscopio.

T A B L A VI

Resultados de la comprobación sobre el efecto contra afeleucoides.

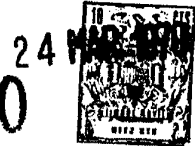
Compuesto Nº	Concentración de la sustancia activa ppm	Grado de mortalidad %
3	10	100
8	10	100
56	10	100
60	10	100
78	10	100
91	10	100
94	10	100
125	10	100
131	10	100
135	10	100
139	10	100
173	10	100
185	10	100
193	10	100
DBCD	1000	100

Observaciones:

1. los números de los compuestos son los mismos que los de la tabla 1.

10.

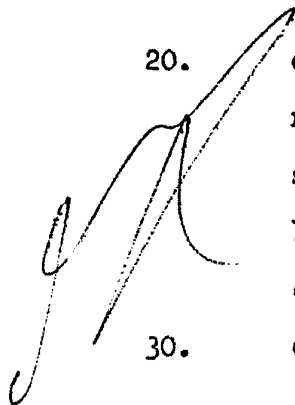
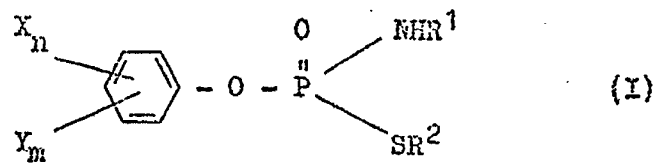
2. DBCD: Dibromomonocloropropano.



- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Japón, con fecha 27 de marzo de 1969, bajo el número Sho 44-22714, acogándose por
10. lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS ORGANO-FOSFORICOS DE EFECTO PESTICIDA; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos organo-fosfóricos de efecto pesticida, que responden a la fórmula general

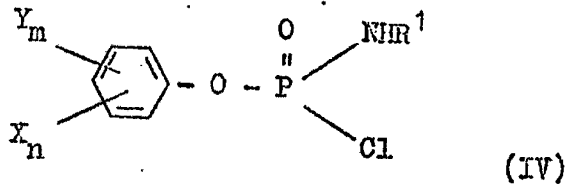


20. en la que R¹ significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R² significa alquilo, halogenoalquilo o aralquilo, saturado o sin saturar, X significa hidrógeno o halógeno, Y significa hidrógeno, alquilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a 3 y m es 1 ó 2,
30. caracterizado porque en una primera etapa se hace reaccio-

377860



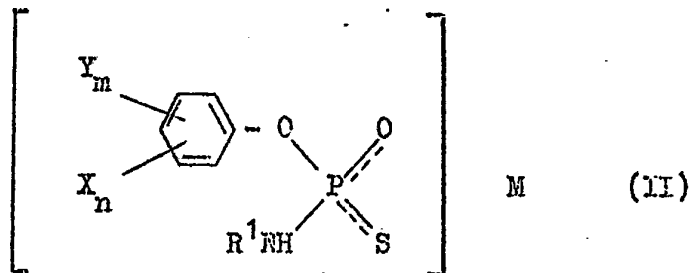
nar un cloruro de O-fenil-N-alquilamido-tionofosforilo de fórmula general IV



en la que R¹, X, Y, m y n tienen los significados arriba indicados, con un álcali de fórmula general V



5. en la que M significa un átomo de metal o el resto amónico, y en una segunda etapa se hace reaccionar la sal del ácido tiosfosfórico de fórmula general II, así obtenida,



en la que R¹, X, Y, m, n y M tienen los significados arriba indicados, con un compuesto de fórmula general III



10. en la que R² tiene el significado arriba indicado y Hal significa un átomo de halógeno.

377860



2ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos organo-fosfóricos de efecto pesticida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 43 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 MAR. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODET
D. P. Firmado: F. Hernández Rub.