

3.ª 1890

SECRETARIA
COMISION
NO. 1901
SUBC. N

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 356-Sp.

3.ª COPIA

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES INSECTICIDAS, ACARICIDAS Y FUNGICIDAS A BASE DE ESTERES DE ACIDOS O,O-DIALQUIL-S-FENILTIONOTIOLFOSFORICOS ASIMETRICOS.-

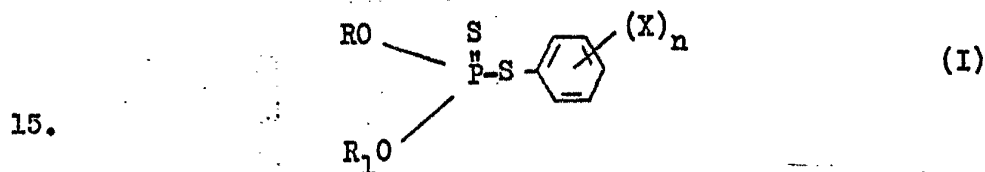
Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de composiciones insecticidas, acaricidas o fungicidas a base de nuevos ésteres de ácidos O,O-dialquil-S-feniltionotiofosfóricos asimétricos.

5.

5. Ya es conocido que los ésteres de ácidos 0,0-dialquil-S-feniltionotiofosfóricos simétricos, tales como ésteres de ácidos 0,0-dietil-S-(4-clorofenil)- y -S-(4-metilfenil)-, así como 0,0-dimetil-S-(4-clorofenil)-tionotiofosfóricos tienen propiedades insecticidas o parasíticas pero también poseen una toxicidad relativamente elevada con respecto a los animales de sangre caliente (patente USA 2.897.227 y patente belga 608.801).

10. La presente invención proporciona ésteres de ácidos 0,0-dialquil-S-feniltionotiofosfóricos asimétricos de fórmula general:



20. en la que R y R₁ representan diferentes radicales alquilo, de cadena recta o ramificada, con 1 a 4 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno o un radical alquilo con 1 o 2 átomos de carbono y n es 0, 1 ó 2.

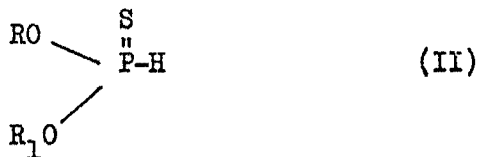
25. Estos nuevos compuestos poseen sorprendentemente una actividad insecticida muy fuerte, en particular una actividad insecticida contra el suelo y las hojas, así como una actividad acaricida y fungicida. La eficacia fungicida se dirige, sobre todo, contra los agentes patogénicos fungales en plantas de arroz, particularmente contra los causados por el hongo *Piricularia oryzae*.

30. La invención proporciona también un

procedimiento para la producción de ésteres de ácidos O,O-dialquil-S-feniltionotiofosfóricos asimétricos de la citada fórmula (I), en el que:

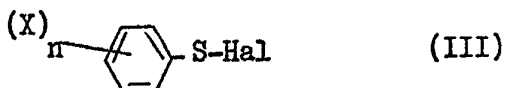
(a) un éster de ácido O,O-dialquiltiofosforoso asimétrico de fórmula:

5.



10.

se hace reaccionar con un haluro de ácido fenilsulfénico de fórmula:

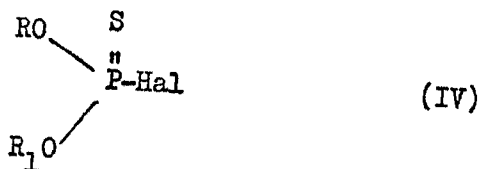


15.

ó

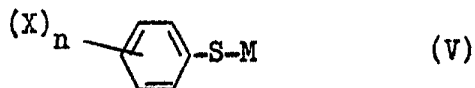
(b) un éster de ácido O,O-dialquiltionofosfórico de fórmula:

20.



se hace reaccionar con un derivado de tiofenol de fórmula:

25.



30.

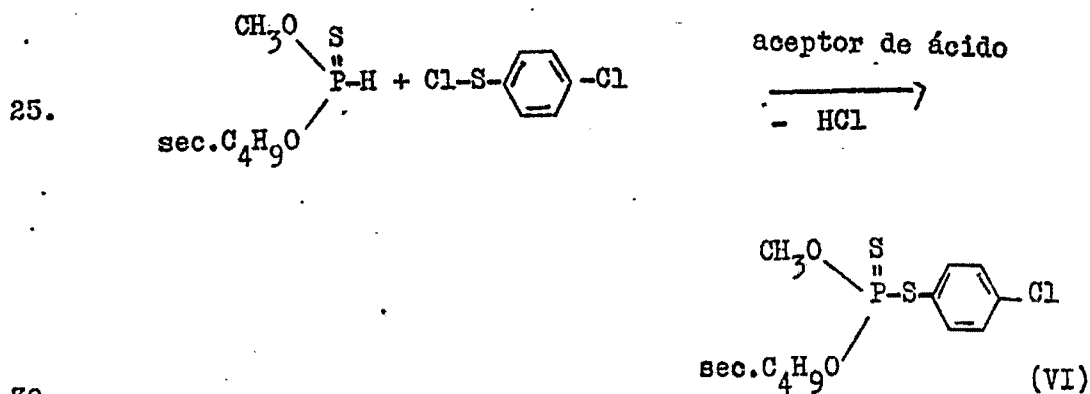
La reacción puede efectuarse en presencia o ausencia de un agente aceptor de ácido.

Los símbolos R, R₁, X y n poseen naturalmente el mismo significado indicado anteriormente en la fórmula (I).

5. Hal representa un átomo de cloro o de bromo y M representa un átomo de hidrógeno o de metal alcalino o un grupo amonio.

10. Sorprendentemente, los ésteres de ácidos O,O-dialquil-S-feniltionotiofosfóricos asimétricos de la presente invención, comparados con los compuestos simétricos conocidos de análoga constitución e idéntica dirección de actividad, se distinguen por una actividad insecticida considerablemente más elevada, especialmente una actividad insecticida contra el suelo y contra las hojas. Por consiguiente, los nuevos
15. compuestos representan un considerable enriquecimiento de la técnica.

20. Si como componentes de partida se emplean el éster del ácido O-metil-O-sec.-butiltiofosforoso y el cloruro de ácido 4-clorofenilsulfénico, el curso de la reacción puede representarse por el siguiente esquema de fórmulas:



Los materiales de partida a emplear se encuentran claramente definidos por las fórmulas anteriores (II) y (IV), y (III) y (V).

5. Preferiblemente, R significa metilo o etilo, R₁ es isopropilo o sec.-butilo, X representa cloro o metilo y Hal es cloro, siendo n 0 ó 1. M representa con preferencia hidrógeno, sodio o potasio, o un grupo amonio.

10. Los haluros del ácido fenilsulfénico (III) o derivados de tiofenol (V) a utilizar como materiales de partida son conocidos ya en la literatura. Algunos de los ésteres de ácidos 0,0-dialquiltiofosforosos (II) y haluros de ácidos 0,0-dialquiltionofosfóricos (IV) ya han sido descritos;
115. los mismos se obtienen por métodos conocidos. Así, los ésteres de ácidos tiofosforosos pueden obtenerse a partir de los ésteres apropiados de ácidos 0,0-dialquiltiofosforosos por medio de pentasulfuro de fósforo y de estos pueden obtenerse los
20. haluros de ácidos tiofosfóricos mediante halogenación a -10 hasta 0°C.

- La reacción de acuerdo con la invención se realiza con preferencia en presencia de un disolvente (este término incluye un simple diluyente).
25. Prácticamente, son adecuados todos los disolventes orgánicos inertes. Ejemplos de los mismos son los hidrocarburos alifáticos y aromáticos (opcionalmente sustituidos con halógeno), tales como benceno, bencina, tolueno, xileno, clorobenceno, cloruro de metileno y tetracloruro de carbono; éteres, tales como
- 30.

dietiléter, dibutiléter y dioxano; cetonas y nitrilos, tales como acetona metiletilcetona, metilisopropilcetona y acetonitrilo.

5. La reacción de acuerdo con la invención puede realizarse opcionalmente en presencia de un agente aceptor de ácido. Pueden utilizarse todos los agentes aceptores de ácido acostumbrados. Especialmente adecuados son los carbonatos y alcoholatos de metales alcalinos, tales como carbonato, metilato o etilato de sodio o de potasio; y aminas alifáticas, aromáticas y heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, dimetilnilina, dimetilbencilamina y piridina.

10. Las temperaturas de reacción pueden variarse dentro de una gama muy amplia. En general, la reacción se lleva a cabo a 0-60°C, preferiblemente a 10-25°C.

15. Normalmente, la reacción se efectúa a presión normal.

20. En la realización del procedimiento, pueden hacerse reaccionar cantidades equimolares de los componentes de la reacción en un disolvente adecuado, en presencia o ausencia de un agente aceptor de ácido, a las temperaturas ya indicadas. La mezcla puede agitarse ulteriormente durante 1 hora aproximadamente a temperatura ambiente. A continuación
25. puede trabajarse de acuerdo con los métodos convencionales.

30. Los productos según la invención se obtienen en la mayoría de los casos en forma de aceites insolubles en agua, incoloros hasta ligera-

mente coloreados, algunos de los cuales pueden destilarse bajo una presión grandemente reducida sin descomposición. Los compuestos no pueden destilarse completamente sin descomposición, pero no obstante

5. pueden purificarse por la llamada "destilación ligera", es decir, calentando brevemente a temperaturas moderadamente elevadas en un vacío, que puede liberarlos de todas las impurezas volátiles restantes.

10. Como ya se ha mencionado arriba, los productos según el invento, se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobresaliente, así como por una buena actividad fungitóxica. Sólomente poseen una ligera fitotoxicidad. El efecto pesticida comienza rápidamente y es de una duración prolongada.

15. Gracias a estas propiedades, los nuevos ésteres de ácidos O,O-dialquil-S-feniltiomotiofosfóricos pueden usarse especialmente en la protección de cosechas para el control de insectos chupadores y mordedores, así como ácaros y hongos fitopatogénicos.

20. A los insectos chupadores pertenecen esencialmente piojuelos o pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde de durazneros (*Myzus persicae*), el pulgón negro de habas (*Doralis fabae*), el pulgón de avena (*Rhopalosiphum padi.*), el pulgón de arvejas (guisantes) (*Macrosiphum pisi*) y el pulgón de las papas (patatas) (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus Korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*);
- 25.
- 30.

- además, cochinillas y pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo la cochinilla de hiedra (*Aspidiotus hedera*) y la cochinilla de escudilla (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis* y chinches, por ejemplo la chinche de remolacha (*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 *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

- En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de citarse orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales como, el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Malacosoma neustria*); además, la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geometra (*Cheimatobia brumata*), el bóbice arrollador de las hojas de encina (*Tortrix viridana*), el gusano de antiope (*Laphygma frugiperda*) y el gusano egipcio de algodón (*Prodenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia Kühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).

- Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), el coleóptero de

- romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de porotos (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*Dermestes frischi*), el coleóptero de Khapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de harina de arroz (*Tribelium castaneum*), el gorgojo de maíz (*Calandra o Sitophilus zeamais*, el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y la crisomela de cereales (*Oxyzaepphilus surinamensis*), pero también especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros
5. (*Melolontha melolontha*; cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blatella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Laucophaea o Rhyparobia madeirae*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*) la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y 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
10. hormigas, por ejemplo la hormiga de pradera (*Lasius niger*).
- 15.
- 20.
- 25.

Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica

30.

(*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*), la moscarda (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*); además mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens* y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como los ácaros hiladores de habas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus altaeae* 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 (*Tarsonemus pallidus*); finalmente, aradores, tales como el arador de cueros (*Ornithodoros moubata*).

Las nuevas sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones pueden ser preparadas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, por ejemplo, en el caso de la utilización del agua como diluyente, eventualmente disol-

- ventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo, clorobenceno),
5. parafinas (por ejemplo, fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo, metanol, butanol), disolventes fuertemente polares (por ejemplo, dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo), así como agua; como sustancias sólidas de vehículos: polvos minerales naturales
10. (por ejemplo, caolines, arcillas, talco, creta) y polvos minerales sintéticos (por ejemplo, ácido silícico altamente disperso, silicatos); como emulsionantes: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioctileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, éteres
15. alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos, como agentes dispersantes: por ejemplo, lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

- Las sustancias activas pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.
- 20.

Las formulaciones contienen generalmente entre 0,1% y 95% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5% y 90% en peso.

25. Las sustancias 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, polvos rociables, pastas, polvos solubles, preparados de es-
- 30.

polvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo, por riego, rociado, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, vaporización, abono o incrustación.

5. Las concentraciones de las sustancias activas en los preparados listos para su empleo pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se aplican concentraciones de 0,0001% a 10%, preferiblemente de 0,01% a 1% en peso.

10. Así, los productos activos pueden ser aplicados también con buen resultado en el procedimiento VUB (volúmen ultra-bajo), en el cual es posible aplicar hasta 95% y hasta 100% de sustancia activa sola.

15. Por consiguiente la invención proporciona una composición insectida o acaricida que contiene, como ingrediente activo, un compuesto según la invención, en mezcla con un diluyente o vehículo sólido o en mezcla con un diluyente o vehículo líquido que contiene un agente de superficie activa.

20. La invención también proporciona un método para combatir plagas de insectos o acáridos, que comprende aplicar a las plagas o a un habitat de las mismas, un compuesto según la invención, solo o en forma de una composición que contiene, como ingrediente activo, un compuesto según la invención, en mezcla con un diluyente o vehículo sólido ó líquido.

25. La invención también proporciona cosechas protegidas del daño producido mediante plagas de insectos o acáridos, dejándolas desarrollar en áreas en las cuales, inmediatamente antes y/o durante el

30.

tiempo de crecimiento, se aplica un compuesto según la invención, solo o en mezcla con un diluyente o vehículo sólido o líquido.

La invención se ilustra por los siguientes

5. ejemplos.

Ejemplo A

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoli-
10. glicólico.

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

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

Al cabo del tiempo indicado, se determina el grado de destrucción en %, significando 100% que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0% significa que no fué matada ninguna oruga.
25.

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

T A B L A A

(Ensayo con Plutella)

Compuesto activo (constitución)	Concentración de com- puesto activo en %	Grado de des- trucción en % después de 3 días
$(C_2H_5O)_2P(=S)-S-C_6H_4-CH_3$ (conocido) (1)	0,1 0,01	100 0
$CH_3O-P(=S)(iC_3H_7O)-S-C_6H_5$ (2)	0,1 0,01	100 100
$C_2H_5O-P(=S)(sec.C_4H_9O)-S-C_6H_5$ (3)	0,1 0,01	100 100
$CH_3O-P(=S)(iC_3H_7O)-S-C_6H_4-CH_3$ (4)	0,1 0,01	100 100
$CH_3O-P(=S)(i-C_3H_7O)-S-C_6H_4-Cl$ (5)	0,1 0,01 0,001	100 100 100
$CH_3O-P(=S)(sec. C_4H_9O)-S-C_6H_4-Cl$ (6)	0,1 0,01 0,001	100 100 90
$C_2H_5O-P(=S)(sec.C_4H_9O)-S-C_6H_4-Cl$ (7)	0,1 0,01	100 100

E J E M P L O B

Ensayo con Myzus (acción por contacto)

Disolvente: 5 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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 plantas de repollo (*Brassica oleracea*) fuértemente 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 fué matado ningún pulgón.

20.

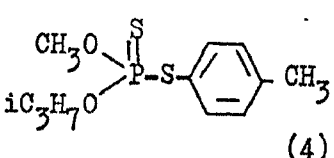
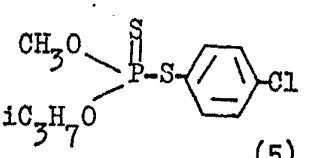
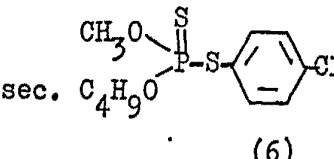
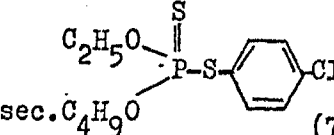
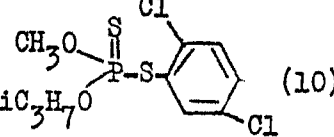
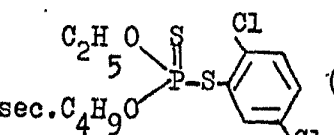
Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla B:

T A B L A B

(Ensayo con Myzus)

Compuesto activo (constitución)	Concentración de compuesto activo en %	Grado de des- trucción en % después de 24 horas
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \text{ (1)}$ (conocido)	0,1 0,01	80 0
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ (conocido) (8)	0,1 0,01	98 20
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \text{ (9)}$ (conocido)	0,1 0,01	98 0
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{P}(=\text{S})-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{iC}_3\text{H}_7\text{O} \end{matrix} \text{ (2)}$	0,1 0,01	100 100
$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{P}(=\text{S})-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{sec.C}_4\text{H}_9\text{O} \end{matrix} \text{ (3)}$	0,1 0,01	99 50

T A B L A B (continuación)
(Ensayo con Myzus)

Compuesto activo (constitución)	Concentración de compuesto activo en %	Grado de destruc- ción en % después de 24 horas
 (4)	0,1 0,01	100 50
 (5)	0,1 0,01	100 100
 (6)	0,1 0,01 0,001	100 100 70
 (7)	0,1 0,01	100 30
 (10)	0,1 0,01 0,001	100 100 98
 (11)	0,1 0,01 0,001	100 100 50

Ejemplo C

Ensayo con *Tetranychus*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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 rociada sobre plantas de habichuela (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm, hasta su madurez al grado de formación de gotas. Las plantas de habichuela están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes en todos sus estados de desarrollo (*Tetranychus urticae*).

15.

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

20.

25.

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

T A B L A C

(Ensayo con Tetranychus)

Compuesto activo (constitución)	Concentración de compuesto activo en %	Grado de des- trucción en % después de 48 horas
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \\ \text{(conocido)} \quad \text{(1)} \end{array}$	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \text{(conocido)} \quad \text{(8)} \end{array}$	0,1 0,01	40 0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \parallel \quad / \\ \text{P}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_2 \\ \diagup \quad \text{Cl} \\ \text{iC}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{(10)} \end{array}$	0,1	80
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \parallel \quad / \\ \text{P}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_2 \\ \diagup \quad \text{Cl} \\ \text{sec. C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{(11)} \end{array}$	0,1	100

Ejemplo D

Ensayo de concentración límite / cresas de moscas.

insecto de ensayo: *Phorbia brassicae*.

25.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoli-
glicólico.

Para la producción de una preparación ade-

cuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso

30.

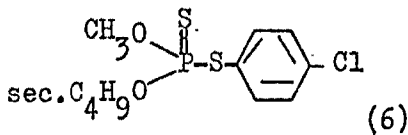
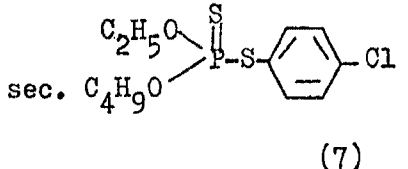
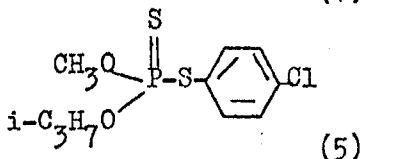
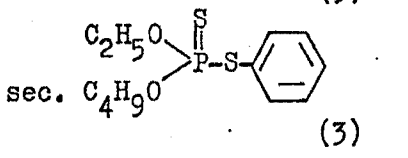
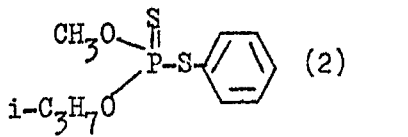
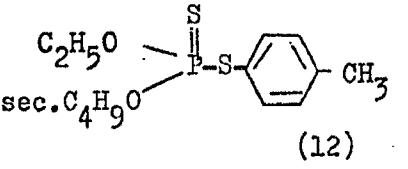
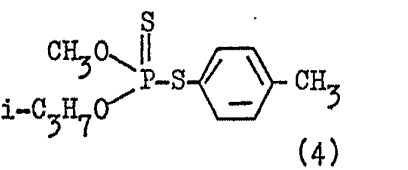
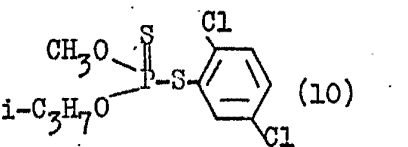
de sustancia activa con la cantidad indicada de disol-

5. vente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con tierra. La concentración de la sustancia activa en la preparación es prácticamente sin importancia; decisiva es tan solo la cantidad de sustancia activa por unidad de volumen de tierra, que se indica en ppm (por ejemplo, mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan las macetas en
10. reposo a la temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas, se introducen los insectos en la tierra tratada y al cabo de otras 48 horas se determina el grado de eficacia en % de la sustancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. La eficacia es de
15. un 100% si fueron matados todos los insectos de ensayo, y de un 0%, si sigue viviendo un número de insectos de ensayo exactamente igual a aquél de insectos vivos en las macetas testigos.

20. Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados surgen de la siguiente Tabla D.

T A B L A D (continuación)

Ensayo de concentración límite
cresas de moscas

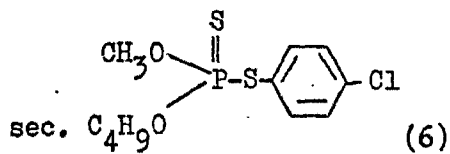
Compuesto activo (constitución)	Cantidades aplicadas en ppm	Grado de efi- cacia en %
 <p>(6)</p>	20 10 5	100 100 80
 <p>(7)</p>	20 10 5	100 100 50
 <p>(5)</p>	20 10 5	100 100 100
 <p>(3)</p>	20 10	100 90
 <p>(2)</p>	20 10 5	100 100 90
 <p>(12)</p>	20 10 5	100 90 50
 <p>(4)</p>	20 10 5	100 100 100
 <p>(10)</p>	20 10 5	100 100 95

T A B L A D

Ensayo de concentración límite
cresas de moscas

Compuesto activo (constitución)	Cantidades aplica- das en ppm	Grado de efi- cacia en %
$(C_2H_5O)_2P(=S)-S-C_6H_4-Cl$ (9) (conocido)	20	0
$(CH_3O)_2P(=S)-S-C_6H_4-Cl$ (8) (conocido)	20 10 5	98 20 0
$(C_2H_5O)_2P(=S)-S-C_6H_4-CH_3$ (1) (conocido)	20 10 5	80 0 0

Ejemplo 1



A una solución de 1 mol de éster del ácido O-metil-O-sec.-butiltiofosforoso en 400 cc de tetracloruro de carbono, se adiciona, a 10-20°C, 1 mol de cloruro del ácido 4-clorofenilsulfénico disuelto en la misma cantidad de disolvente. Después de 1 hora, la mezcla de reacción se lava con agua y una solución de bicarbonato sódico, la fase orgánica se separa, se seca, el disolvente se arrastra ulteriormente y el residuo se "destila ligeramente".

5.

10.

El rendimiento es de 275 g (89% de la teoría). El éster del ácido O-metil-O-sec.-butil-O-(4-clorofenil)-tionotiofosfórico posee un índice de refracción de $n_D^{25} = 1,5640$.

Calculado para $C_{11}H_{16}O_2ClS_2P$ (peso molecular: 310)

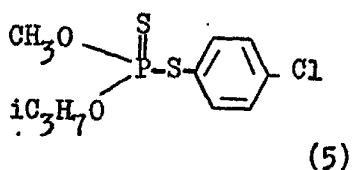
15.

	P	S	Cl
	10,0%	20,6%	11,4%
Encontrado:	10,1%	19,8%	12,0%

En forma análoga, pueden prepararse los siguientes compuestos:

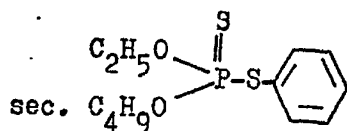
Constitución

Propiedades físicas

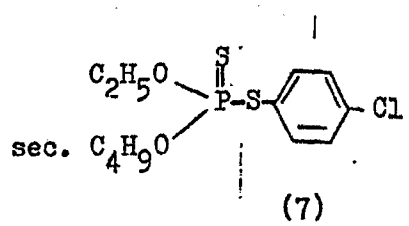
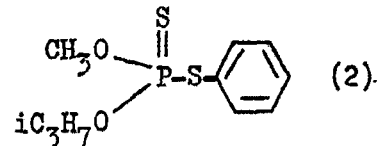
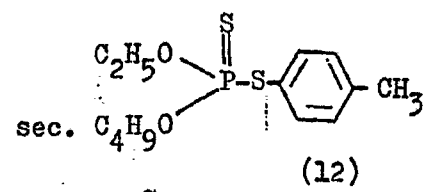
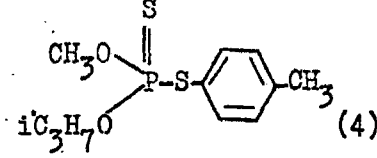
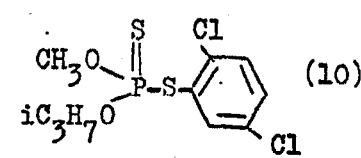


p.e 120°C/0,01 mm Hg

$n_D^{25} = 1,5756$



$n_D^{20} = 1,5499$

Constitución	propiedades físicas
 <p>(7)</p>	$n_D^{20} = 1,5603$
 <p>(2)</p>	$n_D^{25} = 1,5617$
 <p>(12)</p>	$n_D^{20} = 1,5457$
 <p>(4)</p>	$n_D^{24} = 1,5581$
 <p>(10)</p>	$n_D^{25} = 1,5796$

Los ésteres de ácidos O,O-dialquiltiofosforosos requeridos como materiales de partida se preparan a partir de los ésteres adecuados de los ácidos O,O-dialquiltiofosforosos por medio de pentasulfuro de fósforo, de forma análoga a Yamasaki, Sci. Rep. Tohoko Univ. 11,73 (1959). Los productos poseen las siguientes constantes físicas:

25. éster del ácido O-metil-O-sec.-butil-tiofosforoso:

50.

p.e. 62°C/6 mm Hg , $n_D^{16} = 1,4615$

éster del ácido O-etil-O-sec.-butil-tiofosforoso:

p.e. 54°C/3 mm Hg , $n_D^{16} = 1,4615$

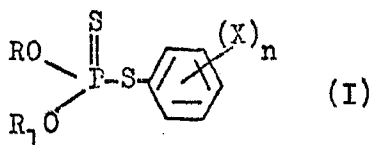
éster del ácido O-metil-O-isopropil-tiofosforoso:

5. p.e. 46°C/1 mm Hg , $n_D^{16} = 1,4612$.

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 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 Alemania con fecha y número siguientes: 17 de julio de 1969, nº P 19 36 401.3; 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 Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la obtención de composiciones insecticidas, acaricidas y fungicidas a base de ésteres de ácidos O,O-dialquil-S-feniltionotiofosfóricos asimétricos; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones insecticidas, acaricidas y fungicidas a base de ésteres de ácidos O,O-dialquil-S-feniltionotiofosfóricos asimétricos, caracterizado porque comprende mezclar los citados ésteres asimétricos, de fórmula general:



5. en la que R y R₁ representan radicales alquilo diferentes, de cadena recta o ramificada, con 1 a 4 átomos de carbono; X representa un átomo de halógeno o un radical alquilo con 1 ó 2 átomos de carbono; y n es 0, 1 ó 2, con materiales de carga y, en caso
10. dado, con materiales tensioactivos, en una cantidad de 0,1 a 95 partes en peso de material activo por 99,9 a 5 partes en peso de materiales auxiliares.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como materiales auxiliares se mezclan disolventes líquidos, materiales de carga sólidos, agentes emulsionantes y agentes dispersantes; como disolventes, se emplean disolventes aromáticos, aromáticos clorados, parafinas, alcoholes, aminas o derivados amínicos; como materiales de carga sólidos, se emplean las molturaciones de minerales naturales o sintéticos; y como materiales tensioactivos, se emplean emulsionadores no iónicos o amínicos, lignina, deslixiviaciones sulfíticas o metilcelulosa.

25. 3.- Procedimiento para la obtención de composiciones insecticidas, acaricidas y fungicidas a base de ésteres de ácidos O,O-dialquil-S-feniltionotiofosfóricos asimétricos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.
- 30.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 JUL 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ ACEBO Y MAÑANES
D. Firmador E. Hernández P.