



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ AI
	⑫ FECHA DE PRESENTACIÓN	

405907

PATENTE DE INVENCION

⑨ PRIORIDADES:		
⑨① NUMERO	⑨② FECHA	⑨③ PAIS
Sho 46-62276	18 de Agosto de 1.971	Japón
⑬① FECHA DE PUBLICIDAD	⑬② CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑬③ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	7C07F//A01N	
⑭ TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES ORGANICOS DE ACIDO FOSFORICO.		
⑰ SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkussen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
⑱ INVENTOR (ES)		
Shigeo Kishino., Yasuo Yamada., Yoshio Kurahashi., Toyohiko Kume		
⑲ TITULAR (ES)		
⑳ REPRESENTANTE		
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.		

18 MAYO 1978

REGISTRADO

PATENTE DE INVENCION

Ref. Nit 103-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

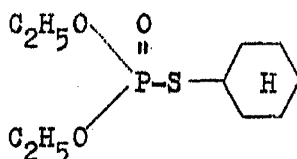
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES ORGANICOS DE
ACIDO FOSFORICO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal
Alemana.

La presente invención se relaciona con un pro-
cedimiento para preparar nuevos ésteres orgánicos de áci-
do fosfórico con propiedades fungicidas y bactericidas.

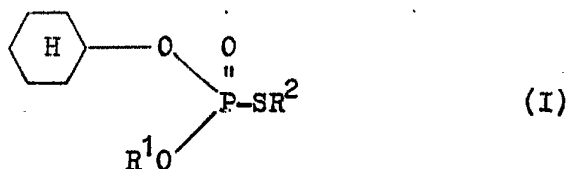
La Memoria de la Patente Alemana No. 1.030.617,

indica que un compuesto de la siguiente fórmula:



5. tiene actividades insecticidas y acaricidas. Sin embargo, este compuesto no tiene una actividad fungicida significativa.

La presente invención proporciona ésteres orgánicos de ácido fosfórico, de fórmula general:

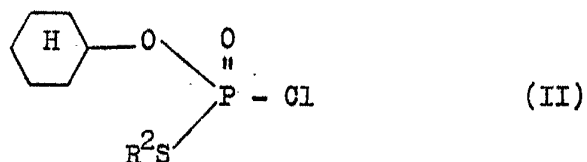


10. en la que R¹ representa un grupo alquilo C₁₋₆ y R² representa un grupo alquilo C₁₋₆ ó haloalquilo o un grupo alquénilo.

15. Ejemplos de R¹ en la fórmula (I) son: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo. Ejemplos de R² son los grupos alquilo antes mencionados, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 1-metil-2-cloroetilo, 1-metil-3-cloropropilo, 1-metil-2-cloropropilo, 4-clorobutilo, alilo, propargilo y α-metalilo.

La invención proporciona también un procedimiento para la producción de un compuesto de fórmula (I), en el cual:

20. (a) un cloruro de tiofosforilo de fórmula general:



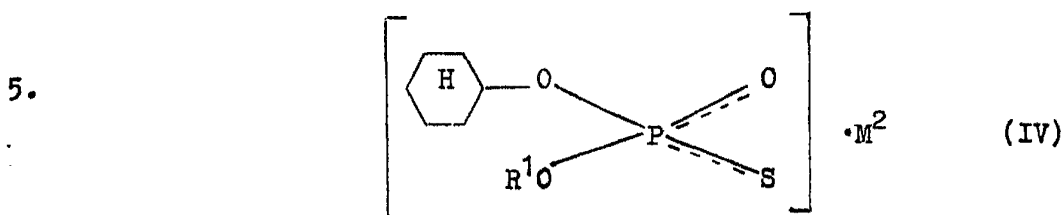
en la que R² se define como anteriormente, se hace reaccio-

nar con un alcohol o alcoholato de fórmula general:



en la que R^1 se define como anteriormente y M^1 representa hidrógeno o un metal, o

(b) una sal de ácido tiosfosfórico de fórmula general:



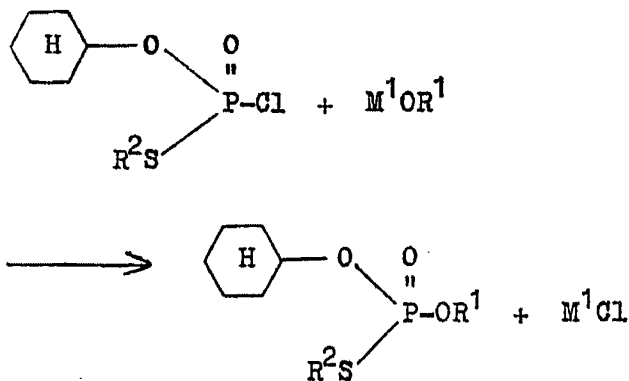
en la que R^1 se define como anteriormente y M^2 representa un grupo amonio o un metal, se hace reaccionar con un haluro, sulfato de alquilo o sulfonato de alquilo, de fórmula general:



en la que R^2 se define como anteriormente y X representa halógeno o un residuo de un agente alquilante, tal como un éster de ácido sulfúrico o un éster de ácido sulfónico.

La variante (a) del procedimiento se ejemplifica

15. mediante el siguiente esquema de reacción:



Ejemplos de M^1 son hidrógeno, sodio y potasio.

Ejemplos de los cloruros de tiorfosforilo de fórmula

20. (II), son: cloruro de S-metil-O-ciclohexil-tiorfosfo-

5. rilo, cloruro de S-etil-O-ciclohexil-tiofosforilo, cloruro de S-n-propil-O-ciclohexil-tiofosforilo, cloruro de S-iso-propil-O-ciclohexil-tiofosforilo, cloruro de S-n-butil-O-ciclohexil-tiofosforilo, cloruro de S-(2-cloroetil)-O-ciclohexil-tiofosforilo y cloruro de S-alil-O-ciclohexil-tiofosforilo.

10. Ejemplos del alcohol o alcoholato de fórmula (III), son: alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol sec-butílico, y alcohol terc-butílico, y los alcoholatos de sodio y potasio de los anteriores.

La reacción se efectúa preferiblemente en un disolvente o diluyente. Para esta finalidad, puede emplearse cualquier disolvente o diluyente inerte.

15. Como ejemplos de disolventes o diluyentes, pueden mencionarse: agua; hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos (los cuales pueden ser clorados), tal como hexano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroina, benceno, tolueno, xileno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, mono-, di- y tricloroetilenos y clorobenceno;
20. éteres, tales como éter dietílico, éter metiletílico, éter isopropílico, éter dibutílico, óxido de etileno, dioxano y tetrahidrofurano; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y metilisopropilcetona; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo y acrilonitrilo;
25. alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, butanol y etilenglicol; ésteres, tales como acetato de etilo y acetato de amilo; amidas, tales como dimetilformamida y dimetilacetamida; sulfóxidos y sulfonas, tales como dimetilsulfóxido y sulforano.
- 30.

La reacción de la variante (a) del procedimiento puede realizarse en presencia de un aceptor de ácido. Para esta finalidad, pueden usarse los aceptores de ácidos normales, tales como hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y alcoholatos de metales alcalinos, y aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina, dietilanilina y piridina.

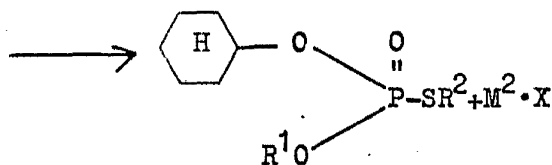
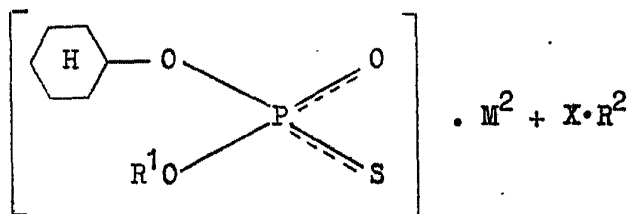
5.

Cuando la reacción se efectúa en ausencia de un aceptor de ácido, puede obtenerse el producto deseado, de elevada pureza, en un rendimiento elevado, mediante reacción del alcohol en forma de una sal, preferiblemente una sal de metal alcalino, con el correspondiente monocloruro de diéster de ácido fosfórico.

10.

La variante (b) del procedimiento se ejemplifica por el siguiente esquema de reacción:

15.



Ejemplos de M^2 son sodio y potasio, y los grupos amonio tales como amonio mismo, trietilamina, dietilanilina y piridina.

20.

Ejemplos de X son fluor, cloro, bromo y yodo y los residuos de agentes alquilantes, tales como ésteres de ácido sulfúrico y de ácido sulfónico.

Ejemplos de sales de ácido tiosfosfórico de fórmula (IV) son: O-metil-O-ciclohexil-tiosfosfato de amonio,

O-etil-O-ciclohexil-tiofosfato de amonio, O-isopropil-O-ciclohexil-tiofosfato de amonio, O-n-propil-O-ciclohexil-tiofosfato de amonio y O-n-butil-O-ciclohexil-tiofosfato de amonio, y las correspondientes sales de sodio y potasio.

5. Ejemplos del haluro, sulfato de alquilo o sulfonato de alquilo de fórmula (V) son: cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de n-propilo, cloruro de isopropilo, cloruro de n-butilo, cloruro de 2-cloroetilo y cloruro de alilo y los correspondientes bromuros y yoduros; sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo; y p-toluenosulfonato de metilo.

Por medio de la variante (b) del procedimiento pueden obtenerse productos de elevada pureza en un buen rendimiento.

15. Con preferencia, la variante (b) del procedimiento se lleva a cabo empleando un disolvente o diluyente inerte, tal como se ha indicado anteriormente para la variante (a) del procedimiento.

20. En cada una de las variantes anteriores, la reacción puede efectuarse a temperaturas dentro de una amplia gama, pero generalmente se efectúa a una temperatura comprendida entre -20°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, con preferencia entre 0 y 100°C (o el punto de ebullición si es inferior a 100°C).

25. Es preferible realizar la reacción bajo presión atmosférica pero también es posible efectuarla bajo presiones reducidas o elevadas.

30. Sorprendentemente, los compuestos activos de esta invención tienen una excelente actividad fungicida, si bien la actividad insecticida es inferior a la del compuesto an-

tes mencionado de la Patente Alemana No. 1.030.617.

5. Los compuestos de esta invención exhiben actividades altamente letales e inhibidoras del crecimiento, contra una amplia variedad de bacterias y hongos patogénicos, en especial aquellos que provocan enfermedades en las plantas. Por consiguiente, estos compuestos pueden emplearse para controlar enfermedades de las plantas causadas por diversas bacterias y hongos.

10. Más específicamente, los compuestos de esta invención pueden emplearse eficazmente como fungicidas contra Archimycetes, Phycomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Fungi Imperfecti, y otros hongos y bacterias.

15. En particular, los compuestos de esta invención exhiben un efecto controlador muy excelente contra bacterias y hongos que provocan enfermedades en las plantas de arroz, tales como *Piricularia oryzae* que provoca el añublo del arroz y *Pellicularia sasakii* que provoca el añublo de la vaina del arroz, cuando se aplican a la superficie del agua en donde crece el arroz, si bien su efecto es mucho más reducido en el caso de que sean esparcidos mediante un método de aplicación ordinario. Por consiguiente, con frecuencia se utilizan para controlar estos dos organismos patogénicos al mismo tiempo. Sorprendentemente, estos compuestos no solo tienen efectos curativos sino también efectos preventivos, y los efectos son de muy larga duración, lo cual incrementa su actitud para el control concurrente de estos dos organismos.

20. En adición, los compuestos de esta invención pueden aplicarse para controlar las bacterias y hongos patogénicos que viven en las porciones enterradas de las plantas,

30.

bacterias y hongos patogénicos que invaden las plantas desde el suelo y que provocan traqueomicetos, bacterias y hongos patogénicos presentes en las semillas y bacterias y hongos patogénicos presentes en el suelo.

5. En razón de las excelentes características fungicidas y bactericidas, antes mencionadas, de los compuestos de esta invención, estos últimos pueden emplearse muy convenientemente como pesticidas agrícolas y hortícolas para controlar las bacterias y hongos que provocan las enfermedades de las plantas.
10. En adición, puesto que los compuestos de esta invención no contienen ningún metal pesado dañino, tal como mercurio o arsénico, los mismos no causan el problema de una toxicidad residual en las cosechas.
15. Los compuestos activos de acuerdo con la presente invención, se pueden convertir a las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones se pueden obtener de manera conocida, por ejemplo, mezclando los compuestos activos con extendedores, esto es diluyentes o vehículos líquidos, sólidos o gaseosos licuados, opcionalmente con la adición de agentes de superficie activa, esto es, agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes. En caso de que se use agua como extendedor, también se puede añadir, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.
20. Como diluyentes o vehículos líquidos, se usan preferiblemente los hidrocarburos aromáticos, tales como xilenos, tolueno, benceno, alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloruro de metileno, cloroetilenos, hidrocarburos alifáti-
- 25.
- 30.

cos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fito-
nones de aceite mineral, alcoholes, tales como butanol o
glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como
5. acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexa-
nona, o disolventes fuertemente polares, tales como dimetil
formamida, dimetilsulfóxido o acetonitrilo, así como también
agua.

Como diluyentes o vehículos gaseosos licuados, se
pueden usar impulsores de aerosol, que son gaseosos a tempe-
10. raturas y presiones normales, tales como hidrocarburos halo-
genados, por ejemplo, freón.

Como diluyentes o vehículos sólidos, se usan pre-
feriblemente minerales naturales triturados, tales como cao-
lines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmori-
15. llonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos tritu-
rados, tales como ácido silícico altamente dispersado, alú-
mina o silicatos.

Ejemplos preferidos de agentes emulsionantes, in-
cluyen los emulsionantes aniónicos y no iónicos, tales como
20. ésteres de ácido grado de polioxietileno, ésteres de alcohol
graso de polioxietileno, por ejemplo, éteres alquilarilpoli-
glicólicos, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de arilo; y
los ejemplos preferidos de agentes dispersantes incluyen
lignina, licores residuales de sulfito y metilcelulosa.

25. Los compuestos de esta invención se pueden formar
en las diversas preparaciones usadas en el campo de los
reactivos químicos agrícolas, tales como, por ejemplo, pre-
paraciones líquidas, líquidos emulsionables, emulsiones con-
centradas, polvos humectables, tabletas humectables, polvos
30. solubles y soluciones; polvos; gránulos; agentes fumigantes,

agentes humectantes; y pastas.

Las composiciones de esta invención contienen generalmente 0,1 hasta 95 % en peso, preferiblemente 0,5 hasta 90 % en peso, del componente activo.

5. En la aplicación práctica, la concentración del componente activo en la preparación lista para usarse, puede variar dentro de una gama relativamente amplia. Sin embargo, se prefiere que la concentración del componente activo sea 0,0001 hasta 20 % en peso, especialmente 0,005 - 10,0 % en peso.
10. La concentración del componente activo, se puede variar dependiendo de la forma de preparación, del método de aplicación, del objetivo, del tiempo y del lugar de aplicación y del grado del daño causado por la enfermedad.
15. Los compuestos de esta invención pueden emplearse en mezcla con otros productos químicos agrícolas, tales como insecticidas, acaricidas, nematocidas, agentes antiviral, herbicidas, modificadores del crecimiento de las plantas y atrayentes (por ejemplo, ésteres orgánicos del ácido fosfórico, compuestos de carbamatos, compuestos dinitro, compuestos de ditio- o tiol-carbamatos, compuestos orgánicos clorados, compuestos de organoazufre u organometálicos, antibióticos, difeniléteres sustituidos, compuestos de urea y compuestos de triazina), y/o fertilizantes.
20. Las preparaciones listas para usarse que contienen los compuestos activos de esta invención, pueden aplicarse de acuerdo con los métodos normalmente adoptados en el campo de los productos químicos agrícolas, tales como pulverización (por ejemplo, pulverización con líquidos, riego con líquidos, nebulización, atomización, riego con pol-
- 25.
- 30.

vos, riego con gránulos, aplicación a la superficie del agua y vertido); fumigación; aplicación al terreno (por ejemplo, mezclado, incrustación, vaporización e inyección); aplicación a la superficie (por ejemplo, revestimiento, revestimientos con polvos y recubrimiento); e inmersión.

5.

Es posible aplicar el fungicida de esta invención, de acuerdo con el método de aplicación denominado de "volumen ultrabajo". En este método, es posible usar preparaciones que contienen el compuesto activo en concentraciones de hasta 95 % e incluso de hasta 100 %.

10.

Los compuestos activos se aplican generalmente a un área agrícola en cantidades de 3 a 1.000 g por 10 áreas, preferiblemente 30 a 600 g por 10 áreas. Es posible o a veces necesario, aplicar los compuestos en cantidades superiores o inferiores a esta gama.

15.

Por lo tanto, la presente invención también proporciona una composición fungicida o bactericida, que contiene como ingrediente activo un compuesto de la presente invención en mezcla con un diluyente o vehículo sólido o gaseoso licuado. Cuando se usa un diluyente líquido, preferiblemente éste contiene un agente tensioactivo.

20.

La presente invención también proporciona un método para combatir plagas de hongos y bacterias, que comprende aplicar a las mismas, o a su medio ambiente, un compuesto de la invención solo o en la forma de la composición que lo contiene como ingrediente activo en la mezcla con un diluyente o vehículo.

25.

La presente invención también proporciona cosechas protegidas del daño causado por los hongos y bacterias por el hecho de ser cultivadas en áreas en las que inmediatamente

30.

antes de y/o durante el tiempo de cosecha, se aplica un compuesto de la presente invención solo, o en mezcla con un diluyente o vehículo.

5. La presente invención se ilustra por los siguientes ejemplos. En estos ejemplos, los compuestos activos de la invención se identifican por números correspondientes a los de la tabla 4. Las partes son en peso.

Ejemplo (i) (Polvo humectable)

10. 15 partes del compuesto 3, 80 partes de una mezcla 1:5 de tierra de diatomeas y caolín y 5 partes de un emulsionante ("RUNNOX", polioxietilentalquilarileter), fueron triturados y mezclados para formar un polvo humectable. Este polvo fué diluido con agua a una concentración de 0,05 % y aplicado a los hongos y/o a los lugares en que crecen.

15. Ejemplo (ii) (Líquido emulsionable)

20. 30 partes del compuesto 2, 30 partes de xileno, 30 partes de "KAWARAZOL" (hidrocarburo aromático de elevado punto de ebullición) y 10 partes de un emulsionante "SORPOL" (polioxietilentalquilarileter) fueron mezclados mediante agitación para formar un líquido emulsionable. Este líquido fué diluido con agua a 0,05 % y se pulverizó sobre los hongos y/o los lugares en que crecen.

Ejemplo (iii) (Polvo)

25. Se molturan y mezcla entre sí, para formar polvos, 2 partes de compuesto 6 y 96 partes de una mezcla 1:3 de talco y arcilla. Los polvos fueron esparcidos sobre los hongos y/o en los lugares en que crecían.

Ejemplo (iv) (Polvo)

30. Se molturan y mezclan entre sí, para formar polvos, 1,5 partes de compuesto 13, 2 partes de un éster orgá-

nico de ácido fosfórico, 0,5 partes de hidrógenofosfato de isopropilo (PAF) y 96 partes de una mezcla 1:3 de talco y arcilla. Los polvos fueron esparcidos sobre los hongos y/o en los lugares en que crecían.

5. Ejemplo (v) (Gránulo)

Se añaden 25 partes de agua a una mezcla de 10 partes de compuesto 5, 10 partes de bentonita, 78 partes de una mezcla 1:3 de talco y arcilla y 2 partes de ligninsulfonato. La mezcla se mezcla intimamente y se divide finamente por medio de un granulador extrusionador para producir gránulos de malla 20-40, seguido por un secado a 40-50°C. Los gránulos resultantes fueron pulverizados sobre los hongos y/o en los lugares en que crecían.

10.

Ejemplo (vi) (Gránulo)

Se introducen en un mezclador rotativo, 95 partes de partículas de arcilla de una distribución de tamaños de 0,2 a 2 mm y sobre las partículas en rotación se pulveriza una solución de 5 partes de compuesto 12 en un disolvente orgánico, con lo cual las partículas se humectan homogéneamente. A continuación, se secan a 40-50°C para formar gránulos revestidos. Estos gránulos se pulverizaron sobre los hongos y/o en los lugares en que crecían.

20.

Ejemplo (vii) (Preparación oleosa)

Se mezclan con agitación, para formar un aceite, 0,5 partes de compuesto 11, 20 partes de Bersicoal AR-50 (hidrocarburo aromático de elevado punto de ebullición) y 79,5 partes de Deobase (queroseno desodorizado). El aceite se pulverizó sobre los hongos y/o en los lugares que crecían.

25.

Ejemplo A

30.

Ensayo sobre los efectos en el añublo del arroz,

mediante inyección de los compuestos activos en el agua del arrozal (ensayo en una cámara de cristal):

Preparación de los productos químicos de muestra

Disolvente:

5. 3,6 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante:

0,15 partes en peso de alquilarilpoliglicoleter

Agua:

96,25 partes en peso.

10. Se obtiene un licor emulsionable concentrado mezclando una cierta cantidad del compuesto activo con el disolvente y emulsionante anteriores, y se diluye con la anterior cantidad de agua para formar una muestra de producto químico.

Procedimientos de ensayo

15. Se introduce tierra del arrozal en tiestos de porcelana de 0,01 m² y se cultivan 5 tallos de arroz del arrozal (variedad Asahi) por tiesto en un estado relleno con agua en una profundidad de 1 - 2 cm, y en la etapa de la cuarta o quinta hoja, se inyecta la muestra de producto químico que contiene 0,08 % del compuesto activo, en la superficie del agua (a la vez que se inhibe el contacto directo del producto químico con la planta de arroz) en una proporción de 10 ml/tiesto, mediante el empleo de una pipeta. Esta proporción de aplicación corresponde a 800 g del compuesto activo por 10 áreas.
- 20.
- 25.

El arroz así tratado se infecta con una suspensión de esporas del hongo patogénico del añublo del arroz, mediante pulverización 4 días después del tratamiento con el producto químico, y el arroz infectado se mantiene durante

30. 24 horas en una cámara de inoculación mantenida a una tem-

- peratura de 23 - 25°C y a una humedad relativa del 100 %.
- A continuación, la planta de arroz se transfirió a un invernadero mantenido a 20 - 28°C y 8 días después de la inoculación se recuenta el número de manchas normales de la enfermedad formadas sobre una hoja, y se compara con el número de manchas de la enfermedad formadas sobre una hoja de la planta de arroz sin tratar. Entonces, se calcula la proporción de control de la enfermedad (%). Al mismo tiempo, se examina a simple vista la fitotoxicidad. Los resultados se resumen en la tabla 1, en la cual el símbolo "-" indica la ausencia de fitotoxicidad.

T a b l a 1

Compuesto	Número de manchas de enfermedad sobre una hoja	Proporción de control de la enfermedad (%)	Fitotoxicidad
1	0	100	-
2	0	100	-
3	0	100	-
4	2,4	88	-
5	4,0	80	-
6	3,2	84	-
7	4,9	76	-
8	6,6	68	-
9	3,0	85	-
10	4,5	78	-
11	9,2	55	-
13	1,5	93	-
Seledine (comparación)	21,1	0	-
EDDP (comparación, comercialmente disponible)	17,5	14	-
Control sin tratar	20,4	0	-

Notas:

- 1) Seledine: fosforotiolato de O-metil-O-ciclohexil-S-4-clorofenilo.
- 2) EDDP: fosforoditiolato de O-etil-S,S-difenilo.

Ejemplo B

5. Ensayo en relación con los efectos sobre el añublo del arroz, realizado por aplicación de gránulos a la superficie del agua (ensayo en una cámara de cristal):

Preparación de las muestras de productos químicos

10. Se prepara una mezcla que tiene la siguiente formulación:

Compuesto activo	15 partes en peso
Bentonita	10 partes en peso
Zeeklite	79 partes en peso
Ligninsulfonato	2 partes en peso

15. A la mezcla anterior se añaden 25 partes de agua y se amasa. La mezcla amasada se divide finamente mediante un granulador de extrusión, para formar gránulos de malla 20 - 40, se cándose a continuación a 40 - 50°C.

Procedimiento de ensayo

20. Se trata un arroz (variedad Asahi) en la etapa de la cuarta o quinta hoja, cultivado de la misma forma que en el Ejemplo A, con gránulos preparados de acuerdo con el método anterior, a una proporción de aplicación de 53 mg por tiesto. El gránulo se aplica desde la superficie del agua. La proporción de aplicación anterior del gránulo químico corresponde a 759 g de compuesto activo por 10 áreas y a 5,3 kg de gránulos por 10 áreas.

Los hongos patogénicos causantes del añublo, se inoculan artificialmente sobre la planta de arroz tratada

y se cultivan en la forma indicada en el Ejemplo A. Al igual que en el Ejemplo A, se examinan los efectos y la fitotoxicidad. Los resultados se muestran en la tabla 2.

T a b l a 2

5.	Compuesto	Proporción de aplicación del ingrediente activo (g/10 a)	Número de manchas de enfermedad sobre una hoja	Proporción de control de la enfermedad (%)	Fitotoxicidad
	3	795	0,8	96	-
	6	795	2,3	88	-
	13	795	1,7	90	-
	IBP (comparación comercialmente disponible)	800	5,2	72	-
	Control sin tratar		18,5	0	-

Nota:

IBP: Gránulo de O,O-di-isopropil-S-benciltiofosfato (contenido en ingrediente activo, 17%)

Ejemplo C

10. Ensayo con respecto a los efectos sobre el añublo de la vaina del arroz, conseguidos mediante la inyección de compuestos activos en el agua del arrozal (ensayo en una cámara de cristal):

Preparación de las muestras de productos químicos.

- 3,6 partes en peso de disolvente (dimetilformamida)
- 15. 0,15 partes en peso de emulsionante (alquilarilpoliglicol-éter)
- 96,25 partes en peso de agua.

20. Se mezclan las cantidades anteriores de disolvente y emulsionante con una cierta cantidad del compuesto activo, para formar un líquido concentrado emulsionable, el cual se

diluye entonces con la cantidad anterior de agua.

Procedimiento de ensayo

5. Se rellenan tiestos Wagner de 1/5.000 con tierra del arrozal y se cultivan, por tiesto, 3 tallos de arroz (variedad Kinnanpu), en condiciones de inundación. En la etapa primaria de los retoños, se inyecta en la superficie del agua, mediante una pipeta, en una proporción de 20 ml/tiesto, un licor diluido que contiene el compuesto activo en una concentración de 0,03 %, que ha sido preparado de acuerdo con el método anterior.

10. Dos días después del tratamiento con el producto químico, se infecta la raíz de la planta de arroz de muestra con 3 g/tiesto del hongo patogénico del añublo de la vaina, cultivado en un medio de cultivo mezclado de grano de trigo, maíz molido y polipeptona, durante 10 días. A continuación, la planta de arroz se mantiene en una cámara de inoculación mantenida a una temperatura de 28 - 30°C y una humedad relativa superior al 95 %, durante ocho días. Entonces, se examina el grado de la enfermedad.

15. El grado de la enfermedad se determina a partir de la propagación de las manchas de la enfermedad desde la raíz, en base a la siguiente ecuación:

$$\text{Grado de daño} = \frac{3N_3 + 2N_2 + N_1 + 0N_0}{3N} \times 100$$

en la que N es el número total de los tallos examinados.

20. N_0 es el número de los tallos sobre los cuales no aparecen las manchas de la enfermedad.

N_1 es el número de los tallos en los cuales las manchas de la enfermedad se extienden a la primera vaina.

N_2 es el número de los tallos en los cuales las manchas de la enfermedad se extienden a la segunda vaina.

5. N_3 es el número de los tallos en los cuales las manchas de la enfermedad se extienden a la tercera vaina.

Los resultados se resumen en la tabla 3.

T a b l a 3

Compuesto	Grado de daño del añublo de la vaina	Fitotoxicidad
2	14,2	-
5	5,0	-
6	10,8	-
11	3,3	-
12	5,3	-
13	8,3	-
Seledine (comparación)	55,8	-
IBP (comparación comercialmente disponible)	26,4	-
Control sin tratar	58,6	

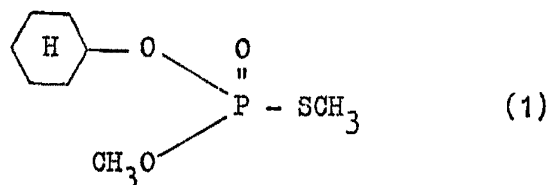
Ejemplo 1

10. Se prepara una solución en metanol de metilato sódico, consistente en 2,3 g de sodio metálico y 150 ml de metanol, y se añaden, gota a gota, a la solución, a -5°C , 23 g de cloruro de O-ciclohexil-S-metiltiofosforilo. Después de completarse la adición gota a gota, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 4 - 5 horas y se destila el metanol bajo presión reducida.
- 15.

El residuo se mezcla con 150 ml de benceno, se agita, se lava con agua, ácido clorhídrico al 1 %, hidróxido sódico al 2 % y entonces con agua y se seca sobre sulfato sódico.

co anhidro. La destilación del benceno proporciona 26 g de O,S-dimetil-O-ciclohexilfosforotiolato, caracterizado por un punto de ebullición de 99°C bajo 0,25 mm de Hg y un índice de refracción n_D^{20} de 1,49 17 y están representados por la siguiente fórmula:

5.



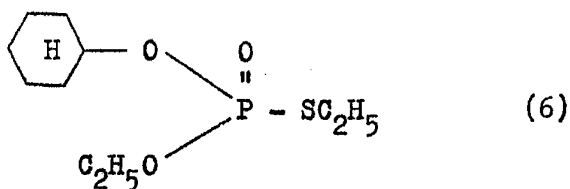
Ejemplo 2

Se disuelven 16,3 g de O-etil-O-ciclohexiltiofosfato de trietilamina en 50 ml de alcohol etílico y se añaden gota a gota, a la solución, 7,8 g de yoduro de etilo a la vez que se agita a una temperatura inferior a 20°C. Después de completarse la adición gota a gota, se realiza la agitación a 50°C durante 2 - 3 horas y se destila el alcohol etílico bajo presión reducida. Al residuo se añaden 100 ml de benceno y la mezcla se agita, se lava con agua, ácido clorhídrico al 1 %, solución acuosa al 2 % de hidróxido sódico y entonces con agua de nuevo, y se seca sobre sulfato sódico anhidro. La destilación del benceno proporciona 15,1 g de O,S-dietil-O-ciclohexilfosforotiolato caracterizado por un punto de ebullición de 114°C bajo 0,5 mm de Hg y un índice de refracción n_D^{20} de 1,4857, estando representando por la siguiente fórmula:

10.

15.

20.

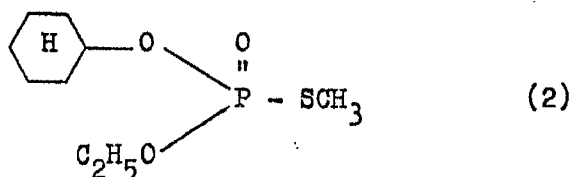


Ejemplo 3

25.

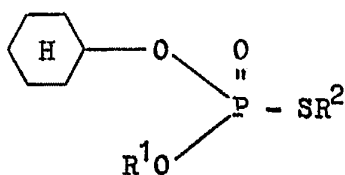
Se disuelven 12,3 g de O-etil-O-ciclohexiltiofos-

- fato de sodio en 100 ml de alcohol etílico y a la solución se añaden 6,3 μ de sulfato de dimetilo. La mezcla se agita a 60°C durante 2,5 horas. La mezcla de reacción se filtra y el filtrado se condensa bajo presión reducida. El condensado se incorpora con 100 ml de benceno, se lava con agua, ácido clorhídrico al 1 %, solución acuosa al 2 % de hidróxido sódico y entonces con agua de nuevo, y se seca sobre sulfato sódico anhidro. La destilación del benceno proporciona 9,8 g de O-etil-S-ciclohexilfosforotiolato, caracterizado por un punto de ebullición de 115°C bajo 0,6 mm de mercurio y un índice de refracción n_D^{20} de 1,4866, estando representado por la siguiente fórmula:



- Los compuestos de los ejemplos 1 - 3 así como otros compuestos preparados por métodos similares a los descritos en dichos ejemplos, se resumen en la siguiente tabla 4.

T a b l a 4



Compuesto	R ¹	R ²	Constantes físicas
1	CH ₃	CH ₃	p.e. 99°C/0,25 mm Hg n_D^{20} 1,4917
2	C ₂ H ₅	CH ₃	p.e. 115°C/0,6 mm Hg n_D^{20} 1,4866
3	iso-C ₃ H ₇	CH ₃	p.e. 111°C/0,6 mm Hg n_D^{20} 1,4820
4	n-C ₄ H ₉	CH ₃	p.e. 128°C/0,5 mm Hg n_D^{20} 1,4857

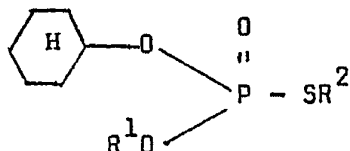
T a b l a 4 (Continuación)

Compuesto	R ¹	R ²	Constantes físicas
5	OH ₃	C ₂ H ₅	p.e. 110-112°C/0,4 mm Hg n _D ²⁰ 1,4883
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	p.e. 114°C/0,5 mm Hg n _D ²⁰ 1,4857
7	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	p.e. 135°C/0,4 mm Hg n _D ²⁰ 1,4858
8	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	p.e. 128-130°C/0,1 mm Hg n _D ²⁰ 1,4841
9	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	p.e. 118-120°C/0,7 mm Hg n _D ²⁰ 1,4800
10	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	p.e. 127-128°C/0,7 mm Hg n _D ²⁰ 1,4814
11	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ Cl	p.e. 137°C/0,55 mm Hg n _D ²⁰ 1,4988
12	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ Br	p.e. 135-139°C/0,4 mm Hg n _D ²⁰ 1,5143
13	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	p.e. 120°C/0,2 mm Hg n _D ²⁰ 1,4922

5 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.

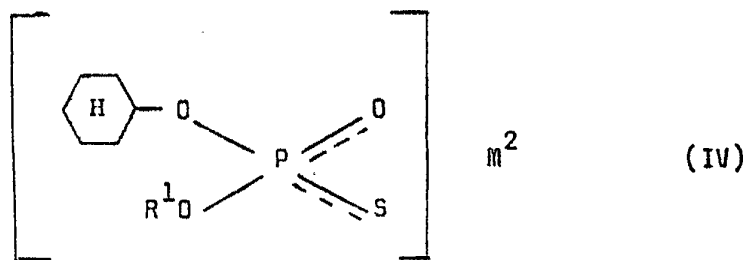
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar ésteres orgánicos de ácido fosfórico, de fórmula:



en la que R^1 es un grupo alquilo C_{1-6} y R^2 es un grupo alquilo C_{1-6} ó haloalquilo, ó un grupo alqueno; caracterizado porque comprende hacer reaccionar una sal de ácido tiofosfórico de fórmula general:

5



en la que R^1 se define como anteriormente y M^2 representa un grupo amonio ó un metal, con un haluro, sulfato ó sulfonato de alquilo de fórmula:

10



en la que R^2 se define como anteriormente y X representa halógeno ó un residuo de un agente alquilante, tal como un éster de ácido sulfúrico ó un éster de ácido sulfónico, en presencia de un disolvente ó diluyente inerte, a

una temperatura comprendida entre -20° C. y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, con preferencia entre 0 y 100° C.

5 2ª.- Procedimiento para preparar ésteres orgánicos de ácido fosfórico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

14 JUN 1976

1976

10

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

KUNZ ACIBAS Y HUNDT

F. S. Firmado: L. Gola Fernández

