



Case 6843/1+2/E

CLAS	007	A01
SUBCLAS	F	N

382810

P A T E N T E
D E

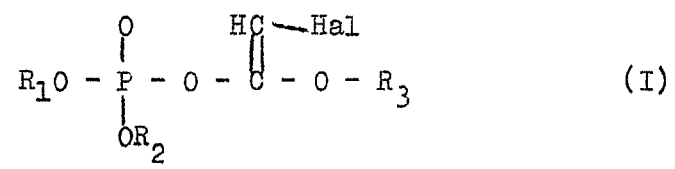
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos ésteres de ácido fosfórico que pueden utilizarse para combatir a los parásitos. Se engloban en la fórmula



en la que

Hal significa cloro o bromo;



382810

R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan radicales alquílicos de C_1-C_4 ;

y

R_3 representa un radical arílico (en particular, fenílico o naftílico) substituido por halógeno, alquilo de C_1-C_4 , alcoxilo de C_1-C_4 , alquiltio de C_1-C_4 , alquilsulfinilo de C_1-C_4 , alquilsulfonilo de C_1-C_4 , $-NO_2$, $-CF_3$, $-CN$, $-SCN$, $-COO-$ alquilo de C_1-C_4 o $-CO-$ alquilo

5.

10.

de C_1-C_4 .

Por átomos de halógeno se entienden flúor, cloro, bromo y yodo.

Materias activas particularmente aptas son las de la fórmula I en las que Hal significa cloro o bromo, R_1 y R_2 representan metilo o etilo y R_3 significa un radical fenílico, eventualmente substituido por uno o más de los substituyentes halógeno, metilo, etilo, metoxilo, etoxilo, metilmercapto, metilsulfinilo, metilsulfonilo, $-NO_2$, $-CF_3$, $-CN$, $-SCN$, carboetoxilo, carbometoxilo, acetilo o propionilo.

15.

20.

De éstos tienen acción particularmente buena los compuestos en los que Hal es cloro y el substituyente R_3 significa un grupo fenílico substituido por uno o más de los substituyentes cloro, bromo, yodo, $-CN$, $-NO_2$ o $-CF_3$, el cual además puede contener todavía metilo o etilo.

25.



382810

Los nuevos ésteres de ácido fosfórico de la fórmula I actúan por ejemplo contra los insectos, los nemátodos y los representantes del orden Acarina, lo mismo que contra las bacterias fitopatógenas y los hongos fitopatógenos. En cantidades de aplicación proporcionalmente más altas, manifiestan también acción herbicida y desfoliante.

Su campo de empleo principal es la lucha contra todos los estadios de desarrollo (es decir, los huevos, las larvas, las crisálidas, las ninfas y los adultos o imagos) de los insectos chupadores y masticadores y de los ácaros.

A los insectos chupadores pertenecen los dípteros y los himenópteros; por ejemplo los pulgones (áfidos), como Myzus persicae, Doralis fabae, Rhopalosiphum padi, Macrosiphum pisi, Macrosiphum solanifolii, Cryptomyzus korschelti, Sappaphis mali, Hyalopterus arundinis y Myzus cerasi, y también cochinillas y cóccidos (Coccina), por ejemplo Aspidiotus hederæ, Lecanium hesperidum y Pseudococcus maritimus, especies de thrips (Thysanoptera), por ejemplo Hercinothrips femoralis, chinches, por ejemplo Piesma quadrata, Rhodnius prolixus y Triatoma infestans, y cigarras, por ejemplo Euscelis bilobatus o Nephotettix bipunctatus.

Entre los insectos masticadores cabe señalar los lepidópteros y los coleópteros; por ejemplo, Plutella maculipennis, Lymantria dispar, Euproctis chrysorrhoea, Malocosoma neustria, Mamestra brassicae, Agrotis segetum y Pieris bras-

382810



- sicae, así como Prodenia litura, Ephestia kühniella y Galleria mellonella, y asimismo parásitos de las despensas, como Dermestes frischii, Trogoderma granarius, Tribolium castaneum, Calandra y Sitophilus zea mais, Stegobium panicum, Tenebrio molitor, Oryzaephilus surinamensis, Blattella germanica, Periplaneta americana, Blatta orientalis, Blaberus giganteus, Blaberus fuscus, Gryllus domesticus, Sitophilus granarius, y Leptinotarsa decemlineata; especies que viven en el suelo, como Agriotes sp. y Melolontha melolontha; y termitas como Leucotermes reticulitermes sp. o Leucotermes flavipes.

- Mayor número de parásitos se halla en el orden Acarina; por ejemplo, los ácaros y de ellos en particular los ácaros hiladores (Tetranychidae), como Tetranychus telarius, T. althaeae, T. urticae, Paratetranychus pilosus, y Panonychus ulmi, lo mismo que los cetidómidos (Eriophyes ribis) y los tarsonémidos, como Hemitarsonemus latus o Tarsonemus pallidus.

- En el orden Acarina, se engloban sin embargo también las garrapatas, o sea ectoparásitos como Boophilus microplus, Dermanyssus gallinae, Ornithonyssus bacoti, Ornithonyssus sylviarum, Rhipicephalus bursa, Pneumonyssus caninum, Laelaps nutalli, Acarapis woodi y Psorergates ovis.

- Esta reseña de parásitos no pretende en absoluto ser completa. Fundamentalmente, los fosfatos de la fórmula I

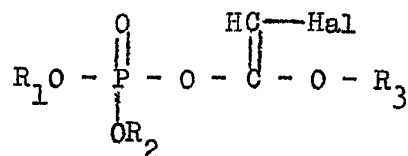


382810

5. tienen acción intensa contra los insectos y los representantes del orden Acarina que son conocidos como parásitos de los cultivos de plantas útiles. Así, por ejemplo, el barrenado del tallo del arroz, Chilo suppressalis, se extirpa por completo ya con cantidades de 0,02 % de materia activa.

10. Las materias activas de la fórmula I manifiestan, además de acción insecticida y acaricida, acción intensa contra los nemátodos fitopatógenos, de los cuales cabe citar los órdenes siguientes: Aphelenchoides, como Aphelenchus ritzemabosi, Aphelenchus fragariae y Aphelenchus oryzae; Ditylenchoides, como Ditylenchus dipsaci; Meloidogyne, como Meloidogyne arenaria y Meloidogyne incognita; nemátodos formadores de cistos (Heterodera), como Heterodera rostochiensis y Heterodera schachtii; y nemátodos de las raíces, como Pratylenchus, Paratylenchus, Rotylenchus, Xiphinema y Rhadinopholus.

20. Este invento se refiere también a agentes antiparasitarios que contienen como componente activo un éster de ácido fosfórico, a lo menos, de la fórmula





382810

en la que

- Hal significa cloro o bromo;
- R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan radicales alquílicos de C₁-C₄;
- 5. y
- R₃ representa un radical arílico (en particular, fenílico o naftílico), eventualmente substituído por halógeno, alquilo de C₁-C₄, alcoilo de C₁-C₄, alquiltio de C₁-C₄; alquil-sulfínilo de C₁-C₄, alquilsulfonilo de C₁-C₄, -NO₂, -CF₃, -CN, -SCN, -COO-alquilo de C₁-C₄ o -CO-alquilo de C₁-C₄;
- 10. eventualmente en combinación con disolventes, diluentes, dispersantes, emulgentes, fijadores, espesantes, aglutinantes y otros pesticidas, como insecticidas, acaricidas, nematocidas, bactericidas y fungicidas.
- 15.

- 20. Las nuevas materias activas pueden emplearse como agentes de la más diversa manera; por ejemplo, en forma de sprays, concentrados, polvos de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, platillos atrapamoscas o cintas embebidas de materia activa.

- 25. Para preparar soluciones directamente rociables de los compuestos de la fórmula (I) entran en cuenta, por ejemplo, las fracciones de aceite de mineral con intervalo de ebullición alto hasta mediano, como el aceite para Diesel o el queroseno, el aceite de alquitrán de hulla y los acei-



382810

- tes de origen vegetal o animal, lo mismo que los hidrocarburos, como las naftalinas alquiladas o la tetrahidronaftalina, eventualmente con empleo de mezclas xilénicas, de ciclohexanoles y de cetonas, además de los hidrocarburos
5. clorados, como el tricloroetano, el tricloroetileno o los tri- y tetra-clorobencenos. Se emplean con ventaja los disolventes orgánicos cuyo punto de ebullición es superior a 100° C.
- Las formas de aplicación acuosas se preparan muy convenientemente a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables para aspersiones, por adición de agua. En calidad de emulgentes o dispersantes entran en cuenta los productos no ionógenos; por ejemplo, productos de condensación con óxido de etileno de alcoholes alifáticos, aminas alifáticas o ácidos carboxílicos alifáticos
10. provistos de un radical hidrocarbúrico de cadena larga con unos 10 a 20 átomos de carbono, como el producto de condensación de alcohol octadécilico y 25 a 30 moles de óxido de etileno, o el de oleilamina técnica y 15 moles de óxi-
15. do de etileno, o el de dodecilmercaptano y 12 moles de óxi-
20. do de etileno. En calidad de emulgentes anionactivos cabe citar: la sal sódica del éster de alcohol dodecílico y ácido sulfúrico, la sal sódica del ácido dodecilbencensulfónico, la sal potásica o trietanolamínica del ácido oleico o del ácido abietínico o de mezcla de estos ácidos, o la
25. sal sódica de un ácido petróleo-sulfónico. En calidad de



382810

dispersantes cationactivos entran en cuenta los compuestos amónicos cuaternarios, como el bromuro de cetilpiridinio o el cloruro de dioxietilbencildodecilamonio.

5. Para la preparación de agentes de espolvoreo y esparcimiento puede recurrirse, como materias de vehículo sólidas, al talco, el caolín, la bentonita, el carbonato cálcico, el fosfato cálcico y asimismo al carbón, el aserrín de corcho, el aserrín de madera y otros materiales de origen vegetal.

10. Los granulados pueden prepararse de manera muy sencilla disolviendo una materia activa de la fórmula (I) en un disolvente orgánico, aplicando la solución así obtenida a un mineral granulado (por ejemplo, atapulgita, SiO_2 , granicalcio, bentonita, etcétera) y evaporando luego el disolvente orgánico.

15.

También pueden emplearse granulados de polímeros. Estos se preparan mezclando las materias activas de la fórmula I con compuestos polimerizables (urea/formaldehido, diciandiamida/formaldehido, melamina/formaldehido u otros) y efectuando en seguida una polimerización conservadora que deje intactas las substancias activas, en la cual la granulación se realiza durante la formación del gel. Más favorable es impregnar granulados listos de polímeros (urea/formaldehido, poliacrilonitrilo, poliéster u otros), porosos,

20.

25. de superficie determinada y relación favorable de absorción/



382810

- desorción, determinable previamente, con las materias activas, por ejemplo en forma de sus soluciones (en un disolvente de punto de ebullición bajo) y separar luego el disolvente. Estos granulados de polímeros pueden también,
5. con ayuda de espolvoreadores, esparcirse en forma de microgranulados con peso específico aparente de 300 g a 600 g por litro, preferentemente. El espolvoreo sobre superficies extensas de cultivos de plantas útiles puede realizarse por medio de aviones.
10. Como se comprende, pueden añadirse a los granulados otros pesticidas más, abonos, agentes tensioactivos o materias para aumentar el peso específico, como $BaSO_4$.
- Los granulados son asequibles también por compactación del material de vehículo con las materias activas y las suplementarias y desmenuzación consecutiva.
15. Las diversas formas de aplicación pueden completarse de la manera ordinaria por adición de materias que mejoren la distribución, la capacidad de fijación, la resistencia a la lluvia o el poder de penetración; como materias de esta índole cabe señalar; ácidos grasos, resina, cola, caseína o alginatos.
20. Por lo general, los agentes contienen entre 0,01 y 95 % en peso de materia activa, y preferentemente de 0,1 a 80 % en peso. En ciertos sectores especiales de empleo

382810



(por ejemplo, en las aplicaciones por avión), puede utilizarse y rociarse también materia activa técnicamente pura.

Las materias activas de la fórmula I admiten, para ensanchar el espectro de acción, ser combinadas con mate-

5. rias activas conocidas insecticidas, acaricidas y/o nematocidas, de las cuales cabe citar, a título de ejemplos, las siguientes:

DERIVADOS DE ACIDO FOSFORICO

- anhídrido de ácido bis-0,0-dietilfosfórico (TEFP)
10. ditiopirofosfato de 0,0,0,0-tetrapropilo
fosfonato de dimetil-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietilo)
(TRICHRORFON)
fosfato de 1,2-dibromo-2,2-dicloroetildimetilo
(NALED)
15. fosfato de 2,2-diclorovinildimetilo (DICHLORFOS)
fosfato de 2-metoxicarbamil-1-metilvinildimetilo
(MEVINPHOS)
fosfato de dimetil-1-metil-2-(metilcarbamoil)-vinilo
cis (MONOCROTOPHOS)
20. 3-(dimetoxifosfinilo)-N-metil-N-metoxi-cis-crotonamida
3-(dimetoxifosfinilo)-N,N-dimetil-cis-crotonamida
(DICROTOPHOS)
fosfato de 2-cloro-2-dietilcarbamoil-1-metilvinil-
dimetilo (PHOSPHAMIDON)
25. tiofosfato de 0,0-dietil-0-2-(etiltio)-etilo (DEMETON)



382810

- tiofosfato de O,O-dietil-S-2-(etiltio)-etilo (DEMETON)
ditiofosfato de S-etiltioetil-O,O-dimetilo (THIOMETON)
ditiofosfato de O,O-dietil-S-etilmercaptometilo
(PHORATE)
5. ditiofosfato de O,O-dietil-S-2-[(etiltio)etilo]
(DISULFOTON)
- tiofosfato de O,O-dimetil-S-2-(etilsulfinil)-
etilo (OXYDEMETONMETHYL)
10. ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(1,2-dicarboetoxietilo)
(MALATHION)
- bis-[ditiofosfato] de (O,O,O,O-tetraetil-S,S'-
metileno (ETHION)
- ditiofosfato de O-etil-S,S-dipropilo
- ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(N-metil-N-
15. formilcarbamoilmetilo) (FORMOTION)
- ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(N-metilcarbamoil-
metilo) (DIMETHAT)
- ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(N-etilcarbamoilme-
tilo) (ETHOAT-METHYL)
20. ditiofosfato de O,O-dietil-S-(N-isopropilcarbamoil-
metilo) (PROTHOAT)
- S-N-(1-ciano-1-metiletil)-carbamoilmetildietiltiol-
fosfato (CYANTHOAT)
- ditiofosfato de S-(2-acetamidoetil)-O,O-dimetilo
25. triamida de ácido hexametilfosfórico (HEMPA)
- tiofosfato de O,O-dimetil-O-p-nitrofenilo
(PARATHION-METHYL)

382810



- tiofosfato de O,O-dietil-O-p-nitrofenilo (PARATHION)
 tiofosfonato de O-etil-O-p-nitrofenilfenilo (EPN)
 tiofosfato de O,O-dimetil-O-(4-nitro-m-tolilo)
 (FENITROTHION)
5. tiofosfato de O,O-dimetil-O-(2-cloro-4-nitrofenilo)
 (DICAPTHON)
- tiofosfato de O,O-dimetil-O-p-cianofenilo (CYANOX)
 tiofosfonato de O-etil-O-p-cianofenilfenilo
 tiofosfato de O,O-dietil-O-2,4-diclorofenilo
 (DICHROFENTHION)
10. tiofosfato de O-2,4-diclorofenil-O-metilisopropilamida
 tiofosfato de O,O-dimetil-O-2,4,5'-triclorofenilo
 (RONNEL)
- tiofosfonato de O-etil-O-2,4,5-triclorofeniletilo
 (TRICHLORONAT)
15. tiofosfato de O,O-dimetil-O-2,5-dicloro-4-bromofenilo
 (BROMOPHOS)
- tiofosfato de O,O-dietil-O-2,5-dicloro-4-bromofenilo
 (BROMOPHOS-AETHYL)
20. tiofosfato de O,O-dimetil-O-(2,5-dicloro-4-yodofenilo)
 (JODOFENPHOS)
- fosfato de 4-tercibutil-2-clorofenil-N-metil-O-metila-
 mida (CRUFOMAT)
25. fosfato de dimetil-p-(metiltio)-fenilo
 tiofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-metilmercapto-
 fenilo) (FENTHION)



382810

- fosfato de isopropilamino-O-etil-O-(4-metilmercapto-3-metilfenilo)
- tiofosfato de O,O-dietil-O-p-[(metilsulfinil)-fenilo]
(FENSULFOTHION)
5. tiofosfato de O,O-dimetil-O-p-sulfamidofenilo
tiofosfato de O-[p-(dimetilsulfamido)-fenil]-O,O-dimetilo (FAMPHUR)
- tiofosfato de O,O,O',O'-tetrametil-O,O'-tiodi-p-fenileno
10. tiofosfato de O-(p-(p-clorofenil-azofenil)-O,O-dimetilo)
(AZOTHOAT)
- ditiofosfonato de O-etil-S-fenil-etilo
- ditiofosfonato de O-etil-S-4-clorofenil-etilo
- ditiofosfonato de O-isobutil-S-p-clorofenil-etilo
15. tiofosfato de O,O-dimetil-S-p-clorofenilo
- ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(p-clorofeniltiometilo)
- ditiofosfato de O,O-dietil-p-clorofenilmercaptometilo
(CARBOPHENOTHION)
- tiofosfato de O,O-dietil-S-p-clorofeniltiometilo
20. ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(carboetoxi-fenilmetilo)
(PHENOTHOAT)
- ditiofosfato de O,O-dietil-S-(carbofluoretoxifenilmetilo)
- ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(carboisopropoxifenilmetilo)
- 25.

45-6-75

382810



- fosfato de O,O-dimetil-O-(alfa-metilbencil-3-hidroxi-crotonilo)
- dietilfosfato de 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinilo
(CHLORFENVINPHOS)
5. dimetilfosfato de 2-cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)-vinilo
- O,O-dietiltiofosfato de O-(2-cloro-1-(2,5-diclorofenil)-vinilo
- O,O-dietiltiofosfato de fenilgloxilonitriloxima
(PHOXIM)
10. tiofosfato de O-dietil-O-(3-cloro-4-metil-2-oxo-2-H-1-benzopiran-7-ilo) (COUMAPHOS)
- tiofosfato de O,O-dietil-7-hidroxi-3,4-tetrametilencumarinilo (COUMITHOAT)
15. S,S-bis-(O,O-dietilditiofosfato) de 2,3-p-dioxanditiol
(DIOXATHION)
- 2-sulfuro de 2-metoxi-4-H-1,3,2-benzodioxafosforina
- tiofosfato de O,O-dietil-O-(5-fenil-3-isooxizolilo)
- O,O-dietilditiofosfato de S-[(6-cloro-2-oxo-3-benzoxazolinil)-metilo] (PHOSALON)
20. 2-dieto-xifosfinilimino)-4-metil-1,3-ditiolano
- ditiofosfato de O,O-dimetil-S-[2-metoxi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-(4)-metilo]
- Óxido de tris-(2-metil-1-aciridinil)-fosfina (METEPA)
25. ditiofosfato de O,O-dimetil-S-ftalimidometilo
- O,O-dietilditiofosfato de S-(2-cloro-1-ftalimidoetilo)



382810

- dietilfosfato de N-hidroxinaftalimida
fosfato de dimetil-3,5,6-tricloro-2-piridilo
tiofosfato de O,O-dimetil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridilo)
tiofosfato de O,O-dietil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridilo)
5. tiofosfato de O,O-dietil-O-2-piracínilo (THIONAZIN)
tiofosfato de O,O-dietil-O-(2-isopropil-4-metil-
6-pirimidilo) (DIAZINON)
tiofosfato de O,O-dietil-O-(2-quinoxililo)
ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(4-oxo-1,2,3-benzo-
10. triacín-3(4H)-ilmetilo) (AZINPHOSMETHYL)
ditiofosfato de O,O-dietil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotria-
cín-3(4H)-ilmetilo) (AZINPHOSAETHYL)
ditiofosfato de S-[(4,6-diamino-s-triacín-2-il)-
metil]-O,O-dimetilo (MENAZON)
15. S-[2-(etilsulfonil)-etil]-dimetiltiofosfato
(DIOXYDEMETON-S-METHYL)
ditiofosfato de dietil-S-[2-(etilsulfinil)-etilo]
(OXYDISULFOTON)
anhídrido de ácido bis-O,O-dietiltiofosfórico (SULFOTEP)
20. fosfato de dimetil-1,3-di-(carbometoxi)-1-propen-
2-ilo
fosfonato de dimetil-(2,2,2-tricloro-1-butirolloxietilo)
(BUTONAT)
fosfato de O,O-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-metoxivinilo)
25. tiofosfato de O,O-dimetil-O-(3-cloro-4-nitrofenilo)
(CHLORTHION)



382810

5. tiofosfato de O,O-dimetil-O (o S)-2-(etiltioetilo)
 (DEMETON-S-METHYL)
 fluorofosfato de bis-(dimetilamida) (DIMETFOX)
 2-(O,O-dimetil-fosforil-tiometil)-5-metoxi-pirona-4
 cloruro de 3,4-diclorobencil-trifenilfosfonio
 ditiofosfato de dimetil-N-metoximetilcarbamoilmetilo
 (FORMOCARBAM)
10. fosfato de O,O-dietil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxivinilo)
 fosfato de O,O-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxi-
 vinilo)
 O-etil-S,S-difenilditiofosfato
 ditiofosfonato de O-etil-S-bencil-fenilo
 O,O-dietil-S-bencil-tiofosfato
 ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(4-clorofeniltiometilo)
 (METHYLCARBOPHENOTHION)
15. ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(etiltiometilo)
 fluorofosfato de diisopropilamina (MIPAFox)
 ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(morfolinilcarbamoil-
 metilo) (MORPHOTHION)
20. fenilfosfato de bis-metilamida
 ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(bencensulfonilo)
 tiofosfato de O,O-dimetil-(S y O)-etilsulfiniletilo
 fosfato de O,O-dietil-O-4-nitrofenilo
 ditiofosfato de O,O-dietil-S-(2,5-diclorofeniltio-
 metilo) (PHENDAPTON)
25. disulfuro de trietoxi-isopropoxi-bis-(tiofosfinilo)

382810



tiofosfato de O,O-dietil-O-(4-metil-cumarinilo-7)

(POTASAN)

2-óxido de 2-metoxi-4H-1,3,2-benzodioxafosforina
pirofosforamida de octametil (SCHRADAN)

5. bis-(dimetoxitiofosfinilsulfuro)-fenilmetano

5-amino-bis-(dimetilamido)-fosfinil-3-fenil-1,2,4-
triazol (THRIAMIPHOS)

3-tiavaleramida de N-metil-5-(O,O-dimetiltiofosfo-
rilo) (VAMIDOTHION)

DERIVADOS DE ACIDO CARBAMICO

N-metilcarbamato de 1-naftilo (CARBARYL)

4-clorofenilcarbamato de 2-butinilo

N-metilcarbamato de 4-dimetilamino-3,5-xililo

N-metilcarbamato de 4-dimetilamino-3-tolilo (AMINOCARB)

15. N-metilcarbamato de 4-metiltio-3,5-xililo (METHIOCARB)

N-metilcarbamato de 3,4,5-trimetilfenilo

N-metilcarbamato de 2-clorofenilo (CPMG)

O-(metilcarbamoil)-oxima de 5-cloro-6-oxo-2-norbornan-
carbonitrilo

20. N,N-dimetilcarbamato de 1-(dimetilcarbamoil)-5-metil-
3-pirazolilo (DIMETILAN)

N-metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofura-
nilo (CARBOFURAN)

O-(metilcarbamoil)-oxima de 2-metil-2-metiltio-
propionaldehido (ALDICARB)

25.

382810



- N-metilcarbamato de 8-quinaldilo y sus sales
2-isopropil-4-(metilcarbamoiloxi)-carbamilato de
metilo
5. N-metilcarbamato de m-(1-etilpropil)-fenilo
N-metilcarbamato de 3,5-di-tercibutilo
N-metilcarbamato de m-(1-metilbutil)-fenilo
N-metilcarbamato de 2-isopropilfenilo
N-metilcarbamato de 2-secubutilfenilo
N-metilcarbamato de m-tolilo
10. N-metilcarbamato de 2,3-xililo
N-metilcarbamato de 3-isopropilfenilo
N-metilcarbamato de 3-tercibutilfenilo
N-metilcarbamato de 3-secubutilfenilo
N-metilcarbamato de 3-3-isopropil-5-metilfenilo
15. (PROMECARB)
N-metilcarbamato de 3,5-diisopropilfenilo
N-metilcarbamato de 2-cloro-5-isopropilfenilo
N-metilcarbamato de 2 cloro-4,5-dimetilfenilo
N-metilcarbamato de 2-(1,3-dioxolan-2-il)-fenilo
20. (DIOXYCARB)
N-metilcarbamato de 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)-fenilo
N-metilcarbamato de 2-(1,3-dioxan-2-il)-fenilo
N-metilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)-fenilo
25. N,N-dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)-fenilo
N-metilcarbamato de 2-isopropoxifenilo (ARPROCARB)

382810



- N-metilcarbamato de 2-(2-propiniloxi)-fenilo
N-metilcarbamato de 3-(2-propiniloxi)-fenilo
N-metilcarbamato de 2-dimetilaminofenilo
N-metilcarbamato de 2-dialilaminofenilo
5. N-metilcarbamato de 4-dialilamino-3,5-xililo
(ALLYXICARB)
N-metilcarbamato de 4-benzotienilo
N-metilcarbamato de 2,3-dihidro-2-metil-7-benzofurano-
nilo
10. N,N-dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ilo
N,N-dimetilcarbamato de 1-isopropil-3-metilpirazol-
5-ilo (ISOLAN)
N,N-dimetilcarbamato de 2-(N',N'-dimetilcarbamoil)-
3-metilpirazol-5-ilo
15. N,N-dimetilcarbamato de 2-dimetilamino-5,6-dimetilpiri-
midin-4-ilo
N-metilcarbamato de 3-metil-4-dimetilaminometileni-
minofenilo
N-metilcarbamato de 3-dimetilamino-metilfeniminofe-
nilo
20. N-metilcarbamato de 1-metiltio-etilimina (METHOXYMYL)
2-metilcarbamoiloxiimino-1,3-ditiolano
5-metil-2-metilcarbamoiloxiimino-1,3-oxatiolano
N-metilcarbamato de 2-(1-metoxi-2-propoxi)-fenilo
25. N-metilcarbamato de 2-(1-butin-3-il-oxi)-fenilo
N-metilcarbamato de 3-metil-4-(dimetilamino-



382810

- metilmercapto-metilenimino)-fenilo
clorhidrato de 1,3-bis-(carbamoiltio)-2-(N,N-
dimetilamino)-propano
dimetilcarbamato de 5,5-dimetilhidroresorcinol
5. N-metilcarbamato de 2-(propargilettilamino)-fenilo
N-metilcarbamato de 2-(propargilmetilamino)-fenilo
N-metilcarbamato de 2-(dipropargilamino)-fenilo
N-metilcarbamato de 3-metil-4-(dipropargilamino)-
fenilo
10. N-metilcarbamato de 3,5-dimetil-4-(dipropargila-
mino)-fenilo
N-metilcarbamato de 2-(alil-isopropilamino)-fenilo
N-carbamato de 3-(alil-isopropilamino)-fenilo

Hidrocarburos clorados

15. gamma-hexaclorociclohexano (GAMMEXAN; LINDAN;
gamma-HCH)
1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3alfa; 4,7,7alfa'-
tetrahidro-4,7-metilenindano (CHLORDAN)
20. 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3alfa,4,7,7alfa-tetrahidro-
4,7-metilenindano (HEPTACHLOR)
- 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4alfa,5,8,8alfa-hexa-
hidro-endo-1,4-exo-5,8-dimetano-
naftalina (ALDRIN)
25. 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4alfa,5,6,7,8,
8alfa,9-octahidro-exo-1,4-



382810

- endo-5,8-dimetanonaftalina (DIELDRIN)
" -endo-endo- " " (ENDRIN)
3-óxido de 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5alfa,6,9,
9alfa-hexahidro-6,9-metan-2,3,4-benzo[e]-
5. dioxo-tiepeno (ENDOSULFAN)
alcanfor clorado (TOXAPHEN)
decaclorooctahidro-1,3,4-meten-2H-ciclobuta[e d]-
pentalen-2-ona
dodecaclorooctahidro-1,3,4-meten-1H-ciclobuta[c d]-
10. pentaleno (MIREX)
2-levulinato de etil-1,1alfa, 3,3alfa,4,5,5,5alfa,5alfa,6-
decalorooctahidro-2-hidroxi-1,3,4-meten-1H-
ciclobuta[c d]-pentaleno
bis-(pentacloro-2,4-ciclopentadien-1-ilo)
15. Dinocton-o
1,1,1-tricloro-2,2-bis-(p-clorofenil)etano (DDT)
diclorodifenil-dicloroetano (TDE)
di-(p-clorofenil)-triclorometilcarbinol (DICOFOL)
4,4'-diclorofenilglicolato de etilo (CHLORBENZYLAT)
20. 4,4'-dibromo-bencilato de etilo (BROMBENZYLAT)
4,4'-diclorobencilato de isopropilo
1,1,1-tricloro-2,2-bis-(p-metoxifenil)etano
(METHOXYCHLOR)
dietil-difenil-dicloroetano
25. decacloropentaciclo-(3,3,2, 0^{2,6}, 0^{3,9}, 0^{7,10})-decan-
4-ona (CHLORDECON)



382810

Nitrofenoles y derivados

- 4,6-dinitro-6-metilfenol, sal sódica (DINITROCRE SOL)
- dinitrobutilfenol, sal 2,2',2"-trietanolamínica
- 2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol (DINEX)
5. crotonato de 2-(1-metilheptil)-4,6-dinitrofenilo (DINOCAP)
- butenoato de 2-secubutil-4,6-dinitrofenil-3-metilo (BINAPACRYL)
- ciclopropionato de 2-secubutil-4,6-dinitrofenilo
10. isopropilcarbonato de 2-secubutil-4,6-dinitrofenilo (DINO BUTON)

Varios

- cebadilla
- rotenona
15. cevadina
- veratridina
- riania
- piretrina
- crisantemomato de 3-alil-2-metil-4-oxo-2-ciclo-
20. penten-1-ilo (ALLETHRIN)
- crisantemomato de bis-cloropiperonilo (BARTH RIN)
- crisantemomato de 2,4-dimetilbencilo (DIMETH RIN)
- crisantemomato de 2,3,4,5-tetrahidroftalimidometilo
- carboxilato de (5-bencil-3-furil)-metil-2,2-dimetil-
25. 3-(2-metilpropanil)-ciclopropano



382810

- nicotina
Bacillus thuringiensis Berliner
Dicyclohexylcarbodiimida
difeniildiimida (AZOBENZOL)
5. sulfuro de 4-clorobencil-4-clorofenilo (CHLORBENSID)
aceite de creosota
6-metil-2-oxo-1,3-ditiolo-[4,5-b]-quinoxalina
(QUINOMETHIONAT)
10. monocarboxilato de (I)-3-(2-furfuril)-2-metil-4-oxociclopent-2-enil-(I)-(cis+trans)-
crisantemo (FURETHRIN)
2-pivaloil-indan-1,3-diona (PINDON)
acetato de 2-fluoroetil-(4-bisfenilo)
2-fluoro-N-metil-N-(1-naftil)-acetamida
15. pentaclorofenol y sus sales
cloruro de 2,2,2-tricloro-N-(pentaclorofenil)-
acetimidóilo
N'-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetilformamidina
(CHLORPHENAMIDIN)
20. sulfuro de 4-clorobencil-4-fluorofenilo
(FLUORBENSIDE)
5,6-dicloro-1-fenoxicarbanil-2-trifluorometil-
bencimidazol (FENOZAFLOR)
25. hidróxido de triciclohexilestaño
éster de ácido 2-sulfocianoetil-láurico
éter beta-butoxi-beta'-sulfocianodietílico
sulfocianoacetato de isobornilo



382810

- p-clorobencensulfonato de p-clorofenilo (OVEX)

bencensulfonato de 2,4-diclorofenilo

bencelsulfonato de p-clorofenilo (BENSON)

p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfona (TETRADIFON)

5. p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfuro (TETRASUL)

bromuro de metilo

p-clorofenil-fenilsulfona

p-clorobencil-p-clorofenilsulfuro (CHLORBENSIDE)

4-clorofenil-2,4,5-triclorofenilazosulfuro

10. sulfito de 2-(p-tercibutilfenoxi)-1-metiletil-2-cloroetilo

sulfito de 2-(p-tercibutilfenoxi)-ciclohexil-2-propinilo

sulfonanilida de 4,4'-dicloro-N-metilbenceno

sulfonanilida de N-(2-fluoro-1,1,2,2-tetracloroetil-
tio)-metano

15. 2-tio-1,3-ditiolo-(4,5-6)-quinoxalina (THIOCHINOX)

clorometil-p-clorofenilsulfona (LAUSETO NEU)

1,3,6,8-tetranitrocarbazol

sulfito de prop-2-inil-(4-tercibutilfenoxi)-
ciclohexilo (PROPARGIL).

20.

La acción de los ésteres de ácido fosfórico de la fórmula I según este invento puede incrementarse por medio de sinérgicos. Como tales son aptos, por ejemplo, Sesamin, Sesamex, Piperonyl cyclonene, el butóxido de piperonilo, el

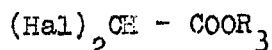
25. bis-[2-(2-butoxi)etilo]-acetato de piperonal, los sulfóxidos, propilisomas, N-(2-etilhexil)-5-norbornen-2,3-



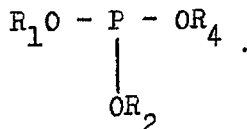
382810

dicarboxamida, el éter octaclorodipropílico, el éter 2-nitrofenil-propargílico, el éter 4-cloro-2-nitrofenilpropargílico y el éter 2,4,5-triclorofenil-propargílico.

5. Este invento se refiere también a un nuevo procedimiento para la preparación de los ésteres de ácido fosfórico de la fórmula I, procedimiento que se caracteriza por hacerse reaccionar un éster de ácido dihalogenacético de la fórmula



10. en la que
Hal significa cloro o bromo y
R₃ tiene el mismo significado que en la fórmula I, con un fosfito de trialquilo de la fórmula



15.

- en la que
R₁ y R₂ tienen el significado que ya se ha expuesto, mientras que
R₄ representa un radical alquílico de C₁-C₄.



382810

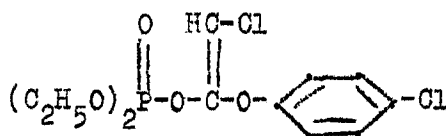
La reacción puede efectuarse en un disolvente como el tolueno, el xileno, el éter de petróleo o el dioxano, que depende de la rapidez o la lentitud de la transformación respectiva.

5. Esta reacción es sorprendente, pues en la literatura (F.W. Lichtenthaler, Chem. Rev. 61, 612 -1961-) se expone concretamente, al explicar la reacción de Perkow, que la transformación del fosfito de trietilo con éster etílico de ácido dicloroacético sólo da productos finales indefinidos, además de C₂H₅Cl. Los ésteres de ácido dicloroacético, se dice allí, no sirven para la reacción de Perkow.
- 10.

Ejemplo 1

Preparación de fosfato de O,O-dietil-1-(4-clorofenoxi)-2-cloro-vinilo

15.



(Materia activa n° 1)

20.

Se disolvieron en 100 cc de tolueno 47,6 g de éster 4-clorofenílico de ácido dicloroacético. Se añadieron a esta solución 40 g de fosfito de trietilo y luego se calentó la mezcla reaccional a 110° C y se la mantuvo a esta tempe-



382810

ratura por 16 horas.

A continuación se extrajo el tolueno y se purificó el producto bruto por medio de un aparato de destilación molecular.

5. Rendimiento: 35,3 g; punto de ebullición: 100° C / 0,003-0,004 Torr.

Análisis para $C_{12}H_{15}Cl_2O_5P$:

	calculado	hallado
% de P	9,1	8,9
10. % de Cl	20,8	21,3

La estructura del producto se confirmó por el análisis infrarrojo. Con adición de SO_2Cl_2 en CH_2Cl_2 se adicionó Cl_2 al enlace doble. El fosfato de tricloroetilo formado, amarillento, presenta los datos analíticos siguientes

15. para $C_{12}H_{15}Cl_4O_5P$:

	calculado	hallado
% de P	7,52	7,7
% de Cl	34,42	34,9

20. De manera semejante pueden obtenerse los ésteres de ácido fosfórico siguientes:

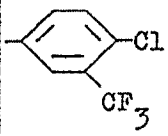
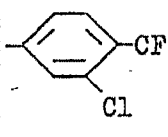
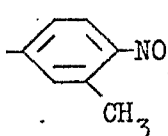
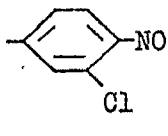
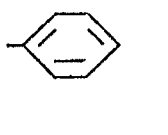
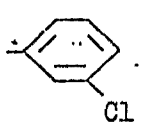
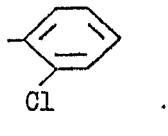


382810

Materia activa nº	R ₁ =R ₂	Hal	R ₃	Punto de ebullición/mm de Hg
5. 2	C ₂ H ₅	Cl		100°C/0,001 (destilación molecular)
3	CH ₃	Cl		124°C/0,005
10. 4	CH ₃	Cl		130°C/0,001 (destilación molecular)
15. 5	CH ₃	Cl		130°C/0,001 (destilación molecular)
6	CH ₃	Cl		135°C/0,001 (destilación molecular)
20. 7	CH ₃	Cl		135°C/0,001 (destilación molecular)



382810

Materia activa Nº	R ₁ =R ₂	Hal	R ₃	Punto de ebullición/mm de Hg
5. 8	C ₂ H ₅	Cl		135°C/0,001 (destilación molecular)
9	C ₂ H ₅	Cl		135°C/0,001 (destilación molecular)
10. 10	C ₂ H ₅	Cl		140°C/0,001 (destilación molecular)
11	C ₂ H ₅	Cl		130°C/0,001 (destilación molecular)
15. 12	C ₂ H ₅	Cl		110°C/0,003 (destilación molecular)
20. 13	C ₂ H ₅	Cl		124-132°C/0,06
14	C ₂ H ₅	Cl		125°C/0,008



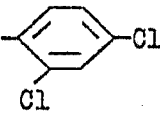
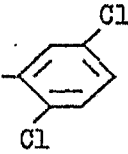
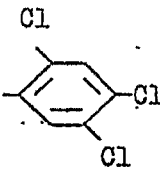
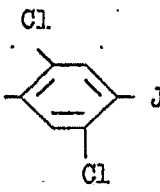

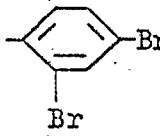
382810

5.

10.

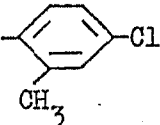
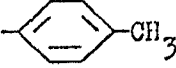
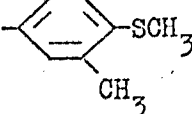
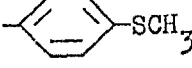
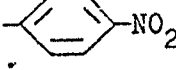
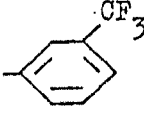
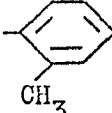
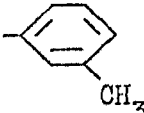
15.

20.

Materia activa	R ₁ =R ₂	Hal	R ₃	Punto de ebullición/mm de Hg
15	C ₂ H ₅	Cl		130°C/0,02
16	C ₂ H ₅	Cl		145°C/0,03
17	C ₂ H ₅	Cl		136°C/0,001 (destilación molecular)
18	C ₂ H ₅	Cl		Punto de fusión: 90°C
19	C ₂ H ₅	Cl		123°C/0,001
20	C ₂ H ₅	Cl		135°C/0,003 (destilación molecular)



382810

Materia activa Nº	R ₁ =R ₂	Hal	R ₃	Punto de ebullición/mm de Hg
5. 21	C ₂ H ₅	Cl		132-137°C/0,022
22	C ₂ H ₅	Cl		115-118°C/0,008
10. 23	C ₂ H ₅	Cl		no destilable
24	C ₂ H ₅	Cl		id.
15. 25	C ₂ H ₅	Cl		id.
26	C ₂ H ₅	Cl		130°C/0,002 (destilación molecular)
20. 27	C ₂ H ₅	Cl		124°C/0,015
28	C ₂ H ₅	Cl		130°C/0,02



382810

Materia activa nº	R ₁ =R ₂	Hal	R ₃	Punto de ebullición/mm de Hg
5. 29	C ₂ H ₅	Cl		145-152°C/0,03
30	C ₂ H ₅	Cl		137-145°C/0,05
10. 31	C ₂ H ₅	Cl		165°C/0,015
32	C ₂ H ₅	Cl		142°C/0,015
15. 33	C ₂ H ₅	Cl		140°C/0,001 (destilación molecular)
20. 34	C ₂ H ₅	Cl		116°C/0,01
35	C ₂ H ₅	Cl		140°C/0,02



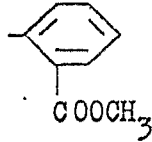
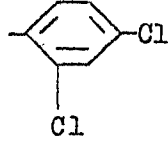
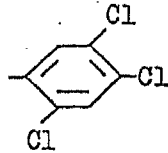
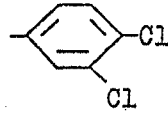
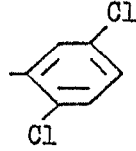
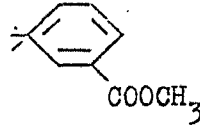

382810

5.

10.

15.

20.

Materia activa Nº	R ₁ =R ₂	Hal	R ₃	Punto de ebullición/mm de Hg
36	C ₂ H ₅	Cl		135-140°C/0,02
37	CH ₃	Cl		126°C/0,02
38	CH ₃	Cl		150°C/0,03
39	CH ₃	Cl		130°C/0,001 (destilación molecular)
40	CH ₃	Cl		122°C/0,02
41	C ₂ H ₅	Cl		130°C/0,02
42	C ₂ H ₅	Cl		140°C/0,001 (destilación molecular)

382810



5.

10.

15.

20.

Materia activa Nº	R ₁ =R ₂	Hal	R ₃	Punto de ebullición/mm de lig
43	C ₂ H ₅	Cl		137°C/0,001 (destilación molecular)
44	C ₂ H ₅	Cl		Punto de fusión: 84°C
45	C ₂ H ₅	Cl		135°C/0,001 (destilación molecular)
46	C ₂ H ₅	Cl		136°C/0,001 (destilación molecular)
47	C ₂ H ₅	Cl		130°C/0,001 (destilación molecular)
48	C ₂ H ₅	Cl		135°C/0,005 (destilación molecular)
49	C ₂ H ₅	Cl		135°C/0,005 (destilación molecular)




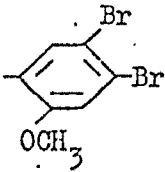
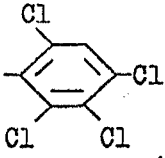
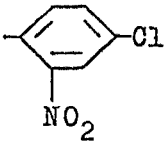
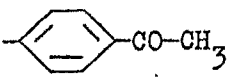
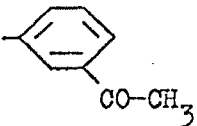
382810

5.

10.

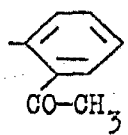
15.

20.

Materia activa Nº	R ₁ =R ₂	Hal	R ₃	Punto de ebullición/mm de Hg
50	C ₂ H ₅	Cl	-C ₆ Cl ₅	180°C/0,08
51	CH ₃	Cl		125°C/0,001 (destilación molecular)
52	C ₂ H ₅	Cl		145°C/0,005 (destilación molecular)
53	C ₂ H ₅	Cl		140°C/0,001 (destilación molecular)
54	C ₂ H ₅	Cl		140°C/0,005 (destilación molecular)
55	C ₂ H ₅	Cl		140°C/0,005 (destilación molecular)
56	C ₂ H ₅	Cl		140°C/0,005 (destilación molecular)

382810



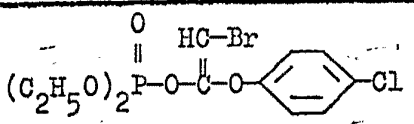
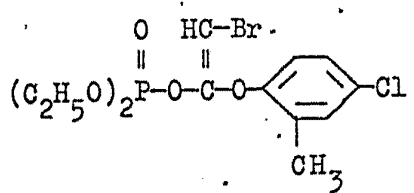
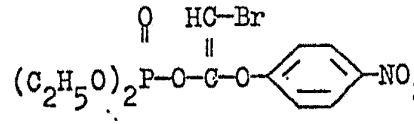
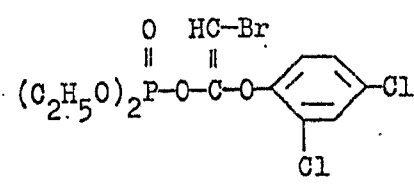
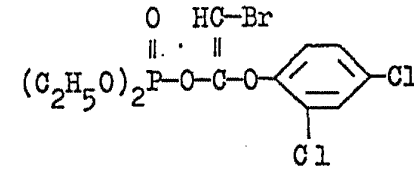
Materia activa Nº	R ₁ =R ₂	Hal	R ₃	Punto de ebullición/mm de Hg
57	C ₂ H ₅	Cl		140°C/0,005 (destilación molecular)

5. así como los compuestos

10.

15.

20.

58		Punto de ebullición _{0,03} 142-146°C (destilación molecular)
59		Punto de ebullición _{0,02} 145-149°C (destilación molecular)
60		no destilable
61		Punto de ebullición _{0,02} 138°C (destilación molecular)
62		Punto de ebullición _{0,001} 128°C (destilación molecular)



382810

	<p align="center"> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{HC-Br} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-O-C-O} \end{array}$ </p>	<p>Punto de ebullición_{0,02} 140-143°C (destilación molecular)</p>
5.	<p align="center"> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{HC-Br} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-O-C-O} \end{array}$ </p>	<p>Punto de ebullición_{0,02} 107-108°C (destilación molecular)</p>
10.	<p align="center"> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{HC-Br} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-O-C-O} \end{array}$ </p>	<p>Punto de ebullición_{0,02} 151°C (destilación molecular)</p>
	<p align="center"> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{HC-Br} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-O-C-O} \end{array}$ </p>	<p>Punto de ebullición_{0,001} 148-149°C (destilación molecular)</p>
15.	<p align="center"> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{HC-Cl} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{iso})\text{C}_3\text{H}_7\text{O-P-O-C-O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ </p>	<p>Punto de ebullición_{0,01} 129°C (destilación molecular)</p>
20.	<p align="center"> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{HC-Cl} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{iso})\text{C}_3\text{H}_7\text{O-P-O-C-O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ </p>	<p>Punto de ebullición_{0,01} 132°C (destilación molecular)</p>



382810

Ejemplo 2

a) Agente de espolvoreo

5. Se muelen finamente partes iguales de una materia activa de este invento y de ácido silícico precipitado. De este polvo, por mezcla con caolín o talco, pueden prepararse agentes de espolvoreo, preferentemente con un contenido de materia activa de 1 a 6 %.

b) Polvos para aspersiones

10. Para preparar un polvo para aspersiones se mezclan y muelen finamente los componentes siguientes, por ejemplo:

- 50 partes de materia activa según este invento
- 20 partes de Hisil (ácido silícico muy adsorbente)
- 25 partes de Bolus alba (caolín)
- 3,5 partes de producto de reacción de p-terciocetilfenol y óxido de etileno
- 15. 1,5 partes de sodio 1-benzil-2-estearil-bencimidazol-6,3'-disulfónico

c) Concentrados de emulsión

20. Las materias activas de buena solubilidad pueden formularse también como concentrado de emulsión procediendo a mezclar:

- 20 partes de materia activa
- 70 partes de xileno



382810

10 partes de una mezcla de un producto de reacción de un alquiflenol con óxido de etileno y dodecibencensulfonato cálcico.

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

d) Granulados

10. a) Se disuelven 7,5 g de una de las materias activas de la fórmula (I) en 100 cc de acetona y la solución acetónica así obtenida se añade a 92 g de atapulgita granulada (tamaño de las partículas: 24/48 mallas por pulgada). Se mezcla bien el conjunto y luego se extrae el disolvente en el evaporador giratorio. Se obtiene un granulado con un contenido de 7,5 % de materia activa.

15. b) Para preparar un granulado de polímero al 10 %, se disuelven en 2 litros de tricloroetileno 1050 a 1100 g de materia activa técnica de la fórmula I y se rocía la solución en un granulador de capa turbulenta, a 1,5 atmósferas de presión de rociadura, sobre 9230 g de granulado poroso de urea-HCHO previamente depositado. Mediante calentamiento del aire de turbulencia a unos 50^o, C se puede volver a eliminar el disolvente.

20. c) Para preparar un granulado cargado al 7,5 %, se comprimen en un molino de cilindros 770 g de una materia activa técnica de la fórmula I, sólida, 500 g de BaSO₄, 1000 g de



382810

urea y 7730 g de poliacrilonitrilo poroso en polvo y a continuación se fragmenta hasta el tamaño granular deseado.

Ejemplo 3

Acción por contacto sobre la Musca domestica (L.)

5. y la Ceratitidis capitata

Se trató cada vez la mitad de una caja de Petri con 1 cc de una solución acetónica de la substancia nº 1 solución que contenía en cada caso 1000, 100, 10, 5, 2,5 y 1,25 ppm de la materia activa. Después de la evaporación del disolvente, se depositaron en cada una de las cajas de Petri preparadas 10 moscas domésticas subenfriadas y se colocaron las mitades de tapa. Se averiguó para las diversas concentraciones el exterminio después de intervalos de tiempo crecientes. Al cabo de 2 horas se obtuvo el exterminio porcentual siguiente:

Materia activa nº 1

Concentración (ppm)	Musca domestica	Ceratitidis capitata
1000	100	100
100	100	100
10	100	100
5	50	100
2,5	50	100
1,25	0	50

382810



Ejemplo 4

Acción contra las larvas de Spodoptera littoralis

- Se depositan cada vez 5 larvas en el estadio I-2 sobre una hoja de Malva silvestris que procede de una planta
5. sumergida en una solución acuosa de una materia activa y que luego se ha colocado en una caja de Petri cubierta. La humedad del aire dentro de la caja se mantiene por medio de una torunda de algodón humedecida. En esta prueba de contacto e ingestión, se examina la acción al cabo de un día
10. y al cabo de dos días. Si al cabo de un día se ha producido ya para una concentración determinada el exterminio completo, se infesta con una nueva población una hoja fresca de la misma planta. De esta manera se toma en cuenta también en la evaluación un eventual envejecimiento del depósito de materia activa.
- 15.

Para la materia activa nº 25 se obtuvieron los siguientes porcentajes de exterminio:

	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>1 día</u>	<u>2 días</u>
	800	100	100
20.	400	100	100
	200	100	100
	100	100	80
	50	100	100
	25	80	80



382810

Ejemplo 5

- a) La prueba con Epilachna varivestis, gorgojo mejicano de la habichuela, se efectuó de la manera siguiente: cuatro o cinco plántones de Phaseolus vulgaris en el estadio foliar primario que se habían cultivado en una maceta se sumergieron en emulsiones de los preparados de ensayo y a continuación se dejaron secar. Los animales de experimentación, estadio L-4 del gorgojo, se depositaron en un cucuruchu de celofana que a continuación se sujetó con una cinta de goma sobre la planta tratada. Al cabo de 5 días, se averiguó la acción del tratamiento por recuento de los animales vivos y muertos y cálculo del exterminio porcentual.

Para la materia activa nº 43 se obtuvieron los porcentajes de exterminio siguientes:

	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>5 días</u>
15.	800	100
	400	100
	200	100
	100	100
20.	50	100
	25	100



382810

- b) La prueba con Orgyia gonostigma en el estadio L-3 se efectuó de manera análoga, con malvas jóvenes (Malva silvestris) como planta huésped. Para cada ensayo se emplearon 5 larvas. Se evaluó al cabo de dos días y al cabo de 5 días.
5. Si al cabo de dos días se comprobó ya el exterminio completo, se volvió a infestar la planta. De esta manera se toma en cuenta en la evaluación también un eventual envejecimiento del depósito de materia activa.

- Para la materia activa n° 21 se obtuvieron los porcentajes de exterminio siguientes:
- 10.

	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>2 días</u>	<u>5 días</u>
	800	100	100
	400	100	80
	200	100	100
15.	100	100	80

Ejemplo 6

Acción contra Chilo suppressalis (larvas)

- Se ensayaron las materias activas n° 1 y 2 respecto a la acción por ingestión para las larvas en estadio L-2.
20. Para esta prueba se depositaron las larvas sobre una raigambre de plántones de arroz que previamente se habían tratado sumergiéndolos en una emulsión de la materia activa.

La evaluación se efectuó al cabo de 5 días.



382810

Concentración de la materia activa en la emulsión	Exterminio porcentual para las materias activas n° 1 y n° 2
800 ppm	100
400 ppm	100
5. 200 ppm	100

Ejemplo 7

Acción contra Aphis fabae

Se infestaron con partes vegetales atacadas de Aphis fabae unas plantas jóvenes de Vicia faba de unos 6 cm de altura. Al cabo de 5 días se habían establecido, por el ulterior crecimiento de las plantas y la multiplicación proporcionalmente intensa de los pulgones, las condiciones primordiales para ensayar la materia activa. La planta atacada se roció entonces con las emulsiones de la materia activa n° 25, por todos lados (acción por contacto) o solamente desde arriba en el sentido del eje de proliferación (acción por penetración). En el último caso, los animales de experimentación situados en las caras inferiores de las hojas no son alcanzados por el chorro rociador. Cuando al cabo de dos días existió ya el 100 % de exterminio, se volvió a infestar la planta.

La materia activa n° 25 logró al cabo de 2 días y al cabo de 5 días los porcentajes de exterminio siguientes:



382810

Concentración (ppm)	Acción por contacto		Penetración 2 días
	2 días	5 días	
800	100	100	100
400	100	0	100
200	100	0	100
5. 100	100	0	60

Ejemplo 8

Acción contra los ácaros hiladores

- Unas plantas de habichuela enana (Phaseolus vulgaris) en el estadio bifoliar se infestaron con ácaros hiladores por aplicación de trozos de hojas atacadas procedentes de un cultivo, 12 horas antes del tratamiento con la materia activa, de modo que transcurrido este tiempo se hallara en la planta una copulación en todos los estadios de desarrollo. Con ayuda de un pulverizador de cromatografía se rociaron luego las plantas con la materia activa emulsionada, hasta que sobre la superficie de las hojas apareció una empañadura uniforme de gotitas. La evaluación se efectuó al cabo de 2 días y al cabo de 7 días. Las partes vegetales se examinaron bajo un microscopio estereoscópico para calcular el porcentaje de exterminio. En este orden de ensayo, la acción sobre los huevos no fue todavía comprobable al cabo de 2 días, porque en tales condiciones el desarrollo embrionario dura 4

150476

382810



días. Cuando al cabo de 2 días se comprobó el 100 % de exterminio para las larvas y los adultos, se procedió a poblar de nuevo las plantas.

5. En la tabla que sigue se indican los porcentajes de exterminio de la especie de sensibilidad normal Tetranychus telarius urticae Koch y los de la especie, tolerante a los ésteres de ácido fosfórico, Tetranychus telarius L.

Materia activa nº 1

a) Acción contra Tetr. urticae

Concentración (ppm)	Exterminio		Huevos	al cabo de	
	al cabo de 2 días			7 días	
	Larvas	Adultos	Larvas	Adultos	
800	100	100	80	100	100
400	100	100	60	100	100
15. 200	100	100	0	80	100
100	100	100	0	0	80

382810



b) Acción contra Tetr. telarius

Exterminio

Concentración (ppm)	al cabo de 2 días		Huevos	al cabo de 7 días	
	Larvas	Adultos		Larvas	Adultos
800	100	100	60	100	100
5. 400	100	100	60	100	100
200	100	100	0	80	100
100	100	80	0	0	80

Materia activa nº 15

a) Acción contra Tetr. urticae

10.

Exterminio

Concentración (ppm)	al cabo de 2 días		Huevos	al cabo de 7 días	
	Larvas	Adultos		Larvas	Adultos
800	100	100	100	100	100
400	100	100	100	100	100
200	100	100	60	100	100
15. 100	100	100	0	80	100

382810



b) Acción contra Tetr. telarius

Exterminio

Concentración (ppm)	al cabo de 2 días		al cabo de 7 días		Adultos
	Larvas	Adultos	Huevos	Larvas	
5. 800	100	100	100	100	100
400	100	100	80	100	100
200	100	80	0	100	100
100	80	80	0	60	100

Ejemplo 9

10. Acción contra los ectoparásitos y los vectores Garrapatas

A) Rhipicephalus bursa (adultos). Los animales de ensayo se tratan brevemente con soluciones acuosas de una serie de dilución de la substancia activa. La evaluación se efectúa al cabo de dos semanas.

15. B) Rhipicephalus bursa (larvas). El mismo método que en A). Evaluación al cabo de tres días.

C) Boophilus microplus (larvas). El mismo método que en B). Evaluación al cabo de tres días.

Vectores

20. D) Lucilia sericata (larvas). A larvas de la mosca azul (Blow fly) se administra como alimento carne de



382810

caballo picada que se ha mezclado con concentraciones de dilución de una materia activa. Evaluación al cabo de 24 horas.

- E) Aedes aegypti (larvas). Se mantienen en una solución acuosa, muy diluída, de materia activa las larvas del mosquito de la fiebre amarilla. Evaluación al cabo de 24 horas.

Concentraciones mínimas para el exterminio completo:

Materia activa	A	B	C	D	E
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
10. 1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,003
2	10	0,5	0,1	1,5	0,001
3	10	10	1	6	0,125
10. 10	50	10	10	6	0,06
15. 13	5	0,1	0,1	1,5	0,01
14	10	1	0,5	3	0,001
16	10	0,1	0,1	1,5	0,012
17	50	1	0,5	3	0,025
18	100	1	50	12	0,05
20. 19	5	0,1	0,1	3	0,001
20	10	0,1	0,1	3	0,03
21	1	0,1	0,1	3	0,025
23	100	10	5	12	0,125
25	10	10	10	0,75	0,012

8-8-73



382810

Materia activa	A	B	C	D	E
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
26	1	0,1	0,1	3	0,05
27	10	0,1	0,1	3	0,006
5. 28	5	1	0,5	3	0,012
29	5	5	5	3	0,012
30	10	10	5	3	0,025
31	10	1	1	3	0,012
33	10	0,1	1	6	0,125
10. 34	10	0,5	1	12	1
35	100	10	5	3	0,05
36	10	10	10	3	0,25
37	50	1	1	1,5	0,001
38	10	1	1	1,5	0,012
15. 39	10	10	5	1,5	0,005
40	10	10	1	1,5	0,01
41	10	10	10	3	0,025
42	10	1	5	1,5	0,002
43	10	0,1	0,1	1,5	0,005
20. 44	100	0,1	0,1	3	0,25
45	1	0,1	0,1	48	0,1
46	1	0,1	0,1	3	0,025
47	100	10	10	3	0,025



382810

Materia activa	A	B	C	D	E
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
48	10	1	1	6	0,2
49	5	0,1	0,1	2	0,25
5. 50	100	1	1	48	0,1
51	50	100	100	6	0,05
52	50	1	1	12	0,01
53	10	0,1	0,1	6	0,1
54	100	10	50	4	1
10. 55	10	10	10	4	0,5
56	10	10	10	12	1

Ejemplo 10

Acción contra los parásitos de las despensas con empleo de una formulación pulverulenta al 5 % a base de talco



382810

Especies animales de ensayo	Cantidad mínima de materia activa para el exterminio del 100 % en 24 horas de tiempo de exposición (mg de materia activa por m ²) Compuesto n° 37
	12
5. Cucaracha alemana (Phyllodromia germanica)	12
5. Cucaracha americana (periplaneta americana)	50
Cucaracha rusa (Blatta orientalis)	50
10. Escarabajo molinero Imago (Tenebrio molitor) larva	50
	100
Dermeftio Imago (Dermestes frischii) Larva	50
	12
Sitophilus granarius (Larva)	50
15. Dermestino peletero Larva (Attagenus piceus)	50
Grillo doméstico (Acheta domestica)	100

382810



Ejemplo 11

Acción fungicida

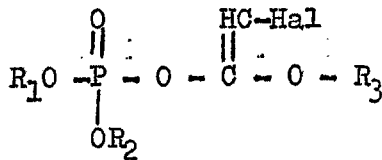
- 1) Se cultivaron en el invernadero unas plantas de arroz y se las roció una vez, profilácticamente, con un caldo acuoso para aspersiones que contenía 0,1 % de la materia activa nº 21. Dos días después se infestaron con conidios de Piricularia oryzae Bri. et Cav. las plantas así tratadas. Al cabo de 7 días de incubación en una cámara de humedad, las plantas tratadas con el preparado de ensayo presentaban una infestación micótica del 10 % aproximadamente, mientras que las plantas de control, no tratadas, estaban atacadas en el 100 %.
- 2) En cajas de Petri se recubrieron con tierra no esterilizada unos discos de agar con cultivos de Rhizoctonia solani Kühn. En la superficie de estas capas de tierra se distribuyó uniformemente un caldo acuoso que contenía la materia activa de ensayo, nº 38. Después de 48 horas de incubación a 24° C, se investigó y evaluó el desarrollo del hongo en examen. Se observó que una concentración de ensayo de 100 ppm de materia activa ocasionaba la inhibición completa del desarrollo del hongo,



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms 12.553/69 del 18 de Agosto de 1969; 14.452/69 del 25 de Septiembre de 1969 y 11324/70 del 27 de Julio de 1970.

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



en la que

- 15. Hal significa cloro o bromo;
- R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan radicales alquílicos de C₁-C₄;
- R₃ representa un radical arílico (en particular, fenílico o naftílico), eventualmente sustituido por halógeno, alquilo de C₁-C₄, alcoxilo de C₁-C₄, alquitio de C₁-C₄, alquilsulfinilo de C₁-C₄, alquilsulfonilo de C₁-C₄, -NO₂, -CF₃, -CN, -SCN, -COO-alquilo de C₁-C₄ o -CO-alquilo de C₁-C₄,
- 20. caracterizado por hacerse reaccionar un éster de ácido dihalogenacético, de la fórmula
- 25. (Hal)₂CH-COOR₃

en la que

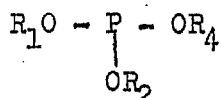


Hal significa cloro o bromo y

R₃ tiene el mismo significado que se le ha asignado antes,

con un fosfito de trialquilo de la fórmula

5.



en la que

R₁ y R₂ tienen el significado que se ha expuesto, mientras que

10.

R₄ representa un radical alquílico de C₁-C₄.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que Hal y R₁ y R₂ tienen el mismo significado que en la reivindicación 1, y R₃ representa un radical arílico (en particular, fenílico), opcionalmente substituido por halógeno, alcoxilo de C₁-C₄, alquiltio de C₁-C₄, alquilsulfinilo de C₁-C₄, alquilsulfonilo de C₁-C₄, -NO₂, -CF₃, -CN, -SCN, o -COO-alquilo.

15.

3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que Hal y R₁ y R₂ tienen el mismo significado que en la reivindicación 1, y R₃ representa un radical arílico (en particular, fenílico), opcionalmente substituido por halógeno, alquilo de C₁-C₄, alcoxilo de C₁-C₄, alquiltio de C₁-C₄, alquilsulfinilo de C₁-C₄, alquilsulfonilo de C₁-C₄, -NO₂, -CF₃, -CN, -SCN, o -COO-alquilo.

20.

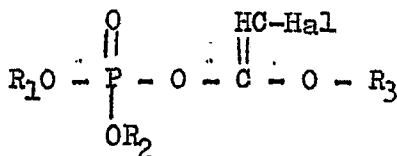
4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que Hal y R₁ y R₂ tienen el mismo significado que en la reivindicación 1, y R₃ representa un radical arílico (en particular, fenílico o naftílico), opcionalmente substitui-

[Handwritten signature]



do por halógeno, alquilo de C₁-C₄, alcoxilo de C₁-C₄, alquilitio de C₁-C₄, alquilsulfinilo de C₁-C₄, alquilsulfonilo de C₁-C₄, -NO₂, -CF₃, -CN, -SCN, o -COO-alquilo.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes antiparasitarios contienen, en concepto de componente activo, un compuesto de la fórmula



en la que

Hal significa cloro o bromo;

R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan radicales alquílicos de C₁-C₄;

y

R₃ representa un radical arílico (en particular, fenílico o naftílico), eventualmente substituido por halógeno, alquilo de C₁-C₄, alcoxilo de C₁-C₄, alquilitio de C₁-C₄, alquilsulfinilo de C₁-C₄, alquilsulfonilo de C₁-C₄, -NO₂, CF₃, -CN, SCN, -COO-alquilo de C₁-C₄ o -CO-alquilo de C₁-C₄,

eventualmente con combinación de disolventes, diluentes, dispersantes, emulgentes, fijadores, osposantes, aglutinantes y otros pesticidas.

6. Procedimiento, según la reivindicación anterior, en el que los agentes antiparasitarios contienen en concepto de componente activo los de la fórmula citada en que Hal significa cloro o bromo, R₁ y R₂ representan metilo o etilo y



382810

5. R_3 significa un grupo fenílico, eventualmente substituido por uno o más de los substituyentes halógeno, metilo, etilo, metoxilo, etoxilo, metilmercapto, metilsulfinilo, metilsulfonilo, $-NO_2$, $-CF_3$, $-CN$, $-SCN$, carboxilato, carbometoxilo, acetilo o propionilo.

10. 7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que los agentes antiparasitarios que contienen en concepto de componente activo los de la fórmula citada en que Hal es cloro y el substituyente R_3 significa un grupo fenílico substituido por uno o más de los substituyentes cloro, bromo, yodo, $-CN$, $-NO_2$ o $-CF_3$ y puede además contener todavía metilo o etilo.

15. 8. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácido fosfórico.

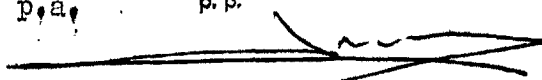
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 57 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 de Agosto de 1970

JAIME IERN

p. a.

p. p.


Firmado: JOSE F. NIETO

Handwritten mark