



PATENTE DE INVENCION

412437

Le A 14 279-Sp.

412437

F.E. 2-4-75

Int. Cl. C07F/A01N

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR IMIDAS DE ESTERES DE ACIDOS  
N-(AMINOMETILIDEN)-TIOL-FOSFORICOS.-

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevas imidas de ésteres de ácidos N-(aminometiliden)-tiol-fosfóricos que tienen propiedades insecticidas y acaricidas.

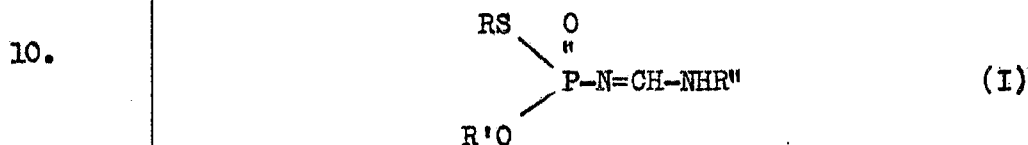
5. Ya es conocido que amidas de ésteres de ácidos O,S-

412437



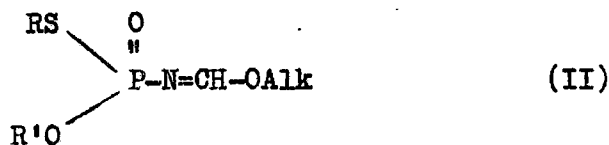
5. dialquil-N-acetil-tiofosfóricos, tales como por ejemplo las amidas de ésteres de ácidos O-metil- y O-etil-S-metil-N-acetil-tiofosfóricos, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese : Patente alemana publicada no examinada No. 2.014.027).

Ahora se ha encontrado que muestran fuertes propiedades insecticidas y acaricidas las nuevas imidas de ésteres de ácidos N-(aminometiliden)-tiofosfóricos de la fórmula



15. en la cual representan R y R' alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R'' alquilo o alquenilo con hasta 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 4 a 6 átomos de carbono o un heterociclo conteniendo nitrógeno.

20. Además, se ha encontrado que se obtienen las nuevas imidas de ésteres de ácidos N-(aminometiliden)-tiofosfóricos de la constitución (I), de tal manera que ésteres alquílicos de ácido iminofórmico fosforilados de la fórmula



25. en la cual R y R' tienen el significado arriba indicado, y Alk representa alquilo de bajo peso molecular, se hacen reaccionar con aminas de la fórmula

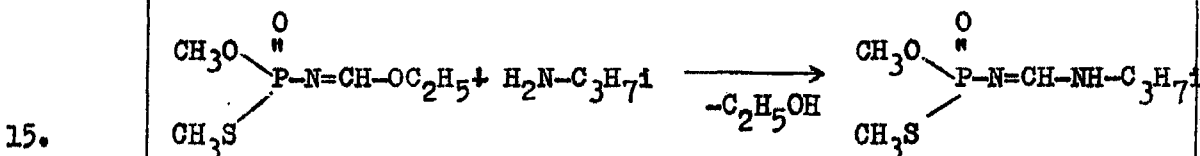


30. en la cual R'' tiene el significado arriba definido.



5. Sorprendentemente, las imidas de ésteres de ácidos N-(aminometiliden)-tiof-fosfóricos tienen una actividad insecticida y acaricida substancialmente mejor que las amidas de ésteres de ácidos O,S-dialquil-N-acetil-tiofosfóricos anteriormente conocidos de una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

10. Si se emplean, como sustancias de partida, el éster etílico de ácido N-(O,S-dimetiltiofosforil)-iminoformico e isopropilamina, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas



Las sustancias de partida a aplicar están terminantemente definidas en forma general por las fórmulas (II) y (III).

20. En la fórmula (II), R, R' y Alk representan preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono, mientras que en la fórmula (III) R" representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, alqueno con 3 a 4 átomos de carbono, ciclohexilo o el radical de piridina.

25. Como ejemplos de aminas aplicables según el invento, como sustancias de partida, en detalle sean mencionadas:

metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil-, sec-butil-, ter-butil-, iso-butil-, alil-, butenil-, ciclohexilamina y 2-amino-piridina.

30. Las aminas a emplear como sustancias de partida son conocidas.

412437



5. Los ésteres alquílicos de ácido iminofórmico fosforilados aplicables según la invención son nuevos y son producidos, según un procedimiento que no pertenece al estado de la técnica, a partir de las amidas de ésteres de ácidos O,S-dialquil-tiolofofosfóricos, conocidas de la literatura (compárese: Patente norte-americana No. 3.309.266), con ésteres alquílicos de ácido ortofórmico. Su preparación constituye el objeto de una solicitud de patente ulterior. Como ejemplos de ésteres alquílicos de ácido iminofórmico fosforilados aplicables según el invento, sean mencionados: 10. los ésteres etílicos de los ácidos N-(O,S-dimetil-, respectivamente O,S-dimetil-, respectivamente O,S-dipropil-tiolofofosforil)-iminofórmicos.

15. El procedimiento de preparación de las sustancias según el invento, puede ser realizado en presencia o en ausencia de disolventes o diluyentes. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen principalmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina, clorobenceno, 20. cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono; éteres, tales como éter dietílico o dibutílico, dioxano; además, cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo. 25.

La temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y 100°C, preferiblemente entre 10° y 25°C.

30. Por lo general, se lleva a cabo la reacción a la presión normal. Para la realización del procedimiento, se

412437



juntan los componentes bajo agitación en presencia o ausencia de uno de los disolventes o diluyentes arriba mencionados; subsiguientemente se sigue agitando a las temperaturas indicadas durante varias horas y a continuación se eliminan por destilación los componentes fácilmente volátiles eventualmente todavía presentes, tales como disolventes.

5.

Las substancias según el invento, en la mayoría de los casos, se presentan en forma de aceites incoloros hasta débilmente coloreados que no pueden ser destilados sin descomposición, pero que pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles por la llamada "destilación inicial", vale decir, por un prolongado calentamiento bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas, y pueden ser purificadas de esta manera. Para su caracterización sirve sobre todo el índice de refracción. Si se presentan en forma cristalina, para su caracterización sirve el punto de fusión.

10.

15.

Como ya se ha mencionado varias veces, las nuevas imidas de ésteres de ácidos N-(aminometiliden)-tiol-fosfóricos se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobresaliente contra insectos y ácaros nocivos para plantas, teniendo una buena actividad contra insectos tanto chupadores, como mordedores y contra ácaros (Acarina) a una baja fitotoxicidad.

20.

A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habichuelas (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de las papas (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla del grosellero (*Cryptomyzus korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappahis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopte-*

25.

30.

412437



- rus arundinis) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de la hiedra (*Aspidiotus hederae*) la cochinilla de los agrinos (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piezma quadrata*), la chinche del algodón (*Dysdercus intermedium*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como *Auscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

- En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de mencionarse las orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales como la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*), la lagarta peluda (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*), la oruga de librea (*Malacosoma neustria*); además, la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de los sembrados (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña falena invernal (*Cheimatobia Brumata*), la lagarta pequeña de la encina (*Tortrix viridana*), la oruga negra de antiope (*Laphygma frugiperda*) y la rosquilla negra del algodón egipcio (*Prudenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hypomeuta padella*), la polilla de la harina (*Ephestia kühniella*) y la gran polilla de la cera (*Galleria mellonella*).

- Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius*) = (*Calandra granaria*), la dorifera (*Leptinotarsa decemlineata*), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochlea-*

412437



5. riae), el escarabajo brillante de la colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero del frambueso (*Byturus tomentosus*), el gorgojo de las habichuelas (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*dermestes frischi*), el escarabajo de Khapra (*Trogoderma granarium*), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribolio castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo del maíz (*Calandra o Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*) y la carcoma dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejerros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (15. *Leucophaea o Rhyparobia madeirae*), la cucaracha negra de las cocinas (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*; además, ortópteros, por ejemplo el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, la hormiga de la pradera (20. *Lasius niger*).

- Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterraneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (25. *Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y el moscón azul de la carne (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*); además, mosquitos, por ejemplo cenzales, tales como el mosquito de la fiebre (30.

412437



amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

5. A los ácaros (Acari) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de hebichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o *Tetranychus urticae*) y el ácaro hilador de los frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas, por ejemplo el ácaro de agalla del grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por ejemplo el ácaro amarillo o de la punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro del fresal o de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente el arador del cuero (*Ornithodoros moubata*).
- 10.

15. Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma en sí conocida por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, así como también solventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes.
20. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como solventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes ta-
- 25.
- 30.

412437



- les como butanol o glicol, así como los éteres y ésteres, cetonas, tal como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida o dimetilsulfóxido, así como agua; bajo
5. agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son líquidos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo freón; como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos molidos tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos: como agentes emulsionantes entran en consideración emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos: como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 10.
- 15.
- 20.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

- Por lo general, las formulaciones contienen entre
25. 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso.

- Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspen-
- 30.

412437



siones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

5.

Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.

10.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultrabajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %

Ejemplo A.

15.

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

20.

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

25.

Se rocía la preparación de sustancia activa sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de gotas y sobre las hojas se colocan larvas de la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*).

30.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna larva.

412437



Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

Tabla 1.

5. (Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con larvas de Phaedon

	Substancias activas	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
10.	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	0,1	90
	(conocida)	0,01	0
15.	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7-n \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	0,1	100
		0,01	50
20.	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	0,1	100
		0,01	100
25.	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	0,1	100
		0,01	90
30.	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	0,1	100
		0,01	100
30.	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	0,1	100
		0,01	50

412437



Ejemplo B.

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10. La preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de col (Brassica oleracea) fuertemente atacadas por el pulgón del duraznero (Myzus persicae), hasta su mojadura al grado de formación de gotas.

15. Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras 0 % significa que no fué matado ningún pulgón.

20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 2:

Tabla 2.

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

Substancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$  \begin{array}{c}  \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{''} \end{array} \text{NH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{''} \end{array} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\  \text{CH}_3\text{S} \diagup  \end{array}  $	0,01	20
$  \text{CH}_3\text{S} \diagup \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{''} \end{array} \text{NH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{''} \end{array} \text{C} \text{---} \text{CH}_3  $	0,001	0
(conocida)		

412437

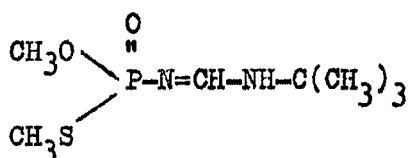


Tabla 2. (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

5.	Substancias activas	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
----	---------------------	--	--



0,01

100

0,001

35

10.

Ejemplo C.

Ensayo con Rhopalosiphum (efecto sistemático)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

15.

Para la producción de una preparación adecuada de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la substancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

20.

Con la preparación de substancia activa se riegan plantas de avena (Avena sativa) fuertemente atacadas por el pulgón de la avena (Rhopalosiphum padi), de tal modo que la preparación de substancia activa penetra en el suelo sin humectar las hojas de las plantas de avena. La substancia activa es absorbida por las plantas de avena desde el suelo y así llega a las hojas atacadas.

25.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún pulgón.

30.

412437



Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de la evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

Tabla 3.

5.

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Rhopalosiphum (efecto sistemático)

Substancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días.
10. $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	0,01	100
(conocida)	0,001	0
15. $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}=\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	0,01	100
	0,001	85
20. $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}=\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	0,01	100
	0,001	100
25. $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}=\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,01	100
	0,001	70

412437



Ejemplo D.

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5.

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10.

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de habichuela (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuela están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.

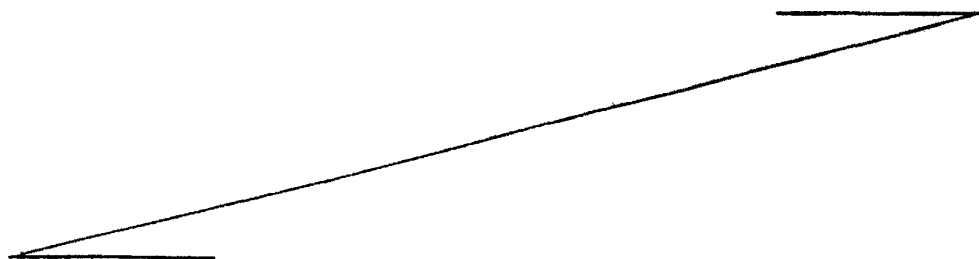
15.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contando los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es indicado en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún ácaro hilador.

20.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

25.



412437



Tabla 4.

(Acares nocivos para plantas)

Ensayo con Tetranychus / resistente

	Substancias activas	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
5.	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \quad \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{P-NH-C-CH}_3 \end{array} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0,1	0
10.	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{P-NH-C-CH}_3 \end{array} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0,1	20
15.	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-N=CH-NH-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \end{array} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$	0,1	95
	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-N=CH-NH-CH}_3 \end{array} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$	0,1	98
20.	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-N=CH-NH-C}_3\text{H}_7\text{-n} \end{array} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$	0,1	90
25.	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-N=CH-NH-CH(CH}_3)_2 \end{array} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$	0,1	95
	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-N=CH-NH-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2 \end{array} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$	0,1	95
30.	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-N=CH-NH-C(CH}_3)_3 \end{array} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$	0,1	99
		0,01	40

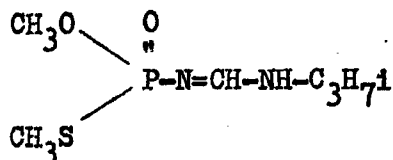
412437



Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1:

5.



10.

15.

A 40 g (0,2 moles) del éster etílico de ácido N-(O, S-dimetiltiolofoforil)-iminofórmico disueltos en 100 ml de benceno bajo enfriamiento, manteniéndose la temperatura a 10-15°C, y bajo agitación se agregan gota a gota 14 g (0,2 moles) de isopropilamina en 50 ml de benceno. Subsiguientemente bajo enfriamiento se agita durante 2 horas, se elimina el disolvente por destilación en vacío y se somete el residuo a la referida "destilación inicial". Se obtienen 35 g (83 % de la teoría) de la imida del diéster del ácido N-(N'-isopropilaminometiliden)-O,S-dimetiltiolofofosfórico con el índice de refracción  $n_D^{24} = 1,5161$ .

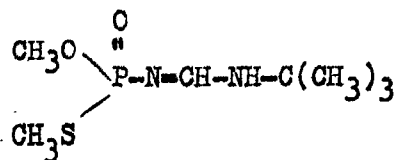
Análogamente se prepararon los siguientes compuestos:

20.

Ejemplo No.	constitución	propiedades físicas (índice de refracción, punto de fusión)
-------------	--------------	---

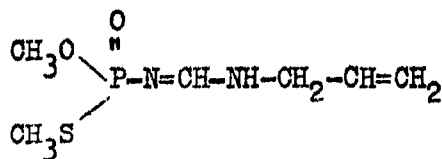
25.

2



$n_D^{26} = 1,5129$

3



$n_D^{26} = 1,5341$

412437



Ejemplo No.	constitución	propiedades físicas (índice de refracción, punto de fusión)
5.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \text{P}-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11} \\ \text{CH}_3\text{S} \diagup \end{array}$	$\begin{array}{l} 23 \\ n_D = 1,5336 \end{array}$
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \text{P}-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}_3\text{S} \diagup \end{array}$	$\begin{array}{l} 23 \\ n_D = 1,5141 \end{array}$
10.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \text{P}-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{S} \diagup \end{array}$	$\begin{array}{l} 25 \\ n_D = 1,5322 \end{array}$
15.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \text{P}-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}_3\text{S} \diagup \end{array}$	$\begin{array}{l} 28 \\ n_D = 1,5167 \end{array}$
20.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \text{P}-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{S} \diagup \end{array}$	$\text{P.f.} = 118-122^\circ\text{C}$

El éster etílico de ácido N-(O,S-dimetiltiolfosforil)-iminofórmico de aplicación como compuesto de partida, es preparado como sigue:

25. Se calientan 71 g (0,5 moles) de amida de éster de ácido O,S-dimetiltiolfosfórico con 92 g de éster etílico de ácido ortofórmico durante 4 horas a la temperatura de ebullición con reflujo. Subsiguientemente se elimina por destilación el alcohol formado y se destila el residuo. Se obtienen 56 g (57 % de la teoría) del deseado éster etílico de

30. ácido N-(O,S-dimetiltiolfosforil)-iminofórmico del P.e. =

412437



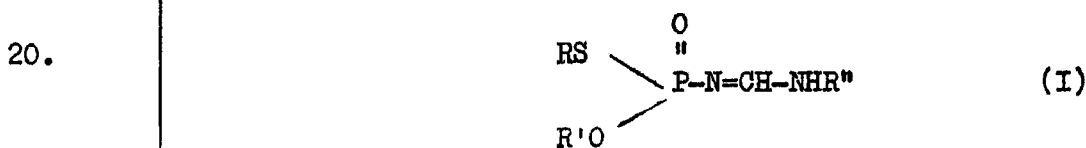
84°C/0,01 mm Hg y del índice de refracción  $n_D^{22} = 1,4892$ .

NOTA

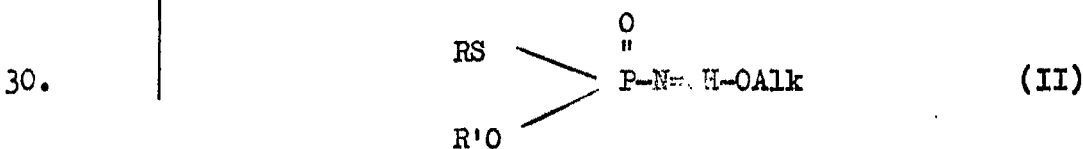
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

- 5. constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 9 de Marzo de 1.972, bajo el
- 10. número P 22 11 338.8; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR IMIDAS DE ESTERES DE ACIDOS N-(AMINOMETILIDEN)-TIOL-FOSFORICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar imidas de ésteres de ácidos N-(aminometiliden)-tiol-fosfóricos, de fórmula



- 25. en la que R y R' son alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R'' es alquilo o alquenilo con hasta 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 4 a 6 átomos de carbono o un heterociclo conteniendo nitrógeno, caracterizado porque se hacen reaccionar ésteres alquílicos de ácido iminofórmico fosforilados, de fórmula





412437

en la cual R y R' tienen el significado arriba indicado y Alk representa alquilo de bajo peso molecular, con aminas de fórmula



5.

en la cual R'' tiene el significado arriba definido, eventualmente en presencia de diluyentes, a temperaturas comprendidas entre 0 y 100°C, preferentemente entre 10 y 25°C.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diluyente, se emplea preferentemente benceno, tolueno o xileno.

3.- Procedimiento para preparar imidas de ésteres de ácidos N-(aminometiliden)-tiol-fosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 MAR. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MUDEY  
Por P. Elmesdel L. Gasta Fernández