

CAS 5-7778/1+2/=



407515

F.C. 9-5-75

Int. Cl. ² : C07F//A01N

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDO FOSFORICO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

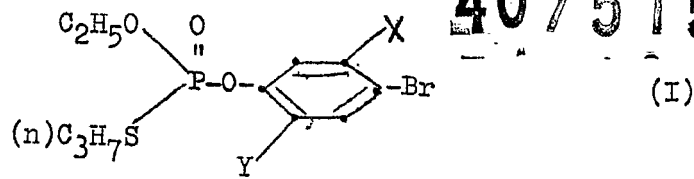
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a derivados de ácido fosfórico orgánicos, al procedimiento para su preparación y a su utilización para combatir los parásitos.

5. Los compuestos tienen la fórmula



407515



5. en la que

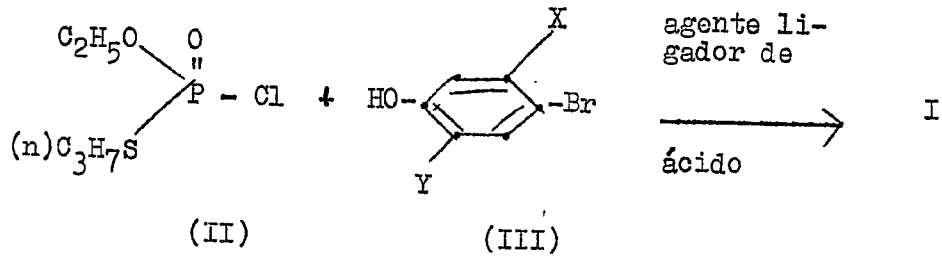
X significa hidrógeno e Y cloro ó

X significa cloro e Y bromo.

Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse según los siguientes métodos en sí conocidos:

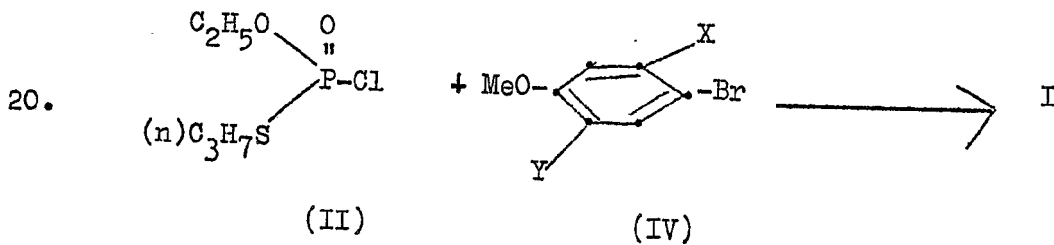
1a)

10.



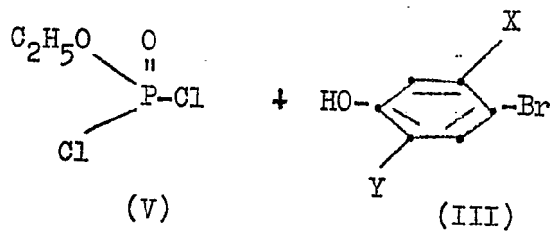
15.

1b)

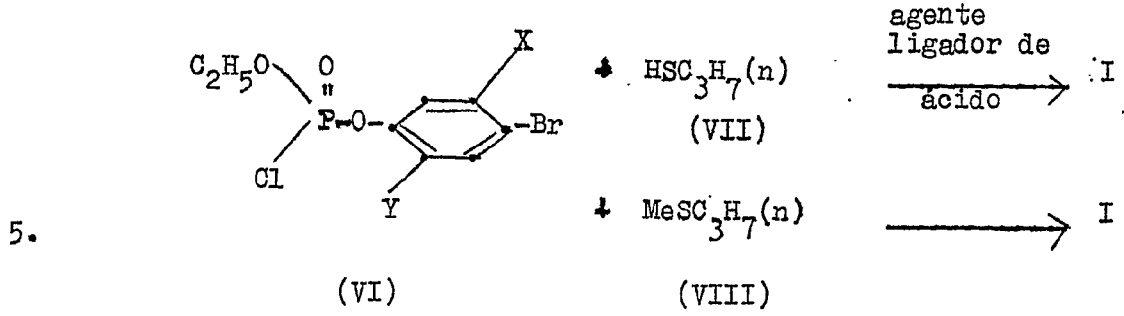


25.

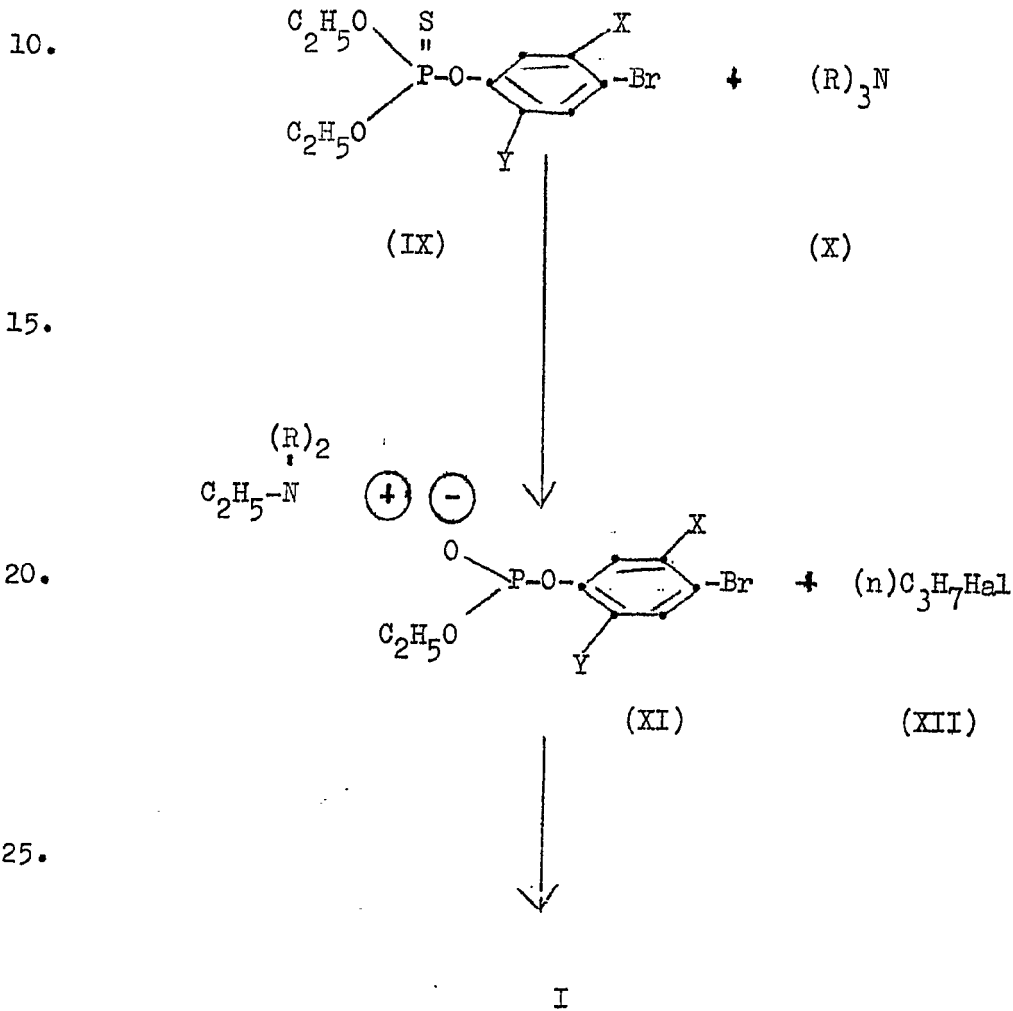
2)



407515



3a)



407515



5. como el éter dietílico, el éter dipropílico, el dioxano, el tetrahidrofurano; las amidas, como las amidas de ácido carboxílico N,N-dialquilamidas; los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, así como halogenados, en especial el benceno, el tolueno, los xilenos, el cloroformo, el clorobenceno; los nitrilos como el acetonitrilo, el DMSO. Para los procedimientos 3a y 3b son también apropiados los alcoholes.
10. Las materias de partida de la fórmula II pueden prepararse análogamente a los métodos conocidos descritos, por ejemplo en el J. org. Chem. 30,3217 (1965).
15. Los compuestos de la fórmula I muestran una acción insecticida sorprendentemente mejor en comparación a compuestos análogos de la patente suiza nº 414.597 y la patente británica nº 1.214.188, en especial frente a los parásitos de las provisiones y a los parásitos domésticos, y una toxicidad más conveniente para la aplicación. La acción de los compuestos de acuerdo con la invención se extiende además a todos los estadios de desarrollo,
20. como huevos, larvas, ninfas, crisálidas y adultos de insectos de las familias: Teltigonidae, Gryllidea, Gryllotalpidae, Blattidae, Peduviidae, Phyrrohocoriae, Cimicidae, Delphacidae, Aphididae, Diaspididae, Pseudococcidae, Scarabaeidae, Dermestidae, Coccinellidae, Tenebrionidae, Chrysomelidae, Bruchidae, Tineidae, Noctindae, Lymatriidae, Pyralidae, Gu-
25. llicidae, Tipulidae, Stomoxydae, Trypetidae, Muscidae, Calliphoridae y Pulicidae aso como Akariden de las familias Ixodidae, Argasidae, Tetranychidae y Dermanyssidae.

407515



La acción insecticida o acaricida puede ensancharse considerablemente y acomodarse a circunstancias determinadas por adición de otros insecticidas y/o acaricidas.

En calidad de aditivos son aptas, por ejemplo, las

5. materias activas siguientes, entre otras:

COMPUESTOS DE FOSFORO ORGANICOS

anhídrido de ácido bis-0,0-dietilfosfórico

(TEPP)

dimetil-(2,2,2-tricloro-1-hidroxi-etil)-fosfonato

10. (TRICHLORFON)

1,2-dibromo-2,2-dicloroetil-dimetil-fosfato

(NALED)

2,2-diclorovinil-dimetil-fosfato

(DICHLORPHOS)

15. 2-metoxicarbamil-1-metilvinil-dimetil-fosfato

(MEVINPHOS)

dimetil-1-metil-2-(metilcarbamoil)-vinil-fosfato cis

(MONOCROTOPHOS)

3-(dimetoxifosfiniloxi)-N,N-dimetil-cis-crotonamida

20. (DICROTOPHOS)

2-cloro-2-dietilcarbamoil-1-metilvinil-dimetil-fosfato

(PHOSPHAMIDON)

0,0-dietil-0 (o S)-2-(etiltio)-etil-tiofosfato

(DEMETON)

25. S-(etiltioetil-0,0-dimetil-ditiofosfato

(THIOMETON)

0,0-dietil-S-etilmercaptometil-ditiofosfito

(PHORATE)

0,0-dietil-S-2-(etiltio)-etil-ditiofosfato

30. (DISULFOTON)

407515



- O, O-dimetil-S-2-(etilsulfinil)-etil-tiofosfato
(OXYDEMETONMETHYL)
- O, O-dimetil-S-(1,2-dicarboetixetil)-diti fosfato
(MALATHION)
5. O, O, O, O-tetraetil-S, S'-metilen-bis-diti fosfato
(ETHION)
- O-etil-S, S-dipropil-diti fosfato
- O, O-dimetil-S-(N-metil-N-formilcarbamoilmetil)-diti fosfato
(FORMOTHION)
10. O, O-dimetil-S-(N-metilcarbamoilmetil)-diti fosfato
(DIMETHOAT)
- O, O-dimetil-O-p-nitrofenil-tiofosfato
(PARATHION-METHYL)
- O, O-diethyl-O-p-nitrofenil-tiofosfato
15. (PARATHION)
- O-etil-O-p-nitrofenilfenil-tiofosfonato
(EPN)
- O, O-dimetil-O-(4-nitro-m-tolil)-tiofosfato
(FENITROTHION)
20. O, O-dimetil-O-2,4,5-triclorofenil-tiofosfato
(RONNEL)
- O-etil-O,2,4,5-triclorofeniletal-tiofosfonato
(TRICHLORONAT)
- O, O-dimetil-O-2,5-dicloro-4-bromofenil-tiofosfato
25. (BROMOPHOS)
- O, O-dimetil-O-(2,5-dicloro-4-yodofenil)-tiofosfato
(JODOFENPHOS)
- 4-tercibutil-2-clorofenil-N-metil-O-metilamidofosfato
(CRUFOMAT)
30. O, O-dimetil-O-(3-metil-4-metilmercaptofenil)-tiofosfato

407515



- (FENTHION)
isopropilamino-O-etil-O-(4-metilmercapto-3-metilfenil)-
fosfato
O-O-dietil-O-p-(metilsulfinil)-fenil-tiofosfato
5. (FENSULFOTHION)
O-p-(dimetilsulfamido)-fenil-O,O-dimetil-tiofosfato
(FAMPHUR)
O,O,O',O'-tetrametil-O,O'-tiodi-p-fenilentiofosfato
O-etil-S-fenil-etil-ditiofosfonato
10. O,O-dimetil-O-(alfa-metilbencil-3-hidroxicrotonil)-
(fosfato)
2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinil-dietil-fosfato
(CHLORFENVINPHOS)
2-cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)-vinil-dimetil-fosfato
15. O- \int 2-cloro-1-(2,5-diclorofenil) \int -vinil-O,O-dietiltio-
fosfato
O,O-dietiltiofosfato de fenilglixilonitriloxima
(PHOXIM)
O,O-dietil-O-(3-cloro-4-metil-2-oxo-2-H-1-benzopiran-
7-il)-tiofosfato (COUMAPHOS)
2,3-p-dioxanditio-S,S-bis-(O,O-dietilditiofosfato)
(DIOXATHION)
5- \int (6-cloro-2-oxo-3-benzoxazolinil)-metil \int -O,O-dietil-
ditiofosfato (PHOSALON)
25. 2-(dietoxifosfinilimino)-1,3-ditiolano
O,O-dimetil-S- \int 2-metoksi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-
(4)-metil \int -ditiofosfato
O,O-dimetil-S-ftalimidometil-ditiofosfato (IMIDAN)
O,O-dietil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridil)-tiofosfato

407515



- 0,0-dietil-0-2-piraciniil-tiofosfato
(THIONAZIN)
- 0,0-dietil-0-(2-isopropil-4-metil-5-pirimidil)-tiofosfato (DIAZINON)
5. 0,0-dietil-0-(2-quinoxalil)-tiofosfato
0,0-dimetil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacin-3(4H)-il-metil)-
-diti fosfato (AZINPHOSMETHYL)
- 0,0-dietil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacin-3(4H)-il-metil)-
diti fosfato (AZINPHOSAETHYL)
10. S-4,6-diamino-s-triacin-2-il)-metil-7-0,0-dimetil-diti o-
fosfato (MENAZON)
- 0,0-dimetil-0-(3-cloro-4-nitrofenil)-tiofosfato
(CHLORTHION)
- 0,0-dimetil-0 (o S)-2-(etiltioetil)-tiofosfato
15. (DEMETON-S-METHYL)
- Cloruro de 2-(0,0-dimetil-fosforil-tiometil)-5-metoxi-
piron-4-3,4-diclorobencil-trifenilfosfonio
- 0,0-dietil-S-(2,5-diclorofeniltiometil)-diti fosfato
(PHENKAPTON)
20. 0,0-dietil-0-(4-metil-cumarinil-7)-tiofosfato
(POTASAN)
- 5-amino-bis-(dimetilamido)-fosfinil-3-fenil-1,2,4-
triazol (TRIAMIPHOS)
- N-metil-5-(0,0-dimetiltiofosforil)-3-tiavaleramida
25. (VAMIDOTHION)
- 0,0-dietil-0-2-dimetilamino-4-metilpirimidil-(6)-7-
tiofosfato (DIOCTHYL)
- 0,0-dimetil-S-(metilcarbamilmetil)-tiofosfato
(OMETHOAT)
- 0-etil-0-(8-quinolil)-feniltiofosfonato



407515

(OXINOTHIOPHOS)

O-metil-S-metil-amidoti ofosfato

(MONITOR)

O-metil-O-(2,5-dicloro-4-bromofenil)-benzoti ofosfonato

5. (PHOSVEL)

O, O, O, O-tetrapropildi ti o p i r o f o s f a t o

3-(dimetoxifosfiniloxi)-N-metil-N-metoxi-cis-crotona-
mida

O, O-dimetil-S-(N-etilcarbamoilmetil)-diti ofosfato

10. (ETHOAT-METHYL)

O, O-dietyl-S-(N-isopropilcarbamoilmetil)-diti ofosfato

(PROTHOAT)

S-N-(1-ciano-1-metiletil)-carbamoilmetil-dietyl ti o l -
fosfato (CYANTHOAT)

15. S-(2-acetamidoetil)-O, O-dimetildi ti o f o s f a t o

triamida de ácido hexametilfosfórico

(HENPA)

O, O-dimetil-O-(2-cloro-4-nitrofenil)-ti ofosfato

(DICAPTHON)

20. O, O-dimetil-O-p-cianofenil-ti ofosfato

(CYANOX)

O-etil-O-p-cianofenil-ti ofosfonato

O, O-dietyl-O-2,4-diclorofenil-ti ofosfonato

(DICHLOFENTHION)

25. O, 2, 4-diclorofenil-O-metilisopropilamido-ti ofosfato

O, O-dietyl-O-2,5-dicloro-4-bromofenil-ti ofosfato

(BROMOPHOS-AETHYL)

dimetil-p-(metiltio)-fenil-fosfato

O, O-dimetil-O-p-sulfamidofenil-ti ofosfato

O- \overline{p} -(p-clorofenil)-azofenil \overline{p} -O, O-dimetil-ti ofosfato



407515

(AZOTHIOAT)

O-etil-S-4-clorofenil-etil-diti ofosfato

O-isobutil-S-p-clorofenil-etil-diti ofosfato

O,O-dimetil-S-p-clorofenil-ti ofosfato

5. O,O-dimetil-S-(p-clorofeniltiometil)-diti ofosfato

O,O-dietil-p-clorofenilmercaptometil-diti ofosfato

(CARBOPHENOTHION)

O,O-dietil-S-p-clorofeniltiometil-ti ofosfato

O,O-dimetil-S-(carboetoxi-fenilmetil)-diti ofosfato

10. (PHENTHOAT)

O,O-dietil-S-(carbofluoroetoxi-fenilmetil)-diti ofos-
fato

O,O-dimetil-S-(carboisopropoxi-fenilmetil)-diti ofosfa-
to

15. O,O-dietil-7-hidroxi-3,4-tetrametilen-cumarinil-ti ofos-
fato (COUMITHOAT)

2-sulfuro de 2-metoxi-4-H-1,3,2-benzodioxafosforina

O,O-dietil-O-(5-fenil-3-isoxazolil)-ti ofosfato

2-(dietoxifosfinilimino)-4-metil-1,3-di ti olano

20. Óxido de tris-(2-metil-1-aciridinil)-fosfina

(METEPA)

S-(2-cloro-1-ftalimidoetil)-O,O-dietil-diti ofosfato

N-hidroxinaftalimido-dietil-fosfato

dimetil-3,5,6-tricloro-2-piridil-fosfato

25. O,O-dimetil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridil)-ti ofosfato

S-2-(etilsulfonil)-etil-dimetilti ol-fosfato

(DIOXYDEMETON-S-METHYL)

dietil-S-2-(etilsulfinil)-etil-diti ofosfato

(OXYDISULFOTON)

anhídrido bis-O,O-dietilti ofosfórico

407515



- (SULFOTEP)
dimetil-1,3-di-(carbometoxi)-1-propen-2-il-fosfato
dimetil-(2,2,2-tricloro-1-butiriloxi-etil)-fosfonato
(BUTONAT)
5. O,O-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-metoxi-vinil)-fosfato
bis-(dimetilamido)-fluorofosfato
(DIMEFOX)
cloruro de 3,4-diclorobencil-trifenil-fosfonio
dimetil-N-metoximetilcarbamoilmetil-diti ofosfato
10. (FORMOCARBAM)
O,O-dietil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxivinil)-fosfato
O,O-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxivinil)-fosfato
O-etil-S,S-difenilditiol-fosfato
O-etil-S-bencil-fenilditi ofosfonato
15. O,O-dietil-S-bencil-tiol-fosfato
O,O-dimetil-S-(4-clorofeniltiometil)-diti ofosfato
(METHYLCARBOPHENOTHION)
O,O-dimetil-S-(etiltiometil)-diti ofosfato
diisopropilaminofluorofosfato
20. (MIPAFOX)
O,O-dimetil-S-(morfolinilcarbamoilmetil)-diti ofosfato
(MORFHOTHION)
bismetilamido-fenilfosfato
O,O-dimetil-S-(bencensulfonil)-diti ofosfato
25. O,O-dimetil-(S y O)-etilsulfoniletal-ti ofosfato
O,O-dietil-O-4-nitrofenilfosfato
disulfuro de trietoxi-isopropoxi-bis-(ti ofosfinilo)
2-óxido de 2-metoxi-4H-1,3,2-benzodi oxafosforina
octametilpirofosforamida
30. (SCHRADAN)

407515



- bis-(dimetoxiti ofosfinilsulfuro)-fenilmetano
N,N,N',N'-tetrametildiamidofluorofosfato
(DIMEFOX)
- 0-fenil-0-p-nitrofenil-metantiofosfonato
5. (COLEP)
- 0-metil-0-(2-cloro-4-tercibutil-fenil)-N-metilamido-
tiosfosfato (NARLENE)
- 0-etil-0-(2,4-diclorofenil)-feniltiofosfonato
0,0-dietil-0-(4-metilmercapto-3,5-dimetilfenil)-tiosfos-
10. fato
disulfuro de 4,4'-bis-(0,0-dimetiltiofosforiloxi)-
difenilo
0,0-di-(beta-cloroetil)-0-(3-cloro-4-metil-cumarinil-
7)-fosfato
15. S-(1-ftalimidoetil)-0,0-dietildi tiosfosfato
0,0-dimetil-0-(3-cloro-4-dietilsulfamilfenil)-tiosfos-
fato
0-metil-0-(2-carboisopropoxifenil)-amidotiofosfato
5-(0,0-dimetilfosforil)-6-cloro-biciclo(3.2.0)-hepta-
20. dieno-(1,5)
0-metil-0-(2-isopropoxycarbonil-1-metilvinil)-etilami-
dotiofosfato
- NITROFENOLES Y DERIVADOS
- 4,6-dinitro-6-metilfenol, sal sódica
25. (DINITROGRESOL)
dinitrobutilfenol, (sal 2,2',2"-trietanolamínica)
2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol
(DINEX)
2-(1-metilheptil)-4,6-dinitrofenil-crotonato
30. (DINOCAP)

407515



- 2-secubutil-4,6-dinitrofenil-3-metil-butenato
(BINAPACRYL)
- 2-secubutil-4,6-dinitrofenil-ciclopropionato
- 2-secubutil-4,6-dinitrofenil-isopropil-carbonato
5. (DINOBTION)
- DIVERSOS
- piretina I
- piretina II
- 3-alil-2-metil-4-oxo-2-ciclopenten-1-il-crisantemomato
10. (ALLETHRIN)
- 6-cloropiperonil-crisantemomato
(BARTHIN)
- 2,4-dimetilbencil-crisantemomato
(DIMETHRIN)
15. 2,3,4,5-tetrahidroftalimidometil-crisantemomato
- sulfuro de 4-clorobenzil-4-clorofenilo
(CHORBENSID)
- 6-metil-2-oxo-1,3-ditiolo- $\left[\begin{smallmatrix} 4,5-b \\ 7 \end{smallmatrix} \right]$ -quinoxalina
(QUINOMETHIONAT)
20. monocarboxilato de (1)-3-(2-furfuril)-2-metil-4-oxoci-
clopent-2-enil-(1)-(cis + trans)-crisantemo
(FURETHRIN)
- 2-pivaloil-indan-1,3-diona
(PINDON)
25. N'-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetilformamidina
(CHLORPHENAMIDIN)
- sulfuro de 4-clorobencil-4-fluorofenilo
(FLUORBENSIDE)
- 5,6-dicloro-1-fenoxi carbanil-2-trifluorometil-bencimi-
dazol (FENOZAFLOL)
- 30.

407515

29



- sulfonato de p-clorofenil-p-clorobenceno
(OVEX)
- bencensulfonato de p-clorofenilo
(FENSON)
5. p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfona
(TETRADIFON)
- sulfuro de p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilo
(TETRASUL)
- sulfuro de o-clorobencil-p-clorofenilo
10. (CHLORBENSIDE)
- 2-tio-1,3-ditiolo-(5,6)-quinoxalina
(THIOCHINOX)
- sulfito de prop-2-inil-(4-tercibutilfenoxi)-ciclohexilo
(PROPARGIL)
15. FORMAMIDINAS
- 1-dimetil-2-(2'-metil-4'-clorofenil)-formamidina
(CHLORPHENAMIDIN)
- 1-metil-2-(2'-metil-4'-clorofenil)-formamidina
- 1-metil-2-(2'-metil-4'-bromofenil)-formamidina
20. 1-metil-2-(2',4'-dimetilfenil)-formamidina
- 1-n-butil-1-metil-2-(2'-metil-4'-clorofenil)-formamidina
- 1-metil-1-(2'-metil-4'-cloranylino-metileno)
- 2-(2"-metil-4"-clorofenil)-formamidina
- 1-n-butil-2-(2'-metil-4'-clorofenil-imino)-pirrolidina
25. UREAS
- N-2-metil-4-clorofenil-N',N'-dimetil-tiourea
- CARBAMATOS
- 1-naftil-N-metilcarbamato
(CARBAHYL)
30. 2-butinil-4-clorofenilcarbamato

407515



- 4-dimetilamino-3,5-xilil-N-metilcarbamato
4-dimetilamino-3-tolil-N-metilcarbamato
(AMINOCARB)
4-metiltio-3,5-xilil-N-metilcarbamato
5. (METHIOCARB)
3,4,5-trimetilfenil-N-metilcarbamato
2-clorofenil-N-metilcarbamato
(CPMC)
5-cloro-6-oxo-2-norbonan-carbonitril-O-(metilcarbamoil)-
10. -oxima
1-(dimetilcarbamoil)-5-metil-3-pirazolil-N,N-dimetil-
carbamato (DIMETILAN)
2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-N-metilcarbamato
(CARBOFURAN)
15. 2-metil-2-metiltio-propionaldehido-O-(metilcarbamoil)-
oxima (ALDICARB)
8-quinaldil-N-metilcarbamato y sus sales
2-isopropil-4-(metilcarbamoiloxi)-carbanilato de metilo
m-(1-etilpropil)-fenil-N-metilcarbamato
20. 3,5-di-tercibutil-N-metilcarbamato
m-(1-metilbutil)-fenil-N-metilcarbamato
2-isopropilfenil-N-metilcarbamato
2-secubutilfenil-N-metilcarbamato
m-tolil-N-metilcarbamato
25. 2,3-xilil-N-metilcarbamato
3-isopropilfenil-N-metilcarbamato
3-tercibutilfenil-N-metilcarbamato
3-secubutilfenil-N-metilcarbamato
3-isopropil-5-metilfenil-N-metilcarbamato
30. (PROMECARB)

407515



1974

- 3,5-diisopropilfenil-N-metilcarbamato
2-cloro-5-isopropilfenil-N-metilcarbamato
2-cloro-4,5-dimetilfenil-N-metilcarbamato
2-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilcarbamato
5. (DIOXACARB)
2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilcarbamato
2-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N,N-dimetilcarbamato
2-(1,3-ditiolan-2-il)-N,N-dimetilcarbamato
2-(1,3-ditiolan-2-il)-fenil-N,N-dimetilcarbamato
10. 2-isopropoxifenil-N-metilcarbamato
(ARPROCARB)
2-(2-propiniloxi)-fenil-N-metilcarbamato
3-(2-propiniloxi)-fenil-N-metilcarbamato
2-dimetilaminofenil-N-metilcarbamato
15. 2-dialilaminofenil-N-metilcarbamato
4-dialilamino-3,5-xilil-N-metilcarbamato
(ALLYXICARB)
4-benzotienil-N-metilcarbamato
2,3-dihidro-2-metil-7-benzofuranil-N-metilcarbamato
20. 3-metil-1-fenilpirazol-5-il-N,N-dimetilcarbamato
1-isopropil-3-metilpirazol-5-il-N,N-dimetilcarbamato
(ISOLAN)
2-dimetilamino-5,6-dimetilpirimidin-4-il-N,N-dimetil-
carbamato
25. 3-metil-4-dimetilaminometileniminofenil-N-metilcarbamato
3,4-dimetilfenil-N-metilcarbamato
2-ciclopentilfenil-N-metilcarbamato
3-dimetilamino-metileniminofenil-N-metilcarbamato
(FORMETANATE) y sus sales
30. 1-metiltio-etilimino-N-metilcarbamato (METHOMYL).

407515



- 2-metilcarbamoiloximino-1,3-ditiolano
5-metil-2-metilcarbamoiloximino-1,3-oxitiolano
2-(1-metoksi-2-propoksi)-fenil-N-metilcarbamato
2-(1-butyl-3-il-oksi)-fenil-N-metilcarbamato
5. 1-dimetilcarbamil-1-metiltio-O-metilcarbamil-formoxima
1-(2'-cianoetiltio)-O-metilcarbamil-acetaldoxima
1-metiltio-O-carbamil-acetaldoxima
O-(3-secubutilfenil)-N-feniltio-N-metilcarbamato
2,5-dimetil-1,3-ditiolan-2-(O-metilcarbamil)-aldoxima
10. O,2-difenil-N-metilcarbamato
2-(N-metilcarbamil-oximino)-3-cloro-biciclo[2.2.1]heptano
2-(N-metilcarbamil-oximino)-biciclo[2.2.1]heptano
3-isopropilfenil-N-metil-N-cloroacetyl-carbamato
3-isopropilfenil-N-metil-N-metiltiometil-carbamato
15. O-(2,2-dimetil-4-cloro-2,3-dihidro-7-benzofuranil)-N-
metilcarbamato
O-(2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-7-benzofuranil)-N-metilcar-
bamato
O-naftil-N-metil-N-acetyl-carbamato
20. O-5,6,7,8-tetrahidronaftil-N-metil-carbamato
3-isopropil-4-metiltio-fenil-N-metilcarbamato
3,5-dimetil-4-metoksi-fenil-N-metilcarbamato
3-metoximetoksi-fenil-N-metilcarbamato
3-aliloxifenil-N-metilcarbamato
25. 2-propargiloximetoksi-fenil-N-metil-carbamato
2-aliloxifenil-N-metilcarbamato
4-metoxicarbonilamino-3-isopropilfenil-N-metil-carbamato
3,5-dimetil-4-metoxicarbonilamino-fenil-N-metil-carbamato
2-gamma-metiltiopropilfenil-N-metilcarbamato
30. 3-(alfa-metoximetil-2-propenil)-fenil-N-metil-carbamato

407515



- 2-cloro-5-tercibutil-fenil-N-metil-carbamato
- 4-(metil-propargilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
- 4-(metil-gamma-cloralilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
- N-(metil-beta-cloralilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
- 5. 1-(beta-etoxicarboniletal)-3-metil-5-pirazolil-N,N-dimetil-carbamato
- 3-metil-4-(dimetilamino-metilmercapto-metilenimino)-fenil-N-metilcarbamato
- clorhidrato de 1,3-bis-(carbamoiltio)-2-(N,N-dimetilamino)-propano
- 10. 5,5-dimetilhidrorresorcindimetilcarbamato
- 2-[etil-propargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 2-[metil-propargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 2-[dipropargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 15. 4-[dipropargilamino]-3-tolil-N-metilcarbamato
- 4-[dipropargilamino]-3,5-xilil-N-metilcarbamato
- 2-[alil-isopropilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 3-[alil-isopropilamino]-fenil-N-metilcarbamato

HIDROCARBUROS CLORADOS

- 20. gamma-hexaclorociclohexano
(GAMMEXANE, LINDAN, GAMMA-HCH)
- 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3alfa-4,7,7alfa'-tetrahidro-4,7-metilenindano (CHLORDAN)
- 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3alfa-4,7,7alfa-tetrahidro-4,7-metilenindano (HEPTACHLOR)
- 25. 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4alfa,5,8,8alfa-hexahidro-endo-1,4-exo-5,8-dimetanonaftalina (ALDRIN)
- 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4alfa,5,6,7,8,8alfa-octahidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftalina
- 30. (DIELDRIN)

407515



1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4alfa,5,6,7,8,8alfa-
octahidro-endo-endo-5,8-dimetanonaftalina (ENDRIN).

Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse solos o junto con vehículos y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.

Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I pueden elaborarse en forma de agentes de espolvoreo, concentrados de emulsión, granulados, dispersiones, sprays, soluciones o suspensiones, en la formulación usual que pertenece al conocimiento común de la técnica de las aplicaciones. Cabe citar además los "cattle dips" o baños de ganado y los "sprays races" o pasos de rociadura, en los que se emplean preparaciones acuosas.

La preparación de agentes de este invento se realiza de manera ya conocida, por mezcla y molturación íntimas de las materias activas de la fórmula I con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Estas pueden hallarse y aplicarse en las formas de elaboración siguientes:

- Formas de elaboración sólidas: agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos;

- Formas de elaboración líquidas:

a) concentrados de materia activa dispersable en agua

polvos para aspersiones (polvos humectables), pastas y emulsiones;

POOR
QUALITY

407515



b) soluciones.

Para la preparación de las formas de elaboración (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento), se mezclan las materias activas con materias de vehículo

5. sólidas. En calidas de materias de vehículo pueden entrar en consideración, por ejemplo; el caolín, el talco, el bol, el loes, la creta, la piedra caliza, la calcita, el ataclay, la dolomita, la tierra fósil, el ácido silícico, precipitado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica),
10. los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, las materias sintéticas molidas los abonos (como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea), los productos vegetales molidos (como la harina de cereales, la harina de corteza de árbol, el aserrín de madera y la harina de cáscara de nuez),
15. el polvo de celulosa, los residuos de las extracciones de vegetales, el carbón activo, etc., separadamente o en mezclas entre sí.

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

- 20.
25. También pueden prepararse granulados de polímeros, para lo cual se mezclan las materias activas de la fórmula I con compuestos polimerizables (urea/formaldehido, dicianidamida/formaldehido, melamina/formaldehido u otros) y a continuación se efectua una polimeriza-

407515



- ción conservadora, que deja intactas las sustancias ac -
tivas y en la que, durante la formación del gel todavía,
se realiza la granulación. Más favorable es impregnar
con las materias activas, en forma, por ejemplo, de sus
5. soluciones (en un disolvente de punto de ebullición ba -
jo), granulados listos de polímeros porosos (urea/for -
maldehído, poliacrilonitrilo, poliéster u otros), de su -
perficie determinada y relación favorable y determinable
previamente de adsorción/desorción, y expulsar luego el
10. disolvente. Tales granulados de polímeros pueden tam -
bien esparcirse en forma de microgranulados (preferen -
temente con peso específico aparente de 300 g a 600 g
por litro) por medio de espolvoreadores. El espolvoreo
sobre zonas extensas de cultivo de plantas útiles puede
15. realizarse con ayuda de aviones.

Los granulados son asequibles también por
compactación del material de vehículo con las materias
activas y las suplementarias y desmenuzación consecutiva.

- A estas mezclas pueden agregarse además su -
20. plementos estabilizadores de la materia activa y/o mate -
rias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que mejo -
ren, por ejemplo, la adherencia de las materias activas
a las plantas y a las partes de los vegetales (fijadores
y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectan -
25. tes) y mejor dispersabilidad (dispersantes).

Entran en cuenta, por ejemplo, las materias
siguientes: mezcla de oleína y cal; derivados de la ce -
lulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.); éte -
res hidroxietilenglicólicos de mono- y di-alkilfenoles
con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y



407515

- 8 o 9 átomos de carbono en el radical alquilico, ácido ligninsulfónico y sus sales alcalinas y alcalinotérreas; éteres polietilenglicólicos ("carbowaxes"); éteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la parte de alcohol graso; productos de condensación de óxido de etileno con óxido de propileno; polivinilpirrolidonas; alcoholes polivinílicos; productos de condensación de urea/formaldehído; y productos de látex.
- 5.
10. Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos de aspersiones (polveros humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan
15. de materia activa, materia de vehículo, eventuales aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y eventualmente disolventes.
20. Los polvos para aspersiones (polveros humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, las que se han mencionado
25. antes para las preparaciones sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído.



407515

- do; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído así como las sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico; además los sulfonatos de alquilarilo;
5. las sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico; los sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales de éteres glicólicos de alcohol graso sulfatado; la sal sódica del taururo oleilmetílico; los acetilenglicoles diterciarios, el cloruro de dialquildilaurlamonio y las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso.
- 10.

En calidad de agentes antiespumantes entran en consideración, por ejemplo los aceites de silicona.

15. Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los suplementos reseñados antes de manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebasa de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y, en las pastas, de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean agentes dispersantes como
20. los que se han señalado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes están indicados, por ejemplo, los alcoholes, el benceno, los xilenos, el tolueno, el sulfóxido de dimetilo y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120° a 350° C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros e inertes respecto a las materias activas.
- 25.

Los agentes de este invento pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelven

407515 29



- ve la materia activa, o varias de las materias activas, de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse, solos o en mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas o aceites minerales.
- 5.

- El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95 %; pero cabe señalar que en la aplicación desde aviones o por medio de otros dispositivos de aplicación adecuados pueden utilizarse concentraciones hasta el 99,5% o incluso la materia activa pura.
- 10.

Las materias activas de la fórmula I pueden formularse, por ejemplo, de la manera siguiente :

15. Agentes de espolvoreo:

Para preparar a) un agente de espolvoreo al 5% y b) un agente de espolvoreo al 2% se emplean las materias siguientes :

- 20.
- a) 5 partes de materia activa y
95 partes de talco;
 - b) 2 partes de materia activa,
1 parte de ácido silícico muy disperso y
97 partes de talco.

25. Se mezclan las materias activas con las materias de vehículo y se muele.

Granulado:

Para preparar un granulado al 5% se emplean las materias siguientes :

- 5 partes de materia activa,
- 0,25 partes de epiclorohidrina,

407515



0,25 partes de éter cetil-poliglicólico,
3,50 partes de polietilenglicol y
91 partes de caolín (tamaño granular :
0,3 a 0,8 mm).

5. Se mezcla la sustancia activa con la epi -
clorohidrina, se disuelve la mezcla con 6 partes de ace -
tona y luego se añaden el polietilenglicol y el éter ce -
til-poliglicólico. La solución así obtenida se rocía so -
bre el caolín y a continuación se evapora la acetona en
10. vacío.

Polvos para aspersiones:

Para la preparación de

- a) un polvo para aspersiones al 40%,
b) y c) un polvo para aspersiones al 25% y
15. d) un polvo para aspersiones al 10%,
se emplean los ingredientes siguientes :
- a) 40 partes de materia activa,
5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico,
1 parte de sal sódica del ácido dibutilnaftalin-
20. sulfónico y
54 partes de ácido silícico;
b) 25 partes de materia activa,
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
1,9 partes de una mezcla de 1:1 de creta de
25. Champagne e hidroxietilcelulosa,
1,5 partes de dibutil-naftalin-sulfonato
sódico,
19,5 partes de ácido silícico,

407515



- 19,5 partes de creta de Champagne y
28,1 partes de caolín;
- c) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de isooctilfenoxi-polióxietilen-
5. etanol,
1,7 partes de una mezcla 1:1 de creta de
Champagne e hidroxietilcelulosa,
8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
16,5 partes de kieselgur y
10. 46 partes de caolín;
- d) 10 partes de materia activa,
3 partes de una mezcla de sales sódicas de
sulfatos de alcohol graso saturado,
5 partes de condensado de ácido naftalinsul -
15. fónico y formaldehido y
82 partes de caolín.

Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se muele la mezcla en molinos y laminadoras a propósito. Se obtienen así polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrados emulgibles:

Para preparar

25. a) un concentrado emulgible al 10% y
b) un concentrado emulgible al 25%,
se emplean las materias siguientes :
- a) 10 partes de materia activa,
3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,
13,4 partes de un emulgente de combinación cons -

407515



- tituido por éter poliglicólico de alcohol
graso y sal cálcica de sulfonato de alquil-
arilo,
- 40 partes de dimetilformamida y
5. 43,2 partes de xileno;
- b) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
10 partes de una mezcla de sulfonato de alquil -
arilo y éter poliglicólico de alcohol graso,
10. 5 partes de dimetilformamida y
57,5 partes de xileno.

De estos concentrados pueden prepararse, por
dilución con agua, emulsiones de cualquier concentración
que se desee.

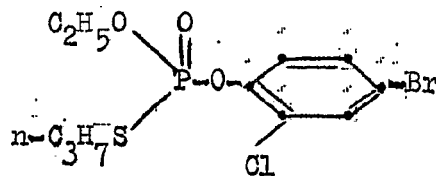
15. Agentes para rociadura :

Para preparar un agente de rociadura al 5%
se emplean los ingredientes siguientes :

- 5 partes de materia activa,
1 parte de epiclorohidrina y
20. 94 partes de bencina (de intervalo de ebulli -
ción 160 a 190° C).

Ejemplo 1

Preparación del compuesto de la fórmula



25.

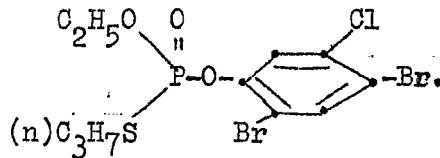


Se disuelven 31,1 g (0,15 moles) de 2-cloro-4-bromofenol en 150 cc de benceno y se adicionan 15,1 g de trietilamina. A 10 - 15°C se adiciona a gotas bajo agitación continuada 32,0 g de O-etil-S-n-propilclorotiofosfato. La agitación se mantiene luego todavía durante 12 horas a temperatura ambiente. La mezcla se lava con agua, solución de Na₂CO₃ al 3% y de nuevo con agua y se seca sobre sulfato sódico exento de agua. El benceno se destila y el residuo se purifica mediante destilación (a 130° C/0,01 Torr).

Se obtienen 49 g del éter de la fórmula arriba descrita con una refracción de n_D^{20} 1,5466.

En forma análoga se prepara asimismo el compuesto siguiente:

15.



n_D^{24} 1,5719

20.

Ejemplo 2

a) Acción insecticida por ingestión

Se rociaron unas plantas de tabaco de patata con una emulsión acuosa de materia activa al 0,05 % (obtenida a partir de un concentrado emulgible al 10%).

25.

Una vez seca la empuñadura, se poblaron las plantas de tabaco con orugas de falena (*Spodoptera litoralis*) y las plantas de patatas con larvas del escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*). La prueba se efec-



tuó a 24°C y con 60 % de humedad relativa del aire.

Los compuestos según el ejemplo 1 mostraron en esta prueba acción tóxica por ingestión contra *Spodoptera litoralis* y *Leptinotarsa decemlineata*.

5. B) Acción insecticida sistémica

Para comprobar la acción sistémica, se mejoraron en una solución acuosa de materia activa al 0,01 % (obtenida a partir de un concentrado emulgible al 10%) unas plantas de haba (*Vicia faba*) enraizadas. Al cabo de 24 horas, se poblaron con pulgones (*Aphis fabae*) las partes aéreas de las plantas. Mediante un dispositivo especial, los animales estaban protegidos de la acción por contacto y de la acción gaseosa. La prueba se realizó a 24°C y con 70 % de humedad relativa del aire.

10. En los ensayos precedentes, los compuestos según el ejemplo 1 mostraron acción insecticida por ingestión y acción insecticida sistémica.

Ejemplo 3

Acción contra *Chilo suppressalis*

20. En macetas de plástico que tenían 17 cm de diámetro superior se plantaron cada vez 6 plantas de arroz de la especie Caloro, que se cultivaron hasta alcanzar 60 cm aproximadamente de altura. La infestación con larvas de *Chilo suppressalis*, (L₁; 3 a 4 mm de longitud) se efectuó 2 días después de la aplicación de la materia activa en forma de granulado (cantidad de empleo: 8 kg de substancia activa por hectárea) en el agua de arrozal. La evaluación de la acción insecticida se realizó 10 días después de aplicar el granulado.



Los compuestos según el ejemplo 1 resultaron en esta prueba eficaces contra *Chilo suppressalis*.

Ejemplo 4

- Se mezcló homogéneamente tierra de estiércol esterilizada, con un polvo para rociadura que contenía 25% de materia activa, de modo que resultara una cantidad de aplicación de 8 kg de substancia activa por hectárea.
5. Con la tierra así tratada se pusieron plantas juvenes de pepino (*Cucumis pepo*) en macetas de plástico (de 7 cm de diámetro; 3 plantas por maceta). Inmediatamente se infestó cada maceta con 5 larvas de *Aulacophora femoralis* y respectivamente con larvas de *Pachmoda* o *Chortophila*. Los controles se realizaron a los 4, 8, 16 y 32 días de la deposición de las larvas.
10. Cuando en el primer control se comprobó un exterminio del 80 al 100 % se efectuó una segunda infestación con 5 larvas cada vez, en la misma muestra de tierra y con 3 nuevas plantas de pepino. Cuando la acción resultó ser menor del 80%, se dejaron en la tierra de ensayo hasta el control siguiente los animales que habían quedado. Cuando con una cantidad de aplicación de 8 kg/ha una substancia volvió a producir 100 % de exterminio, se procedió a una nueva prueba con 4 y respectivamente 2 kg de substancia activa por hectárea.
15. 20. 25.

Los compuestos según el ejemplo 1 mostraron en esta prueba acción contra las larvas de *Aulacophora femoralis*, *Pachmoda* y *Chlortophila*.



Ejemplo 5

Acción contra las garrapatas

A) Rhipicephalus bursa

5. Se depositaron cada vez en un tubito de vidrio 5 garrapatas adultas o respectivamente 50 larvas de garrapata y se las sumergió por 1 a 2 minutos en 2 cc de una emulsión acuosa de una serie de dilución con 100, 10, 1 y 0,1 ppm de substancia de ensayo cada vez. Luego se tapó el tubito con una torunda de algodón normalizada y se le puso cabeza abajo, para que la emulsión de materia activa fuera absorbida por la guata.

10. La ovaluación se efectuó para los adultos al cabo de 2 semanas y para las larvas al cabo de 2 días. Para cada ensayo se realizaron 2 repeticiones.

B) Boophilus microplus (Larvon)

15. Con una serie de dilución análoga a la de la prueba A. se realizaron ensayos con 20 larvas OP-sensibles cada vez. (La resistencia se demostró sobre la tolerancia de diazinona).

20. Los compuestos según el ejemplo 1 resultaron eficaces en esta prueba contra adultos y larvas de Rhipicephalus bursa y larvas sensibles y respectivamente OP-resistentes de Boophilus microplus.

Ejemplo 6

Acción acaricida

25. 12 horas antes de la prueba de la acción acaricida, se cubrieron con un trozo de hoja infestada, procedentes de una cría en masa de Tetranychus urticae, unas plantas de habichuela enana (Phaseolus vulgaris). Los



- estadios móviles transplantados se pulverizaron con los preparados de ensayo emulsionados, valiéndose de un pulverizador de cromatografía, de modo que no se llegara al chorreo del calco de aspersión. Al cabo de 2 a 7 días
5. se evaluaron bajo el binocular los individuos vivos y muertos de larvas, adultos y huevos y se expresó el resultado en tanto por ciento. Durante el " tiempo de permanencia " las plantas tratadas se mantuvieron a 25 ± 0 en cabinas de invernadero.
10. Los compuestos según el ejemplo 1 resultaron eficaces en esta prueba contra los adultos, las larvas y los huevos del *tetranychus urticae*.

Ejemplo 7

Acción contra parásitos domésticos y de las provisiones

15. Un agente de espolvoreo preparado a base de talco y conteniendo 5% de materia activa se dispuso sobre papel de filtro en las concentraciones de 200, 100, 50, 25, 12,6 mg de substancia activa por m². Se llevaron sobre el substrato tratado 5 Periplaneta americana, Dermestor
20. frischii, Tribolium confusam y Oryzaphilus surinamensis respectivamente. El ensayo se evaluó después de 24 horas.

- Los compuestos de la fórmula I mostraron en el ensayo anterior acción contra *Periplaneta americana*, *Dermestor frischii*, *Tribolium confusam* y *Oryzaphilus surinamensis*.
- 25.

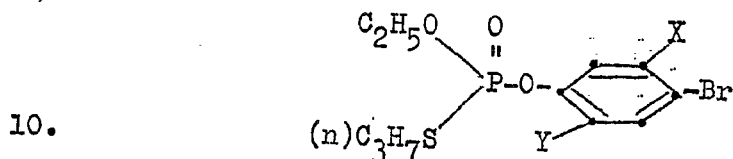
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindi-



caciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nºs. 14855/71 del 12 de Octubre de 1971 y 12780/72 del 30 de Agosto de 1972.

1.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido fosfórico, de la fórmula

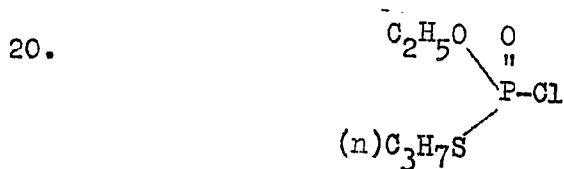


en la que

X significa hidrógeno ó Y cloro ó

15. X significa cloro ó Y bromo

que constituyen componentes activos en agentes antiparasitarios, caracterizado porque se hace reaccionar un halogenofosfato de la fórmula



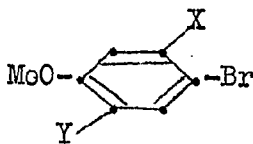
en presencia de un agente ligador de ácido con un fenol de la fórmula



o con un fenolato de la fórmula

MCE

407515



5. en las que X e Y tienen las significaciones indicadas antes y Me representa un metal alcalino, un amonio o un grupo de alquilamonio.

2.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido fosfórico.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 de Octubre de 1972

P. a.

JAIMÉ KEEEN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA

mpc.