

380736



380736

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>101</u>
SUBCLASE <u>N</u>

PATENTE DE INVENCION  
Le A 12 255-Sp.

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MEDIO INSECTICI  
DA Y ACARICIDA.

=====

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-  
mania.

=====

La presente invención se refiere a nuevos  
ésteres de ácidos amidofosforil-salicílicos que tienen  
propiedades insecticidas y acaricidas, así como a pro-  
cedimientos para su producción.

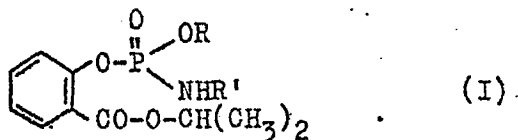
5. Ya se ha dado a conocer que ésteres  
etílicos de ácidos N,N-dimetilemido-O-etil-fosforil-



salicílico, respectivamente bis-(N,N-dimetilamido)-fosforil-salicílico, así como ésteres de ácidos O,O-disalquil-tionofosforil-salicílicos tienen propiedades insecticidas (compárense: Patentes alemanas Nos.

5. 814 152 y 811.514, así como R.L. Metcalf: Organic Insecticides", Interscience Publishers, New York 1955).

Se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácidos amidofosforil-salicílicos de la fórmula general



10. en la cual

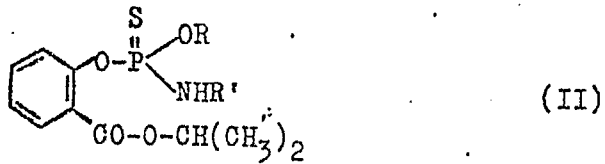
R y R' representan elquilo ramificado o no ramificado con 1 a 4 átomos de carbono y

R' represente, además, hidrógeno, tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

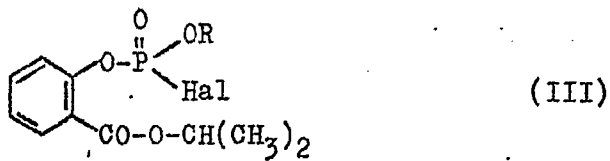
15. Además, se ha encontrado que se obtienen los nuevos ésteres de ácidos amidofosforil-salicílicos de la fórmula (I), sí
- a) los ésteres de ácidos amidotionofosforil-salicílicos de la fórmula



380736



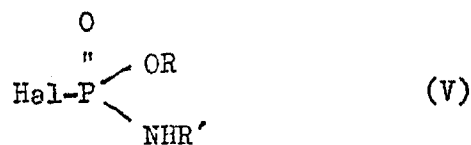
se someten a la oxidación con dióxido de selenio, o si  
 b) los monohalogenuros de diésteres de ácidos O-alkil-  
 O-(2-carbóxicofenil)-fosfóricos de la fórmula



5. se hacen reaccionar con amoníaco, respectivamente aminas  
 primarias de la fórmula



en presencia de agentes ligadores de ácidos, o si  
 c) cloruros de amidas de ésteres de ácidos O-alkil-  
 fosfóricos de la fórmula



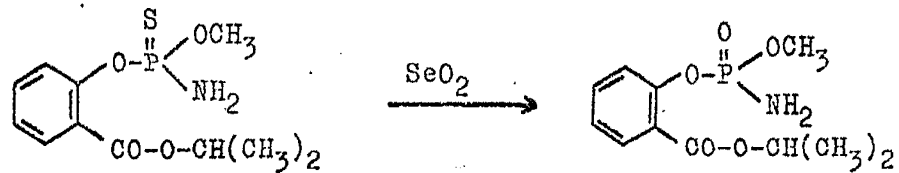


se hacen reaccionar con ésteres de ácido salicílico, sus sales alcalinas o de amonio en presencia o ausencia de agentes ligadores de ácidos.

5. En las fórmulas (II) a (V), R y R' tienen los significados arriba indicados, mientras que Hal representa un átomo de halógeno y R'' un radical alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 4 átomos de carbono.

10. Sorprendentemente, los ésteres de ácidos amidofosforilsalicílicos muestran un efecto insecticida y acaricida, particularmente un efecto excelente contra insectos devoradores y chupadores, considerablemente mayor que los ésteres de ácidos N,N-dimetilamido-O-etil-fosforil-salicílico, respectivamente bis-(N,N-dimetilamido)-fosforil-salicílico, o que los ésteres etílicos de ácidos O,O-dialquiltionofosforil-salicílicos  
15. conocidos del estado de la técnica, que son las sustancias activas químicamente más parecidas de igual tipo de acción. Por consiguiente, las sustancias de acuerdo con el invento representan un verdadero enriquecimiento  
20. de la técnica.

Si como sustancias de partida para el procedimiento se emplean amida de éster de ácido O-metil-O-(2-carbisopropoxifenil)-tionofosfórico y dióxido de selenio, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:  
25.



- Las substancias de partida a aplicar para el procedimiento de producción están terminantemente definidas por las fórmulas generales (II) a (V). En las mismas, R, R' y R" representan preferiblemente elquilo ramificado o no ramificado con 1 a 3 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo o isopropilo; además, R' puede representar hidrógeno, mientras que Hal significa preferiblemente cloro.
- 5.
10. Como ejemplos de los ésteres de ácidos amidotiofosforil-salicílicos aplicables de la fórmula (II) sean mencionados en detalle: los amidas de ésteres de los ácidos O-metil-, O-etil-, N-metil-O-metil-, N-metil-O-etil-, N-etil-O-metil-, N-etil-O-etil-, N-propil-O-metil-, N-iso-propil-O-metil-, N-propil-O-etil- y
15. N-iso-propil-O-etil-O-(2-carbisopropoxi)-tiofosfóricos.
- Como ejemplos de los halogenuros, respectivamente de los halogenuros de amidas de ésteres de ácido fosfórico de la constitución (III), respectivamente (V),
20. sean mencionados detalladamente: los clóruos de ésteres



de los ácidos O-metil- y O-etil-O-(2-carbisopropoxifenil)-  
 fosfóricos, respectivamente los cloruros de amidas de los  
 ácidos N-metil-O-metil-, N-etil-O-etil-, N-propil-O-metil-,  
 N-propil-O-etil-, N-iso-propil-O-metil- y N-iso-propil-  
 O-etilfosfóricos.

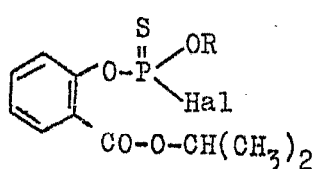
5.

Los derivados de ácido fosfórico de la  
 constitución (III), respectivamente (V), requeridos  
 como substancias de partida para el procedimiento de la  
 invención son en parte conocidos en la literatura o pueden  
 ser preparados según procedimientos en si conocidos. Los

10.

ésteres de ácidos amidotiofosforil-selícilicos de la  
 constitución (II) pueden ser obtenidos según una propo-  
 sición nuestra anterior, a partir de monohalogenuros de  
 diésteres de ácidos O-alkil-O-(2-carbisopropoxifenil)-tio-  
 fosfóricos de la fórmula

15.



(VI)

con amoníaco o aminas primarias de la constitución (IV)  
 en disolventes orgánicos o en agua (compérese la soli-  
 citud de patente alemana P 16 68 047.0).

20.

En la fórmula (VI), R y Hal tienen los  
 significados arriba indicados.

13 JUN.



- 7 -

380736

- Como disolventes, respectivamente diluyentes en la realización del procedimiento según la invención, entran en consideración todos los disolventes o diluyentes orgánicos inertes. A ellos pertenecen todos
5. los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, nafta, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; ésteres, tales como los ésteres dietílico y dibutílico, dioxano; además, cetonas, tales
10. como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales como acetoniitrilo.

- Como agentes aceptores de ácidos entran en consideración todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Comprobaron ser particularmente apropiados
15. los carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como los carbonatos de sodio y de potasio, los metilatos o etilatos de sodio o de potasio; además, aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo trietilemina, dimetilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina.
- 20.

- Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 30 y
25. 60°C.

Las reacciones son llevadas a cabo generalmente a la presión normal.

- En la realización del procedimiento según la invención, para la oxidación con dióxido de selenio, se aplica el dióxido siempre en exceso, comprobó ser
- 30.

380736



5. ventajoso un exceso 1,5 a 2,5 veces tanto, mientras que en los demás procedimientos se aplican las substancias de partida preferiblemente en relaciones equimolares. Las reacciones son llevadas a cabo en un disolvente o diluyente apropiado en presencia o ausencia de agentes ligadores de ácidos a temperaturas elevadas. En la mayoría de los casos, las soluciones de reacción son agitadas todavía durante unas horas, para que entonces sean elaboradas según métodos usuales.

10. Como arriba ya se ha mencionado brevemente, los nuevos productos se distinguen por una eficacia sobresaliente contra insectos nocivos para las plantas, para la higiene y para provisiones, particularmente contra insectos mordedores y chupadores y ácaros.

15. El efecto pesticide comienza rápidamente y es de larga duración. En cuanto a sus propiedades insecticidas y acaricidas, los productos según la presente invención son terminantemente superiores a las substancias activas conocidas de una constitución análoga y, por consiguiente  
20. representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

A los insectos chupadores pertenecen esencialmente piojuelos o pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde dedurazneros (*Myzus persicae*), el pulgón negro de habichuelas (*Doralis fabae*), el pulgón de avena (25. *Rhopalosiphum padi*), el pulgón de arvejas (*Macrosiphum pisum*) y el pulgón de la papas (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Seppehis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus erundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); ade-  
30.



- más, cochinillas y pulgones pegajosos (Coccina), por ejemplo la cochinilla de hiedra (*Aspidiotus hederae*) y la cochinilla de escudilla (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (Thysanoptera), tales como *Herciosanthrips ferromoralis* y chinches, por ejemplo la chinche de remolache (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras. Tales como *Euschelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

- Encuentro a los insectos mordedores, principalmente han de citarse orugas de mariposas (Lepidoptera), tales como el arañuelo, de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymentria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Malacosoma neustria*); además, la noctu-  
ela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geómetra (*Cheimetobia brumata*), el bóbice arrollador de las hojas de encina (*Tortrix viridana*), el gusano de antiope (*Lophygma frugiperda*) y el gusano egipcio de algodón (*Prodenia litura*); además, la polilla de textiles (*hyponomeuta padella*), la polilla de harinas (*Ephesia Kühniella*) y la gran polilla de cere (*Galleria mellonella*).

- Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (Coleoptera), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius*) = (*Calandra granaria*),



- la dorifera (*Leptinotarsa decemlineata*), el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes seneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), al coleópteros de porotos (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*Dermestes frikhi*), el coleóptero de Khapra (*Trogodema granarium*), el coleóptero pardo rojizo de harina de arroz (*Tribolium castaneum*), el gorgojo de maíz (*Calandra o Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium peniceum*), el tenebrion común (*Tenebrio molitor*) y la crisomela de cereales (*Oryzaephilus surinamensis*, pero también especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea o Rhyperobis madeira*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*); además, ortópteros, por ejemplo el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo la hormiga de pradera (*Lasius niger*).
25. Los dípteros comprenden esencialmente las mismas, tales como la mosca de bagozo de manzanas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca doméstica*) la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*),
30. la mosca brillante (*Phormia aegina*), la moscarda (*Calli-*

13 JUN



5. phore erythrocephala), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*); además, mosquitos, por ejemplo cenzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

10. A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como los ácaros hiladores de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus altaense* o *Tetranychus urticae*) y los ácaros hiladores de frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas, por ejemplo el ácaro de agalla de groselleros (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por ejemplo el ácaro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro de ciclamenes (15. *Tarsonemus pallidus*); finalmente, aradores, tales como el arador de cueros (*Ornithodoros moubata*).

20. En la aplicación contra insectos nocivos para la higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los productos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efecto residual sobre maderas y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

25. Según sea la finalidad de su aplicación, las nuevas sustancias activas pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas como diluyentes, vale decir, disolventes líquidos y/o sustancias de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensioac- (30.



- tivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo por ejemplo en el caso de la utilización del agua como diluyente, emplearse eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entren en consideración esencialmente, como disolventes líquidos, hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno; hidrocarburos aromáticos, clorados, por ejemplo clorobenceno; parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo; alcoholes, por ejemplo metanol, butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de metilo, y agua; como substancias sólidas de vehículo; polvos minerales naturales, por ejemplo caolines, arcillas, talco, creta, y polvos minerales sintéticos, por ejemplo, ácido silícico altamente disperso, silicatos; como emulsivos; emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril-poli-glicólicos, sulfonatos de alquilo y de arilo; como agentes dispersantes; por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Las substancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras substancias activas conocidas.

- Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95% en peso de substancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90% en peso.

- Así, los productos del procedimiento pueden ser utilizados con buen resultado en el procedimiento de volumen ultra bajo (VUB), donde es posible aplicar formulaciones como tales con 95% o hasta con 100% de



substancia activa.

Las concentraciones de las substancias activas pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se aplican concentraciones de 0,00001 hasta 20%, preferiblemente de 0,01 a 5%.

5.

Las substancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, aerosoles, pastas, polvos solubles, preparados de espolvoreo y granulados. La aplicación procede en forma usual, por ejemplo por riego, rociada, nebulización, gasificación, fumigación, distribución, espolvoreo, etc.

10.

Ejemplo A

15.

Ensayo con larvas de *Phaedon*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

20.

Para la producción de una preparación adecuada de substancia activa, se mezcla una parte en peso de substancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

25.

La preparación de substancia activa es rociada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) a un grado de mojadura de formación de gotas, y sobre las hojas se colocan larvas de crisomela de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*).

30.

Al cabo del tiempo indicado se determina

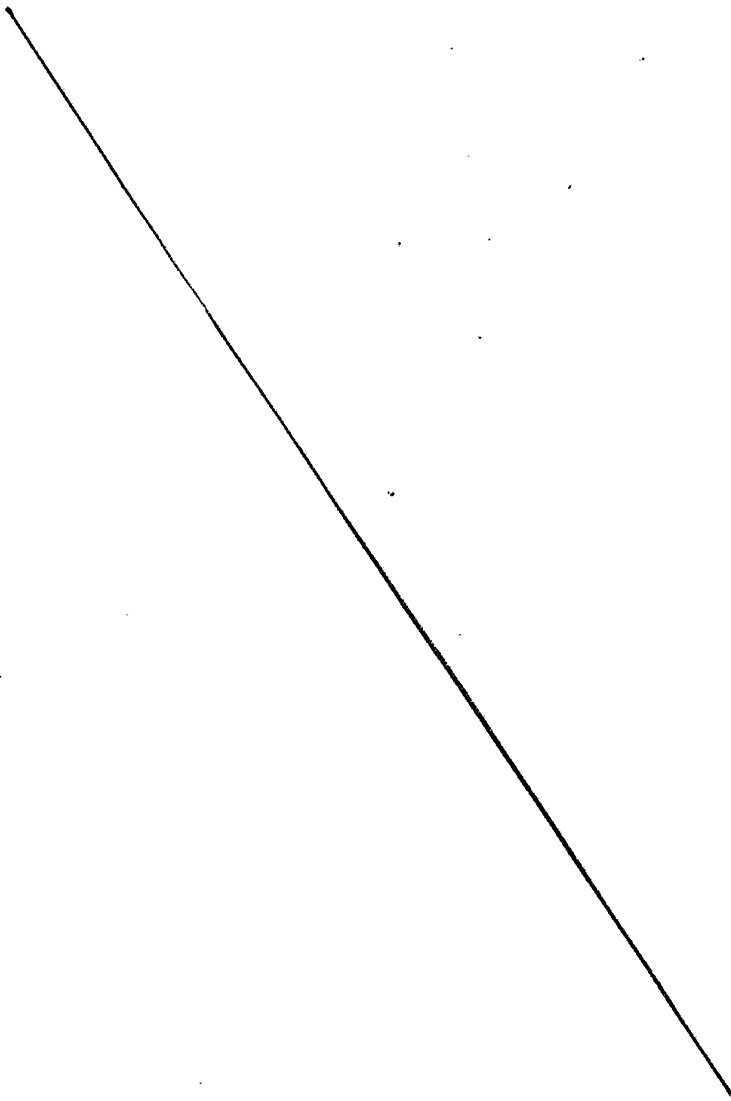
380736

13



el grado de destrucción en %, significando 100% que fueron metadas todas las larvas de crisomela, y 0% que no fué metada ninguna larva de crisomela.

5. Las substancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evelución y los resultados surgen en la siguiente Table 1:



380736 13



Table 1

(insectos nocivos para plantas)  
ensayo con larvas de Phaedon

Substancias activas	concentración de subs.act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO-OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO-OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0,1 0,01	100 0
$\begin{array}{c} \text{(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO-OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NH}_2 \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO-OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	0,1 0,01 0,001 0,0001	100 100 100 70
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NH}_2 \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO-OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 70
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3\text{-NH} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO-OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 90
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3\text{-NH} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO-OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 90
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7 \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO-OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 90

16  
Ejemplo B

380736



Ensayo de *Plutella*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

5.

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10.

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta su estado húmedo de rocío, y sobre las mismas se colocan orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*).

15.

Al cabo del tiempo indicado, se determina el grado de destrucción en %, significando 100% que fueron matadas todas las orugas, y 0% que no fue matada ninguna oruga.

20.

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente Tabla 2:





Tabla 2 (continuación)

(insectos nocivos para plantas)  
Ensayo con Plutella.

Substancias activas	concentración de la subt.act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <chem>CCOP(=O)(NC)Oc1ccc(cc1)C(=O)OCC</chem>	0,1 0,01	100 60
 <chem>CCOP(=O)(NC(C)C)Oc1ccc(cc1)C(=O)OCC</chem>	0,1 0,01	100 100

- 19 380736



Ejemplo C

Ensayo con Myzus (efecto por contacto).

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

5.

Para la producción de una preparación adecuada de substancia activa, se mezcla una parte en peso de substancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10.

La preparación de substancia activa es pulverizada sobre plantas de repollo (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por el pulgón de durazneros (*Myzus persicae*), hasta su mojadura al grado de formación de gotas.

15.

Al cabo del tiempo indicado, se determina el grado de destrucción en %, significando 100% que fueron matados todos los pulgones, y 0% que no fue matado ningún pulgón.

20.

Las substancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente Tabla 3:



T a b l a 3

(insectos nocivos para las plantas)  
Ensayo con Myzus

Substancias activas	concentración de subst.act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 24 horas
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \\ \text{CO-OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CO-OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P-O} \\ \text{CO-C}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{NH}_2 \\ \text{CO-OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	0,1 0,01	100 99
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH}_2 \\ \text{CO-OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	0,1	98
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O} \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{-NH} \\ \text{CO-OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	0,1	98



380736

13 JUN 1951



Ejemplo D

Ensayo con Tetranychus.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poli-  
glicólico.

5.

Para la producción de una preparación adecuada de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de substancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10.

Esta preparación de substancia activa es pulverizada sobre plantas de habichuelas (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuelas están fuertemente atacadas por el ácaro hilador común (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.

15.

Al cabo del tiempo indicado, se determina la eficacia de la preparación de substancia activa, contando los insectos muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores, y 0% que no fué matado ningún ácaro hilador.

20.

Las substancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente Tabla 4:

25.

380736



Tabla 4

(ácaros nocivos para plantas)  
Ensayo con Tetranychus.

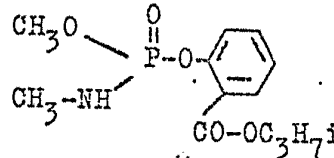
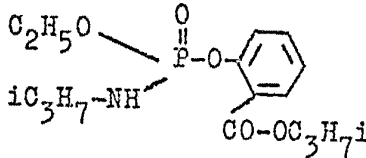
Substancia activa	concentración de la subst.act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 48 horas
$  \begin{array}{c}  \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array} \text{O} \\  \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \diagup \end{array} \text{O} \\  \text{CO-OC}_2\text{H}_5 \\  \text{(conocida)}  \end{array}  $	0,1	0
$  \begin{array}{c}  \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array} \text{O} \\  \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \diagup \end{array} \text{O} \\  \text{CO-OC}_2\text{H}_5 \\  \text{(conocida)}  \end{array}  $	0,1	0
$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \text{(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2\text{P} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array} \text{O} \\  \text{CO-OC}_2\text{H}_5 \\  \text{(conocida)}  \end{array}  $	0,1	0
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array} \text{O} \\  \text{NH}_2 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \diagup \end{array} \text{O} \\  \text{CO-OC}_3\text{H}_7^i \\  \text{(conocida)}  \end{array}  $	0,1 0,01	100 90
$  \begin{array}{c}  \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array} \text{O} \\  \text{NH}_2 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \diagup \end{array} \text{O} \\  \text{CO-OC}_3\text{H}_7^i \\  \text{(conocida)}  \end{array}  $	0,1 0,01	90 20

380736



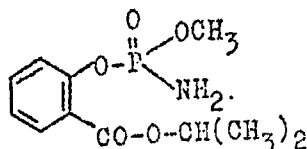
Tabla 4 (continuación)

(ácaros nocivos para plantas)  
Ensayo con Tetranychus.

Substancia activa	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 48 horas
	0,1	80
	0,1	98



Ejemplo 1



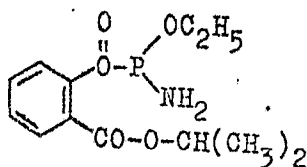
- En 290 g ( 1 mol) de amida de éster de ácido O-metil-O-(2-carbisopropoxifenil)-tionofosfórico en 500 cm<sup>3</sup> de cloruro de metileno, se distribuyen en porciones 222 g ( 2 moles) de dióxido de selenio finamente pulverizado, subiendo la temperatura de reacción a 30-40°C. A la temperatura de 40°C se sigue agitando durante una hora, se separa por filtración a succión el cuerpo sólido y se elimina el disolvente por aspiración en vacío. El residuo cristalino es recristalizado en una mezcla de benceno-ligroina. Se obtienen 151 g (55% de la teoría) de amida de éster de ácido O-metil-O-(2-carbisopropoxifenil)-fosfórico del P.f. = 78°C.
- La amida de éster de ácido O-metil-O-(2-carbisopropoxifenil)-tionofosfórico, aplicada en el ejemplo precedente como producto de partida, es obtenida a partir de monocloruro de diéster de ácido O-metil-O-(2-carbisopropoxifenil)-tionofosfórico y de agua amoniacal al 15%, subiendo la temperatura de reacción a 60°C. Después de decrecer la reacción exotérmica, se sigue agitando la mezcla todavía durante 24 horas a la tempe-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.



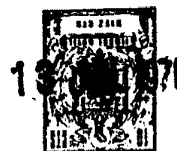
5. ratura ambiente. Subsiguientemente se recoge la mezcla de reacción en 200 cm<sup>3</sup> de benceno y se lava la solución bencénica con agua hasta la reacción neutra, se la seca sobre sulfato de sodio y se elimina el disolvente bajo presión reducida. Se obtiene la amida de éster de ácido O-metil-O-(2-carbisopropoxifenil)-tionofosfórico del P.f. = 44°C.

Rendimiento: 60% de la teoría.

Ejemplo 2



10. En 60,6 g (0,2 moles) de amida de éster de ácido O-etil-O-(2-carbisopropoxifenil)-tionofosfórico en 200 cm<sup>3</sup> de cloruro de metileno, se distribuyen en porciones 44 g (0,4 moles) de dióxido de selenio finamente pulverizado, subiendo la temperatura de reacción a 30-40°C. A la temperatura de 40°C se sigue agitando durante 2 horas, se separa por filtración a succión el cuerpo sólido y se elimina el disolvente por aspiración en vacío. El residuo cristalino es recristalizado en una mezcla de bencenoligroina. Se obtienen 36 g (63% de la teoría) de amida de éster de ácido O-etil-O-(2-carbisopropoxifenil)-fosfórico del P.f. = 71°C.
- 15.
- 20.

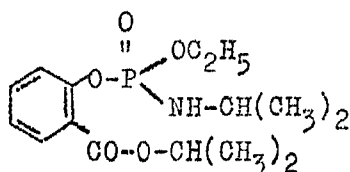


La amida de éster de ácido O-etil-O-(2-carbi-sopropoxifenil)-tionofosfórico aplicada como producto de partida en el ejemplo precedente, es preparada en forma correspondiente a aquella del producto de partida del

5. Ejemplo 1. El rendimiento es de un 76% de la teoría, el P.f. = 57°C.

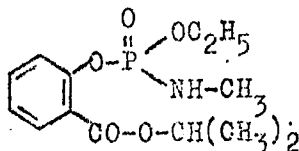
En forma análoga a los Ejemplos 1 y 2, se preparan los siguientes compuestos:

Ejemplo 3

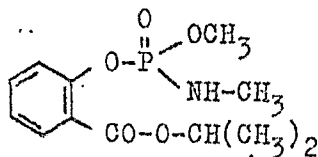


10. Rendimiento: 71 % de la teoría; índice de refracción:  
 $n_D^{23} = 1,4850.$

Ejemplo 4



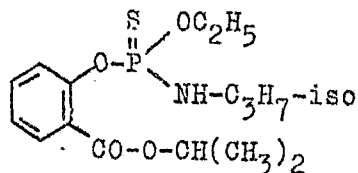
Rendimiento: 63% de la teoría. Índice de refracción:  
 $n_D^{23} = 1,5035.$



Rendimiento: 50% de la teoría; Índice de refracción:

$$n_D^{23} = 1,5070.$$

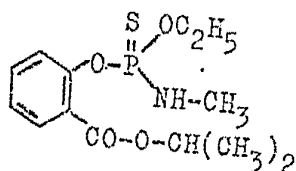
5. Los tiono-compuestos empleados como productos de partida, son preparados análogamente los compuestos de partida de los ejemplos 1. y 2:



Rendimiento: 82 % de la teoría; Índice de refracción:

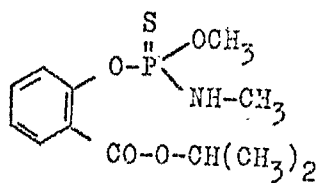
$$n_D^{23} = 1,5182.$$

380736



Rendimiento: 74% de la teoría; Índice de refracción:

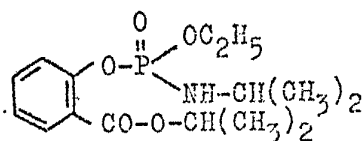
$$n_D^{23} = 1,5258.$$



Rendimiento: 46% de la teoría; Índice de refracción:

$$n_D^{23} = 1,5254.$$

Ejemplo 6

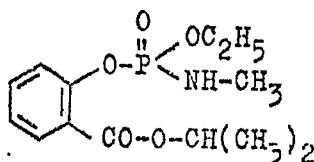




- A una suspensión de 48 g (0,3 moles) de carbonato de potasio en 150 cm<sup>3</sup> de acetonitrilo, a 30-40°C, se agregan gota a gota 54 g (0,3 moles) de éster isopropílico de ácido salicílico en forma lenta.
5. Subsiguientemente se distribuyen en esta mezcla lentamente a 30-50°C 55,6 g (0,3 moles) de cloruro de amida de éster de ácido O-etil-N-isopropil-fosfórico. Se agita todavía durante una hora a 70°C, se separa por filtración a succión la substancia sólida y se elimina el disolvente por aspiración en vacío. Se recoge la mezcla de reacción en 100 cm<sup>3</sup> de cloruro de metileno y se la extrae con 100 cm<sup>3</sup> de agua. Después de la separación y del secamiento de la fase orgánica, se elimina el disolvente por aspiración en vacío. Se obtiene la amida de diéster de ácido
10. N-isopropil-O-etil-O-(2-carbisopropoxifenil)-fosfórico como aceite amarillo del índice de refracción de  $n_D^{22} = 1,4856$ . El rendimiento asciende a 86 g (87% de la teoría).
- 15.

20. En forma correspondiente al Ejemplo precedente 6, los compuestos de los Ejemplos 4 y 5 (cuya preparación fué indicada análoga a los Ejemplos 1 y 2) pueden ser obtenidos también:

Ejemplo 4 a

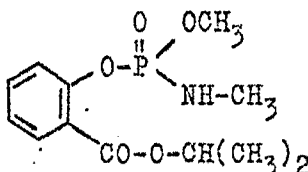


Rendimiento: 81 % de la teoría; Índice de refracción:

$$n_D^{22} = 1,5036.$$



Ejemplo 5 a



Rendimiento: 52% de la teoría; Índice de refracción:

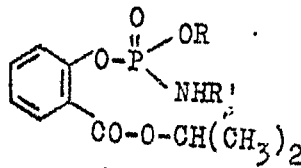
$$n_D^{22} = 1,5101.$$

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento
10. y por lo que se solicita una Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente: P 19 30 216.0 de 13 de junio de 1969, acogiéndose por 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 una Patente de
15. Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MEDIO INSECTICIDA Y ACARICIDA; caracterizándose por lo siguiente:



1.- Procedimiento para la preparación de un medio insecticida y acaricida, a base de ésteres de ácidos amidofosforil-salicílicos, caracterizados por- que dichos ésteres de fórmula



5. en la cual

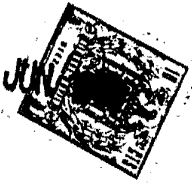
R y R' representen radicales alquilo ramificados o no ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, y

10. R' puede representar, además, hidrógeno, se mezclan con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo ó con materiales de carga sólidos e inertes, en caso dado, contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99-9 - 5 partes en peso de materiales auxiliares

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes se emplean aromatos, aromatos clorados, parafinas, alcoholes, aminas ó derivados amínicos como materiales de carga sólidos, los molturaciones de minerales naturales ó molturaciones de minerales sintéticos y como materiales tensioactivos emulsionadores no ionógenos ó aniónicos ó lignina desli-

380736

13 JUN



xivieaciones sulfíticas ó celulosa metilica.

3.- Procedimiento para la preparación de un medio insecticia y acaricida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Este Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

13 JUN 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
p. p. Encargado: A. GARCIA BRAVO