

383695

383695

PATENTE DE INVENCION

Nit. 44-Sn

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>A 01</u>
SUBCLAS <u>N</u>

16 S



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES INSECTICIDAS Y FUNGICIDAS A BASE DE ESTERES DEL ACIDO FOSFORICO.

Solicitante:

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

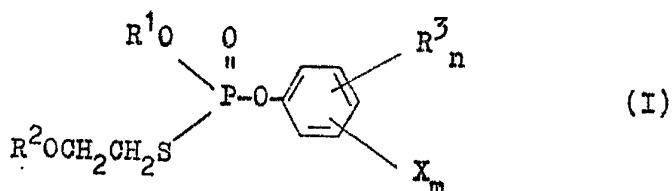
La presente invención se refiere a nuevos ésteres del ácido fosfórico y a su empleo para combatir insectos perjudiciales y hongos.

Los ésteres del ácido fosfórico orgánicos, que representan la sustancia activa, tienen la siguiente fórmula:

383695



mula general



5. en la que R^1 , R^2 y R^3 significan restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, m representa un número entero de 1 a 3 y n un número entero de 1 a 2.

10. Se ha descubierto que los nuevos ésteres del ácido fosfórico orgánicos de la fórmula general I arriba mencionada tienen unos efectos insecticidas y fungicidas.

15. Los ésteres del ácido fosfórico orgánicos según la presente invención tienen excelentes propiedades insecticidas y son por lo tanto adecuados para combatir las más distintas clases de insectos perjudiciales, tales como los insectos chupadores, masticadores y los insectos parasitarios sobre las plantas. Estos ésteres son especialmente eficaces cuando se emplean como insecticidas contra los insectos perjudiciales de la agricultura, tales como coleópteros, lepidópteros, hemípteros, ortópteros, isópteros, dípteros, acáridos y nemátodos. Estos ésteres se pueden emplear

20. también con gran eficacia como agentes protectores de las plantas, especialmente contra los insectos perjudiciales del arroz, tales como por ejemplo, el (*Chilo suppressalis*) y las cigarras del arroz (*cicadios*), así como también contra



383695

otros ataques de insectos en árboles frutales o verduras.

Además se caracterizan los nuevos compuestos porque tienen un efecto residual excelente cuando se emplean como insecticidas para combatir los insectos perjudiciales en el sector de la higiene y almacenamiento, tales como moscas, cucarachas, mosquitos, etc.

5. Por otra parte evitan los ésteres de ácido orgánico de la presente invención en forma muy eficaz la multiplicación de los hongos patógenos de las plantas, o bien producen su destrucción, y por lo tanto se pueden emplear también para combatir las enfermedades de las plantas que se originan por distintas clases de hongos. Estos ésteres tienen una eficacia especial cuando se emplean como fungicidas contra las enfermedades de las plantas provocadas por archimicetos, ficomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y fungi imperfecti. Estos ésteres se emplean con una eficacia extraordinariamente grande especialmente contra los hongos patógenos de las plantas de arroz, de árboles frutales y verduras.

10. Los compuestos de la presente invención son muy prácticos de manejar, ya que tienen una actividad biológica amplia que los capacita tanto para combatir los insectos perjudiciales así como también los hongos perjudiciales. Estos compuestos se caracterizan también porque demuestran ser eficaces contra los ácaros que son resistentes a otros productos químicos del fósforo.

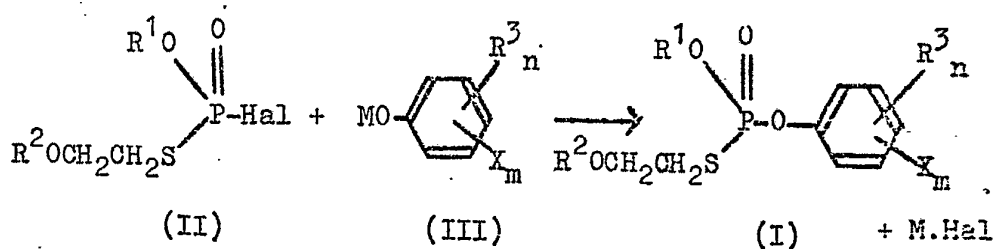
15. Como estos compuestos está además libres de metales pesados, lo que no sucede, por ejemplo, con los compuestos inorgánicos de mercurio, tampoco existe dificultad alguna con relación a toxicidades residuales sobre los

20.



5. productos agrícolas. Otra ventaja de estos compuestos, consiste en que tienen baja toxicidad. Por lo tanto no muestran ninguna toxicidad aguda sobre el hombre o animal casero, tal como, por ejemplo, el paratión. Estas dos propiedades demuestran que los compuestos de la presente invención son excelentemente adecuados como productos químicos para la agricultura.

10. Los ésteres de ácido fosfórico orgánico de la presente invención son compuestos nuevos que se sintetizaron por primera vez. Son fácilmente obtenibles según el procedimiento, tal y como muestra el esquema de reacción a continuación



15. aquí significan R^1 , R^2 , R^3 , X, m y n lo mismo que en la fórmula general I, M significa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal o el resto amónico y Hal un átomo de halógeno.

20. En especial significan R^1 , R^2 y R^3 un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, iso, sec.- o terc.-butilo, preferentemente un resto metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, sec.- o terc.-butilo.

X significa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo, fluor, yodo, preferen-



temente hidrógeno, cloro o bromo; n significa el número entero 1 o 2 y m un número entero de 1 a 3, M significa un átomo de hidrógeno, el resto amónico o un átomo de metal, tal como sodio, potasio, litio, etc, preferentemente hidrógeno, sodio o potasio o el resto amónico.

Hal significa un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo, fluor, yodo, etc, preferentemente un átomo de cloro.

- Según el presente procedimiento se obtienen
10. los compuestos mediante tratamiento directo del producto de partida pero también se pueden sintetizar en presencia de un disolvente o diluyente inactivo. Para esta finalidad son adecuados los hidrocarburos alifáticos o aromáticos (que también pueden estar halogenizados), por ejemplo la bencina, el etileno clorado, el cloroformo, el tetraclorocarbono, el benceno, el clorobenceno, el tolueno, el xileno, los éteres, por
15. ejemplo, el dietiléter, el dibutiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano y los alcoholes alifáticos o cetonas con bajo punto de ebullición, por ejemplo, el metanol, el etanol, el
20. isopropanol, la acetona, la metiletilcetona, la metilisopropilcetona, la metilisobutilcetona, etc. Además se pueden emplear nitrilos alifáticos inferiores, tales como, por ejemplo el acetonitrilo y el propionitrilo, etc.

- La reacción se puede realizar también en
25. presencia de un aceptor de ácido. Para esta finalidad sirven los carbonatos, bicarbonatos y alcoholatos de metal alcalino, tales como el carbonato potásico, el metilato sódico y además los etilatos y las aminas terciarias de hidrocarburos alifáticos, de hidrocarburos aromáticos o de heterociclos,
30. tales como la trietilamina, dietilamina, la piperidina, etc.

383695

- 6 -



La reacción se puede realizar en un margen de temperaturas relativamente amplio, pero en general se trabaja en temperaturas de unos 0 a 110°C, preferentemente entre unos 10 a 80°C.

5. El fosforotiolato de haluro O-alkil-S-(2-alcoxi)etílico, que forma el producto de partida, se obtiene, por ejemplo, por tratamiento de fosforotiolato de dihaluro S-(2-alcoxi)etílico con un alcohol correspondiente bajo el empleo de los disolventes o diluyentes inactivos arriba mencionados. Esta reacción se puede realizar, si es necesario, en presencia del mencionado aceptor de ácido. También es posible emplear una sal metálica del alcohol correspondiente en lugar de un aceptor de ácido.
- 10.

15. Los fosforotiolatos de haluro O-alkil-S-(2-alcoxi)etílico de la fórmula II arriba mencionada, que se pueden obtener según el procedimiento mencionado, son los siguientes:

- El fosforotiolato de fluoruro O-metil-S-(2-etoxi)etílico,
20. El fosforotiolato de cloruro O-etil-S-(2-metoxi)etílico,
- el fosforotiolato de cloruro O-etil-S-(2-etoxi)etílico,
- el fosforotiolato de cloruro O-etil-S-(2-n(o iso)-propoxi)etílico,
25. el fosforotiolato de cloruro O-etil-S-(2-n-butoxi)etílico,
- el fosforotiolato de cloruro O-n-butyl-S-(2-etoxi)etílico,
30. Los fenoles de fórmula general III, los

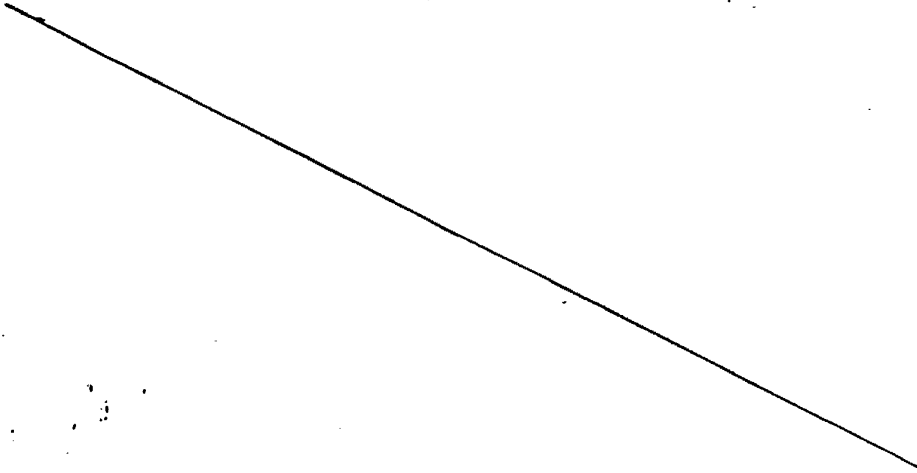


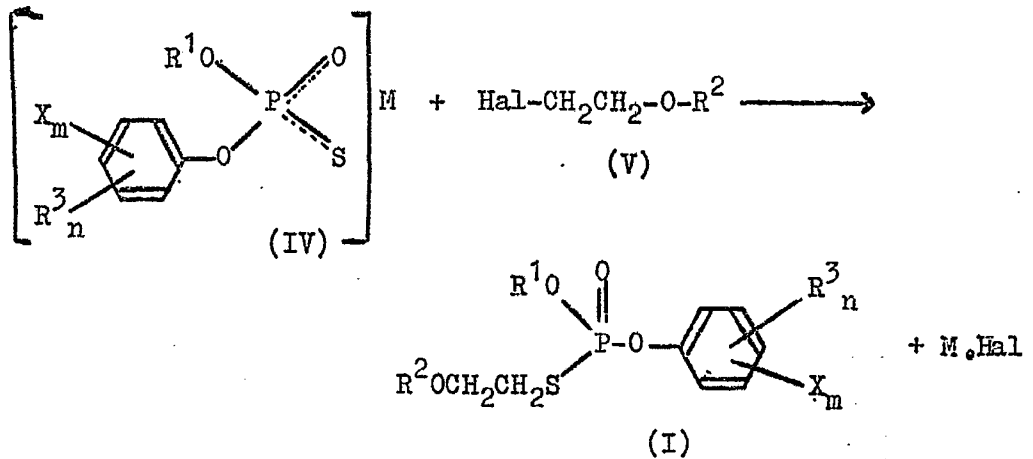
otros productos de partida, son los siguientes:

- 2-(3- o 4-)cresol,
- 2-iso-propilfenol,
- 2-sec.-butilfenol,
- 5. 4-terc.-butilfenol,
- 2,4-dimetilfenol,
- 3,4-dimetilfenol,
- 3,5-dimetilfenol,
- 2-iso-propil-5-cresol,
- 10. 2-cloro-4-cresol,
- 2-cloro-6-cresol,
- 4-cloro-2-cresol,
- 4-cloro-3-cresol,
- 2-cloro-4-terc.-butilfenol,
- 15. 3,5-dimetil-4-clorofenol y
- 2,4-dicloro-6-cresol.

También es posible emplear las sales alcalinas de los fenoles de fórmula general III, tales como las sales sódicas, potásicas o amónicas de estos fenoles.

- 20. Como método análogo para obtener los ésteres de ácido fosfórico orgánico de la presente invención sea indicado el esquema de reacción del procedimiento conocido:





donde R¹, R², R³, X, m, n, M y Hal tienen el significado arriba indicado.

- En el procedimiento de la presente invención se obtienen los compuestos bien por tratamiento directo de los productos de partida o en presencia de un disolvente o diluyente inerte. La reacción se puede realizar en un amplio margen de temperaturas, por lo general a temperaturas entre unos 0 y 100°C, preferentemente entre 30 y 80°C.
- 5.
10. Las sales del ácido feniltiofosfórico O-alkil-O-sustituidas, que forman el producto de partida, se obtienen según un procedimiento conocido, por ejemplo, por tratamiento de cloruro feniltiofosforílico O-alkil-O-sustituido con hidróxido alcalino. La sal del ácido feniltiofosfórico O-alkil-O-sustituido se emplea después de su separación, pero también se puede reaccionar directamente con haluro 2-alcóxi-etílico de la fórmula I arriba mencionada pa-
- 15.



ra obtener el producto deseado.

Como ejemplos de sales de ácido feniltiofosfórico O-alquil-O-sustituido o sin-sustituir sean mencionadas las siguientes:

5. Las sales potásicas, sódicas o amónicas del:
 - Acido O-etil-O- $\sqrt{2}$ (3- o 4-)metil/feniltiofosfórico,
 - Acido O-etil-O-(2-iso-propil)feniltiofosfórico.
10. Acido O-etil-O-(2-sec.-butil)feniltiofosfórico.
- Acido O-etil-O-(4-terc.-butil)feniltiofosfórico.
15. Acido O-etil-O-(2,4-dimetil)feniltiofosfórico.
- Acido O-etil-O-(3,4-dimetil)feniltiofosfórico.
- Acido O-etil-O-(3,5-dimetil)feniltiofosfórico.
20. Acido O-etil-O-(2-iso-propil-5-metil)feniltiofosfórico.
- Acido O-etil-O-(2-cloro-4-metil)feniltiofosfórico.
25. Acido O-etil-O-(2-cloro-6-metil)feniltiofosfórico.
- Acido O-etil-O-(2-metil-4-cloro)feniltiofosfórico.
- Acido O-etil-O-(3-metil-4-cloro)feniltiofosfórico.
- 30.

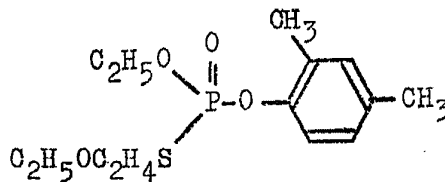
383695



- 10 -

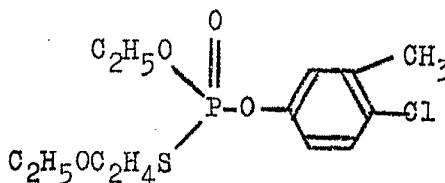
- Acido O-etil-O-(2-cloro-4-terc.-butil)feniltiofosfórico.
- Acido O-etil-O-(3,5-dimetil-4-cloro)feniltiofosfórico.
5. Acido O-etil-O-(2,4-dicloro-6-metil)feniltiofosfórico.
- Acido O-n-butil-O-(3-metil-4-cloro)feniltiofosfórico.
10. Acido O-n-butil-O-(2,4-dicloro-6-metil)feniltiofosfórico.
- O-metil-O-(4-cloro-3,5-dimetil)feniltiofosfórico.
- O-metil-O-(4-terc.-butil)feniltiofosfórico.
15. Como ejemplos para haluros 2-alcoxiéticos, el otro compuesto de partida, de fórmula general V sean mencionados los siguientes:
- El bromuro 2-metoxietílico.
- El bromuro 2-etoxietílico.
- El bromuro 2-n-(o iso-) propoxietílico.
20. El bromuro 2-n-butoxietílico y
- El cloruro 2-alcoxiético o
- El yoduro 2-alcoxiético
- en la reacción se pueden emplear también los bromuros 2-alcoxiéticos en lugar de los mencionados.
25. Los ejemplos siguientes ilustran la obtención de los compuestos de la presente invención.

EJEMPLO 1.



28,5 partes de la sal potásica del ácido O-etil-O-(2,4-dimetil-fenil)tioposfórico se disuelven en 100 cc de alcohol, a la solución obtenida se agregan 16 g de bromuro 2-etoxi-etílico y la mezcla se calienta, bajo agitación, durante 3 horas a 70°C. Después de la separación por filtración de la sal inorgánica formada se separó el alcohol por destilación y el residuo se disolvió en benceno. La solución bencénica se lavó con agua y solución al 1 % de carbonato y se secó sobre sulfato sódico anhidro. Después de separar el benceno por destilación se obtuvieron 22 g de O-etil-O-(2,4-dimetil-fenil)S-(2-etoxietil)-fosfortiolato, y esto bajo destilación a presión más reducida. P.eb. 147-153°C/0,08 mm Hg, n_D^{20} 1,5129.

EJEMPLO 2



393695

- 12 -

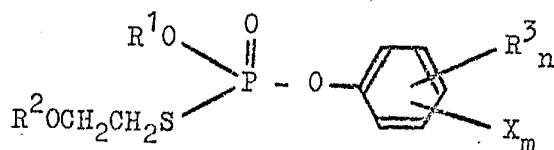


- 14,3 g de 4-cloro-3-cresol se disolvieron en 150 cc de benceno y a la solución obtenida se agregaron 10,1 g de trietilamina. A la mezcla y a una temperatura inferior a 10°C se agregaron bajo agitación 23,3 g de fosforotiolato de cloruro S-(2-etoxi)-O-etílico. La mezcla de reacción se agitó, una vez terminada la reacción, durante un rato a temperatura ambiente y después se calentó bajo agitación durante 3 horas a 60 a 65°C. Terminada la reacción se lavó la mezcla y esto consecutivamente con agua, solución al 1 % de ácido clorhídrico, solución al 1 % de carbonato sódico y agua y después se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Después de separar el benceno por destilación y destilar el residuo bajo presión reducida se obtuvieron 24 g de O-etil-O-(4-cloro-3-tolil)-S-(2-etoxietil)fosforotiolato. P.ab. 151-153°C/15mm Hg,
15. n_D^{20} 1,5260.

Los compuestos siguientes se obtuvieron en forma análoga.



T A B L A 1



Compuesto Nº	R ¹	R ²	R ³ _n	X _m	Propiedades físicas	
					p.eb./mm Hg	²⁰ _D n _D
1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-CH ₃	H	138-144/0.1	(1.5112)
2	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	2-CH ₃	H	143-148/0.1	(1.5071)
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-CH ₃	H	142-147/0.1	(1.5129)
4	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	3-CH ₃	H	151-156/0.15	(1.5083)
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃	H	130-140/0.07	(1.5125)
6	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	4-CH ₃	H	130-140/0.05	(1.5010)
7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-C ₃ H ₇ -i	H	145-150/0.05	(1.5087)
8	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n	2-C ₃ H ₇ -i	H	146-149/0.1	(1.5058)
9	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	2-C ₃ H ₇ -i	H	149-155/0.07	(1.5036)
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-C ₄ H ₉ -sec.	H	144-149/0.1	(1.5070)
11	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	2-C ₄ H ₉ -sec.	H	145-146/0.1	(1.5045)
12	CH ₃	C ₂ H ₅	4-C ₄ H ₉ -tert.	H	135-142/0.1	(1.5174)
13	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-C ₄ H ₉ -tert.	H	143-150/0.2	(1.5076)
14	C ₂ H ₅	CH ₃	2,4-(CH ₃) ₂	H	145-151/0.1	(1.5167)
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2,4-(CH ₃) ₂	H	147-153/0.08	(1.5129)
16	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n	2,4-(CH ₃) ₂	H	147-157/0.1	(1.5089)
17	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	2,4-(CH ₃) ₂	H	142-148/0.05	(1.5070)
18	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -n	2,4-(CH ₃) ₂	H	149-154/0.05	(1.5053)
19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3,4-(CH ₃) ₂	H	157-163/0.1	(1.5151)

383695

- 14 -



T A B L A 1
===== (continuación)

Compuesto Nº	R ¹	R ²	R ³ _n	X _m	Propiedades físicas	
					p. eb./mm Hg	²⁰ _D
20	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	3,4-(CH ₃) ₂	H	159-165/0.1	(1.5109)
21	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-i}	3,4-(CH ₃) ₂	H	167-172/0.15	(1.5098)
22	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3,5-(CH ₃) ₂	H	137-144/0.15	(1.5109)
23	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-i}	3,5-(CH ₃) ₂	H	154-158/0.15	(1.5062)
24	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-CH ₃ , b-C ₃ H _{7-i}	H	156-161/0.06	(1.5082)
25	C ₂ H ₅	CH ₃	4-CH ₃	2-Cl	160-170/0.2	(1.5269)
26	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃	2-Cl	133-140/0.1	(1.5221)
27	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	4-CH ₃	2-Cl	140-148/0.05	(1.5194)
28	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-i}	4-CH ₃	2-Cl	149-157/0.1	(1.5181)
29	C ₂ H ₅	C ₄ H _{9-n}	4-CH ₃	2-Cl	157-166/0.05	(1.5151)
30	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-CH ₃	2-Cl	149-156/0.1	(1.5209)
31	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-CH ₃	4-Cl	145-153/0.1	(1.5219)
32	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	2-CH ₃	4-Cl	148-152/0.1	(1.5189)
33	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-i}	2-CH ₃	4-Cl	150-155/0.1	(1.5170)
34	C ₄ H _{9-n}	C ₂ H ₅	3-CH ₃	4-Cl	159-165/0.1	(1.5171)
35	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3-CH ₃	4-Cl	151-153/0.15	(1.5260)



T A B L A 1 (continuación)

Compuesto N.º	R ¹	R ²	R ³ _n	X _m	Propiedades físicas	
					p. eb./mm Hg	n_D^{20}
36	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	3-CH ₃	4-Cl	161-165/0.15	(1.5200)
37	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-i}	3-CH ₃	4-Cl	145-153/0.1	(1.5179)
38	CH ₃	C ₂ H ₅	3,5-(CH ₃) ₂	4-Cl	148-153/0.15	(1.5362)
39	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3,5-(CH ₃) ₂	4-Cl	150-159/0.05	(1.5281)
40	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	3,5-(CH ₃) ₂	4-Cl	161-169/0.1	(1.5209)
41	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-i}	3,5-(CH ₃) ₂	4-Cl	148-151/0.05	(1.5191)
42	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-CH ₃	2,4-Cl ₂	152-159/0.1	(1.5331)
43	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	6-CH ₃	2,4-Cl ₂	163-173/0.1	(1.5314)
44	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-i}	6-CH ₃	2,4-Cl ₂	155-161/0.2	(1.5291)
45	C ₄ H _{9-n}	C ₂ H ₅	6-CH ₃	2,4-Cl ₂	167-171/0.15	(1.5260)
46	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-C ₄ H _{9-tert}	2-Cl	159-161/0.15	(1.5162)
47	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	4-C ₄ H _{9-tert}	2-Cl	160-166/0.1	(1.5160)
48	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-i}	4-C ₄ H _{9-tert}	2-Cl	153-157/0.08	(1.5132)

383695



- 16 -

Cuando los compuestos de la presente invención se emplean como insecticidas o fungicidas se aplican después de diluir con agua bajo utilización de disolventes o adyuvantes, según las condiciones, o se transforman en distintas clases de formulaciones, por ejemplo, por mezcla con toda clase de gases inertes, diluyentes y/o materiales de carga líquidos o sólidos y, según las condiciones, empleando adyuvantes tales como agentes tensioactivos, emulsivos, dispersantes, reveladores, adhesivos, etc, según uno de los métodos usuales para la obtención de productos químicos agrícolas.

Como diluyentes o materiales de carga gaseosos son adecuados el freón u otros gases de propulsión, tal y como se emplean para el uso de aerosol normal. Como diluyentes o materiales de carga líquidos se puede emplear el agua, los disolventes orgánicos, preferentemente los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno, tolueno, benceno, difenilnaftalina, naftas aromáticas, etc; los hidrocarburos alifáticos, tales como bencina, ciclohexano, parafina, etc; los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobenceno, clorometileno, cloroetileno, tetraclorocarbono, etc; las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, etc; disolventes fuertemente polares, tales como acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etc. Como diluyentes o sustancias de carga sólidas son adecuados los minerales naturales molturados, tales como atapulguita, arcilla, bentonita, creta, talco, caolina, montmoréillonita, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, etc, debiéndose mencionar además los minerales sintéticos molturados, tales como el ácido silícico altamente disperso,



- el óxido de aluminio, el silicato, etc. Como adyuvantes se pueden emplear agentes tensioactivos no ionógenos o aniónicos, agentes de emulsión tales como el éster del ácido graso polioxietilénico, el éter del alcohol graso polioxietilénico, por ejemplo, el alquilarilpoliglicoléter, los alquilsulfonatos y los arilsulfonatos, y los agentes de dispersión, tales como las desliviaciones sulfíticas, la lignina, la celulosa metálica, etc. Según las condiciones pueden contener los agentes ulteriores productos químicos agrícolas, tales como insecticidas, nematocidas, fungicidas (incluyendo antibióticos), herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas o abonos.

- Los compuestos insecticidas y fungicidas correspondientes a la presente invención contienen en su mezcla un 0,1 a 95 % en peso, preferentemente un 0,5 a 90 % en peso del compuesto activo antes mencionado. La cantidad de compuesto activo que existe en los compuesto puede variar según la clase de la formulación, la forma de aplicación y su fiabilidad, tiempo y lugar, así como según las condiciones de la infección.

- Los compuestos activos mixtos según la presente invención se pueden emplear como tales o después de su transformación en cualquier clase de formulaciones usual para los productos químicos de la agricultura, tales como líquidos, emulsiones, concentrados emulsionables, polvos húmedos, polvos solubles, aceites, aerosoles, pastas, humos, polvos, gránulos, pelets, tabletas, etc.

- La aplicación de la presente invención se realiza mediante mezclado, aguado, pulverizado, espolvoreado, mezclado, atomización, pulverización, fumigación, asper-

383695



- 18 -

5. ción, combatiendo los insectos perjudiciales y/o los hongos y/o su medio ambiente mediante aplicación directa o bajo empleo de aparatos. La sustancia según la presente invención se puede emplear también en relación con el conocido procedimiento de Ultra-Low-Volumen. De acuerdo con este método contiene el preparado hasta un 95 % en peso de sustancia activa o un 100 % de sustancia activa sola.

10. La cantidad de la sustancia activa en los preparados listos para su empleo puede oscilar entre un margen bastante amplio por las mismas razones por las que también oscila en las distintas clases de formulaciones, conteniendo por lo general un 0,005 a 10 % en peso, preferentemente un 0,01 a 5 % en peso de sustancia activa.

15. La cantidad de dosificación por unidad de superficie oscila entre unos 15 a 1.000 g, preferentemente entre 40 y 600 g/10 a. Sin embargo, en algunos casos especiales, es posible sobrepasar o quedarse por debajo de la misma, siendo esto a veces hasta necesario.

20. Primeramente se ha de explicar la presente invención por los siguientes ejemplos de trabajo, que no tienen ningún efecto limitar:

Ejemplo de trabajo 1
=====

25. 15 partes del compuesto nº 35 de la presente invención, 80 partes de una mezcla de tierra de diatomeas y caolina y 5 partes de emulsivo Runnox (nombre comercial de un producto de la Toho Kagaku Togyo K.K.) se mezclan se desmenuzan, y de estos se prepara una formulación de un polvo humectable. Este se emplea después de diluir con agua.



Ejemplo de trabajo 2

5. 30 partes del compuesto nº 7 según la presente invención, 30 partes de xileno, 30 partes de Kawakacol (nombre comercial de un producto de la Kawasaki Kasei Kogyo K.K.) y 10 partes del emulsivo Sorpol (nombre comercial de un producto de la Toho Kagaku Togyo K.K.) se mezclan y se agitan obteniéndose así la formulación de un concentrado emulsionable. Este se emplea después de diluir con agua.

Ejemplo de trabajo 3

10. A Una mezcla compuesta de 10 partes del compuesto nº 46 de la presente invención, 10 partes de bentonita, 78 partes de ceclita, 2 partes de sulfato de lignina se agregan 25 partes de agua y la mezcla se amasa firmemente. Después se corta en gránulos finos en un aparato de desmenuzación a un tamaño de 750 a 375 μ . Los gránulos se secan entonces a 40 a 50°C y se obtiene una formulación granulosa.

Ejemplo de trabajo 4

20. 2 partes del compuesto nº 28 de la presente invención y 98 partes de una mezcla de talco y arcilla se mezclan y se desmenuzan y se emplean en forma de una formulación pulverulenta.

25. Los nuevos compuestos correspondientes a la presente invención se caracterizan por una eficacia considerablemente mejorada, además también se destacan por una toxicidad más baja con relación a los animales de sangre co-

383695

- 20 -

16



5. liente en comparación con los compuestos conocidos de estructura similar y efecto similar que han sido descritos en la literatura tiene por lo tanto un gran valor práctico. Las excelentes propiedades inesperadas y los efectos extraordinariamente buenos se pueden desprender de los resultados de los ensayos a continuación. Primariamente se describen los resultados de los ensayos relacionados con la eficacia del compuesto según la presente invención.

10. Ejemplo de ensayo 1: Ensayo insecticida
con larvas de la mosquilla negra del tabaco.

15. Hojas de patata se sumergen en una solución diluida del compuesto de la presente invención con una concentración prescrita. Después de secar se colocaron sobre un cuenco petri de 9 cm de diámetro, después se introdujeron larvas de la mosquilla negra del tabaco en el tercer estado de larvas dentro de la bandejita y se mantuvo a temperaturas de 28°C. 24 horas más tarde se contaron los insectos muertos y se calculó la mortalidad. El resultado se muestra en la tabla 21
- 20.



T A B L A 2
=====

Resultado del ensayo contra las larvas de rosquilla negra del tabaco.

(Prodenia litura)

Sustancia activa N ^o	Mortalidad con una concentración de sustancia activa de		
	1,000 ppm	300 ppm	100 ppm
1	100 %	100 %	40 %
2	100	100	50
3	100	100	20
4	100	100	40
5	100	100	50
6	100	100	80
7	100	100	100
8	100	100	90
9	100	100	90
10	100	100	30
11	100	100	50
12	100	100	70
13	100	100	80
14	100	70	60
15	100	100	70
16	100	100	100
17	100	100	100
18	100	100	80
19	100	100	80

383695

- 22 -



T A B L A 2 (continuación)
 =====

Sustancia activa Nº	Mortalidad con una concentración de sustancia activa de		
	1,000 ppm	300 ppm	100 ppm
20	100	100	100
21	100	100	100
22	100	100	100
23	100	100	90
24	100	90	20
25	100	60	
26	100	100	80
27	100	100	40
28	100	100	70
29	100	90	40
30	100 %	100 %	100 %
31	100	100	100
32	100	100	100
33	100	100	100
34	100	70	10
35	100	100	100
36	100	100	
37	100	100	100
38	100	100	40
39	100	100	100
40	100	100	80



T A B L A 2 (continuación)
 =====

Sustancia activa №	Mortalidad con una concentración de sustancia activa de		
	1 000 ppm	300 ppm	100 ppm
41	100	100	100
42	100	100	100
43	100	100	100
44	100	100	100
45	100	100	
46	100	100	100
47	100	100	90
48	100	100	100
Sumithion (Comparación)	100	80	40
Comparación A	100	90	10

383695

- 24 -



Observaciones:

- 1.- Los números de los compuestos en la tabla corresponden a aquellos de la tabla 1.
- 2.- Sumition: dimetil-(3-metil-4-nitrofenil)tiofosfato.
5. 3.- A : O-etil-O-(4-clorofenil)-S-(2-etiltioetil)-fosforotiolato.

Ejemplo de ensayo 2: Efecto contra los ácaros de araña roja.

10. 50 a 100 ácaros de araña roja adultos y jóvenes resistentes a los acaricidas organofosfóricos se colocan sobre hojas de judías Kidney que se encuentran en un tiesto de vinilo de 6 cm de diámetro. Dos días después se pulveriza una solución diluida del compuesto de la presente invención en una concentración prescrita de 50 cm³/3 tiestos empleando un pulverizador. Los tiestos tratados se dejaron entonces durante 10 días en el invernadero. El efecto se evaluó según el standard a continuación y se expresó mediante un índice.
15. 3 La proporción entre ácaros adultos y jóvenes supervivientes, así como de sus huevos, asciende a un 0 %
20. 2 La proporción entre ácaros adultos y jóvenes supervivientes, así como de sus huevos, asciende a menos de un 5 %, en comparación con los grupos sin tratar.
25. 1 La proporción de los ácaros jóvenes y adultos supervivientes, así como de sus huevos, asciende a un 5 a 50 %, en com-



paración con un grupo sin tratar.

0 La proporción de los ácaros adultos y juvenes supervivientes, así como de sus huevos, asciende a más de un 50 %, en comparación con los grupos sin tratar.

5.

T A B L A 3
=====

Resultado del ensayo contra los ácaros de araña roja
(Tetranychus telarius)

Sustancia activa Nº	Efecto acaricida con una concentración de sustancia activa de		
	1.000 ppm	300 ppm	100 ppm
13	3	3	2
26	3	3	2
28	3	3	2
31	3	3	1
33	3	3	3
35	3	3	2
42	3	3	3
46	3	3	3
47	3	3	3
48	3	3	3
A	3	3	1

383695

- 26 -



Observaciones:

- 1.- Los números de los compuestos en la tabla corresponden a aquellos en la tabla 1.
 - 2.- Compuesto A: O-etil-O-(4-clorofenil)-S-(2-etiltiolato)-fosforotiolato.
- 5.

Ejemplo de ensayo 3: Ensayo contra larvas perforadoras de los tallos del arroz.

10. Sobre plantas de arroz en estado de brote, que se habían plantado en tiestos de 12 cm de diámetro se introdujeron masas de huevos del chilo suppersalis. 7 días después de la aplicación de los huevos se preparó una solución acuosa diluida del compuesto con el compuesto según la presente invención de un concentrado emulsionable y se pulverizó en una cantidad de 40 cc/tiesto empleando un pulverizador. Los tiestos se dejaron entonces en el invernadero y
15. 3 días después del tratamiento químico se contó el número de los insectos sobrevivientes y muertos en los brotes de arroz y se calculó su mortalidad. El resultado se muestra
20. en la tabla 4
-



T A B L A 4
=====

Resultado del ensayo contra las larvas perforadoras
de los tallos del arroz.

(Chilo suppressalis)

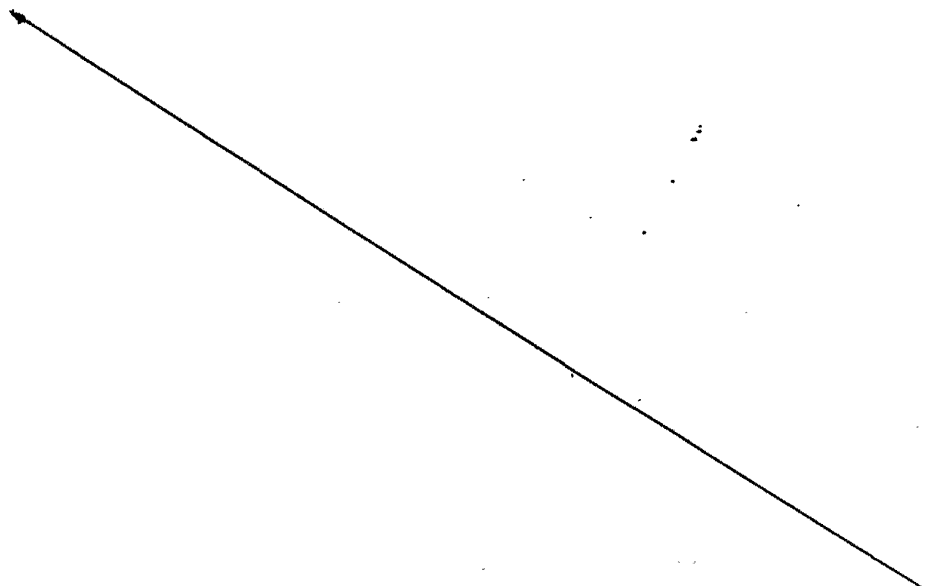
Sustancia activa No	Concentración	Mortalidad
3	250 ppm	100 %
5	250	100
6	250	100
7	250	96.1
8	250	100
9	250	95.8
13	250	100
14	250	100
15	250	100
16	250	100
17	250	100
19	250	100
20	250	100
21	250	100
25	250	100
26	250	100
27	250	100
28	250	96.9
29	250	96.1

323695



T A B L A 4 (continuación)

Sustancia activa No	Concentración	Mortalidad
31	250	100
32	250	100
33	250	81.8
35	250	100
37	250	100
42	250	100
46	250	100
Dipterex (comparación)	250	95
Le-Baycid (")	250	100





1970

Observaciones:

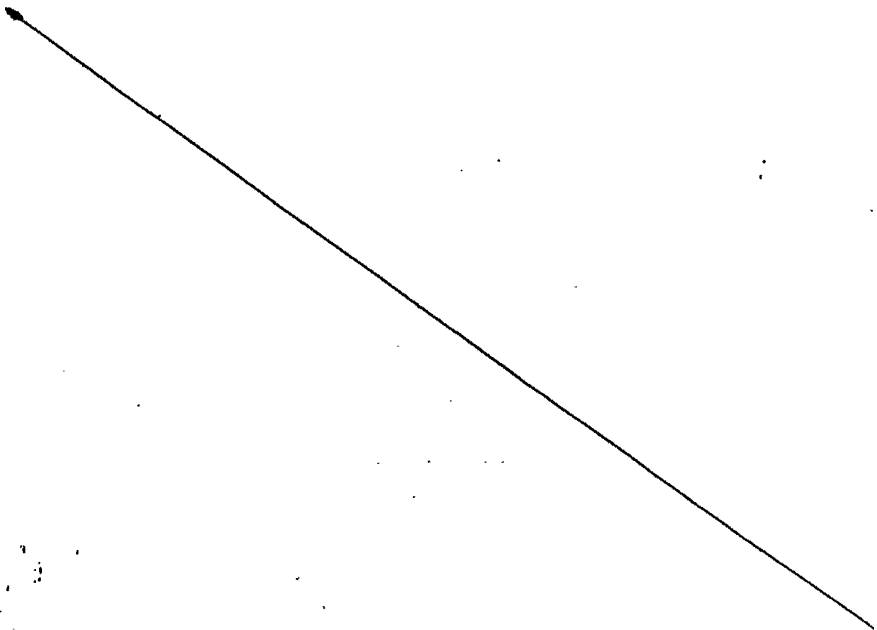
1.- Los números de los compuestos corresponden a los de la tabla 1

5. 2.- Dipterex: fosfonatodimetil-2,2-tricloro-1-hidroxietílico.

3.- Le Baycid: tiofosfatodimetil-4-(metiltio)-3-metilfenílico.

Ejemplo de ensayo 4: ensayo contra moscas adultas

10. 1. cc de la solución diluida de un compuesto de la presente invención se aplicó en la concentración prescrita sobre papel filtrante y se introdujo en un cuenco petri da 90 mm de diámetro. Después se colocaron 10 moscas adultas hembra (Musca doméstica) en uno de estos cuencos petri y se dejó en un incubador a 28°C. 24 horas más tarde se contó el número de los insectos muertos y se calculó su mortalidad. El resultado se muestra en la tabla 5.



383695



T A B L A 5
=====

Resultado del ensayo con moscas adultas

Sustancia activa Nº	Mortalidad en la concentración de	
	1,000 ppm	100 ppm
3	100 %	100 %
5	100	60
6	100	70
7	100	40
8	100	20
9	100	100
14	100	10
15	100	
16	100	10
17	100	40
18	100	30
19	100	70
20	100	30
25	100	90
26	100	30
27	100	100
28	100	100
29	100	30
31	100	90
32	100	100
33	100	100
35	100	100
37	100	100
DDT (comparación)	100	20
γ-BHC (comparación)	100	90

383695

383695



Observaciones:

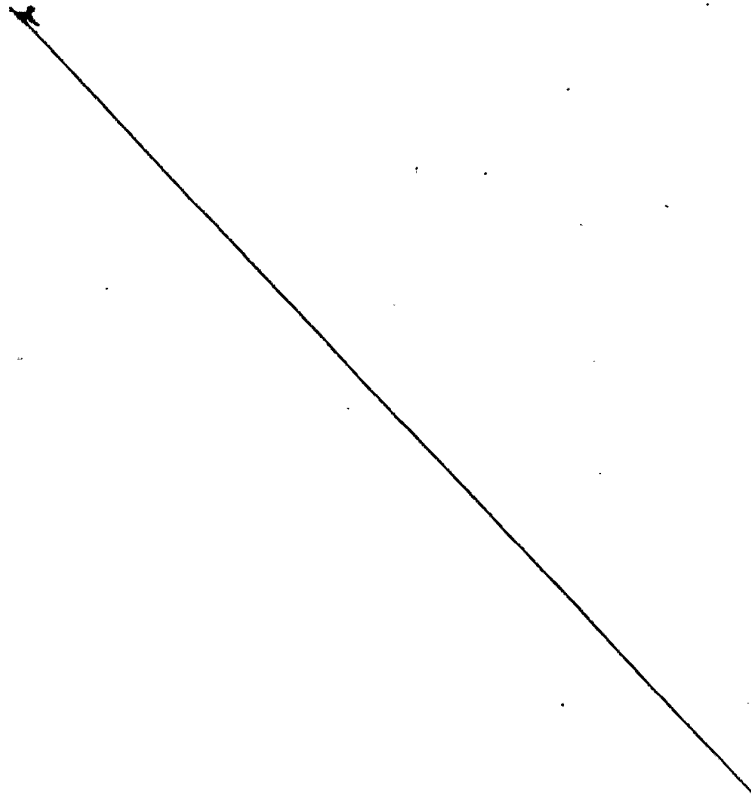
1.- Los números de los compuestos corresponden a aquellos de la tabla 1.

2.

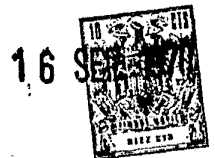
Ejemplo de ensayo 5: ensayo contra cucaracha alemana

5.

El ensayo se realizó como descrito en el ejemplo 4. El resultado se muestra en la tabla 6.



383695



T A B L A 6

Resultado del ensayo contra la cucaracha alemana
(Blatella germanica)

Sustancia activa No	Mortalidad en la concentración de 1,000 ppm	100 ppm
3	100 %	100 %
5	100	
6	100	
7	100	
8	100	
9	100	100
14	100	
15	100	
16	100	
17	100	
18	100	
19	100	
20	100	
21	100	
25	100	
26	100	
27	100	100
28	100	80
29	100	
31	100	

33-3375

383695

- 33 -

16 SEP



Observaciones:

1.- El número de los compuestos en esta tabla corresponde a los de la tabla 1.

Ejemplo de ensayo 6: ensayo contra mildiú

5. de plantas de arroz-
ensayo de efecto protector (ensayo en tiestos).

10. Plantas de arroz (clase Jukkoku) se cultivaron en tiestos de 12 cm de diámetro. Después se preparó una solución diluida del compuesto según la presente invención presente en forma de un concentrado emulsionable, con la concentración prescrita, como descrito en el ejemplo de trabajo 2 y se pulverizó sobre las plantas de arroz en estado de brote. Al pulverizar se montaron los tiestos sobre una mesa giratoria que giraba en proporción con la cantidad de producto químico cedido por la tobera. La solución de producto químico se pulverizó en una cantidad de 150 cm^3 tiestos a una presión de 1 a 5 kg/cm^2 de manera que las hojas
15. de las plantas de arroz estaban húmedas goteando. Las plantas de arroz pulverizadas se colocaron al día siguiente en una cámara y allí se dejaron con una humedad relativa del aire de un 100 % a 25°C durante dos días. Durante este tiempo se aplicó una suspensión acuosa de esporas de mildiú cultivado pulverizando dos veces para infectar las plantas de
20. arroz. 7 días después de la inyección se evaluó el grado de la enfermedad por tiesto y se dividió según el standard siguiente en números de 1 a 5. El grado de la infección en los
25.

385895



tiestos tratados se determinó por el porcentaje en comparación con el grado de infección de los tiestos sin tratar.

0 significa que no se presentó ningún desarrollo de la infección y 100 % significa que el grado de infección era igual de grande como en los tiestos sin tratar.

Al mismo tiempo se comprobó también la fitotoxicidad de las plantas de arroz.

Grado de infección	Porcentaje del área del lugar de infección. %
0	0
0,5	2
1	3 - 5
2	6 - 10
3	11-- 20
4	21 - 40
5	> 41

El resultado se muestra en la tabla 7

383605

16



Ejemplo de ensayo 7: ensayo contra Hypochnus sasakii del arroz - ensayo en tientos

- Plantas de arroz (clase Kinmaze) se cultivan en
- 5. tientos sin clasear con un diámetro de 12 cm. Después se aplicó una solución diluida de un compuesto según la presente invención en la concentración prescrita, que se obtuvo como descrito en el ejemplo de ensayo 6, en una cantidad de 100 cc /3 tientos sobre las plantas de arroz en estado de
 - 10. brote. Al día siguiente se aplicó el sklerotium de hypochnus sasakii, que se había cultivado durante 10 días en granos de cebada en el pie de las plantas de arroz de ensayo. Las plantas tratadas se dejaron entonces en una cámara con una
 - 15. humedad relativa del aire de un 95 % o más a temperaturas de 28 a 30°C durante 8 días para que se desarrollase la enfermedad. El desarrollo de la enfermedad se calculó entonces y se clasificó a base del desarrollo de las manchas de infección a partir del pie de la planta de arroz donde se efectuó esta inyección. El grado de infección se calculó según la
 - 20. fórmula siguiente:

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

- 25. en la cual N significa el número total de los tallos tratados, n_0 el número de los tallos que no mostraron ningún desarrollo de la enfermedad, n_1 el número de los tallos sobre los cuales se apreciaba un desarrollo de la enfermedad hasta el punto de salida de la primera hoja a partir del pie

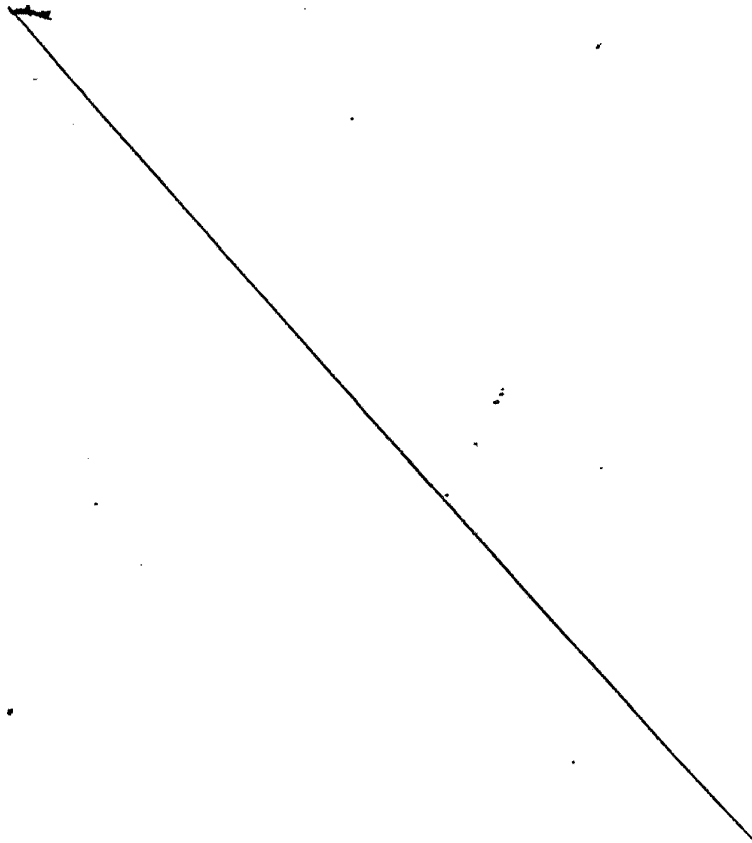
383695



- de la planta de arroz, n_2 el número de tallos en los que se apreciaba el desarrollo de la enfermedad hasta el punto de salida de la segunda hoja a partir del pie de la planta de arroz, n_3 el número de los tallos sobre los cuales se podría apreciar el desarrollo de la enfermedad hasta el punto de salida de la tercer hoja a partir del suelo.
- 5.

Observaciones:

- 1.- Los números de los compuestos en esta tabla corresponden a aquellos en la tabla 1.
10. 2.- Fitotoxicidad: "-" indica que no se pudo observar ninguna influencia perjudicial sobre el crecimiento de las plantas de arroz.
- 3.- IBP: O,O-diisopropil-S-benciltiofosfato





T A B L A 7
=====

Resultado del ensayo contra mildiú y *Hypochnus sasakii*
del arroz.

Compuesto No	Concentración de la sustan- cia activa. ppm	Grado de infec- ción de mildiú %	Grado de infec- ción de Hypo- chnus sasakii (<i>Pellicularia sasakii</i>)	Fitotoxicidad
5	500		18.8	-
6	500		10.2	-
31	500	19.7	12.5	-
34	500	20.3		
35	500	21.6	9.4	-
IBP (Comparación)	500	25.0	20.0	-
Sin tratar	-	100	56.2	-

383695



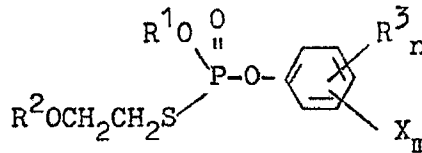
- 38 -

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 Japón nº Shô 44-73204 de 17 de septiembre de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES INSECTICIDAS Y FUNGICIDAS A BASE DE ESTERES DEL ACIDO FOSFORICO, caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.

1.- Procedimiento para la obtención de composiciones insecticidas y fungicidas a base de ésteres del ácido fosfórico, caracterizado porque comprende mezclar los ésteres del ácido fosfórico de fórmula general:

20.



en la que R¹, R² y R³ significan restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, X significa un átomo de hidrógeno o de



halógeno, m representa un número entero de 1 a 3 y n un número entero de 1 a 2, con materiales de carga y, en caso dado, con materiales tensioactivos, en una cantidad de 0,1 a 95 partes en peso de material activo por 99,9 a 5 partes en peso de materiales auxiliares.

5.

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

10.

15.

3.- Procedimiento para la obtención de composiciones insecticidas y fungicidas a base de ésteres del ácido fosfórico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20.

Esta Memoria consta de 39 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

16 SEP. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODET
E. B. Firmado: E. Hernández Ruiz