



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	Log 7
CLASE	Aol
SUBCLASE	n f

PATENTE DE INVENCION
 Nit 45-Sp.

Memoria Descriptiva **384705**

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES INSECTICIDAS
 Y FUNGICIDAS.

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
 alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Repú-
 blica Federal Alemana.

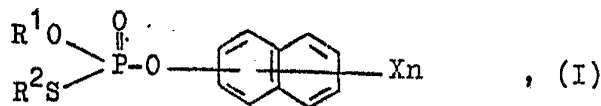
=====

La presente invención se refiere al em-
 pleo de determinados fosfatos orgánicos como insecticidas
 o fungicidas.

Por lo tanto, la invención se refiere a
 5. una composición insecticida o fungicida que, como com-



ponente activo, contiene un fosfato orgánico de fórmula general

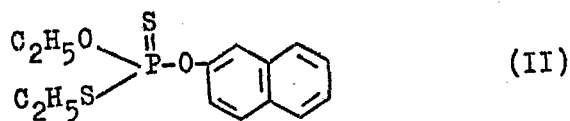


5. en la que R¹ significa un grupo alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, R² significa un grupo alquilo, saturado o sin saturar, con 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo de fórmula R³-O-CH₂CH₂, en donde R³ significa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, X significa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno y n representa 1, 2 ó 3, en mezcla con materiales diluyentes o de carga sólidos, o en mezcla con un material diluyente o de carga líquido y un material tensioactivo.
- 10.

La invención se refiere además a un procedimiento para combatir los insectos y los hongos perjudiciales que se caracteriza porque las plagas o su medio ambiente se combaten con el compuesto de fórmula general I solo o en forma de una composición que como sustancia activa contenga un compuesto de fórmula general I, en mezcla con un diluyente o material de carga líquido o sólido.

15.
 16.
 17.
 18.
 19.

20. En la solicitud de patente japonesa nº 16875/63 se describe que los compuestos de la siguiente fórmula II tienen propiedades insecticidas.





5. Sorprendentemente se ha descubierto que los O-alquil-S-alquil(ó 2-alcoxi-etil)-O-naftilfosforotiolatos de fórmula general I tienen unas propiedades insecticidas mucho mejores que los análogos O,S-dietil-O-naftilfosforoditiolatos.

10. Además se ha descubierto, sorprendentemente, que los compuestos de fórmula I poseen una eficacia fungicida y vegetativo-hormonal excelente y que son muy eficaces, no solo como agentes fungicidas o insecticidas, sino que también se pueden emplear como agentes herbicidas o influenciadores del crecimiento de las plantas.

15. Los fosfatos orgánicos de fórmula general I tienen excelentes propiedades insecticidas y se pueden emplear para combatir o aniquilar totalmente distintos insectos perjudiciales, tales como insectos chupadores, masticadores y los insectos parasitarios de las plantas. En especial se pueden emplear como insecticidas contra los insectos que perjudican la agricultura, tales como coleópteros, lepidópteros, hemípteros, ortópteros, isópteros y

20. dípteros, ácaros de araña y los nematodos perjudiciales que viven en la tierra, siendo además, especialmente adecuados para combatir los perforadores de los tallos del arroz (*Chilo suppressalis*), las cigarras de hojas y plantas, las larvas de esfinge, las larvas de piérides comunes, los

25. pulgones de las hojas, las polillas de los frotales, los enrolladores de hojas, las cochinillas y los hiladores de esfinge. Además se pueden emplear como agentes para la protección de las plantas contra estos insectos.

30. Los compuestos de fórmula I muestran un excelente efecto residual cuando se emplean como insecticidas



para los insectos perjudiciales en el sector de la higiene y de los alimentos, tales como moscas, áfidos y mosquitos.

5. Los fosfatos orgánicos de fórmula I muestran, además, una excelente eficacia contra las bacterias patógenas sobre las plantas, evitan el crecimiento de estas bacterias y se pueden emplear para combatir las enfermedades de las plantas provocadas por las bacterias de un amplio espectro de acción.

10. Como fungicidas se pueden emplear, muy eficazmente, para combatir las enfermedades de las plantas provocadas por archimicetos, ficomicetos, ascomicetos, basidiomicetos, Fungi imperfecti y otras bacterias. Son especialmente eficaces para combatir las bacterias y las enfermedades en las plantas de arroz, en los árboles frutales y en las hortalizas.

20. Los compuestos de fórmula general I poseen, además, una excelente actividad biológica con una gran amplitud de acción, debido a que actúan como insecticidas y también como fungicidas, siendo por lo tanto de un gran valor práctico. Muestran, además, una excelente eficacia hasta contra los ácaros de araña que ya son resistentes a los compuestos orgánicos del fósforo.

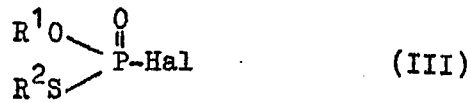
25. Contrario a los compuestos orgánicos del mercurio estos estén libres de metales pesados perjudiciales y, por lo tanto, no originen problemas por venenos residuales en los productos agrícolas. No muestran además ninguna toxicidad aguda perjudicial, tal como, por ejemplo, el paration o similares y son muy poco tóxicos. Por esta razón se pueden emplear ventajosamente en la agricultura.

30. Los fosfatos orgánicos de fórmula I son com

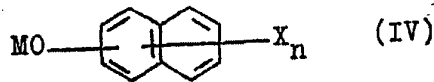


puestos nuevos que se han obtenido por primera vez. Se sintetizan muy fácilmente

a) reaccionando un compuesto de fórmula general

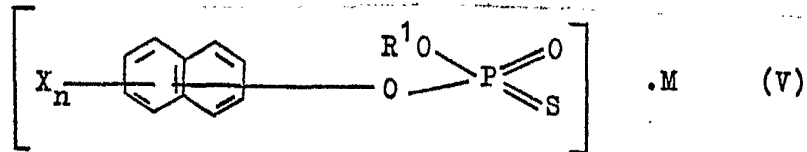


con un compuesto de fórmula general



5.

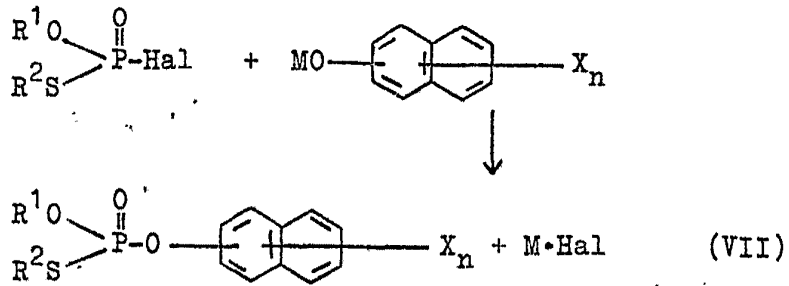
ó b) reaccionando un compuesto de fórmula general



con un compuesto de fórmula general



La variante del procedimiento (a) se puede representar mediante el siguiente esquema de fórmula



Aquí tienen R^1 , R^2 , X y n el mismo significado como en la fórmula I y M significa hidrógeno, un átomo de metal o el resto amónico y Hal un átomo de halógeno.

5. R^1 significa especialmente un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n- ó isopropilo y n-, iso-, sec. ó terc.butilo. Preferentemente es R^1 un grupo metilo, etilo o n-butilo.

10. R^2 puede ser un grupo alquilo, saturado o insaturado, con 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n- ó isopropilo, alilo, propenilo, n-, iso-, sec. ó terc.butilo, preferentemente significa R^2 un grupo metilo, etilo, n-propilo, alilo o un grupo n- ó sec.butilo.

15. Cuando R^2 es un grupo de fórmula $R^3-O-CH_2-CH_2-$, entonces R^3 representa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n- ó isopropilo, o n-, iso-. o sec. o terc.butilo, preferentemente es R^3 entonces un grupo metilo, etilo, n- ó iso-propilo o n-butilo.

20. X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, tal como cloro, bromo, fluoro ó yodo; preferentemente significa hidrógeno, cloro ó bromo.

n representa 1, 2 ó 3, preferentemente 1



ó 2. M significa hidrógeno, un resto amónico o un metal, tal como sodio, potasio, litio, preferentemente hidrógeno, sodio, potasio o el resto amónico.

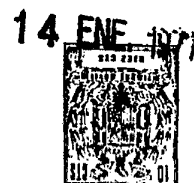
5. En la variante (a) del procedimiento se pueden obtener los fosfatos orgánicos deseados por reacción directa de los participantes en la reacción solos, o empleando un disolvente o diluyente.

10. Como disolventes o diluyentes son adecuados los hidrocarburos alifáticos y aromáticos (que también pueden estar clorados), tales como la bencina, el cloruro metilénico, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el benceno, el clorobenceno, el tolueno y el xileno; los éteres, tales como el dietiléter, el dibutiléter, el dioxano, y el tetrahidrofurano; los alcoholes alifáticos de bajo punto de ebullición y las cetonas, tales como el metanol, el etanol el isopropanol, la acetona, la metiletilcetona, y la metilisobutilcetona. También se pueden emplear los nitrilos alifáticos, tales como el acetonitrilo y el propionitrilo.

15. La reacción se pueden realizar también en presencia de un aceptor de ácido. Para esta finalidad sirven los carbonatos y los bicarbonatos de metal alcalino, tales como el carbonato sódico y potásico, el bicarbonato sódico, ulteriores alcoholatos, tales como el metilato potásico, el metilato sódico, el etilato sódico y potásico, las bases alifáticas, aromáticas o heterocíclicas terciarias, tales como la trietilamina, la dimetilbencilemina, la dimetilnilina o la piridina.

20. La reacción se puede realizar entre un amplio margen de temperaturas, por lo general entre 0 y 110°C,

30.



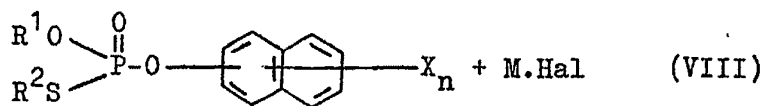
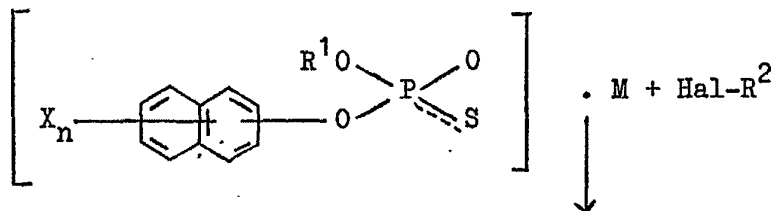
preferentemente entre 10 y 80°C.

Los productos de partida O-álquil-S-álquil β (2-alcóxi)-etil-halurofosforotiolatos se pueden obtener en forma conocida por reacción de S-álquil- ó β (2-álcoxi)-etil-dihalurofosforotiolatos con el alcohol correspondiente bajo empleo de uno de los disolventes o diluyentes arriba mencionados. Esta reacción se puede efectuar también en presencia de los aceptores de ácido arriba mencionados, o empleando los alcoholes en forma de una sal metálica en lugar de un aceptor de ácido.

Ejemplos de los O-álquil-S-álquil β (2-álcoxi)-etil-halurofosforotiolatos arriba mencionados son el O-metil-S-n-propil-, el O-etil-S-metil-, el O-etil-S-etil-, el O-etil-S-n-propil-, el O-etil-S-alil-, el O-etil-S-n-butil-, el O-etil-S-sec.butil-, el O-n-butil-S-metil-, el O-n-butil-S-etil-, el O-etil-S-(2-metoxi)etil-, el O-etil-S-(2-etoxi)etil-, el O-etil-S-(2-n-propoxi)etil-, el O-etil-S-(2-iso-propoxi)etil- y el O-etil-S-(2-n-butoxi)etil-halurofosforotiolato.

Como ejemplos para los otros productos de partida, es decir, los naftenos de fórmula general IV, se mencionados el α -nafteno, el β -nafteno, el 4-cloro- α -nafteno, el 4-bromo- α -nafteno, el 2,4-dicloro- α -nafteno, el 1-cloro- β -nafteno, el 1-bromo- β -nafteno y el 6-bromo- β -nafteno.

La variante (b) del procedimiento se puede representar mediante el siguiente esquema de fórmulas:



R¹, R², X, n, M y Hal tienen aquí los significados antes señalados.

Según este método se pueden obtener los ésteres deseados, bien directamente o empleando los disolventes o diluyentes inertes arriba mencionados.

5.

La reacción se puede realizar entre un amplio margen de temperaturas, por lo general se empleará, sin embargo, una temperatura de 0 a 100°C, preferentemente una temperatura de 30 a 80°C.

10.

Los naftil-tiofosfatos sustituidos por O-alkilo-O, o sin sustituir, que sirven como compuestos de partida, se pueden obtener según métodos conocidos, por ejemplo, se obtienen por reacción de cloruro naftiltionofosforílico, sustituido por O-alkilo-O- ó sin sustituir, con

15.

un hidróxido de metal alcalino. El naftil-tiofosfato, sustituido por O-alkilo-O ó sin sustituir, se emplea entonces con un haluro alquílico o un haluro 2-alcoxiétilico, bien después de su separación, o también sin separar, y da el producto de fórmula I deseado.

20.

Como ejemplo de los naftil-tiofosfatos,



sustituídos por O-álquilo-O ó sin sustituir, de fórmula general V, que sirven como productos de partida para esta reacción sean mencionados: las sales sódicas, potásicas o cálcicas del ácido O-metil-O- α -naftil-, O-metil-O- β -naftil-, O- α -etil-O- α -naftil-, O- β -etil-O- β -naftil-, O- α -etil-O-(4-cloro- α -naftil)-, O- β -etil-O-(4-bromo- α -naftil)-, O- α -etil-O-(2,4-dicloro- α -naftil)-, O- β -etil-O-(1-cloro- β -naftil)-, O- α -etil-O-(1-bromo- β -naftil)-, O- β -etil-O-(b-bromo- β -naftil)-, O-n-butil-O- α -naftil- y O-n-butil-O- β -naftil-tiofosfórico.

10. Como ejemplos de los haluros alquílicos o 2-alcoxietílicos, saturados o insaturados, de fórmula VI, que forman los otros compuestos de partida en esta reacción sean mencionados los cloruros, bromuros y yoduros metílicos, etílicos, n-propílicos, alílicos, n-butílicos, sec.butílicos, 2-metoxietílicos, 2-etoxietílicos, 2-n-propoxietílicos, 2-iso-propoxietílicos y 2-n-butoxietílicos.

Los siguientes ejemplos 1 a 3 explican la obtención de los compuestos de fórmula general I.

20.

EJEMPLO 1

A una solución de 42 g de hidróxido potásico en 250 cc de agua se agregan 250 cc de dioxano. Bajo fuerte agitación se gotean entonces 106 g de cloruro O-etil-O-(1-naftil)tionofosforílico a la solución a 40 a 50°C. Terminada la edición se aumenta lentamente la temperatura y la agitación se continua a 60 a 70°C durante una hora para completar

25.



la reacción.

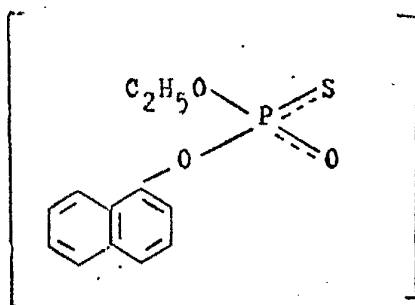
El dioxano y el agua se separan entonces por destilación bajo presión reducida y el residuo se vuelve a disolver el agua, después de lo cual se agrega benceno a la solución y se agita. La capa acuosa se concentra entonces por evaporación bajo presión reducida y el residuo se disuelve en acetona, retirándose entonces la sal inorgánica por filtración.

5.

La acetona se retira mediante destilación

10.

y el residuo se agregan n-hexano y tolueno, obteniéndose 80 g de O-etil-O-(1-naftil)tiofosfato potásico de fórmula



.K (IX)

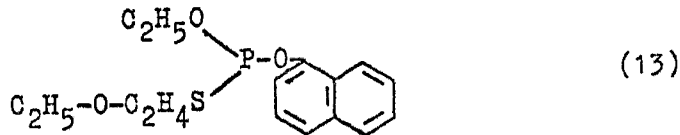
31 g de O-etil-O-(1-naftil)tiofosfato potásico se disuelven en 100 cc de alcohol. A esta solución se agregan entonces, gota a gota, 16 g de bromuro 2-etoxietílico y la mezcla se agita durante 3 horas a 70°C. La sal inorgánica formada así obtenida se retira por filtración y el alcohol se separa por destilación. El residuo se disuelve entonces en benceno y la solución se lava con agua y 1 g de carbonato sódico, después de lo cual se retira el agua con sulfato sódico anhidro y el benceno se separa por destilación. El residuo se

15.

20.



somete a una destilación en vacío y se obtienen 29 g de O-etil-O-(1-naftil)-S-(2-etoxietil)fosforotiolato (p.f. 168-175°C/0,1 mm Hg; índice de refracción: n_D^{20} 1,5679) de la siguiente fórmula



5.

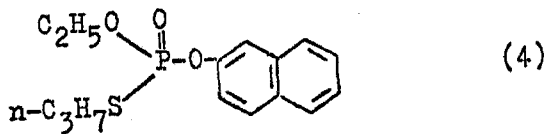
EJEMPLO 2

14,4 g de 2-naftelo y 10 g de trietilamina se disuelven en 150 cc de benceno. A la solución formada se agregan 20,3 g de cloruro O-etil-S-n-propílico y se enfría a 5°C. Terminada la edición se agita la mezcla durante cierto tiempo a temperatura ambiente y la agitación se continúa a 60°C durante 3 horas para completar la reacción. La mezcla de reacción se lava entonces consecutivamente con agua, ácido clorhídrico al 1% y carbonato sódico al 1%, el agua se retira y seguidamente se retira en benceno por destilación.

10.

El residuo se somete entonces a una destilación en vacío y se obtienen 23 g de O-etil-O-(2-naftil)-S-propil-fosforotiolato (punto de ebullición 162-164°C/0,1 mm Hg, índice de refracción n_D^{20} 1,5786) de la fórmula siguiente:

15.



EJEMPLO 3:

384705

1.4



Ejemplos característicos de los compuestos de fórmula general I, que se obtienen según métodos similares a los arriba indicados, se aprecian en la tabla 1.

TABLA 1

Com- puesto nº	R ¹	R ²	X _n	p.f. °C/ mm Hg	Indice de re- fracción (n _D ²⁰)
1	CH ₃	C ₃ H _{7-n}	H	157-163/0,2	(1.5869)
2	C ₂ H ₅	CH ₃	H	168-170/0,2	(1.5908)
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	165-170/0,15	(1.5819)
4	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	H	158-164/0,1	(1.5783)
5	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	4-Cl	166-169/0,15	(1.5827)
6	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	2,4-Cl ₂	181-186/0,1	(1.5937)
7	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7-n}	4-Br	178-181/0,15	(1.5971)
8	C ₂ H ₅	C ₄ H _{9-n}	H	170-180/0,15	(1.5671)
9	C ₂ H ₅	C ₄ H _{9-sec}	H	159-164/0,1	(1.5696)
10	C ₄ H _{9-n}	CH ₃	H	174/0,15	(1.5773)
11	C ₄ H _{9-n}	C ₂ H ₅	H	157/0,12	(1.5645)
12	C ₂ H ₅	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	H	171-178/0,15	(1.5735)
13	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	H	168-175/0,1	(1.5679)
14	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	160-163/0,05	(1.5638)
15	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	160-163/0,07	(1.5609)
16	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₂ -	H	165-172/0,1	(1.5559)
17	C ₂ H ₅	C ₄ H _{9-sec}	2,4-Cl ₂		

384705



TABLA 2

Compuesto nº	R ¹	R ²	X _n	p.f. °C/ mm Hg	Índice de refracción (n _D ²⁰)
18	CH	C ₃ H ₇ -n	H	165-167/0,3	(1.5858)
19	C ₂ H ₅	CH ₃	H	173-180/0,15	(1.5900)
20	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	155-162/0,07	(1.5813)
21	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n	H	162-164/0,1	(1.5786)
22	C ₂ H ₅	C ₂ H ₇ -n	1-Cl	184-189/0,15	(1.5810)
23	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n	1-Br	193.198/0,2	(1.5980)
24	C ₂ H ₅	C ₄ H ₇ -n	H	163-171/0,07	(1.5680)
25	C ₂ H ₅	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	161-168/0,07	(1.5850)
26	C ₄ H ₉ -n	CH ₃	H	166/0,1	(1.5758)
27	C ₄ H ₉ -n	C ₂ H ₅	H	168/0,12	(1.5699)
28	C ₂ H ₅	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	H	160-165/0,1	(1.5730)
29	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	H	159-166/0,07	(1.5670)
30	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	169-174/0,07	(1.5621)
31	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	156-160/0,07	(1.5608)
32	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ -sec	H		
33	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -n	6-Br		



- Cuando los compuestos de fórmula general I se empleen como insecticidas o fungicidas se pueden diluir, o bien directamente con agua o, si es necesario con un disolvente o adyuvante o se pueden mezclar con un material de carga. Según un procedimiento de empleo general en la química agrícola se pueden mezclar también con distintos diluyentes y/o materiales de carga gaseosos, líquidos o sólidos, y, si es necesario, también con adyuvantes, tales como emulsivos, agentes de dispersión, reveladoras, adhesivos etc. y emplear en distintas formas.
- 5.
- 10.

- Como diluyentes o materiales de carga gaseosos se pueden emplear el freon y otros impulsantes de aerosol que, bajo condiciones normales, son gaseosos. Por lo general se puede transformar la sustancia activa, empleada según la presente invención, en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos o pastas y granulados. Estos se pueden preparar en la forma usual, por ejemplo, mezclando las sustancias activas con agentes de carga, es decir, con diluyentes o sustancias de carga líquidas o sólidas, en caso de empleando agentes tensioactivos, tales como, por ejemplo, agentes emulsivos y/o dispersantes. Cuando se emplee agua como agente de carga se pueden emplear, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.
- 15.
- 20.

- Como diluyentes o agentes de carga líquidos se pueden emplear preferentemente hidrocarburos aromáticos, tales como xileno o benceno, hidrocarburos aromáticos, clorados, tales como clorobencenos, parafinas, así como fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como metanol o butanol o disolventes fuertemente polares, tales
- 25.
- 30.



como dimetilformamida ó sulfóxido dimetílico así como también agua.

5. Como diluyentes o materiales de carga sólidos se pueden emplear preferentemente los minerales naturales molturados, tales como caolínes, arcillas, talco o creta o los minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso o silicatos.

10. Ejemplos preferentes de agentes emulsionadores son los emulsivos no iónicos o aniónicos, tales como el éster del ácido graso polioxietilénico, el éter de alcohol graso polioxietilénico, por ejemplo, el alquilarilpoliglicoléter los sulfonatos alquílicos y los arílicos, y como ejemplos de los agentes de dispersión preferentes se en menciona la lignina, las lejías de desecho de sulfito y la celulosa metilica.

15. Además, se pueden emplear las sustancias arriba mencionadas, es decir, los compuestos de fórmula I también en combinación con otras sustancias activas tales como insecticidas, nematocidas, fungicidas, herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas o abonos.

20. La composición insecticida y fungicida, según la presente invención, contiene la sustancia activa en una cantidad de un 0,1 a un 95 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 90% en peso. La concentración de la sustancia activa puede variar según la forma de la preparación, del método de aplicación, del objeto de aplicación, del tiempo y del lugar de la aplicación, así como también del grado de los daños que se han presentado o que son de esperar y que fueron provocados por los insectos o los hongos.

25.
30.



Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como, por ejemplo; emulsiones líquidas, emulsiones concentradas, polvos humectables, soluciones acuosas, aceites, aerosoles, pastas, preparados para fumigación, polvos, gránulos, gránulos recubiertos, tabletas o pellets. Los compuestos de fórmula I se pueden emplear en aquellos lugares donde los insectos y/o las bacterias patógenas tienen su medio ambiente, por ejemplo por pulverización, esparción del polvo o del granulado, aspersión, fumigación, agitación o según los métodos de incrustación. Además se puede emplear la sustancia activa según el método de pulverización en "ultra-low-volumen", pudiendo entonces ascender la concentración de la sustancia activa hasta un 95 o bien un 100 %.

Para la aplicación real puede variar el contenido en sustancia activa, en el preparado listo para aplicación, dentro de un amplio margen. La concentración osciende, por lo general, a un 0,005 hasta un 10 %, preferentemente un 0,01 a un 5,0 % en peso.

La cantidad de sustancia activa empleada osciende aproximadamente a 15 hasta 1000 g/l0 a, preferentemente 40 a 600 g/l0 a. Sin embargo también es posible, y frecuentemente necesario, emplear la sustancia activa en una cantidad muy por debajo o por encima del margen indicado.

La presente invención hace por lo tanto posible criar mejores productos agrícolas con ayuda de un método que consiste en aplicar la sustancia activa sobre



una superficie de cultivo y después se recolectan los productos agrícolas.

EJEMPLO 1
=====

5. 15 partes del compuesto nº 19 según la tabla 1, 80 partes de una mezcla de tierra de diatomeas y caolina y 5 partes de un emulsivo runnox (nombre comercial de un producto de la Toho Kagaku Kogyo K.K.) se mezcla y moltura para dar un polvo humectable. Se emplea después de disolverle en agua.

EJEMPLO 2

10. 30 partes del compuestos n 15 según la tabla 1, 30 partes de xileno, 30 partes de "Kawakesol" (nombre comercial de un producto de la Kawasaki Kasei Kogyo K.K) y 10 partes de un emulsivo "Sorpol" (nombre comercial de un producto de la Toho Kagaku Kogyo K.K.) se mezclen y agitan entre sí para obtenerse un concentrado emulsionable. Se emplea después de diluirle con agua.

EJEMPLO 3

20. Una mezcla de 10 partes del compuesto nº 18 según la tabla 1, 10 partes de bentonita, 78 partes de "Zeeklit" y 2 partes de sulfato de lignina se le agregan 25 partes de agua. Este mezcla se moltura en un aparato granulador por extrusión (20-40 mesh) y se obtienen granos de un tamaño de 375 a 750 μ . Los granos se secan



entonces a 40 hasta 50°C.

EJEMPLO 4

=====

5. 2 partes de un compuesto nº 4 según la tabla 1, y 98 partes de una mezcla de talco y arcilla se mezclan entre sí, se moltura y se emplea en forma de una formulación de espolvoreo.

10. Los nuevos compuestos de la presente invención se destacan por una eficacia mejorada y una toxicidad extremadamente baja para los animales de sangre caliente en comparación a los compuestos conocidos con estructura similar y eficacia similar que han sido descritos en la literatura y son por lo tanto de gran valor práctico. Las propiedades inesperadas y sorprendentes y dignas de mención se pueden desprender de los resultados en ensayos efectuados a continuación.

15.

EJEMPLO A: Ensayo con prodeina litura

20. Procedimiento: Hojas de batata se sumergieron en soluciones acuosas diluidas de un compuesto según la presente invención en la concentración prescrita y después se secaron. Estas se colocaron en cuencos petri de 9 cm de diámetro. En los cuencos Petri así preparados se colocaron 10 larvas de prodenia litura en el tercer estado de larva. Los cuencos Petri se introdujeron entonces en un incubador a 28°C. 24 horas después se contaron

25. los insectos muertos y se calculó la mortalidad. El resul-



tado de este ensayo se muestra en la tabla A.

TABLA A

Resultados del ensayo contra *Prodeina litura*

Compuesto de la tabla 1	Grado de mortalidad en %		
	Concentración de sustancia activa (ppm)		
	1000	300	100
1	100	90	30
4	100	100	60
5	100	100	70
6	100	100	80
12	100	100	90
13	100	100	100
14	100	100	80
15	100	100	100
16	100	100	70
18	100	100	100
21	100	100	100
22	100	100	100
23	100	60	100
28	90	100	10
29	100	100	90
30	100	100	70
31	100	100	90
Dipterex (Comperación)	100	25	0
II (Comperación)	10	0	0

Observación:

- 1) Dipterex: Dimetil-2,2,2-tricloro-1-hidroxietil-fosfato
- 2) II: O,S-dietil-O-naftil-fosforoditioato



EJEMPLOS B: Ensayo contra *Hyphantria cunea*
 =====

5. Procedimiento: Hojas del árbol de morera se sumergieron en una solución acuosa diluida del compuesto de la presente invención en las concentraciones prescritas y se secaron. Estas se colocaron en cuencos Petri de 9 cm de diámetro. En cada uno de estos cuencos Petri así preparados se introdujeron 10 larvas de *Hyphantria cunea* en el cuarto estado de larva. Los cuencos se introdujeron en un incubador, se dejaron allí a 25°C,

10. 24 horas después se contó el número de los insectos muertos y se calculó la mortalidad. El resultado se muestra en la tabla B.

TABLA B

Resultados del ensayo contra *Hyphantria cunea*

Compuesto de la tabla 1	Grado de mortalidad en %		
	Concentración de sustancia activa (ppm)		
	1000	300	100
1.	100	100	80
4	100	100	70
18	100	100	100
21	100	70	30
Dipterex (Comparación)	100	100	20
Lebaycid (Comparación)	90	0	0

Observación:

1) Lebaycid: Dimetil-4-(metiltio)-3-metilfenil)-tiofosfato.



EJEMPLO C: Ensayo contra larvas perforadoras de los
===== tallos del arroz.

Sobre plantas de arroz en estado de brote, que se habian plantado en tiestos de 12 cm de diámetro se introdujeron masas de huevos del Chilo suppressalis. 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 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 en la tabla C.

384705



- 23 -

TABLA C

Resultados del ensayo contra larvas perforadoras del tallo
del arroz

Compuesto de la tabla 1	Concentración de sustancia activa (ppm)	Grado de mortalidad %
1	250	17,1
4	250	98,4
5	250	92,8
6	250	85,8
12	250	100
13	250	86,3
14	250	100
15	250	100
16	250	100
21	250	98,0
22	250	100
23	250	100
28	250	96,8
29	250	100
30	250	100
31	250	100
Dipterex (Comparación)	250	95
Lebaycid (comparación)	250	100



EJEMPLO D: Ensayo contra moscas adultas
=====

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 de 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 D.

TABLA D

Resultado del ensayo contra moscas adultas

Compuesto de la tabla 1	Grado de mortalidad %	
	Concentración de sustancia activa (ppm)	
	100	100
1	90	
4	80	20
5	100	20
6	100	100
12	90	50
13	100	40
14	100	100
15	100	100
16	90	50
22	100	40
28	60	30
29	100	40
30	100	60
31	100	40
DDT (Comparación)	100	20
II (Comparación)	60	0

384705



EJEMPLO E: Efecto contra los ácaros de
===== araña roja.

5. 50 a 100 ácaros de araña roja adultos y juvenes se colocan sobre plantones de judias que se encuentran en un tiesto de 6 cm de diámetro. Dos días después se pulveriza una solución diluida del compuesto de la presente invención en una concentración prescrita de 40 cc/por tiestos empleando un pulverizador. El tiesto tratado se dejó entonces durante 10 días en el invernadero. El efecto se evaluó según el standard a continuación y se expresó mediante un índice.
10. 3 La proporción entre ácaros adultos y juvenes supervivientes, así como de sus huevos, asciende a un 0 %
15. 2 La proporción entre ácaros adultos y juvenes supervivientes, así como de sus huevos, asciende a menos de un 5 %, en comparación con los grupos sin tratar.
20. 1 La proporción de los ácaros juvenes y adultos supervivientes, así como de sus huevos, asciende a un 5 a 50 %, en comparación con un grupo sin tratar.
25. 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.

Los resultados se muestran en la Tabla E.

384705



TABLA E

Resultado del ensayo contra el ácaro de araña roja

Compuesto de la tabla 1	Número índice indicador del efecto contra el ácaro de araña roja		
	Concentración de sustancia activa (ppm)		
	1000	300	100
1	3	3	1
13	3	3	3
14	3	3	3
15	3	3	3
18	3	1	
22	3	3	2
29	3	3	3
CPCBS (Comparación)	3	2	0
CPM (Comparación)	3	1	0
Sin tratar (Comparación)	3	0	

Observación:

- 1) CPCBS (Seppiren): Clorofenil-clorobenceno-sulfonato
- 2) CPM (Phenkepton): Dietil-5-(2,5-diclorofeniltiometil)-ditiiofosfato

EJEMPLO F: Ensayo contra larvas de mosquitos
=====

Método de ensayo

En un cuenco de Petri grande de 9 cm de diámetro 6 cm de altura se introducen 100 cc de una dilución acuosa de la sustancia activa y en el cuenco se introducen 25 larvas de mosquito en el 4º estado de larvas. El cuenco se deja entonces durante 24 horas en un recinto, se cuenta el número de larvas muertas y se calcula el grado de mortalidad. Los resultados se muestran en la Table F

TABLA F

Resultado del ensayo contra larvas de mosquito

Compuesto de la tabla 1	Grado de mortalidad %			
	Concentración de sustancia activa ppm			
	1	0,1	0,01	0,001
6	100	100	100	5,5
9	100	100	100	
14	100	100		
17	100	100	100	
22	100	100		
32	100	100	95	
33	100	100		
Dipterex (Comparación)	100	100		

Observación:

Anmerkung: 1) Los números de los compuestos corresponden a los de las tablas 1 y 2.



EJEMPLO G: Ensayo contra Piricularia
oryzae del arroz (ensayo en
tiestos)

Ensayo del efecto preventivo

5. Arroz de la clase Jokkoku se cultiva en un
tiesto de 12 cm de diámetro y, en estado de brote, se
pulveriza una solución diluida de la concentración de
sustancia activa prescrita, en forma de un preparado en
emulsión como descrito en el ejemplo II, bajo una presión
10. de 1,5 kg/cm² sobre el tiesto que se ha montado sobre una
mesa giratoria, en una cantidad de 50 cc / 3 tiestos.

15. Al día siguiente se colocó el tiesto pul-
verizado en un recinto de 25°C en el que la humedad re-
tiva del aire era de un 100 % y allí se dejó durante 2
días. Durante este tiempo se pulverizó, de una sola vez,
una suspensión de esporas de bacterias cultivadas de Pi-
ricularia oryzae dos veces sobre el tiesto. 7 días des-
pués de la infección se determinó el ataque por Piricu-
laris oryzae a base de la siguiente escala de 0 a 5 y
se evaluó el grado de ataque en porcentos del grado de
20. ataque en comparación con tiestos no tratados. El grado
de ataque 0 significa que no se originó enfermedad alguna
y un grado de ataque de 100 significa que el ataque por
Piricularias oryzae en los tiestos tratados es igual como
25. en los tiestos comparativos no tratados,

Además del ataque por Piricularia oryzae
se comprobó también la toxicidad de los productos quí-
micos empleados.

384705



Grado de ataque por <i>Piricularia oryzae</i>	Proporción de la superficie atacada (%)
0	0
0,5	menos de 2
1	3 - 5
5. 2	6 - 10
3	11 - 20
4	21 - 40
5	más de 41

10. Los resultados se muestran en la tabla G.

EJEMPLO H: Ensayo contra *Pellicularia sasakii* (Ensayo en tiestos)

15. Arroz se cultivó en tiestos sin esmaltar de 12 cm de diámetro y en el primer estado de brote se pulverizan con una dilución de la sustancia activa en la concentración prescrita, como descrito en el ejemplo A.

20. Al día siguiente se introduce la bacteria *Pellicularia sasakii*, que se cultivó durante 10 días en un medio de cultivo de cebada, donde formó un esclerotio, en las raíces de las plantas de ensayo y la prueba se dejó entonces en un recinto incubador a temperaturas de 28 a 30°C y una humedad relativa de más de un 95 % durante 8 días. Después se determinó el grado de ataque.

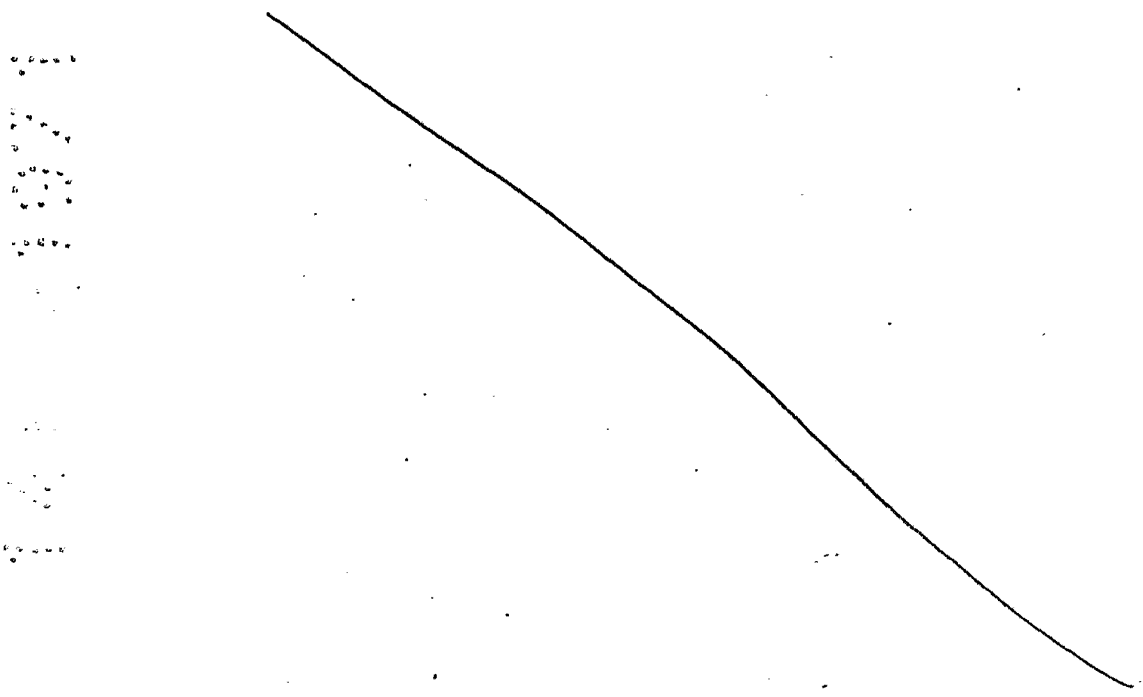
25. El grado de ataque se determinó a base de la extensión de las manchas de la enfermedad desde el tronco de la raíz y se calculó el grado de daños según la siguiente fórmula:



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

aquí signifícan:

- 5. N el número de los tallos comprobados
- n₀ el número de los tallos no atacados
- n₁ el número de los tallos sobre los cuales las manchas de la enfermedad alcanzaban hasta el brote de la primera hoja (desde la raíz)
- 10. n₂ el número de tallos en los cuales las manchas de la enfermedad se extienden hasta el brote de la segunda hoja
- n₃ el número de tallos en los cuales las manchas de la enfermedad se extienden hasta el brote de la tercer hoja
- 15. Los resultados se muestran en la table G.



384705¹⁴ ENE 1977

- 31 -

TABLA G



Resultados del ensayo contra *Piricularia oryzae* y *Pellicularia sesekii*

Compuesto de la tabla 1	Concentración de la sustancia activa ppm	Grado de ataque en % por <i>Piricularia oryzae</i>	Grado de daños por <i>Pellicularia sesekii</i>	Toxicidad
1	500		12,6	-
2	500		25,1	-
3	500		20,7	-
4	500		6,3	-
5	500		19,4	-
6	500		21,4	-
7	500		20,3	-
8	500		26,0	-
9	500	14,5		-
10	500		16,3	-
11	500		20,4	-
12	500		9,5	-
13	500	10,2	18,1	-
15	500		15,5	-
18	500		5,0	-
19	500		9,8	-
20	500		11,4	-
21	500		9,7	-
22	500		23,0	-
24	500		25,6	-
25	500		21,0	-
26	500		9,4	-
27	500		12,1	-
28	500		8,5	-
29	500		7,7	-



TABLA G (Continuación)

Resultados del ensayo contra Piricularia oryzae y Pellicularia sasakii

Compuesto de la tabla 1	Concentración de la sustancia activa ppm	Grado de ataque en % por Piricularia oryzae	Grado de daños por Pellicularia sasakii	Toxicidad
II (Comparación)	500	85,5	45,8	-
IBP (Producto comercial comparable)	500	18	30,0	-
Control sin tratar	-	100	65,3	-

Observaciones:

- 1) " - " en la columna "toxicidad" significa que el producto químico no ejerce influencia alguna sobre el crecimiento del arroz.
- 2) IBP (Kitezin): O,O-diisopropil-S-benciltiofosfato

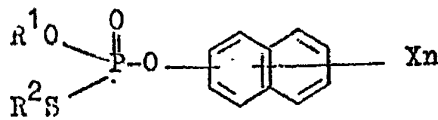
N O T A

5. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones o mejoras de realización en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento co-



5. corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente: Sho 44- 83 602 de 21 de octubre de 1.969, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES INSECTICIDAS Y FUNGICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones insecticidas y acaricidas, caracterizado porque fosfatos orgánicos de fórmula general



15. en la que R¹ significa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R² significa un grupo alquilo, saturado o insaturado, con 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo de fórmula R³-O-CH₂CH₂- en la que R³ significa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, X significa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno y n representa 1, 2 ó 3, se mezclan con materiales de carga y, en caso dado, con materiales tensioactivos, empleándose 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales.

20.



2.- Procedimiento según la reindicación 1, caracterizado porque como disolventes se emplean aromatos, aromatos clorados, parafinas, alcoholes, aminas o derivados amínicos como materiales de carga sólidos, las moliendas de minerales naturales ó moliendas de minerales sintéticos y como materiales tensioactivos emulsionadores no ionógenos ó aniónicos, ó lignina, deslignificaciones sulfúricas o metilcelulosa.

3.- Procedimiento para la obtención de composiciones insecticidas y fungicidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria .

10. Este Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

14 ENE. 1971

Madrid,
FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MOD. L.
Firmador F. Hernández Ruiz