

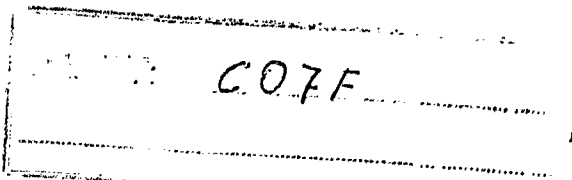


2

73

437

410937



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 FENILICOS DE ACIDO TIOFOSFORICO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

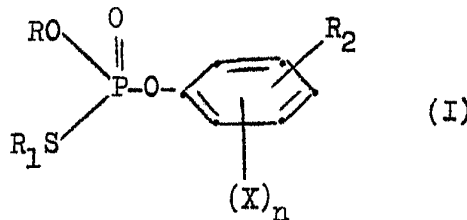
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a ésteres fenílicos de ácido tiofosfórico, al procedimiento para su preparación y a su utilización para combatir parásitos.

Los compuestos tienen la fórmula

5.



en la que

410937



- R significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,
- R<sub>1</sub> significa alquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, alquenilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, alquinilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> o fenilalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- R<sub>2</sub> significa -S-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -SCH<sub>2</sub>-S-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -SO-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>-SO-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -SO<sub>2</sub>-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CN, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Cl, -SCCl<sub>3</sub>, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>ClOR<sub>3</sub>, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CON $\begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix}$ , -SO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CN,
- 5.
10. -SO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Cl, -SO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOR<sub>3</sub>, -SO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CON $\begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix}$ , -SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CN, -SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Cl, -SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOR<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CON $\begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix}$
15. R<sub>3</sub> significa alquilo,  
R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> significan, cada uno, hidrógeno o alquilo
- m significa el número 1 ó 2,  
n significa el número 0, 1 ó 2 y
20. X significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno.

Bajo halógeno es de comprender fluor, cloro, bromo o yodo, pero en especial cloro y bromo.

- Los grupos de alquilo, alquenilo o alquinilo que pueden entrar en consideración para R a R<sub>5</sub> pueden ser de cadena rectilínea o ramificada, en donde los grupos de alquilo de R<sub>3</sub> a R<sub>5</sub> muestran en la cadena de preferencia de 1 a 5 átomos de carbono. Ejemplos de tales grupos son entre otros: metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo,
- 25.



i-butilo, secubutilo, tercibutilo, n-pentilo y sus isómeros, alilo, metalilo, propargilo, iso-butinilo.

A causa de su acción se hallan en primer término los compuestos de la fórmula I,

5. en la que
- R significa metilo o etilo,
  - R<sub>1</sub> significa propilo, isopropilo, n-butilo, n-pentilo, alilo, propargilo o bencilo y
  - R<sub>2</sub> signidica metiltiomatilo, metilsulfonilo, triclorometiltio, -SCH<sub>2</sub>CON $\begin{matrix} \swarrow R_4 \\ \searrow R_5 \end{matrix}$ , -SCH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub>, -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, -SCH<sub>2</sub>CN o -SCH<sub>2</sub>Cl
- 10.
- o
- R<sub>1</sub> significa isopropilo, n-butilo, n-pentilo, alilo, propargilo o bencilo y
- 15.
- R<sub>2</sub> significa metiltio o metilsulfinilo,
  - X significa metilo o cloro,
  - R<sub>3</sub> significa metilo o etilo,
  - R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> significan, cada uno, hidrógeno o metilo y
- 20.
- n significa los números 0 a 2.

Sin embargo son especialmente ventajosos los compuestos de la fórmula I,

en la que

- R significa etilo,
- 25.
- R<sub>1</sub> significa propilo, isopropilo o n-pentilo y
  - R<sub>2</sub> significa metiltiomatilo, metilsulfonilo, triclorometiltio, -SCH<sub>2</sub>-CON $\begin{matrix} \swarrow R_4 \\ \searrow R_5 \end{matrix}$ , -SCH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub>, -SCH<sub>2</sub>CN



1973

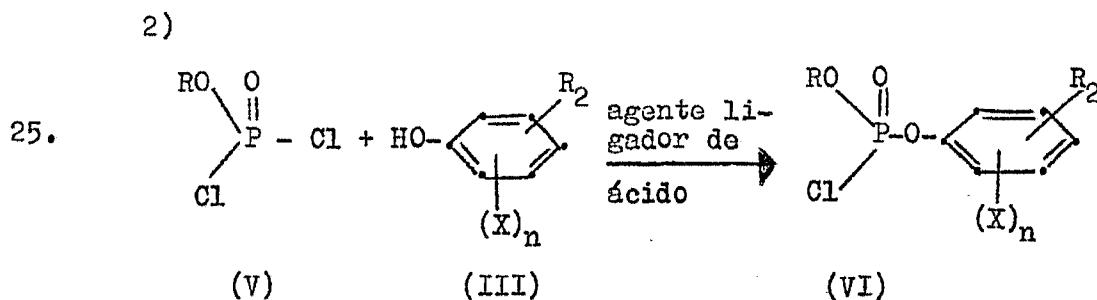
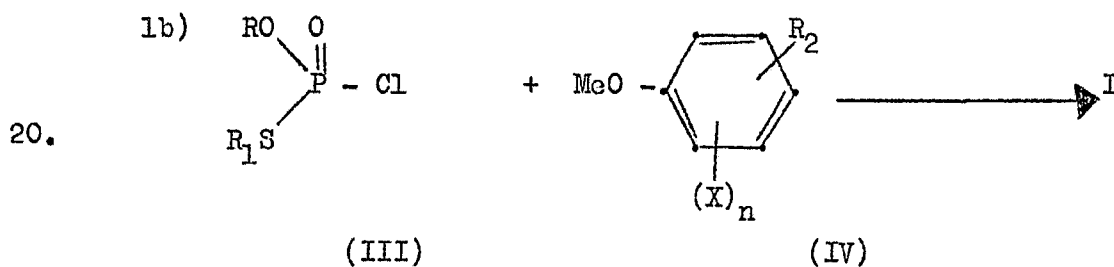
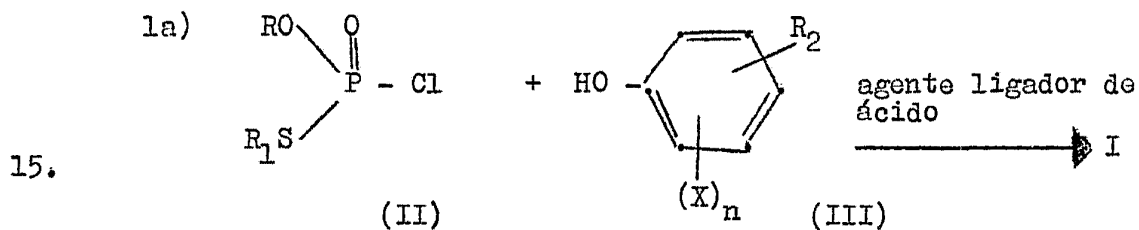
410037

o -SCH<sub>2</sub>Cl

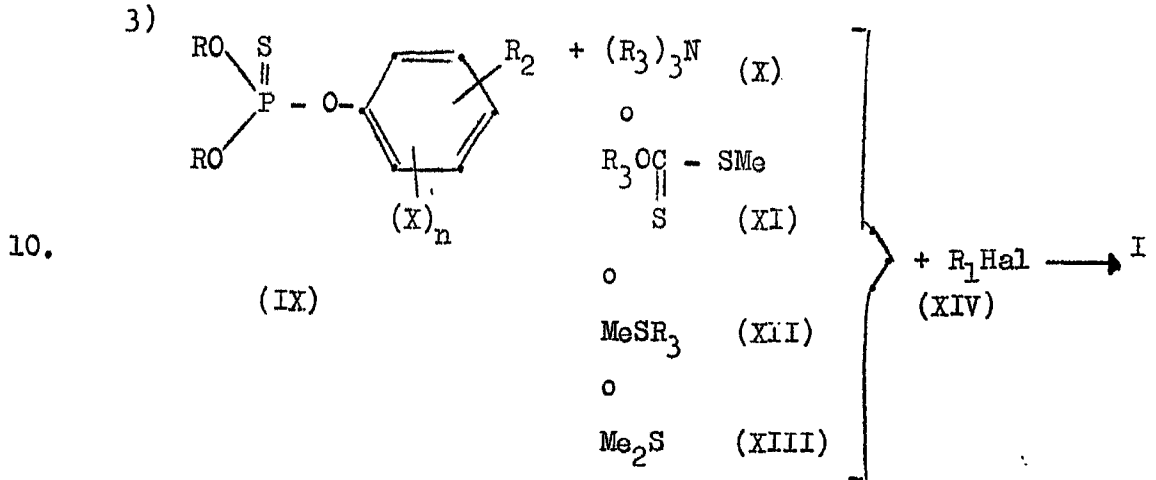
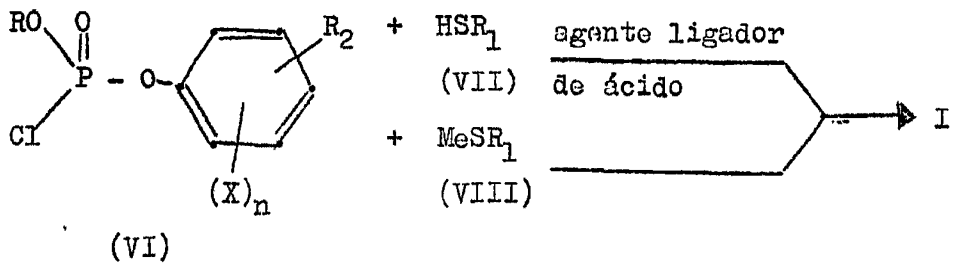
o

- 5.
- R<sub>1</sub> significa isopropilo o n-pentilo,
  - R<sub>2</sub> significa metiltio o metilsulfinilo,
  - X significa metilo o cloro,
  - R<sub>3</sub> significa metilo o etilo,
  - R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> significan, cada uno, hidrógeno o metilo
  - y
  - n significa los números 0 a 2.

10. Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse según los siguientes métodos de por sí conocidos:



410037



15. En la fórmula II a XIV, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X y n tienen la significación indicada para la fórmula I, Me representa un metal alcalino, en especial sodio o potasio o amonio o alquileamonio, R<sub>3</sub> representa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y Hal representa un átomo de halógeno como cloro, bromo o yodo.

20. En calidad de agentes ligadores de ácido pueden entrar en consideración: las aminas terciarias, por ejemplo trialquilamina, piridina, dialquilanilina; las bases inorgánicas, como hidruros, hidróxidos; los carbonatos y los bicarbonatos de metales alcalino y alcalino-térreos.

25. En las reacciones es necesario muchas veces utilizar catalizadores, como por ejemplo cobre o cloruro de cobre. Los procedimientos 1, 2 y 3 pueden realizarse a presión nor-

410937



mal y en disolventes o diluentes.

- En calidad de disolventes o diluentes son apropiados por ejemplo: los éteres y los compuestos etereos, como éter dietílico, éter dipropílico, dioxano, tetrahidrofurano;
5. las amidas, como amidas de ácido carboxílico N,N-dialquiladas; los hidrocarburos alifáticos, aromáticos así como halogenados, en especial benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenceno; los nitrilos, como acetonitrilo; SMSO; los alcoholes, como etanol y las cetonas, como acetona, etilmetilcetona, agua.
10. Las materias de partida de las fórmulas II, III, IV, V y IX son en parte conocidas o pueden prepararse análogamente a los métodos conocidos descritos por ejemplo en las publicaciones de las patentes alemanas 1.051.863, 1.063.177, 1.088.980 ó 1.298.990.
15. Las materias activas de la fórmula I son apropiadas para combatir a los más diversos parásitos de los reinos animal y vegetal. Pueden emplearse por ejemplo como fungistáticos o bacteriostáticos. Sin embargo, tienen sobre todo propiedades para actuar mejor en forma sorprendente
20. contra todos los estadios de desarrollo, como huevos, larvas, ninfas, crisálidas y adultos de insectos y representantes del orden acarina, como ácaros y garrapatas, que por ejemplo el compuesto análogo de la patente alemana número 1.138.041. Así pueden utilizarse los compuestos de
25. la fórmula I por ejemplo contra insectos de las familias:
- teltigonidos,
  - grílidos,
  - grillotálpidos,
  - blátidos,

410937



1973

- rodúvidos,
- pirrocóridos,
- cimícidos,
- delfácidos,
- 5. afídidos,
- diaspídidos,
- pseudococcidos,
- escarabeidos,
- derméstidos,
- 10. coccinélidos,
- tenebriónidos,
- crisomélidos,
- brúquidos,
- tineidos,
- 15. noctuidos,
- limátridos,
- pirálidos;
- cúlcidos,
- tripúlidos,
- 20. estomóxidos,
- tripéptidos,
- múscidos,
- califóridos y
- pulícidos,
- 25. así como acáridos de las familias:
  - óxidos,
  - argásidos,
  - tetraníquidos y
  - dermanícidos.

410937



1973

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 materias activas siguientes, entre otras:

COMPUESTOS DE FOSFORO ORGANICOS

- anhídrido de ácido bis-0,0-dietilfosfórico  
(TEPP)
10. dimetil-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)-fosfonato  
(TRICHLORFON)
- 1,2-dibromo-2,2-dicloroetil-dimetil-fosfato  
(NALED)
- 2,2-diclorovinil-dimetil-fosfato  
(DICHLORPHOS)
15. 2-metoxycarbamil-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-O (o S)-2-(etiltio)-etil-tiofosfato  
(DEMETON)
25. S-(etiltioetil-0,0-dimetil-ditiofosfato  
(THIOMETON)
- 0,0-dietil-S-etilmercaptometil-ditiofosfite  
(PHORATE)
- 0,0-dietil-S-2-(etiltio)-etil-ditiofosfato  
30. (DISULFOTON)



- 0,0-dimetil-S-2-(etilsulfinil)-etil-tiofosfato  
(OXYDEMETONMETHYL)
- 0,0-dimetil-S-(1,2-dicarboetixietil)-diti fosfato  
(MALATHION)
5. 0,0,0,0-tetraetil-S,S'-metilen-bis-diti fosfato  
(ETHION)
- 0-etil-S,S-dipropil-diti fosfato
- 0,0-dimetil-S-(N-metil-N-formilcarbamoilmetil)-diti fosfato  
(FORMOTHION)
10. 0,0-dimetil-S-(N-metilcarbamoilmetil)-diti fosfato  
(DIMETHOAT)
- 0,0-dimetil-O-p-nitrofenil-tiofosfato  
(PARATHION-METHYL)
- 0,0-diethyl-O-p-nitrofenil-tiofosfato  
15. (PARATHION)
- 0-etil-O-p-nitrofenilfenil-tiofosfonato  
(EPN)
- 0,0-dimetil-O-(4-nitro-m-tolil)-tiofosfato  
(FENITROTHION)
20. 0,0-dimetil-O-2,4,5-triclorofenil-tiofosfato  
(RONNEL)
- 0-etil-O,2,4,5-triclorofeniletal-tiofosfonato  
(TRICHLORONAT)
- 0,0-dimetil-O-2,5-dicloro-4-bromofenil-tiofosfato  
25. (BROMOPHOS)
- 0,0-dimetil-O-(2,5-dicloro-4-yodofenil)-tiofosfato  
(JODOFENPHOS)
- 4-tercibutil-2-clorofenil-N-metil-O-metilamidofosfato  
(CRUFOMAT)
30. 0,0-dimetil-O-(3-metil-4-metilmercaptofenil)-tiofosfato



(FENTHION)

410937

isopropilamino-0-etil-(4-metilmercapto-3-metilfenil)-  
fosfato

0-0-dietil-0-p-(metilsulfinil)-fenil-tiofosfato

5. (FENSULFO'THION)

0-p-(dimetilsulfamido)-fenil-0,0-dimetil-tiofosfato

(FAMPHUR)

0,0,0',0'-tetrametil-0,0'-tiodi-p-fenilenti ofosfato  
0-etil-S-fenil-etil-ditiofosfonato

10. 0,0-dimetil-0-(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. 0- $\sqrt{2}$ -cloro-1-(2,5-diclorofenil)- $\sqrt{7}$ -vinil-0,0-dietiltio-  
fosfato

0,0-dietiltiofosfato de fenilglioxilonitriloxima

(PHOXIM)

0,0-dietil-0-(3-cloro-4-metil-2-oxo-2-H-1-benzopiran-  
7-il)-tiofosfato (COUMAPHOS)

20. 2,3-p-dioxanditio-1-S,S-bis-(0,0-dietilditiofosfato)  
(DIOXATHION)

5- $\sqrt{7}$ (6-cloro-2-oxo-3-benzoxazolinil)-metil $\sqrt{7}$ -0,0-dietil-  
ditiofosfato (PHOSALON)

25. 2-(dietoxifosfinilimino)-1,3-ditiolano

0,0-dimetil-S- $\sqrt{2}$ -metoxi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-  
(4)-metil $\sqrt{7}$ -ditiofosfato

0,0-dimetil-S-ftalimidometil-ditiofosfato (IMIDAN)

0,0-dietil-0-(3,5,6, tricloro-2-piridil)-tiofosfato



- 0,0-dietil-0-2-piraciniil-ti ofosfato  
(THIONAZIN)
- 0,0-dietil-0-(2-isopropil-4-metil-5-pirimidil)-ti ofos -  
fato (DIAZINON)
5. 0,0-dietil-0-(2-quinoxalil)-ti ofosfato  
0,0-dimetil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacin-3(4H)-il-metil)-  
-diti ofosfato (AZINPHOSMETHYL)  
0,0-dietil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacin-3(4H)-il-metil-  
diti ofosfato (AZINPHOSAETHYL)
10. S- $\overline{4}$ ,6-diamino-s-triacin-2-il)-metil $\overline{7}$ -0,0-dimetil-diti o-  
fosfato (MENAZON)  
0,0-dimetil-0-(3-cloro-4-nitrofenil)-ti ofosfato  
(CHLORTHION)  
0,0-dimetil-0 (o S)-2-(etilti oetil)-ti ofosfato  
(DEMETON-S-METHYL)
15. Cloruro de 2-(0,0-dimetil-fosforil-ti ometil)-5-metoxi-  
piron-4-3,4-diclorobencil-trifenilfosfonio  
0,0-dietil-S-(2,5-diclorofenil-ti ometil)-diti ofosfato  
(PHENKAPTON)
20. 0,0-dietil-0-(4-metil-cumarinil-7)-ti ofosfato  
(POTASAN)  
5-amino-bis-(dimetilamido)-fosfinil-3-fenil-1,2,4-  
triazol (TRIAMIPHOS)  
N-metil-5-(0,0-dimetil-ti ofosforil)-3-ti avaleramida  
(VAMIDOTHION)
25. 0,0-dietil-0- $\overline{2}$ -dimetilamino-4-metilpirimidil-(6) $\overline{7}$ -  
ti ofosfato (DIOCTHYL)  
0,0-dime til-S-(metilcarbamoilmetil)-ti ofosfato  
(OMETHOAT)  
0-etil-0-(8-quinolil)-fenil-ti ofosfonato



(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 tiopirofosfato

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 tiol-  
fosfato (CYANTHOAT)

15. S-(2-acetamidoetil)-O,O-dimetildi ti ofosfato

triamida de ácido hexametilfosfórico

(HEMPA)

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-metil isoprilamido-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-p-(p-clorofenil)-azofenil-l-O,O-dimetil-ti ofosfato

(AZOTHOAT) 410937



- O-etil-S-4-clorofenil-etil-diti ofosfonato
- O-isobutil-S-p-clorofenil-etil-diti ofosfonato
- 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 ofosfato
- O,O-dimetil-S-(carbaisopropoxi-fenilmetil)-diti ofosfato
- 15. O,O-dietil-7-hidroxi-3,4-tetrametilen-cumarinil-ti ofosfato (COUMITHOAT)
- 2-sulfuro de 2-metoxi-4-H-1,3,2-benzodioxafosforina
- O,O-dietil-O-(5-fenil-3-isooxazolil)-ti ofosfato
- 2-(dietoxifosfinilimino)-4-metil-1,3-diti olano
- 20. Óxido de tris-(2-metil-1-aciridinil)-fosfina (METEPA)
- S-(2-cloro-1-ftalimidoetil)-O,O-dietil-diti ofosfato
- N-hidroxi-naftalimido-dietil-fosfato
- dimetil-3,5,6-tricloro-2piridil-fosfato
- 25. O,O-dimetil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridil)-ti ofosfato
- S-2-(etilsulfonyl)-etil-dimetilti ol-fosfato
- (DIOXYDEMETON-S-METHYL)
- dietil-S-2-(etilsulfinil)-etil-diti ofosfato
- (OXYDISULFOTON)
- anhídrido bis-O,O-dietilti ofosfórico



(SULFOTEP) 410937

- dimetil-1,3-di-(carbometoxi)-1-propen-2-il-fosfato  
dimetil-(2,2,2-tricloro-1-butirolloxi-1-etil)-fosfonato  
(BUTONAT)
5. 0,0-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-metoxi-vinil)-fosfato  
bis-(dimetilamido)-fluorofosfato  
(DIMEFOX)  
cloruro de 3,4-diclorobencil-trifenil-fosfonio  
dimetil-N-metoximetilcarbamoilmetil-ditiofosfato
10. (FORMOCARBAM)  
0,0-dietil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxivinil)-fosfato  
0,0-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxivinil)-fosfato  
0-etil-S,S-difenilditiofosfato  
0-etil-S-bencil-fenilditiofosfonato
15. 0,0-dietil-S-bencil-tiofosfato  
0,0-dimetil-S-(4-clorofeniltiometil)-ditiofosfato  
(METHYLCARBOPHENOTHION)  
0,0-dimetil-S-(etiltiometil)-ditiofosfato  
diisopropilaminofluorofosfato
20. (MIPAFIX)  
0,0-dimetil-S-(morfolinilcarbamoilmetil)-ditiofosfato  
(MORPHOTHION)  
bismetilamido-fenilfosfato  
0,0-dimetil-S-(bencensulfonil)-ditiofosfato
25. 0,0-dimetil-(S y O)-etilsulfonietil-tiofosfato  
0,0-dietil-O-4-nitrofenilfosfato  
disulfuro de trietoxi-isopropoxi-bis-(tiofosfinilo)  
2-óxido de 2-metoxi-4H-1,3,2-benzodioxafosforina  
octametilpirofosforamida
30. (SCHRADAN)



bis-(dimetoxiti ofosfinilsulfuro)-fenilmetano

N,N,N',N'-tetrametildiamidofluorofosfato

(DIMEFOX)

O-fenil-O-p-nitrofenil-metanti ofosfonato

5. (COLEP)

O-metil-O-(2-cloro-4-tercibutil-fenil)-N-metilamido-  
tiofosfato (NARLENE)

O-etil-O-(2,4-diclorofenil)-feniltiofosfonato

O,O-dietil-O-(4-metilmercapto-3,5-dimetilfenil)-tiofos-

10. fato

disulfuro de 4,4'-bis-(O,O-dimetiltiofosforiloxi)-  
difenilo

O,O-di-(beta-cloroetil)-O-(3-cloro-4-metil-cumarinil-  
7)-fosfato

15. S-(1-ftalimidoetil)-O,O-dietildi tiofosfato

O,O-dimetil-O-(3-cloro-4-dietilsulfamilfenil)-tiofos-  
fato

O-metil-O-(2-carboisopropoxifenil)-amidotiofosfato

5-(O,O-dimetilfosforil)-6-cloro-biciclo(3.2.0)-hepta-  
20. dieno-(1,5)

O-metil-O-(2-isopropoxicarbonil-1-metilvinil)-etilami-  
dotiofosfato

NITROFENOLES Y DERIVADOS

4,6-dinitro-6-metilfenol, sal sódica

25. (DINITROCRE SOL)

dinitrobutilfenol, (sal 2,2',2"-trietanolamínica)

2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol

(DINEX)

2-(1-metilheptil)-4,6-dinitrofenil-crotonato

30. (DINOCAP)

410937<sup>16</sup> -



2-secubutil-4,6-dinitrofenil-3-metil-butenoato

(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. (ALLETRHRIN)

6-cloropiperonil-crisantemomato

(BARTHHRIN)

2,4-dimetilbencil-crisantemomato

(DIMETHHRIN)

15. 2,3,4,5-tetrahidroftalimidometil-crisantemomato

sulfuro de 4-clorobencil-4-clorofenilo

(CHORBENSID)

6-metil-2-oxo-1,3-ditiolo- $\sqrt{4,5-b}$ -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-fenoxicarbamil-2-trifluorometil-bencimi-

30. dazol (FENOZAFIOR)





- 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-quinaidil-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)



- 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-dimetilcarbamato
- 25. 3-metil-4-dimetilaminometileniminofenil-N-metilcarbamato
  - 3,4-dimetilfenil-4-metilcarbamato
  - 2-ciclopentilfenil-N-metilcarbamato
  - 3-dimetilamino-metileniminofenil-N-metilcarbamato
  - {FORMETANATE) y sus sales
- 30. 1-metiltio-etilimino-N-metilcarbamato (METHOMYL).

410937



- 2-metilcarbamoiloximino-1,3-ditiolano
- 5-metil-2-metilcarbamoiloximino-1,3-oxitiolano
- 2-(1-metoxi-2-propoxi)-fenil-N-metilcarbamato
- 2-(1-butyl-3-il-oxi)-fenil-N-metilcarbamato
- 5. 1-dimetilcarbamil-1-metiltio-0-metilcarbamil-formoxima
- 1-(2'-cianoetiltio)-0-metilcarbamil-acetaldoxima
- 1-metiltio-0-carbamil-acetaldoxima
- 0-(3-secubutilfenil)-N-feniltio-N-metilcarbamato
- 2,5-dimetil-1,3-ditiolan-2-(0-metilcarbamil)-aldoxima
- 10. 0,2-difenil-N-metilcarbamato
- 2-(N-metilcarbamil-oximio)-3-cloro-biciclo[2.2.1]heptano
- 2-(N-metilcarbamil-oximio)-biciclo[2.2.1]heptano
- 3-isopropilfenil-N-metil-N-cloroacetil-carbamato
- 3-isopropilfenil-N-metil-N-metiltiometil-carbamato
- 15. 0-(2,2-dimetil-4-cloro-2,3-dihidro-7-benzofuranil)-N-metilcarbamato
- 0-(2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-7-benzoduranil)-N-metilcarbamato
- 0-naftil-N-metil-N-acetil-carbamato
- 20. 0-5,6,7,8-tetrahidronaftil-N-metil-carbamato
- 3-isopropil-4-metiltio-fenil-N-metilcarbamato
- 3,5-dimetil-4-metoxi-fenil-N-metilcarbamato
- 3-metoximetoxi-fenil-N-metilcarbamato
- 3-aliloxifenil-N-metilcarbamato
- 25. 2-propargiloximetoxi-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



410937

- 2-cloro-5-tercibutil-fenil-N-metil-carbamato
- 4-(metil-propargilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
- 4-(metil-gamma-cloroalilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
- 5. 4-(metil-beta-cloroalilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
- 1-(beta-etoxicarboniletal)-3-metil-5-pirazolil-N,N-dimetil-carbamato
- 10. 3-metil-4-(dimetilamino-metilmercapto-metilenimino)-fenil-N-metilcarbamato
- clorhidrato de 1,3-bis-(carbamoiltio)-2-(N,N-dimetilamino)-propano
- 5,5-dimetilhidrorresorcinoldimetilcarbamato
- 2-[etil-propargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 15. 2-[metil-propargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 2-[dipropargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 4-[dipropargilamino]-3-tolil-N-metilcarbamato
- 4-[dipropargilamino]-3,5-xilil-N-metilcarbamato
- 2-[alil-isopropilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 20. 3-[alil-isopropilamino]-fenil-N-metilcarbamato

HIDROCARBUROS CLORADOS

- gamma-hexaclorociclohexano
- (GAMMEXANE, LINDAN, GAMMA-HCH)
- 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3alfa-4,7,7alfa'-tetrahidro-4,7-metilenindano
- 25. (CHLORDAN)
- 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3alfa-4,7,7alfa-tetrahidro-4,7-metilenindano



410937

(HEPTACHLOR)

1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4alfa,5,8,8alfa-hexahidro-  
endo-1,4-exo-5,8-dimetanonaftalina

(ALDRIN)

5. 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4alfa,5,6,7,8,8al-  
fa-octahidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftalina

(DIELDRIN)

1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4alfa,5,6,7,8,8al-  
fa-octahidro-endo-endo-5,8-dimetanonaftalina

10. (ENDRIN)

Las materias activas de la fórmula I son también aptas para combatir a representantes de la división Thallo-phyta, como por ejemplo, virus, bacterias y hongos. Así, tienen propiedades fungicidas contra los hongos fitopatógenos en diversas plantas de cultivo, como cereales, maíz, arroz, hortalizas, plantas ornamentales, árboles frutales, vides, frutos del campo, etc.

15.

Con las nuevas materias activas pueden atajarse e aniquilarse los hongos que aparecen en los frutos, las flores, las hojas, los tallos, los bulbos y las raices, con lo cual se exoneran también de tales hongos las partes de los vegetales que crocen más tarde. Las materias activas de la fórmula I son eficaces especialmente contra los hongos fitopatógenos pertenecientes a las clases siguientes:

20.-

- oomicetos,
- cigomicetos,
- ascomicetos,
- basidiomicetos y

25.

410937



denteromicetos.

Por otra parte, las nuevas materias activas pueden utilizarse para el tratamiento de las semillas, los frutos, los tubérculos, etc., con el fin de protegerlos de

- 5. las infecciones micóticas, por ejemplo por hongos necróticos de cualquier clase como los ustilaginales, por ejemplo de las clases ustilago, tilletia, urocystis, turburcinia y phoma.

- 10. Para ensanchar el espectro de acción, a las materias activas de la fórmula I, además de los acaricidas e insecticidas mencionados antes, pueden también mezclarse por ejemplo, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos, nematocidas y/o, por ejemplo, los fungicidas siguientes: acetato de dodecilguanidina (CODINE),

- 15. peptacloronitrobenceno (QUINTOZENE)
- pentaclorofenol (PCP)
- 2-(1-metil-n-propil)-4,6-dinitrofenil-2-metilcrotonato (BINAPACRYL)

- 20. 2-(1-metil-n-heptil)-4,6-dinitrofenilcrotonato (DINOCAP)
- 2,6-dicloro-4-nitroanilina (DICHLORAN)
- 2,3,5,6-tetracloro-benzoquinona (1,4) (CHLORANIL)
- 2,3-dicloro-naftoquinona-(1,4) (DICHLONE)
- N-(triclorometiltio)-ftalimida (FOLPET)

- 25. N-(triclorometiltio)-ciclohex-4-en-1,2-dicarboximida (CAPTAN)
- N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-ciclohex-4-en-1,2-dicarboximida (CAPTAFOL)
- N-metilsulfonil-N-triclorometiltio-cloroanilina



- N'-diclorofluorometiltio-N-dimetil-N'-fenilsulfamida  
(DICHLORFLUAMID)
- O-etil-S-bencil-fenilditiofosfato
- O,O-dietil-S-bencil-tiofosfato
5. etilen-1,2-bis-ditiocarbamato disódico (NABAM)  
etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de cinc (ZINEB)  
etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de manganeso (II) (MANEB)  
disulfuro de tetrametiltiuram (THIRAM)
- 1-oxi-3-acetil-6-metil-ciclohexen-(5)-diona-(2,4)
10. (ACIDO DEHIDROACETICO)
- 8-hidroxiquinolina (8-QUINOLINOL)
- 2-dimetilamino-6-metil-5-n-butil-4-hidroxi-pirimidina  
metil-N-bencimidazol-2-il-n-(butilcarbamoil)-carbamato  
(BENOMYL)
15. 2-etilamino-6-metil-5n-butil-4-hidroxipirimidina  
2,3-diciano-1,4-ditia-antraquinona (DITHIANON)  
2-(4-tiazolil)-bencimidazol  
3,5-dimetiltetrahidro-1,3,5-tiadiacin-2-tiona  
(DAZOMET)
20. 2,3-dihidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatina  
alcohol pentaclorobencílico.

Además los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse para combatir nemátodos fitopatógenos.

25. Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse solos o junto con vehículos apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidas o líquidas y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como por ejemplo, mate-



rias 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.
5. 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.
10. 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 para este invento se realiza de manera ya conocida, por mezcla y molienda íntimas de las materias activas de la fórmula I con 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 :

15. La preparación de agentes para este invento se realiza de manera ya conocida, por mezcla y molienda íntimas de las materias activas de la fórmula I con 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 :

20. - preparaciones sólidas : agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos;
25. - preparaciones líquidas :
- a) concentrados de materia activa dispersables en agua: polvo para aspersiones (polvos humectables), pastas y emulsiones;



1973

410937

b) soluciones.

Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, etc.) se mezclan las materias activas con materias de vehículo -

5. lo inertes. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, 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 precipi -
10. tado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, materias sintéticas molidas, abonos (como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea), productos vegetales molidos (como harina de ce -
15. reales, harina de corteza de árbol, aserrín de madera y harina de cáscara de nuez), polvo de celulosa, residuos de las extracciones de vegetales, carbón activo, etc., se -  
paradamente o en mezclas entre sí.

- Los granulados pueden prepararse muy senci -
20. llamente disolviendo una materia activa de la fórmula I en un disolvente orgánico, aplicando la solución así obtenida a un mineral granulado (por ejemplo, atapulgita,  $\text{SiO}_2$ , granicalcio, bentonita, etc.) y evaporando luego el disolvente orgánico.

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

410937



- 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 -  
 ajo), 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-alquifenoles  
 con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y



25 73

410937

- 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 (polvos 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 (polvos 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.



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

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

- 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 rebase 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 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.

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



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,



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-  
 sulfónico y  
 20. 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,



- 19,5 partes de creta de Champagne y  
28,1 partes de caolín;
5. c) 25 partes de materia activa,  
2,5 partes de isoocetilfenoxi-polioxi-etilen-  
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-  
fónico y formaldehído y
15. 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.

20.

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 -



- tituido por éter poliglicólico de alcohol graso y sal cálcica de sulfonato de alquilarilo,
- 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 alquilarilo 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 ebullición 160 a 190° C).

Ejemplo 1

O-etil-5-n-propil-0-(4-metilmercapto-fenil)-tiofosfato

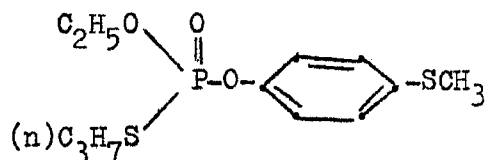
25. Se adiciona 12,2 g de trietilamina a una solución de 16,8 g de 4-metil-mercaptofenol en 150 cc de benceno. Se adiciona a gotas bajo agitación constante y a 10-15°C, 24,4 g de cloruro de éster O-etil-S-n-propílico de ácido tiofosfórico. La agitación se prosigue luego todavía durante 12 horas a temperatura ambiente. La mezcla se lava



410937

con agua, solución de sosa 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 molecular. Se obtiene 27 g del compuesto de la fórmula

5.

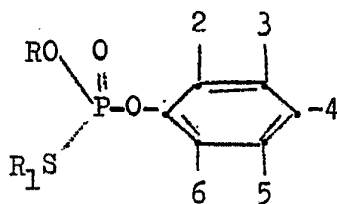


con un punto de fusión de 125°C/0,001 torr;  $n_D^{24} = 1,5501$ .

10.

En forma análoga se preparan asimismo los compuestos siguientes


15.



R	R <sub>1</sub>	2	3	4	5	6	Datos
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	H	-CH <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>	H	H	$n_D^{24} = 1,5509$
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	"	-CH <sub>3</sub>	H	
"	"	Cl	H	"	Cl	H	$n_D^{24} = 1,5737$
"	"	H	-SCH <sub>3</sub>	H	H	H	
"	"	H	H	-SOCH <sub>3</sub>	H	H	$n_D^{24} = 1,5492$
"	"	H	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	$n_D^{24} = 1,5399$
"	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	H	H	-SCH <sub>3</sub>	H	H	$n_D^{24} = 1,5558$

410937 2



R	R <sub>1</sub>	2	3	4	5	6	Datos
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH-C≡CH	H	H	-SCH <sub>3</sub>	H	H	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> =1,5609
"	-CH <sub>2</sub> 	H	H	"	H	H	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> =1,5748
"	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	-CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> =1,5459
"	"	"	H	-CH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	Br	H	-SCH <sub>3</sub>	H	H	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> =1,5741
"	"	Br	H	"	H	Br	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> =1,5998
"	"	H	-SCH <sub>3</sub>	Br	H	H	
"	"	Br	H	Br	-SCH <sub>3</sub>	H	
"	"	-SCH <sub>3</sub>	H	Br	H	H	
"	"	"	H	H	H	H	
"	"	-CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	
"	"	"	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	
"	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	H	H	-SCH <sub>2</sub> Cl	H	H	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> = 1,5555
"	"	H	H	-SCH <sub>2</sub> CN	H	H	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> = 1,5502
"	"	H	H	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	H	
"	"	H	H	-SCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> =1,5354
"	"	H	H	-SCH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	H	H	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> =1,5601



410937

R	R <sub>1</sub>	2	3	4	5	6	Datos
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	H	H	-SCH <sub>2</sub> CONHCH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	H	H	-SCC <sub>3</sub>	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SCH <sub>2</sub> Cl	H	H	n <sup>24</sup> <sub>D</sub> =1,5515
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SCH <sub>2</sub> CN	H	H	n <sup>24</sup> <sub>D</sub> =1,5507
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	n <sup>24</sup> <sub>D</sub> =1,5358
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SCH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SCH <sub>2</sub> CONHCH <sub>3</sub>	H	H	
"	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	H	H	-SCH <sub>3</sub>	H	H	n <sup>24</sup> <sub>D</sub> =1,5395
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>	H	H	
"	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>	H	H	
"	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	H	-CH <sub>3</sub>	-SCH <sub>3</sub>	H	H	
"	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	H	-CH <sub>3</sub>	-SCCl <sub>3</sub>	H	H	
"	"	Cl	H	-SCH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	Cl	H	-SCH <sub>3</sub>	H	Cl	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SOCH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	
"	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	H	H	-SCH <sub>3</sub>	H	H	n <sup>24</sup> <sub>D</sub> =1,5481

410937



R	R <sub>1</sub>	2	3	4	5	6	Datos
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	Cl	H	-SOCH <sub>3</sub>	Cl	H	
"	"	Cl	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	H	
"	"	Br	H	-SOCH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	Br	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	Br	H	-SOCH <sub>3</sub>	H	Br	
"	"	Br	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Br	
"	"	H	-SOCH <sub>3</sub>	H	H	H	
"	"	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	
"	"	H	-SOCH <sub>3</sub>	Br	H	H	
"	"	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Br	H	H	
"	"	Br	H	Br	-SOCH <sub>3</sub>	H	
"	"	Br	H	Br	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	
"	"	-SOCH <sub>3</sub>	H	Br	H	H	
"	"	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Br	H	H	
"	"	-SOCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	
"	"	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	
"	"	-CH <sub>2</sub> SOCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	
"	"	-CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	

4109375



R	R <sub>1</sub>	2	3	4	5	6	Datos
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	-CH <sub>2</sub> SOCH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	-CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	-CH <sub>2</sub> SOCH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	H	H	-SOCH <sub>2</sub> Cl	H	H	
"	"	H	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	H	H	
"	"	H	H	-SOCH <sub>2</sub> CN	H	H	
"	"	H	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	H	
"	"	H	H	-SOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	H	
"	"	H	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	H	
"	"	H	H	-SOCCl <sub>3</sub>	H	H	
"	"	H	H	-SO <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SOCH <sub>2</sub> Cl	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SOCH <sub>2</sub> CN	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SOCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SOCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	

410937 25



R	R <sub>1</sub>	2	3	4	5	6	Datos
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	H	-CH <sub>3</sub>	-SOCH <sub>2</sub> CONHCH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	H	-CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CONHCH <sub>3</sub>	H	H	
"	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	H	H	-SOCH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	H	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	H	H	-SOCH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	H	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	
"	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	Cl	H	-SOCH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	Cl	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	
"	"	Cl	H	-SOCH <sub>3</sub>	H	Cl	
"	"	Cl	H	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Cl	

### Ejemplo 2

#### A) Acción insecticida por ingestión

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

Una vez seca la empañadura, se poblaron las plantas de tabaco con orugas de falena (*Spodoptera littoralis*) y

20. las plantas de patata con larvas del escarabajo de la patata (*Leptinotarse decemlineata*). La prueba se efectuó a 24°C y con 60% de humedad relativa del aire.

Los compuestos según el ejemplo 1 mostraron en esta

410937



prueba acción tóxica por ingestión contra spodoptera littoralis y Leptinotarsa decemlineata.

B) Acción insecticida sistémica

5. Para comprobar la acción sistémica, se mojaron 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 se mantuvieron 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.

15. En las pruebas anteriores, 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 tiene 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* (L<sub>1</sub>; 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 sustancia activa por hectárea), en el agua de arrozal. La evaluación de la acción insecticida se realizó 10 días después de aplicar el granulado.
- 25.

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

410937



Ejemplo 4

5. Tierra compost esterilizada se mezcló homogéneamente con un polvo para aspersiones conteniendo 25% de materia activa, de forma que resultó una dosis de aplicación de 8 kg de sustancia activa por hectárea. Con la tierra tratada se plantaron en tiestos de plástico plantas jóvenes de pepino (*cucumis pepo*) (tres plantas por tiesto con un diámetro de 7 cm). Cada tiesto se infestó inmediatamente después con 5 larvas respectivamente de *Aulacophora femoralis*, *Pachmoda* o *Chortofila*. Los controles se realizaron 4, 8, 16 y 32 días después de la implantación de las larvas.

10. En una destrucción de 80-100% después del primer control se efectuó una nueva infestación con 5 larvas cada vez en la misma muestra de tierra con tres nuevas plantas de pepino. Cuando la acción fue menor de 80%, los animales restantes permanecieron en la tierra de ensayo hasta los controles subsiguientes. Una sustancia en una dosis de aplicación de 8 kg/hectarea ocasionó el 100% de destrucción, luego se efectuó un post-ensayo con 4 kg u 2 kg respectivamente de sustancia activa por hectárea.

15. Los compuestos según el ejemplo 1 mostraron en el ensayo anterior acción contra larvas de *Aulacophora femoralis*, *Pachmoda* y *Chlortofila*.

25. Ejemplo 5

Acción contra las garrapatas

A) *Rhipicephalus bursa*

Se depositaron cada vez en un tubito de vidrio 5 garrapatas adultas o respectivamente 50 larvas de garrapata

410937



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 la puso cabeza abajo, para que la emulsión de materia activa fuera absorbida por la guata.

5.

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

10. B) Boophilus microplus (larvas)

Con una serie de dilución análoga a la de la prueba A) se realizaron ensayos con 20 larvas cada vez sensibles u OP-resistentes. (La resistencia se refiere a la tolerancia de la diacina).

15.

Los compuestos según el ejemplo 1 resultaron eficaces en estas pruebas contra los adultos y las larvas de *Rhipicephalus bursa* y las larvas sensibles u OP-resistentes de *Boophilus microplus*.

Ejemplo 6

20.

Acción acaricida

12 horas antes de la prueba de la acción acaricida, se cubrieron con un trozo de hoja infestada, procedente de una cria en masa de *Tetranychus urticae*, unas plantas de habichuela enana (*Phaseolus vulgaris*). Los estadios móviles trasplantados se pulverizaron con los preparados de ensayo emulsionados, valiéndose de un pulverizador de cromatografía, de modo que no se llegara al chorreo del caldo de aspersión. Al cabo de 2 a 7 días se evaluaron bajo el binocular los individuos vivos y muertos de lar-

25.

410937



vas, adultos y huevos y se expresó el resultado en tanto por ciento, Durante el "tiempo de permanencia" las plantas tratadas se mantuvieron a 25°C en cabinas de invernadero.

5. Los compuestos según el ejemplo 1 resultaron eficaces en esta prueba contra los adultos, las larvas y los huevos de *Tetranychus urticae*.

Ejemplo 7

Acción contra los nemátodos del terreno

10. Para comprobar la acción contra los nemátodos del terreno, se añadieron las materias activas, en la concentración indicada en cada caso, en tierra infestada por nemátodos de agallas radiculares (*Meloidogyne arenaria*) y se mezcló íntimamente. En la tierra así preparada, en una serie de ensayos, se plantaron inmediatamente después plántones de tomate y, en otra serie de ensayo, se sembraron al cabo de 8 días de espera semillas de tomate:

15. Para juzgar la acción nematocida, al cabo de 28 días de la plantación o respectivamente de la siembra se recontaron las agallas existentes en las raíces.
- 20.

Las materias activas según el ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra *Meloidogyne arenaria*.

= . =

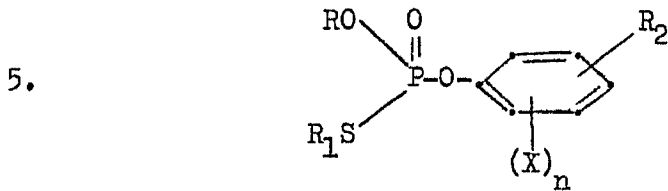
N O T A

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 1226/72 del 26.1.72, 14600/72 del 5.10.72 y 18528/72 del 20.12.72.

410937



1. Procedimiento para la preparación de ésteres fenílicos de ácido tiofosfórico, de actividad antiparasitaria y de la fórmula



en la que

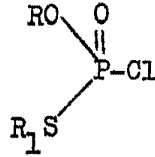
10. R significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,  
 R<sub>1</sub> significa alquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, alquenoilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, alquinilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> o fenilalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
15. R<sub>2</sub> significa -S-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -SCH<sub>2</sub>-S-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -SO-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -SO<sub>2</sub>-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CN, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Cl, -SCCl<sub>3</sub>, -S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOR<sub>3</sub>,  
 -S(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CON <math display="block">\begin{matrix} R\_4 \\ \diagdown \\ R\_5 \end{matrix}, -SO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CN, -SO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Cl
20. -SO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOR<sub>3</sub>, -SO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CON <math display="block">\begin{matrix} R\_4 \\ \diagdown \\ R\_5 \end{matrix}, -SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CN,  
 -SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>Cl, -SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOR<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CON <math display="block">\begin{matrix} R\_4 \\ \diagdown \\ R\_5 \end{matrix},
- R<sub>3</sub> significa alquilo,  
 R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> significan, cada uno, hidrógeno o alquilo,  
 25. m significa el número 1 ó 2,

*Re*



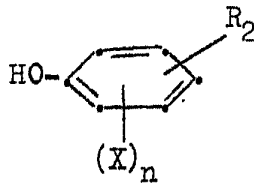
n significa los números 0, 1 ó 2 y  
 X significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno,  
 caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de  
 la fórmula

5.



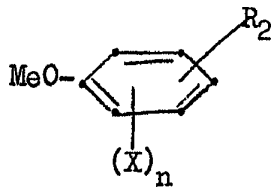
con un compuesto de la fórmula

10.



en presencia de un agente ligador de ácido o con un  
 15. compuesto de la fórmula

15.



20. donde R a R<sub>2</sub> y X tienen la significación indicada antes  
 y Me representa un metal alcalino, amonio o alquilamonio.

2. Procedimiento para la preparación de ésteres  
 fenílicos de ácido tiosfosfórico.

Según se describe y reivindica en la presente  
 25. memoria descriptiva que consta de 45 hojas foliadas y

410937



escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 Enero 1972

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

~~Remedo: JOSE E. N. B. O.~~

Reg