

SEC.	INICA
CLAS.	ACIO. 607
SUBCLAS.	n d

PATENTE DE INVENCION

La A 12 387-82

382817

18 AG



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TIAZOL-(TIANO)FOSFATOS(FOSFORATOS).

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

La presente invención se refiere a nuevos tiazolo-(tiano)fosfatos(fosforatos) que tienen propiedades insecticidas, acaricidas y fungicidas, así como a un procedimiento para su obtención.

5.

En la publicación de la solicitud de pa-

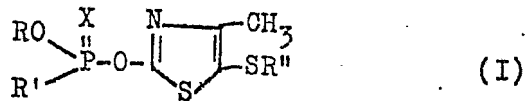
BAD ORIGINAL

382817

18



5. tante alemana 1.193.953 ya se describen derivados del ácido metiltiadiazol-(tino)-fosfórico, por ejemplo, el O,O-di-etil-O-[3-metil-1,2,4-tiadiazol(5)-il]-tionofosfatos y el O-etil-O-[3-metil-1,2,4-tiadiazol(5)-il]-etanotionofosfonato que poseen un efecto pesticida, especialmente insecticida se ha descubierto ahora que los nuevos tiazolo-(tino)fosfatos(fosfonatos) de fórmula (I)



10. en la que R y R' significan restos alquilo de cadena recta o ramificada con 1 hasta 6 átomos de carbono, R' significa además un resto C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>, R'' significa un resto alquilo, recto o ramificado, con 1 a 4 átomos de carbono o un resto fenilo y X representa un átomo de oxígeno o de azufre, tiene fuertes propiedades insecticidas, acaricidas y también fungicidas.

15. También se ha descubierto que los tiazolo-(tino)fosfatos(fosfonatos) de la constitución (I) se pueden obtener si haluros de (tino)fosfato(fosfonato) de fórmula (II)



20. se hacen reaccionar con 2-hidroxi-4-metil-5-alquilmercapto o bien -5-fenil-mercaptotiazoles de la constitución (III)



382817



da claridad por las fórmulas (II) y (III).

5. Preferentemente significan R y R' sin embargo restos alquilo de cadena recta o ramificados con 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso-, sec-, o terc.-butilo, además R' significa preferentemente un resto alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metoxi, etoxi, n- o iso-propoxi, n-, iso-, sec- o terc.-butoxi, mientras Hal está preferentemente por un átomo de cloro.

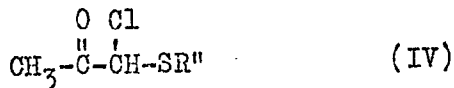
10. Como ejemplos de los haluros de (tiono)fosfato(fosfonatos) utilizables sean mencionados en detalle los siguientes:

15. El cloruro o bien bromuro de O,O-dimetil-, O,O-dietyl-, O,O-diisopropil-, O,O-di-n-butyl-, O,O-di-terc-butyl-, O-metil-O-etil-, O-metil-O-isopropil-, O-metil-O-n-butyl- y O-metil-O-terc.butyl-fosfato, así como los correspondientes tio-análogos, además el cloruro o bien bromuro de O-metil-metano-, O-etil-metano-, O-iso-propil-metano-, O-etil-etano-, O-iso-propil-etano-, O-butyl-etano-, O-metil-propano-, 20. O-etil-propano-, O-etil-isopropanofosfonato y los correspondientes compuestos tio.

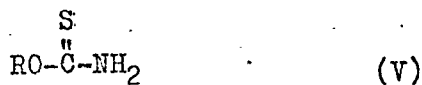
R" significa en la fórmula (III) preferentemente el resto metilo, etilo o fenilo.

25. Los haluros de éster necesarios como productos de partida (II) ya están descritos en la literatura. Los derivados tiazólicos, en parte asimismo conocidos, (III) se pueden obtener reaccionando l-alquilo- o bien -fenilmercapto-l-cloroacetona de fórmula (IV)

382817



con O-alquiltiocarbamilatos de la estructura (V)



en la que R y R'' tienen los significados arriba indicados.

5.

El procedimiento para la obtención de los nuevos tioazolo-(tiono)fosfatos (fosfonatos) de fórmula (I), se realiza preferentemente empleando simultáneamente adecuados disolventes o bien diluyentes. Como tales entran prácticamente en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. Entre estos se encuentran especialmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en caso dado clorados, por ejemplo, el benceno, el clorobenceno, el tolueno, el xileno, la bencina, el cloruro metilénico, el cloroformo, el tetraclorocarbono, el éter, tal como el dietil- y dibutiléter, el dioxano, además las acetonas, por ejemplo, la acetona, la metiletil-, metilisopropil- y metilisobutil-cetona, además los nitrilos, tal como el acetonitrilo.

10.

15.

20.

Además se desarrolla la reacción -como más arriba se ha indicado- en presencia de aceptores de ácido. Entran para ello en consideración prácticamente todos los agentes aceptores de ácido usuales. Han demostrado ser especialmente adecuados los carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como el carbonato, metilado o bien etilado sódicos y potási-



18

382817

cos, además, las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo, la trietilamina, dimetilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y la piridina.

5. En lugar de trabajar en presencia de aceptores de ácido igualmente posible es preparar primeramente las sales, preferentemente las sales alcalinas o amónicas de las 2-hidroxi-4-metil-5-alquil-mercapto- o bien -5-fenilmercapto-tiozoles (III) en sustancia y reaccionar estas con los haluros de (tiono)fosfato(fosfonato) (II).

10. La temperatura de reacción puede variarse dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 30 y 100 preferentemente a 60 a 70°C.

La reacción se efectúa normalmente a presión normal.

15. Para la realización del procedimiento se reaccionan proporciones equimolares de los componentes de partida en uno de los disolventes arriba mencionados, a las temperaturas indicadas, en presencia de un aceptor de ácido. Después de agitar durante varias horas bajo calor se vierte la mezcla de reacción en agua, se recoge en un hidrocarburo, preferentemente benceno y se elabora en forma conocida.

20. Los productos de la presente invención se obtienen en la mayoría de los casos en forma de aceites insolubles en agua, viscosos, incoloros hasta debilmente teñidos de amarillo, que no se pueden destilar sin descomposición, pero que por la así llamada "destilación emezante", es decir, un prolongado calentamiento bajo presión más reducida a temperaturas moderadamente elevadas, se liberan de las últimas partes volátiles, pudiéndose limpiar de esta manera, Para su

25. caracterización sirve ante todo el índice de refracción.

30.

382817

18 A



5. Como ya se ha mencionado anteriormente se destacan los nuevos productos por una excelente eficacia contra los animales perjudiciales de las plantas y en el sector de la higiene y de los alimentos, especialmente contra los insectos chupadores y masticadores, así como los ácaros. Tienen simultáneamente propiedades fungicidas y bactericidas con solo reducida fitotoxicidad.

10. El efecto pesticida se inicia con rapidez y se mantiene durante largo tiempo. Los productos de la presente invención se emplean por lo tanto en la protección de las plantas y de los alimentos, así como el sector de la higiene, con éxito para combatir los insectos chupadores y masticadores perjudiciales dípteros y ácaros (Acari).

15. Entre los insectos chupadores se encuentran esencialmente los pulgones y piojuelos (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habas (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de guisantes (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de batatas (*Macrosiphum solanifolii*); además  
20. el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus kerschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, las cochinillas y los pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo, el pulgón de hiedra  
25. (*Aspidiotus hederæ*) y las especies *Lecanium hesperidum* y *Pseudococcus maritimus*, los tisanópteros, tales como *Hercinothrips femoralis* y las chinches, por ejemplo, la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche fiera (*Rhodnius prolixus*), la chinche de Chagas (*Triecto-*  
30.

382817



ma infestans); además las cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

En cuanto a los insectos mordedores, se han de mencionar principalmente, las orugas de mariposas (Lepidóptera), tales como el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Melacosoma 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 gusano de algodón egipcio (*Prodenia litura*), la torcedora de hojas de encina (*Tortrix viridana*) y el gusano de antiopa (*Laphygma frugiperda*); además, la polilla de hilados (*Hyponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia Kühniella*) y la gran pililla de cera (*Galleria mellonella*).

Además pertenecen a los insectos mordedores los coleópteros, 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 seneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de habichuelas (*Bruchitis* = *Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*Dermestes frischii*), el coleóptero de Khapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de la harina de arroz (*Tribolium castaneum*), el coleóptero de maíz (*Calandra* o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y el gorgojo chato (*Oxyacophilus surinamensis*), pero también las especies que habitan

382817



- 5. en la tierra, por ejemplo las larvas de los eláteros (*Agriotes spec.*) y las larvas de los abejorros (*Melolontha melolontha*), las cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germánica*), 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 (*Blaberua fuscus*), así como *Hanschoutedenia flexivitta*, además, los ortópteros, por ejemplo, el grillo (*Gryllus domesticus*), las termitas, tales como la termita blanca de la tierra (*Reticulitermes flavipes*) y los himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo, la hormiga de las praderas (*Lasius niger*).

- 10. Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanos (*Drosophila melanogaster*), la mosca de las frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y la moscarda (*Calliphora erithrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*) además los mosquitos, por ejemplo, los cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles Stephensi*).

- 15. A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus urticae*), el ácaro hilador de frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), los ácaros de agallas, por ejemplo, el ácaro de agalla de groselleros (*Eriophyes ribis*) y los tarsonemidos, por ejemplo, el ácaro de las puntas de brotes
- 20.
- 25.
- 30.



(Hemitarsonemus latus) y el ácaro de ciclámenes (Tarsonemus pallidus), finalmente los aradores, tales como el arador de cuero (Ornithodoros moubata).

5. En la aplicación contra los insectos dañinos de los alimentos y en el sector de la higiene, especialmente contra las moscas y mosquitos, se destacan los productos del presente procedimiento además por un excelente efecto residual sobre la madera y la arcilla, así como una buena estabilidad alcalina sobre bases encaladas.
10. Según su finalidad, las nuevas sustancias activas pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en la forma usual, por ejemplo, mezclando las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, es decir, emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, por ejemplo, en el caso de usarse el agua como diluyente, eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos en consideración esencialmente: los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, el xileno, el benceno), los hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo, los clorobencenos), las parafinas (por ejemplo, las fracciones de petróleo), los alcoholes (por ejemplo, el metanol, el butanol), los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua, como sustancias sólidas de vehículo: los polvos minerales naturales (por ejemplo, las caolinas, las arcillas, el talco, la creta) y los polvos minerales sintéticos (por ejemplo, el ácido silícico altamente disperso, los
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

382817

18



5. silicatos); como emulsivos: los emulsivos no ionógenos y anió-  
nicos, tales como los ésteres de polioxietileno y ácidos gra-  
sos, los ésteres de polioxietileno y alcoholes grasos; por  
ejemplo los ésteres alquilarilpoliglicólicos, los sulfonatos  
alquílicos y arílicos, como agentes dispersantes, por ejemplo,  
la lignina, las lejías de desecho de sulfito y celulosa metá-  
lica.

10. En las formulaciones, pueden estar presen-  
tes las sustancias activas en mezcla con otras sustancias ac-  
tivas conocidas.

Por lo general, contiene las formulaciones  
entre 0,1 % y un 95 % en peso de sustancia activa, preferente-  
mente entre un 0,5 % y un 90 % en peso.

15. Las sustancias activas pueden ser aplica-  
das como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas  
de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones lis-  
tas para su aplicación, concentrados emulsionables, emulsiones,  
suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles,  
agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación se realiza  
20. en la forma usual, por ejemplo, por riego, aspersion, nebuli-  
zación, gasificación, fumigación, esparción, espolvoreo, de-  
capado e incrustación.

25. Las concentraciones de material activo en  
los preparados listos para aplicación pueden variar entre am-  
plios límites. Por lo general se encuentran entre 0,0001 y un  
10 %, preferentemente entre un 0,01 y un 1 %.

30. Las sustancias activas se pueden emplear  
también con buen éxito en el procedimiento de Volumen ultra-  
bajo (ULV) donde es posible aplicar formulaciones con hasta un  
95 % o hasta la sustancia activa al 100 % sola.

382817



El excelente efecto pesticida, especialmente insecticida y acaricida de los nuevos productos se desprende de los siguientes resultados de ensayos:

EJEMPLO A  
=====

5. Ensayo con Plutella.-

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

10.

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente mencionado, que contiene la cantidad de emulsionante indicada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

15.

Con el preparado de sustancia activa, se rocían hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta estar húmedas como de rocío y se infestan con orugas de *Plutella maculipennis*. Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. 100 % significa que murieron todas las orugas; 0 % significa que no murió ninguna oruga.

20.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 1 siguiente:

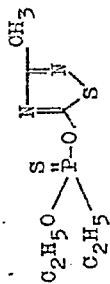
382817

15 -  
AGO. 1970

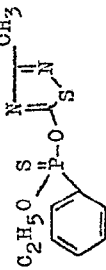
T a b l a 3.

(Ensayo con Flutela)

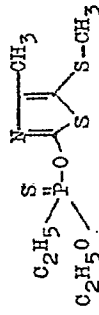
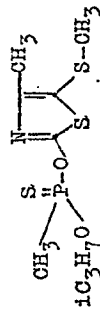
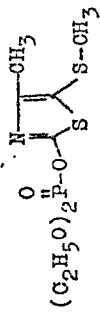
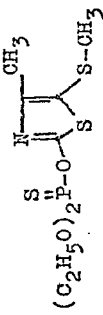
Sustancia activa  
(constitución)



(conocido)



(conocido)



382817

18 AGO. 1970

Concentración de la sustancia activa en %  
Grado de muertes en %  
después de 3 días

0,01

0

0,01

0

0,01

100

0,01

100

0,01

100

0,01

95



13 -  
AGO. 1970

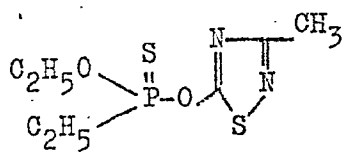
382817

Tabla 1

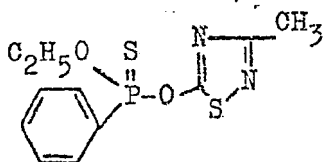
(Ensayo con Flutella)

Sustancia activa  
(constitución)

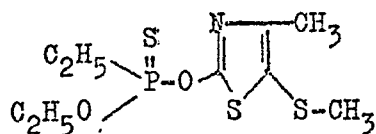
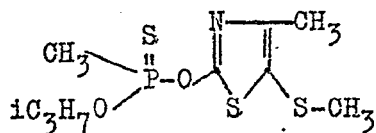
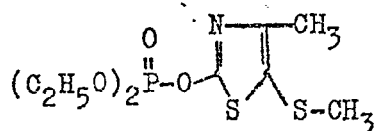
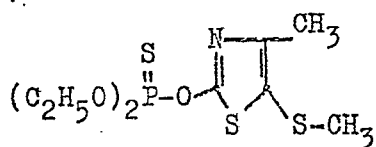
Conce  
tanci



(conocido)



(conocido)



382817



Concentración de la sustancia activa en %

Grado de muertes en % después de 3 días

0,01

0

0,01

0

0,01

100

0,01

100

0,01

100

0,01

95

Tabla I (continuación)

382817

18 AGO 1970

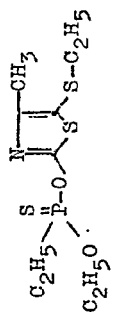
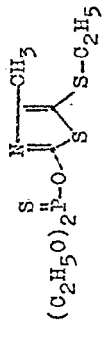


382817

Sustancia activa  
(constitución)

Concentración de la sus-  
tancia activa en %

Grado de muertes en %  
después de 3 días

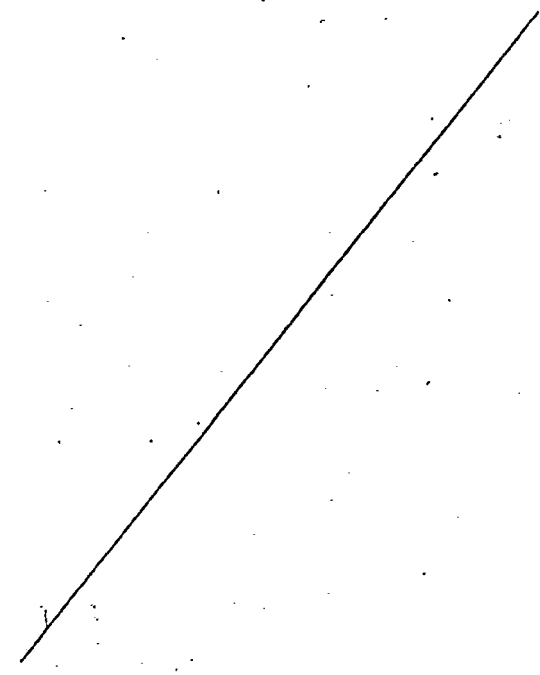
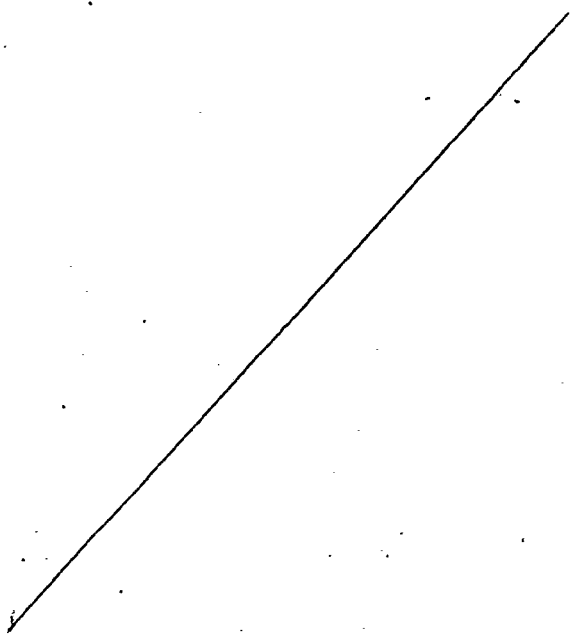


0,01

100

0,01

100



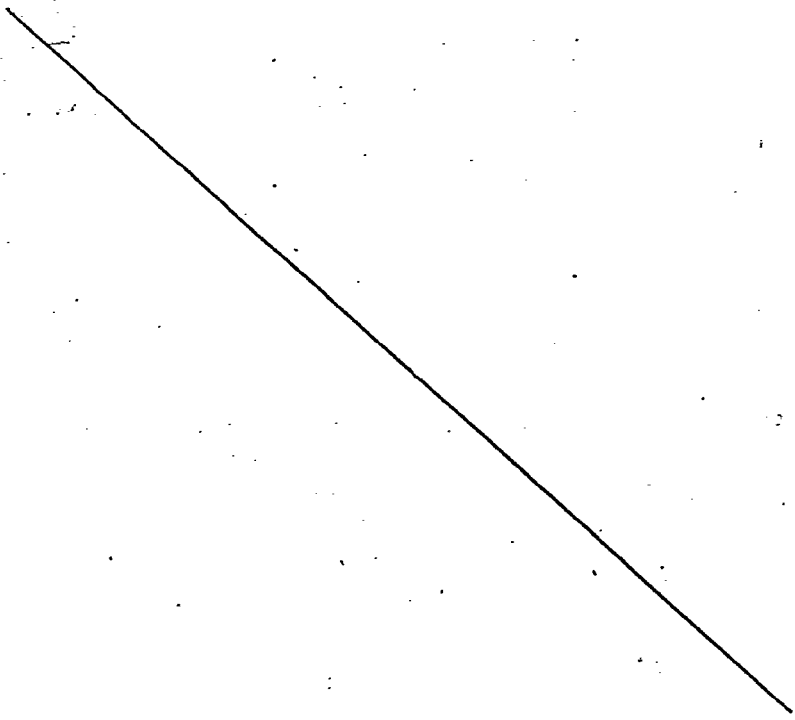
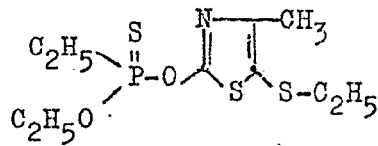
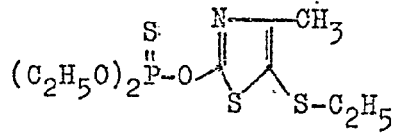
382817 Tabla I (continuación)

18 AGO 1977



Sustancia activa  
(constitución)

Conce  
tanci



382817



Concentración de la sustancia activa en %

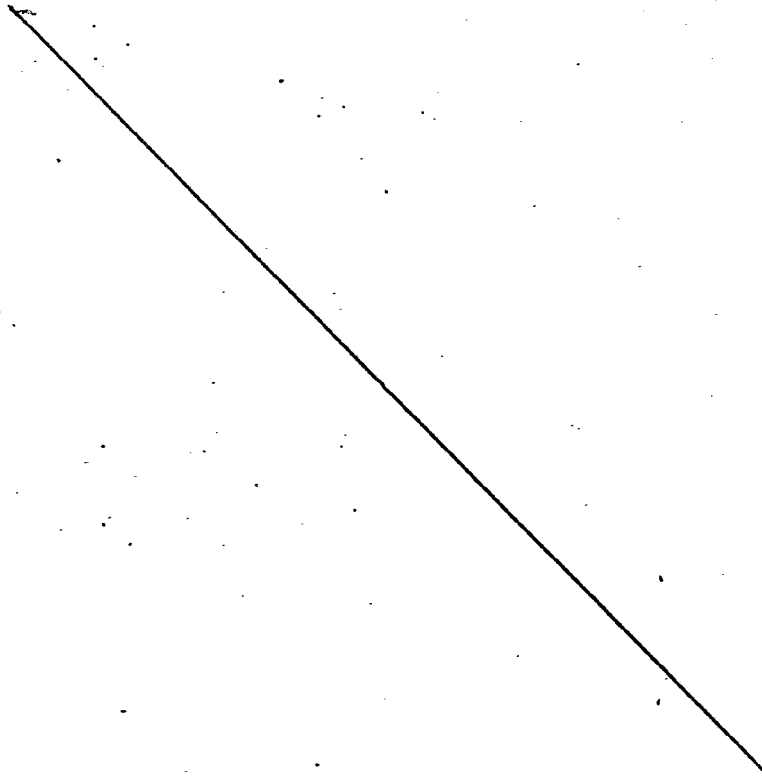
Grado de muertes en % después de 3 días

0,01

100

0,01

100



382817  
EJEMPLO B  
=====



Ensayo con Myzus (Efecto de contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo : 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5. Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, que contiene la cantidad de emulsionante mencionada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10. Con el preparado de sustancia activa se rocían plantas de repollo (*Brassica oleracea*), que estén fuertemente infestadas con *Myzus persicae*, hasta estar húmedas goteando.

15. Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. 100% significa que murieron todos los pulgones; 0% significa que no murió ningún pulgón.

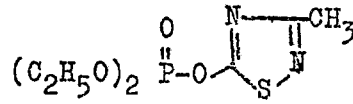
Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 2 siguiente:

382817

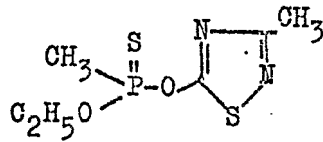
Tabla 2

(Ensayo con Myzus)

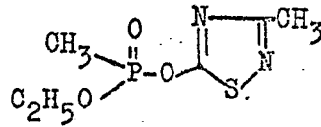
Sustancia activa  
(constitución)



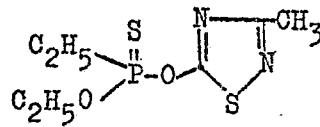
(conocido)



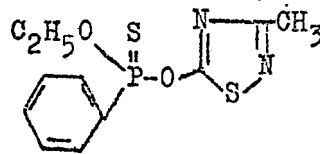
(conocido)



(conocido)



(conocido)



(conocido)

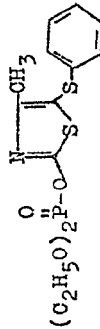
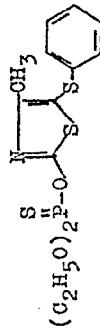
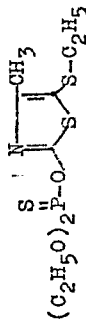
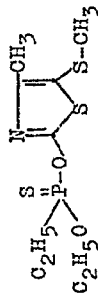
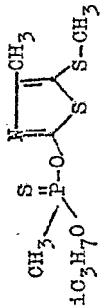
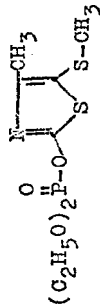
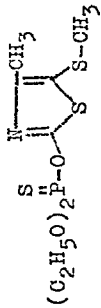
Table 2 (continuación)

382817



1

Sustancia activa  
(constitución)



382817

18

Concentración de la sustancia activa en %  
Grado de muertes en % después de 24 horas

0,1 100  
0,01 40  
0,001 0

0,1 100  
0,01 0

0,1 100  
0,01 0

0,1 100  
0,01 0

0,1 0

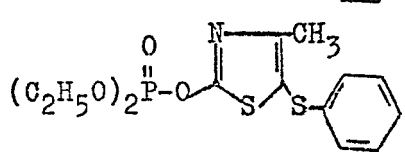
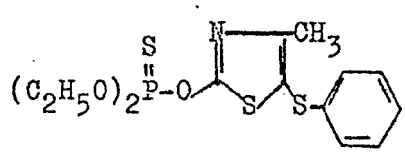
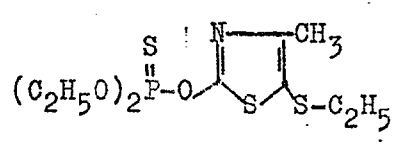
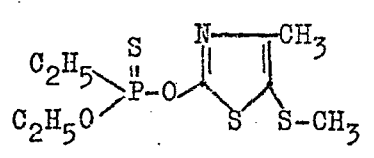
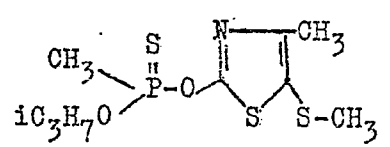
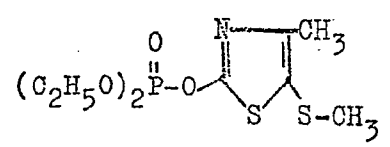
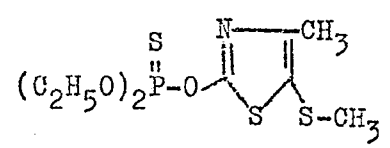
Tabla 2 (continuación)

382817



Sustancia activa  
(constitución)

Concen  
tancia



382817



18

Concentración de la sustancia activa en %

Grado de muertes en % después de 24 horas

0,1	100
0,01	40
0,001	0

0,1	100
0,01	0

0,1	100
0,01	0

0,1	100
0,01	0

0,1	0
-----	---



382817

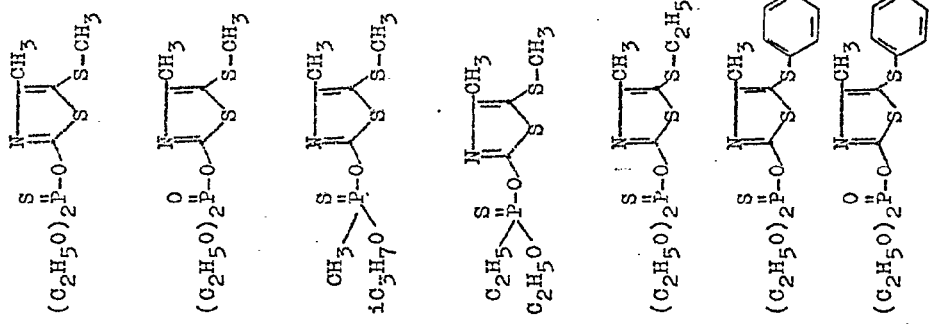
382817



Sustancia activa  
(constitución)

Concentración de la sustancia activa en %

Grado de muertes en % después de 24 horas



0,1	100
0,01	100
0,001	98
0,1	100
0,01	99
0,1	100
0,01	100
0,1	100
0,01	100
0,001	40
0,1	100
0,01	100
0,001	100
0,1	100
0,01	90
0,1	100
0,01	95
0,001	30

Tabla 2 (continuación)

Sustancia activa (constitución)	382817	18		Concentración
				0 0 0
				0 0
				0 0
				0 0 0
				0 0 0
				0 0
				0 0 0

382817



Concentración de la sustancia activa en %

Grado de muertes en % después de 24 horas

0,1	100
0,01	100
0,001	98
0,1	100
0,01	99
0,1	100
0,01	100
0,1	100
0,01	100
0,001	40
0,1	100
0,01	100
0,001	100
0,1	100
0,01	90
0,1	100
0,01	95
0,001	30

- 28 -  
382817



EJEMPLO C  
=====

Ensayo con Tetranychus.-

Disolventes: 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 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 mojadura al grado de formación de gotas. Las plantas de habichuela está fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes en todos sus estados de desarrollo (*Tetranychus urticae*).

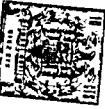
15. Al cabo del tiempo indicado, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los insectos muertos. El grado de destrucción es expresado en %. 100 % significa que fueron matados todos los ácaros hiladores; 0 % significa que no fué matado ningún ácaro hilador.

20. Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla 3.

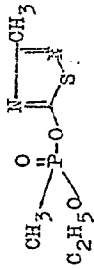
T a b l a 3

302017

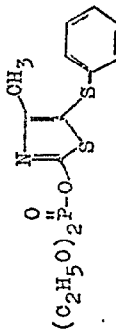
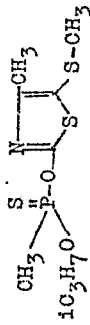
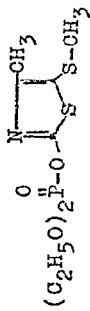
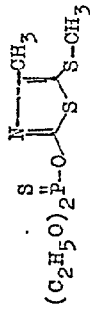
(Ensayo con *Petrarchicus*) 8 AGO 1978



Sustancia activa  
(constitución)



(conocido)



302017

Concentración de la sus-  
tancia activa en %

Grado de muertes en %  
después de 48 horas

0,1  
0,01

98  
0

0,1

100

0,1  
0,01

100  
30

0,1

100

0,1

100



Tabla 3

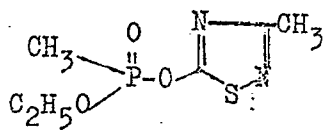
392817

(Ensayo con Tetranychus) 18 AGO 1978

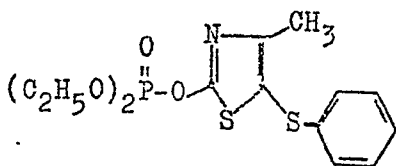
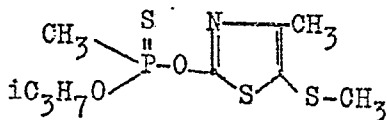
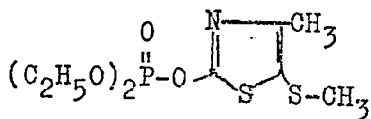
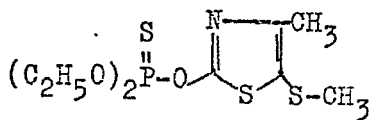


Sustancia activa  
(constitución)

Conc:  
tanc:



(conocido)





382817

EJEMPLO D  
=====

18 AGO. 1970



Ensayo de  $TL_{100}$  (tiempo letal) para dípteros.

Insectos de ensayo: Mosca doméstica (*Musca doméstica*).

Disolvente : acetona

5. 2 partes en peso de sustancia activa son recogidas en 1.000 partes en volumen de disolvente. La solución obtenida es diluida con la cantidad de disolvente ulterior necesaria para las concentraciones deseadas.

10. Mediante una pipeta, se colocan 2,5 ml de solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel filtrante de un diámetro de proximadamente 9,5 cm. La placa Petri permanece abierta, hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta distinta la cantidad de sustancia activa por centímetro cuadrado de papel filtrante. Subsiguientemente se meten unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una taña de vidrio.

15. Se examina continuamente el estado de los insectos de ensayo. Se determina el tiempo que es necesario para lograr un efecto Knock-down al 100 %.

20. Los animales de ensayo, las sustancias activas, sus concentraciones y tiempos hasta lograr un efecto Knock-down al 100 % se desprenden de la tabla 4 a continuación.



# 382817. Tabla 4

(Ensayo LF 100 para dípteros)

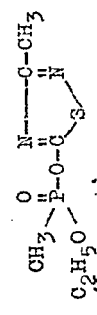


Sustancias activas

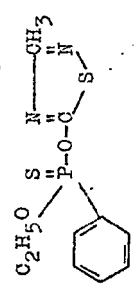
Concentración de sustancia activa en la solución en %

LF 100

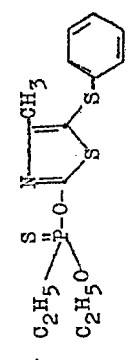
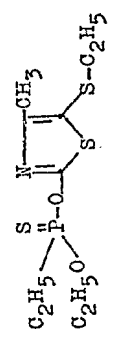
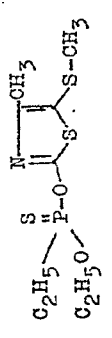
# 382817



(conocido)



(conocido)



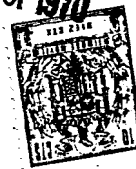
0,2	130'	8 <sup>h</sup> = 30 %
0,02		
0,2	6 <sup>h</sup> = 100 %	8 <sup>h</sup> = 0
0,2	65'	
0,02	120'	
0,002	8 <sup>h</sup> = 40 %	
0,2	80'	
0,02	155'	
0,002	8 <sup>h</sup> = 80 %	
0,2	120'	
0,02	145'	
0,002	8 <sup>h</sup> = 50 %	

382817

Tabla 4

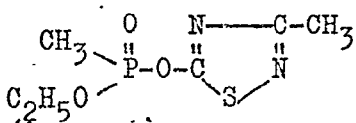
(Ensayo LT 100 para dípteros)

18 AGO. 1970

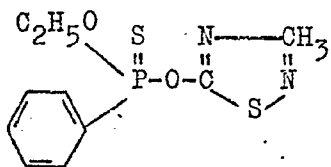


Sustancias activas

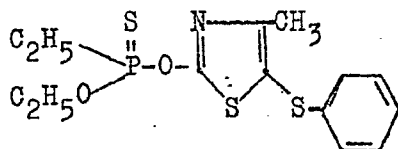
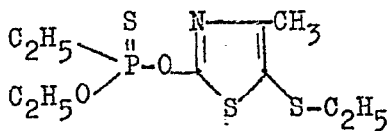
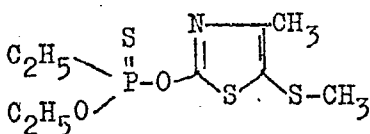
Conce  
tiva



(conocido)



(conocido)



18 AGO. 197



382817

Concentración de sustancia ac-  
tiva en la solución en %

LT  
100

0,2  
0,02  
180'  
 $8^h = 30\%$

0,2  
 $6^h = 100\%$   
 $8^h = 0$

0,2  
0,02  
0,002  
65'  
120'  
 $8^h = 40\%$

0,2  
0,02  
0,002  
80'  
155'  
 $8^h = 80\%$

0,2  
0,02  
0,002  
120'  
145'  
 $8^h = 50\%$



1970

### Ensayo residual

Animales de ensayo: Musca doméstica y Aedes aegypti

Sustancia básica, polvo de carga, compuesto de:

- 5.
- 3 % de sodio diisobutilnaftalin-1-sulfónico
  - 6 % de lejía de desecho sulfítica, parcialmente condensada con anilina
  - 40 % de ácido silícico altamente disperso, conteniendo CaO
  - 51 % de caolina coloide

10.

Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezclan íntimamente 1 parte en peso de sustancia activa con 9 partes en peso de sustancia básica. El polvo de pulverización, así obtenido, se suspende en 90 partes de agua.

15.

La suspensión de sustancia activa se aplica en una cantidad de 1 g de sustancia activa por m<sup>2</sup> sobre bases de distintos materiales.

20.

Los revestimientos pulverizados se comprueban en periodos de tiempo determinado con respecto a su eficacia biológica.

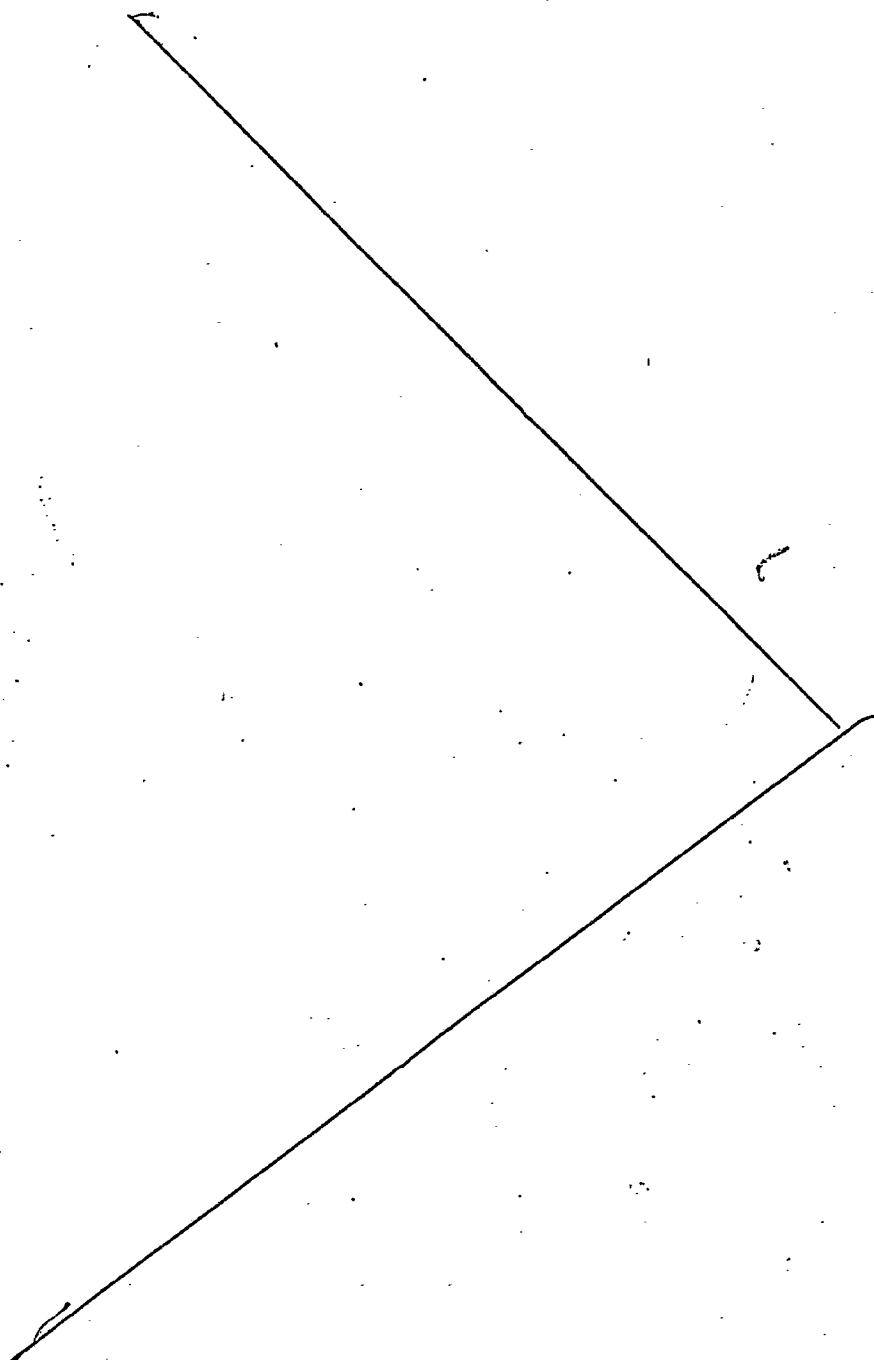
25.

Para esta finalidad se colocan los animales de ensayo sobre las bases tratadas. Sobre los animales se coloca un cilindro plano que en su parte superior está cerrado con un enrejillado de alambre para evitar que se salgan los animales. Después de una estancia de los animales sobre la base de 8 horas se determina el grado de muertes de los animales de ensayo en %.



382817

Las sustancias activas, la clase de la base de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla 5 a continuación.



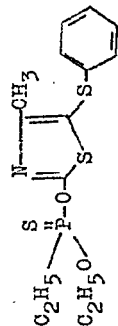
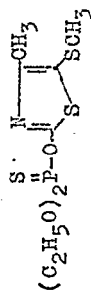
382817

Tabla 5

Ensayo residual

Sustancia activa  
(constitución)

Base de ensayo



Arcilla  
Madera contrachapada  
  
Arcilla  
Madera contrachapada  
  
Arcilla  
Madera contrachapada  
  
Arcilla  
Madera contrachapada  
  
Arcilla  
Madera contrachapada

382817

Animales de ensayo

Muertes de los animales de ensayo en %  
Permanencia de los revestimientos resi-  
duales en semanas

	1	2	3	4	5
Musca doméstica	100	100	100	100	100
"	100	100	100	100	100
Aedes aegypti	100	100	100	100	100
"	100	100	100	100	100
Musca doméstica	100	100	100	100	100
"	100	100	100	100	100
Aedes aegypti	100	100	100	100	100
"	100	100	100	100	100

382817

Tabla 5

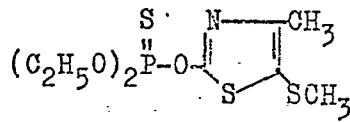


Ensayo residual

Sustancia activa  
(constitución)

Base de ensayo

Animales



Arcilla

Musca do

Madera contrachapada

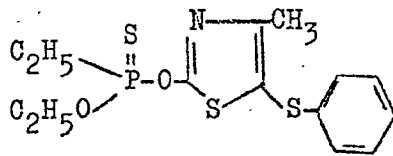
"

Arcilla

Aedes ac

Madera contrachapada

"



Arcilla

Musca do

Madera contrachapada

"

Arcilla

Aedes ac

Madera contrachapada

"

382817

76



Animales de ensayo	Muertes de los animales de ensayo en % Permanencia de los revestimientos resi- duales en semanas				
	1	2	3	4	5
Musca doméstica	100	100	100	100	100
" "	100	100	100	100	100
Aedes aegypti	100	100	100	100	100
" "	100	100	100	100	100
Musca doméstica	100	100	100	100	100
" "	100	100	100	100	100
Aedes aegypti	100	100	100	100	100
" "	100	100	100	100	100

382817

EJEMPLO F  
=====



1970

Ensayo de  $DL_{100}$  (dosis letal)

Insectos de ensayo: *Aedes aegypti*

Disolvente : acetona

5. 2 partes en peso de sustancia activa son recogidas en 1.000 partes en volumen de disolvente. La solución obtenida es diluida con la cantidad de disolvente ulterior necesaria para las concentraciones deseadas.

10. Mediante una pipeta, se colocan 2,5 ml de solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel filtrante de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri permanece abierta, hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta distinta la cantidad de sustancia activa por metro cuadrado de papel filtrante. Subsiguientemente se meten unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

15. Al cabo de 3 días a contar del comienzo del ensayo, se examina el estado de los insectos de ensayo. Se determina la destrucción en %:

20. Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla 6.

382017 Tabla 6

(Ensayo IR 100 para difteron)



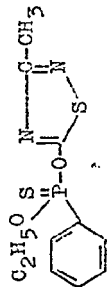
382017

18

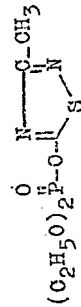
Sustancia activa  
(concentración)

Concentración de la sustancia activa en la solución en %

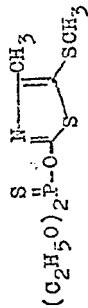
MF 100



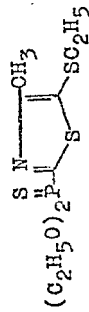
3h = 0 %



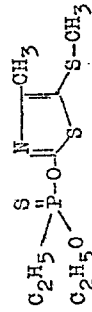
60' 3h = 90 %



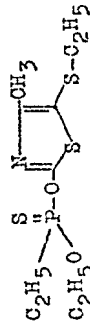
60' 60' 3h = 80 %



60' 120' 3h = 80 %



60' 120' 180'



60' 120'

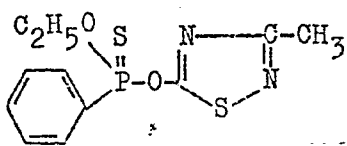
# 382817 Tabla 6

(Ensayo IT para dípteros)  
100

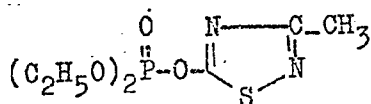


Sustancia activa  
(concentración)

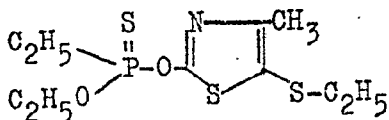
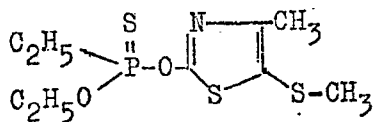
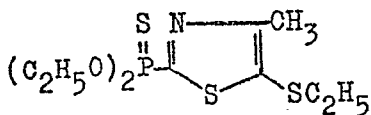
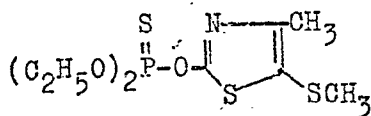
Concen  
cia ac



(conocido)



(conocido)



382217



Concentración de la sustan-  
cia activa en la solución en %

LT  
100

0,2

3<sup>h</sup> = 0 %

0,2

60'

0,02

3<sup>h</sup> = 90 %

0,2

60'

0,02

60'

0,002

3<sup>h</sup> = 80 %

0,2

60'

0,02

120'

0,002

3<sup>h</sup> = 80 %

0,2

60'

0,02

120'

0,002

180'

0,2

60'

0,02

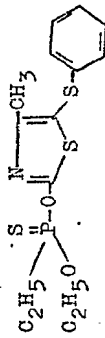
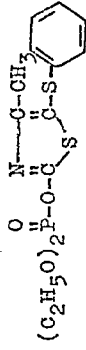
120'

Table 6 (continuación)

382817



Sustancia activa  
(constitución)



382817



Concentración de sustancia activa en la solución en %  
100

0,2	60'
0,02	60'
0,002	3h = 40 %

0,2	120'
0,02	180'
0,002	180'

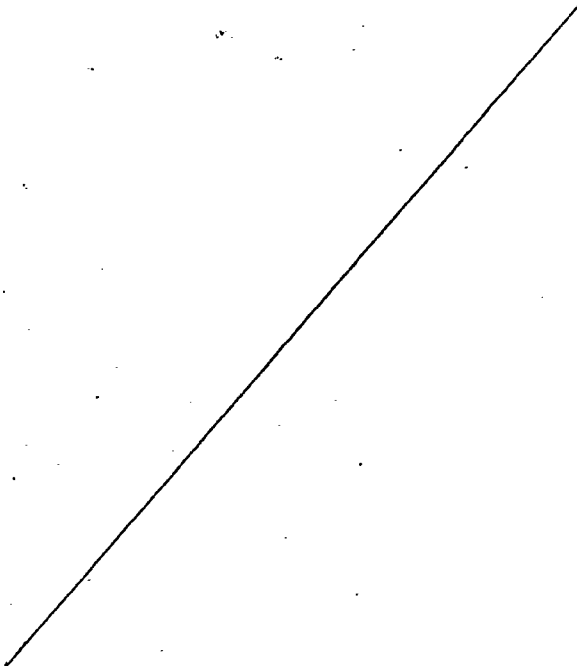
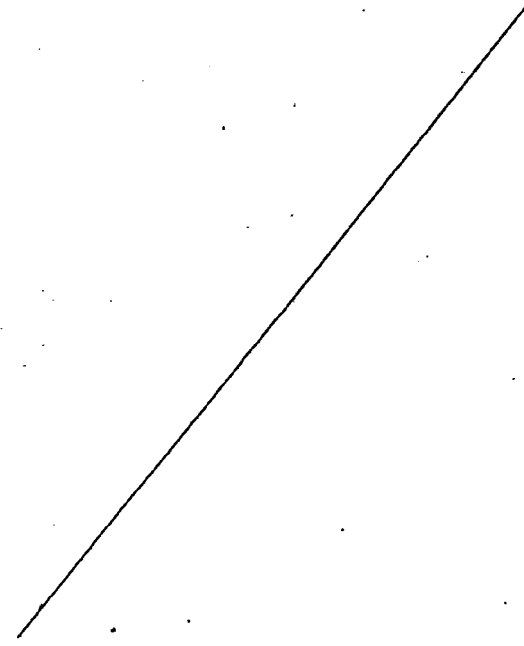


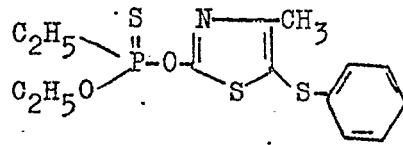
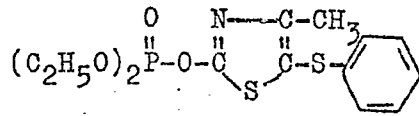
Tabla 6 (continuación)

382817



Sustancia activa  
(constitución)

Concen  
tiva e:



382817

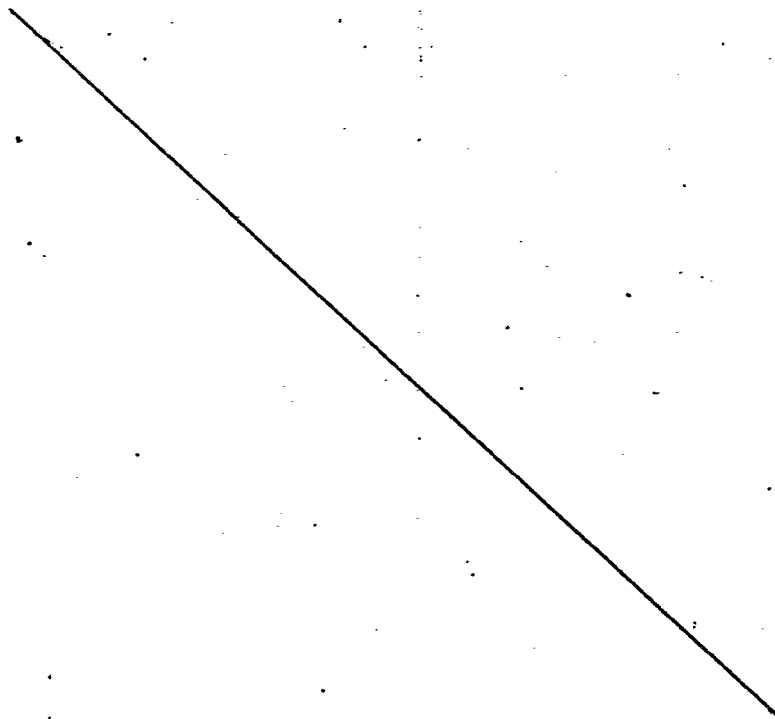


Concentración de sustancia activa en la solución en %

LT  
100

0,2	60'
0,02	60'
0,002	3 <sup>h</sup> = 40 %

0,2	120'
0,02	180'
0,002	180'



382817



EJEMPLO G  
=====

Ensayo con larvas de mosquitos.-

Animales de ensayo: *Aedes aegypti* (5º estado de larva)

5. Disolvente : 99 partes en peso de acetona  
Emulsivo : 1 parte en peso de bencilhidroxidifenil-  
poliglicoléter

10. Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se disuelven 2 partes en peso de sustancia activa en 1.000 partes en volumen de disolvente que contiene el emulsivo en la cantidad arriba indicada. La solución así obtenida se diluye con agua a la concentración más reducida deseada.

15. Los preparados de materia activa se llenan en vasos y a continuación se colocan unas 25 larvas de mosquito en cada vaso.

Después de 24 horas se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100 % que se mataron todas las larvas; 0 % significa que no se mató absolutamente ninguna larva.

20. Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los animales de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla 7 a continuación.

---

Tabla 7

(Ensayo con larvas de mosquitos)

382017 18 AUG 1950

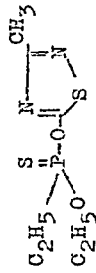
Sustancia activa  
(Constitución)

Concentración de la sustancia  
activa en la solución en ppm.

Grado de muertes en %

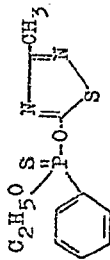
382817

18



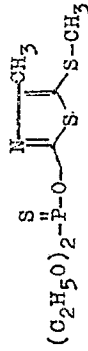
(conocido)

100  
0



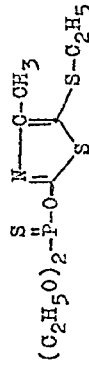
(conocido)

90



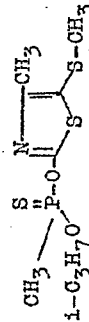
0,1  
0,01

100  
90



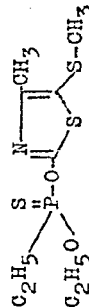
0,01  
0,001

100  
40



1  
0,1

100  
80



0,1  
0,01

100  
0

Tabla 7

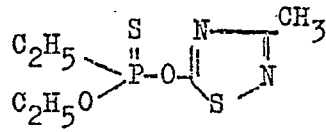
(Ensayo con larvas de mosquito)

Sustancia activa  
(Constitución)

382817 18

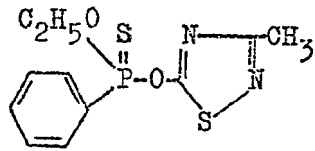


Concentr  
activa e



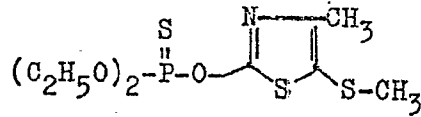
(conocido)

10  
1

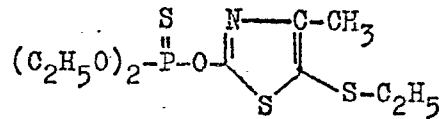


(conocido)

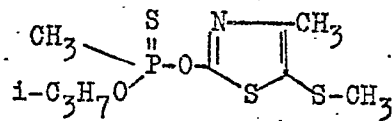
10



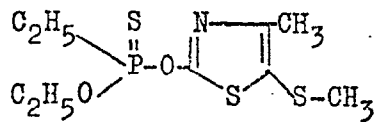
0,  
0,



0,  
0,



1  
0,



0,  
0,

382817

78



Concentración de la sustancia activa en la solución en ppm.      Grado de muertes en %

---

10	100
1	0
10	90
0,1	100
0,01	90
0,01	100
0,001	40
1	100
0,1	80
0,1	100
0,01	0



382817

382817

Sustancia activa  
 (constitución)

Concentración de la sustancia  
 activa en la solución en ppm.

Grado de muertes en %

0,1	100
0,01	0
0,1	100
0,001	50
1	100
0,1	60

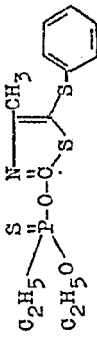
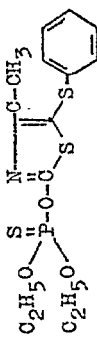
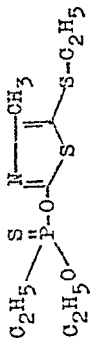


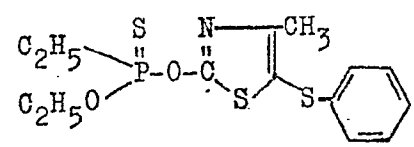
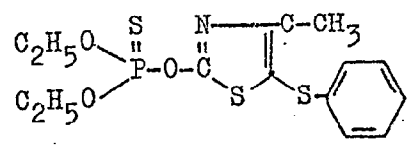
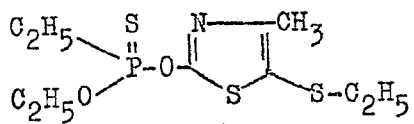
Tabla 7 (continuación)

382817

Sustancia activa  
(constitución)



Concentra  
activa en



27-12-72

382817



ción)

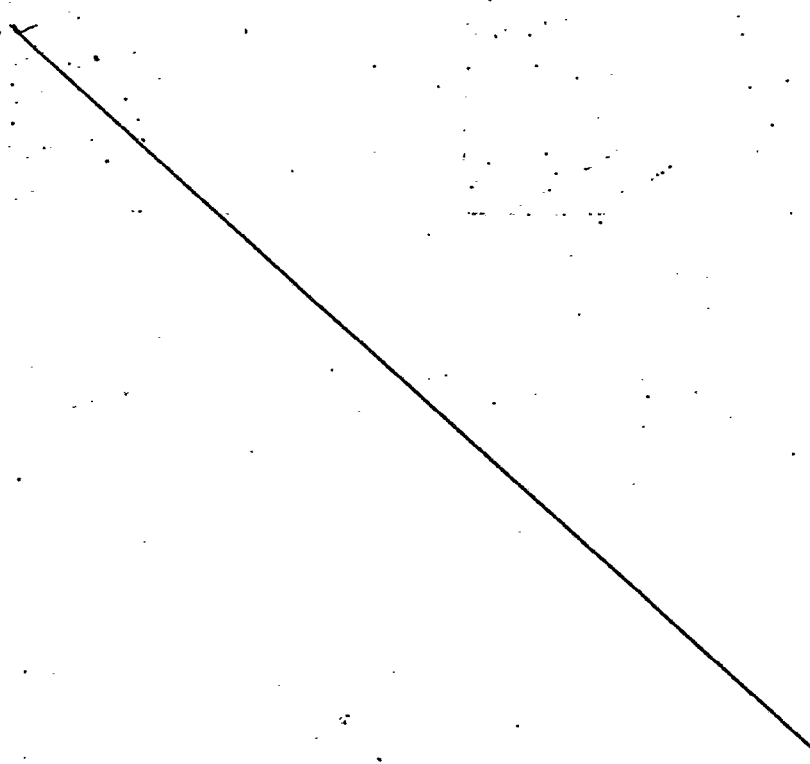
Concentración de la sustancia  
activa en la solución en ppm.

Grado de muertes en %

0,1	100
0,01	0

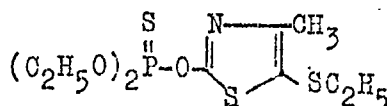
0,1	100
0,001	50

1	100
0,1	60



382817

EJEMPLO H



5. 17,5 g (0,1 moles) de 2-hidroxi-4-metil-5-etilmercaptotiazol y 14 g de carbonato potásico se agitan en 100 cc de acetonitrilo junto con 19 g de cloruro de O,O-dietiltionofosfato durante 3 horas a 60 a 70°C. A continuación se vierte la mezcla de reacción en agua, se recoge con benceno, el extracto bencénico se seca, el disolvente se retira bajo presión reducida y el residuo se destila en forma empezante.

10. El rendimiento asciende a 26 g (80 % de la teoría). El O,O-dietil-O-[4-metil-5-etilmercapto-tiazol-(2)-il]-tionofosfato posee el índice de refracción

$$n_D^{25} = 1,5308$$

Calculado para  $C_{10}H_{18}O_3NS_3P$  (peso molecular 327)

15.	N	4,3 %	S	29,4 %	P	9,5 %
	Hallado	4,3 %	28,4 %	10,06 %		

En forma análoga se preparan los siguientes compuestos:



302917

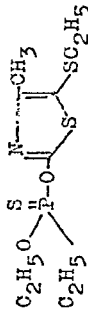
Constitución

302917

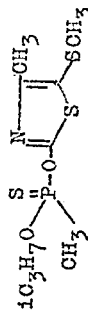


Propiedades físicas

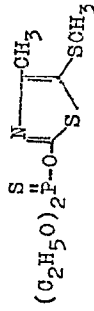
(Índice de refracción)



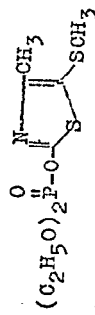
$n_D^{20} = 1,5482$



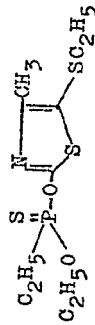
$n_D^{22} = 1,5507$



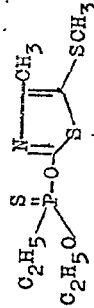
$n_D^{23} = 1,5379$



$n_D^{23} = 1,5105$



$n_D^{22} = 1,5903$

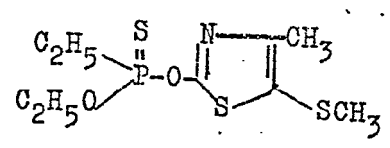
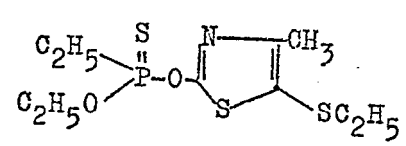
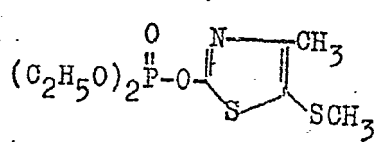
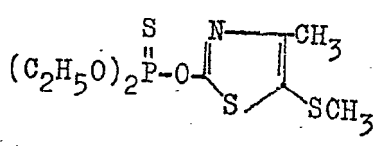
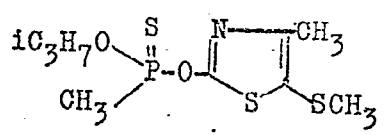
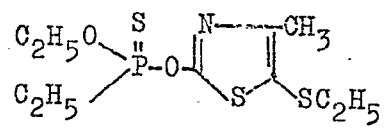


$n_D^{22} = 1,5541$



382817

Constitución



302017

18 AGO 1970



Propiedades físicas  
(índice de refracción)

---

$$n_D^{20} = 1,5482$$

$$n_D^{22} = 1,5507$$

$$n_D^{23} = 1,5379$$

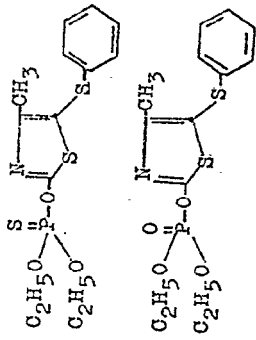
$$n_D^{23} = 1,5105$$

$$n_D^{22} = 1,5903$$

$$n_D^{22} = 1,5541$$

382017

Constitución



382017

Propiedades físicas  
(índice de refracción)

$n_D^{25} = 1,5739$

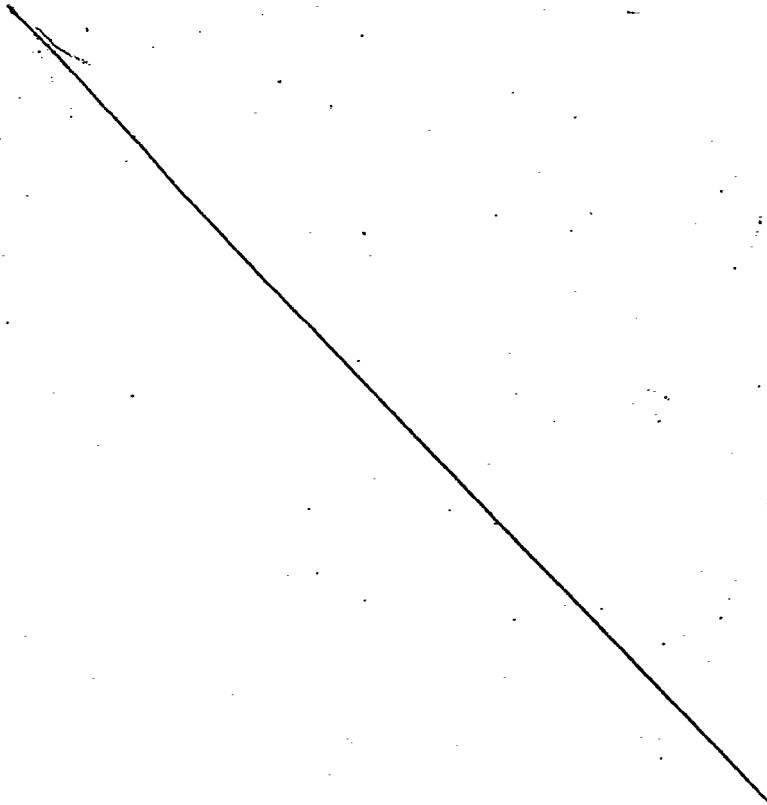
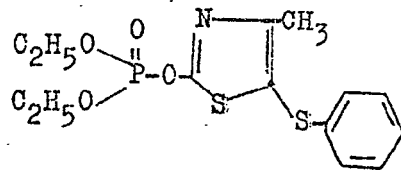
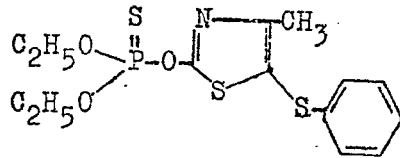
$n_D^{22} = 1,5522$



382217



Constitución



382817

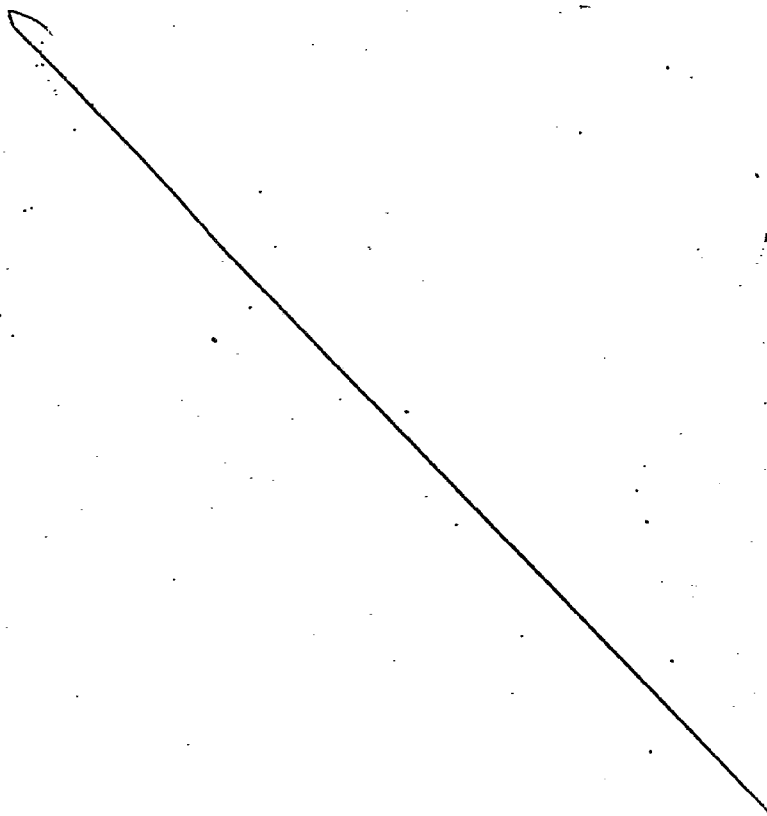


Propiedades físicas  
(índice de refracción)

---

$$n_D^{23} = 1,5739$$

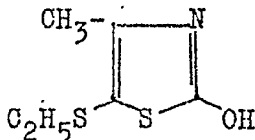
$$n_D^{22} = 1,5522$$





382817

Los 2-hidroxi-4-metil-5-alkilmercapto-  
o bien 5-fenilmercaptotiazoles, necesarios como productos de  
partida, se pueden obtener, por ejemplo, como sigue



5. 153 g (1 mol) de 1-etilmercapto-1-cloroacetona y 92 g (1 mol)  
de O-etil-tiocarbamilato se hacen reaccionar durante 1 hora  
a 90 a 100°C. A continuación se disuelve la mezcla en lejía  
sódica, el producto se precipita con ácido clorhídrico, se  
separa por filtración y se seca.

10. El rendimiento asciende a un 60 % de la  
teoría. El 2-hidroxi-4-metil-5-etilmercaptotiazol funde a  
60°C.

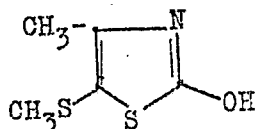
Calculado para C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>ONS (peso molecular 175)

	N	8,0 %	S	36,6 %
Hallado		7,82 %		36,38 %

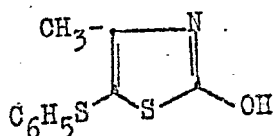
15. En forma análoga se obtienen los siguientes  
productos de partida

382817

18



p.f. 108°C



p.f. 145 a 147°C

NOTA

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, Nº P 19 42 013.4 de 19 de agosto de 1969.

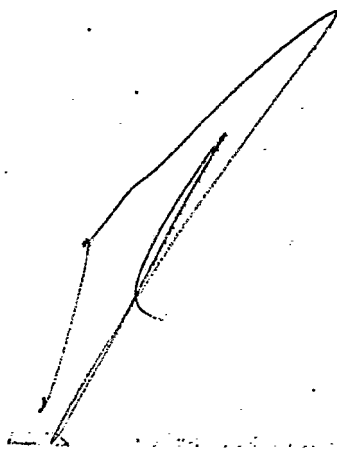
5.

10.

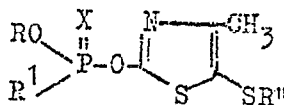
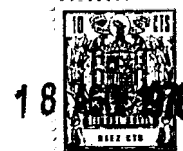
15.

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 OBTENCION DE TIAZOL-(TIONO)FOSFATOS(FOSFONATOS), caracterizándose por lo siguiente:

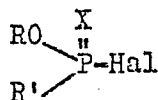
1.- Procedimiento para la obtención de tiazol-(tiono)fosfatos(fosfonatos) de fórmula general



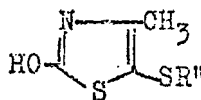
382817



5. en la que R y R' significan restos alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, R<sub>I</sub> significa además un resto alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, R'' significa un resto alquilo, recto o ramificado, con 1 a 4 átomos de carbono, o un resto fenilo y X significa un átomo de oxígeno o de azufre, caracterizado porque haluros de (tiono)fosfatos(fosfonatos) de fórmula



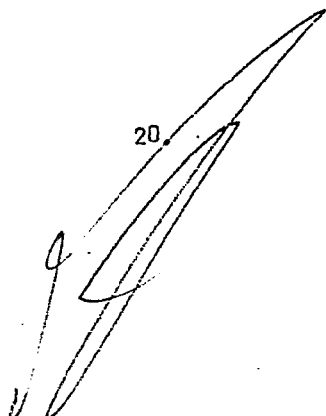
10. se hacen reaccionar con 2-hidroxi-4-metil-5-alquilmercapto o bien 5-fenil-mercaptotiazoles, de fórmula



15. en presencia de aceptores de ácido, o en forma de las correspondientes sales de derivados triazólicos, teniendo en las fórmulas de arriba, R, R', R'' los significados ya indicados, mientras Hal representa un átomo de halógeno, en presencia de disolventes orgánicos inertes, a temperaturas comprendidas entre 30 y 100°C, preferentemente a 60-70°C.

2.- Procedimiento para la obtención de tiazol-(tiono)fosfatos(fosfonatos), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20.





- 37 -  
**382817**

Esta Memoria consta de 37 hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid **18 AGO. 1970**

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
c. p. Francisco A. GARCIA BRAVO