



Case 5-8154/1+2/=

414087 474087

F.E. 9-12-75

Int. Cl.: C07F; A01N

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

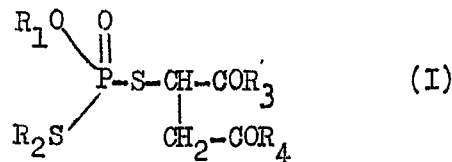
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DEL ACIDO TIOFOSFORICO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a ésteres de ácido tiol-fosfórico, al procedimiento para prepararlos y a su empleo para combatir a los parásitos.

Estos ésteres de ácido tiol-fosfórico tienen la fórmula



10. en la que

R₁ significa metilo o etilo;

R₂ significa n-propilo, n-butilo, isobutilo,

BAD ORIGINAL



414087

butilo secundario, n-pentilo, pentilo secundario o metoxietilo;

5. R_3 y R_4 significan cada uno metoxilo, etoxilo, metoxietoxilo, etoxietoxilo, etoxietoxietoxilo n-propoxilo, isopropoxilo, n-hexiloxilo, ben-



10. R_5 y R_6 significan cada uno hidrógeno, metilo o arilo.

Por su acción se prefieren los compuestos de la fórmula I en los que

R_1 significa metilo o etilo;

R_2 significa n-propilo, amilo secundario o metoxietilo; y

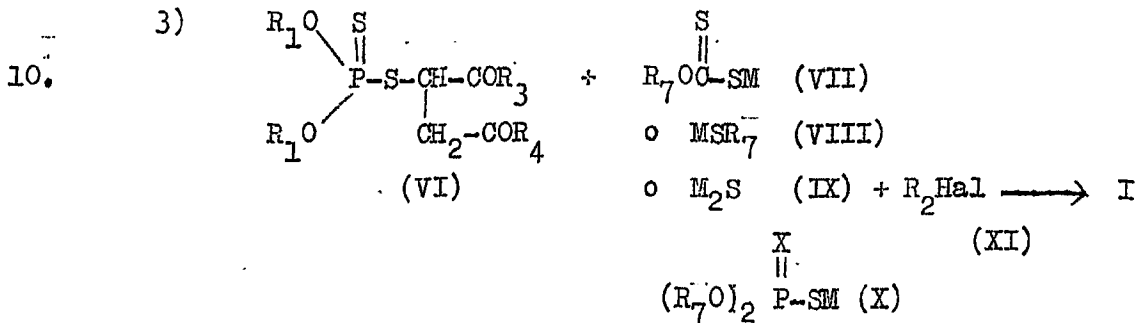
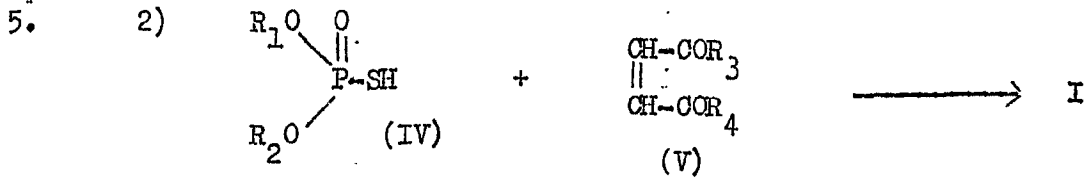
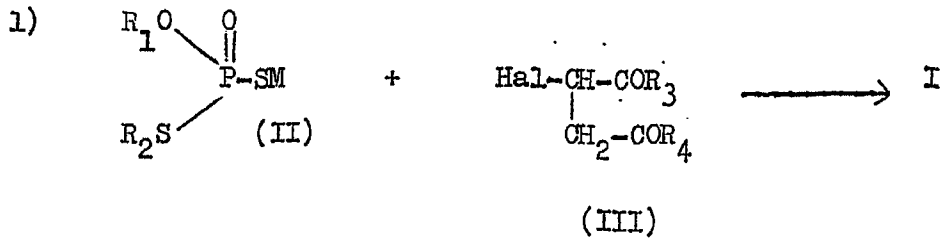
15. R_3 y R_4 significan metoxilo, etoxilo, isopropoxilo, benciloxilo o metoxietoxilo.

20. En la patente alemana nº 1.164.408 se describen como insecticidas compuestos análogos. Respecto a estos últimos, los compuestos de la fórmula I que aquí se revelan manifiestan acción sorprendentemente mejor contra los insectos, particularmente contra los insectos devoradores y chupadores.

25. Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse por los métodos siguientes, descritos, por ejemplo, en la patente norteamericana nº 2 578 652:



414087



15. En las fórmulas II a XI, los símbolos R₁ hasta R₄ tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I; R₇ representa alquilo de C₁ a C₄, X representa oxígeno o azufre, Hal representa cloro, bromo o yodo y M representa amonio, alquilamonio de C₁-C₄ o metal alcalino.

20. En la reacción 1, muchas veces resulta necesario emplear catalizadores, como, por ejemplo, yoduro potásico. Para iniciar la reacción 2 se utilizan la luz ultravioleta, los peróxidos (como, por ejemplo, el agua oxigenada) o la hidroquinona. La realización de las reacciones 1 a 4 se efectúa con una temperatura de reacción entre 0 y 90°C, y particularmente a 20-60°C, con presión normal y en disolventes o diluentes.

25. En concepto de disolventes o diluentes son

414087



5. aptos, por ejemplo, los éteres y los compuestos etéreos, como el éter dietílico, el éter dipropílico, el dioxano y el tetrahydrofurano; las amidas, como las amidas de ácido carboxílico N,N-dialquiladas; los hidrocarburos alifáticos, aromáticos o halogenados, en particular el benceno, el tolueno, los xilenos, el cloroformo y el clorobenceno; los nitrilos, como el acetonitrilo; el sulfóxido de dimetilo; las cetonas, como la acetona y la metiletilcetona, y el agua. Para los procesos 3 y 4 es apto también el etanol.

10. Las materias de partida de las fórmulas II, IV y VI pueden prepararse de manera análoga a métodos conocidos, descritos, por ejemplo, en "Organic Reactions II", páginas 1 a 48.

15. Los compuestos de la fórmula I presentan amplia acción biocida y pueden utilizarse para combatir parásitos vegetales y animales de diversas clases.

20. En particular, los compuestos de la fórmula I tienen propiedades insecticidas y acaricidas y pueden utilizarse contra todos los estadios de desarrollo (como, por ejemplo, huevos, larvas, crisálidas, ninfas y adultos) de insectos y representantes del orden Acarina, como, por ejemplo, contra los insectos de las familias: teltigónidos, grílidos, grillotalpidos, blátidos, pedúvidos, pirrohocorios, cimídicos, delfácidos, afídidos, diaspídidos, pseudocócidos, escarabeidos, dermésidos, coccinélidos, tenebriónidos, crisomélidos, brúquidos, tineidos, noctúidos, limátridos, pirálidos, culícidos, tipúlidos, estomóxidos, tripétidos, múscidos, califóridos y pulícidos, lo mismo que contra los acáridos de las familias de los ixódidos, los argásidos, los tetraníquidos y los dermanísidos.

414087



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-O, O-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-metoxi-carbamil-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)

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

(DEMETON)

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

(THIOMETON)

O,O-dietil-S-etilmercaptometil-ditiofosfito

(PHORATE)

O,O-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-dietil-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-triclorofeniletil-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

41408



(FENTHION)

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

0-0-dietil-0-p-(metilsulfinil)-fenil-ti ofosfato

5. (FENSULFOTHION)

0-p-(dimetilsulfamido)-fenil-0,0-dimetil-ti ofosfato

(FAMPHUR)

0,0,0',0'-tetrametil-0,0'-ti odi-p-fenilenti ofosfato

0-etil-S-fenil-etil-diti ofosfonato

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-dietilti o-
fosfato

0,0-dietilti ofosfato de fenilglioxilonitrioxima

(PHOXIM)

20. 0,0-dietil-0-(3-cloro-4-metil-2-oxo-2-H-1-benzopiran-
7-11)-ti ofosfato (COUMAPHOS)

2,3-p-dioxanditiol-S,S-bis-(0,0-dietildi ti ofosfato)

(DIOXATHION)

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

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

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

(4)-metil $\sqrt{7}$ -diti ofosfato

0,0-dimetil-S-ftalimidometil-diti ofosfato (IMIDAN)

0,0-dietil-0-(3,5,6, triclora-2-piridil)-ti ofosfato

414087



- 0,0-dietil-0-2-piracilinil-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-
di ti ofosfato (AZINPHOSAETHYL)
10. S-4,6-diamino-s-triacin-2-il)-metil7-0,0-dimetil-diti o-
fosfato (MENAZON)
0,0-dimetil-0-(3-cloro-4-nitrofenil)-ti ofosfato
(CHLORTHION)
0,0-dimetil-0 (o S)-2-(etil ti oetil)-ti ofosfato
(DEMETON-S-METHYL)
15. Cloruro de 2-(0,0-dimetil-fosforil-ti ometil)-5-metoxi-
piron-4-3,4-diclorobencil-trifenilfosfoni o
0,0-dietil-S-(2,5-diclorofenil ti ometil)-diti ofosfato
(PHENKAPTON)
20. 0,0-dietil-0-(4-metil-oumarinil-7)-ti ofosfato
(POTASAN)
5-amino-bis-(dimetilamido)-fosfinil-3-fenil-1,2,4-
triazol (TRIAMIPHOS)
N-metil-5-(0,0-dime til ti ofosforil)-3-ti a valeramida
25. (VAMIDOTHION)
0,0-dietil-0-2-dimetilamino-4-metilpirimidil-(6)7-
ti ofosfato (DIOCTHYL)
0,0-dimetil-S-(metilcarbamol metil)-ti ofosfato
(OMETHOAT)
0-etil-0-(8-quinolil)-fenil ti ofosfonato

414087



(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-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-O,O-dimetil-ti ofosfato

414087



(AZOTHOAT)

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-clorofenil-tiometil)-diti ofosfato

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

(CARBOPHENOTHION)

O,O-dietil-S-p-clorofenil-tiometil-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-isooxazolil)-ti ofosfato

2-(dietoxifosfinilimino)-4-metil-1,3-ditiolano

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-2piridil-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

414087



(SULFOTEP)

dimetil-1,3-di-(carbometoxi)-1-propen-2-il-fosfato
dimetil-(2,2,2-tricloro-1-butirolloxi-1-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. (MIPAFIX)

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-benzodioxafosforina
octametilpirofosforamida

30. (SCHRADAN)

414087



- bis-(dimetoxiti ofosfinilsulfuro)-fenilmetano
N,N,N',N'-tetrametildiamidofluorofosfato
(DIMEFOX)
- 0-fenil-0-p-nitrofenil-metanti ofosfonato
5. (COLEP)
- 0-metil-0-(2-cloro-4-tercibutil-fenil)-N-metilamido-
tiofosfato (NARLENE)
- 0-etil-0-(2,4-diclorofenil)-feniltiofosfonato
0,0-dietil-0-(4-metilmercapto-3,5-dimetilfenil)-tiofos-
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 tiofosfato
0,0-dimetil-0-(3-cloro-4-dietilsulfamilfenil)-tiofos-
fato
0-metil-0-(2-carboisopropoxifenil)-amidoti ofosfato
5-(0,0-dimetilfosforil)-6-cloro-biciclo(3.2.0)-hepta-
20. dieno-(1,5)
0-metil-0-(2-isopropoxi carbonil-1-metilvinil)-etilami-
doti ofosfato

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)

414087



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

(BINAPACRYL)

2-secubutil-4,6-dinitrofenil-ciclopropionato

2-secubutil-4,6-dinitrofenil-isopropil-carbonato

5. (DINOBUION)

DIVERSOS

piretina I

piretina II

3-allyl-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 (FENOZAFLOL)

414087



- 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
(CHORPHENAMIDIN)
- 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'-cloranilino-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
(CARBARYL)
30. 2-butinil-4-clorofenilcarbamato

414087



- 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
(CARBOPURAN)
- 15. 2-metil-2-metiltio-propionaldehido-O-(metilcarbamoil)-
oxima (ALDICARB)
- 8-quinaaldil-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)

414087



- 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-4-metilcarbamato
2-ciclopentilfenil-N-metilcarbamato
3-dimetilamino-metileniminofenil-N-metilcarbamato
(FORMETANATE) y sus sales
30. 1-metiltio-etilimino-N-metilcarbamato (METHOMYL).

414087



- 2-metilcarbamoiloximino-1,3-ditiolano
- 5-metil-2-metilcarbamoiloximino-1,3-oxitiolano
- 2-(1-metoxi-2-propoxi)-fenil-N-metilcarbamato
- 2-(1-butiln-3-il-oxi)-fenil-N-metilcarbamato
- 5. 1-dimetilcarbamil-1-metiltio-O-metilcarbamil-formoxima
- 1-(2'-cianoetiltio)-O-metilcarbamil-acetaldoxima
- 1-metiltio-O-carbamil-acetaldoxima
- 0-(3-secubutilfenil)-N-feniltio-N-metilcarbamato
- 2,5-dimetil-1,3-ditiolan-2-(O-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-1-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-alloxifenil-N-metilcarbamato
- 25. 2-propargiloximetoxi-fenil-N-metil-carbamato
- 2-alloxifenil-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

414087



- 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-etoxicarboniletil)-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-dimetilhidrorresorcinoldimetilcarbamato
- 2- $\sqrt{\text{etil-propargilamino}}$ -fenil-N-metilcarbamato
- 2- $\sqrt{\text{metil-propargilamino}}$ -fenil-N-metilcarbamato
- 2- $\sqrt{\text{dipropargilamino}}$ -fenil-N-metilcarbamato
- 15. 4- $\sqrt{\text{dipropargilamino}}$ -3-tolil-N-metilcarbamato
- 4- $\sqrt{\text{dipropargilamino}}$ -3,5-xilil-N-metilcarbamato
- 2- $\sqrt{\text{alil-isopropilamino}}$ -fenil-N-metilcarbamato
- 3- $\sqrt{\text{alil-isopropilamino}}$ -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)

414087



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)

5. 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 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 abanos.

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 pasados de rociadura, en los que se emplean preparaciones acuosas.

15. 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 y con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Estas pueden hallarse 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

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

30.

414087



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 precipitado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos de
10. 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., 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.

25. También pueden prepararse granulados de polímeros, 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 efectúa una polimeriza -

414087



- 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-alcuiflenoles
con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y

414087



- 8 o 9 átomos de carbono en el radical alquílico, 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.

414087



- do; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehido; 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 terciarios; 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-

414087



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 %;

10.

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.

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,

414087



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,

414087



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



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.

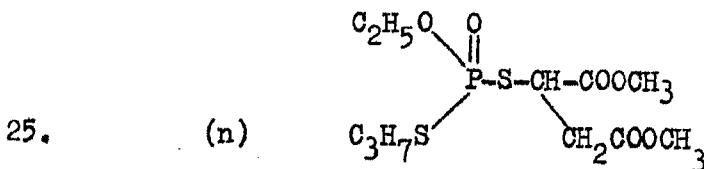
15. Agentes para rociadura :

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



Se depositan
30 g de sal potásica del ácido O-etil-S-propilditiofos-
fórico y



2 g de yoduro potasico en
 200 cc de acetonitrilo. Se añaden
 24 g de éster dimetílico de ácido bromosuccínico y
 se agita la mezcla por una noche a la temperatura
 del ambiente y a continuación por 6 horas todavía a
 50-60°C. Después del enfriamiento, se separan las
 sales por succión, se evapora la solución en vacío y
 se recoge el residuo en cloruro de metileno. Se la-
 va la solución consecutivamente con

- 10. 50 cc de agua,
- 50 cc de lejía 1 N de sosa cáustica y
- 50 cc de agua y se excluye el disolvente en vacío a
 50°C de temperatura del baño.

Se obtiene como residuo la materia activa de
 la fórmula expuesta arriba, en forma de un aceite amarillo
 con el índice de refracción $n_D^{24} = 1,4982$.

Rendimiento: 26,2 g.

De manera análoga se preparan también los
 compuestos siguientes

20.

| Compuesto | Datos físicos |
|---|---------------------|
| $ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{S}-\text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{COOCH}_3 \\ \text{(n) C}_4\text{H}_9\text{S} \end{array} $ | $n_D^{24} = 1,4973$ |

25.

414087



| Compuesto | Datos físicos |
|--|---------------------|
| 5. $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P-S-CH-COOC}_3\text{H}_7 \text{ (i)} \\ \diagup \quad \\ (\text{n})\text{C}_3\text{H}_7\text{S} \quad \text{CH}_2\text{-COOC}_3\text{H}_7 \text{ (i)} \end{array}$ | $n_D^{28} = 1,4758$ |
| 10. $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P-S-CH-COOCH}_2\text{-} \langle \text{Benzene Ring} \rangle \\ \diagup \quad \\ (\text{n})\text{C}_3\text{H}_7\text{S} \quad \text{CH}_2\text{-COOCH}_2\text{-} \langle \text{Benzene Ring} \rangle \end{array}$ | $n_D^{28} = 1,5523$ |
| $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P-S-CH-COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \diagup \quad \\ (\text{n})\text{C}_3\text{H}_7\text{S} \quad \text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$ | $n_D^{28} = 1,5681$ |
| 15. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P-S-CH-COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \\ (\text{n})\text{C}_3\text{H}_7\text{S} \quad \text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $n_D^{25} = 1,4940$ |
| 20. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P-S-CH-COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \\ (\text{n})\text{C}_4\text{H}_9\text{S} \quad \text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $n_D^{25} = 1,4932$ |
| $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P-S-CH-COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \\ (\text{sec})\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S} \quad \text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $n_D^{25} = 1,4833$ |

414087



doptera littoralis, Heliothis virescens y Leptinotarsa de-
cemlineata.

B) Acción insecticida por contacto

5. Unas plantas de haba (Vicia faba) criadas en macetas se infestaron, un día antes de la aplicación, con unos 200 pulgones (Aphis fabae) por planta. La aplicación se realizó por medio de una jeringa de aire comprimido sobre las hojas infectadas de pulgones, con un caldo para aspersiones en concentración de 1000 ppm (preparado a partir de unos polvos humectables al 26%).
- 10.

La evaluación se efectuó a las 24 horas de la aplicación.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción por contacto contra Aphis fabae.

15.

Ejemplo 3

Acción contra Chilo suppressalis

- 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; 3-4 mm de longitud) se efectuó dos 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 del arrozal. La evaluación de la acción insecticida se realizó 10 días después de aplicar el granulado.
- 20.
- 25.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra Chilo suppressalis.

414087



Ejemplo 4

Acción contra las garrapatas

A) Rhipicephalus bursa

5. En dos series de ensayos 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 la 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 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.

15. Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra los adultos y las larvas del Rhipicephalus bursa.

B) Boophilus microplus (larvas)

20. Con una serie de dilución análoga a la de la prueba A, se realizaron ensayos con 20 larvas OP-sensibles cada vez.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra las larvas sensibles del Boophilus microplus

25.

Ejemplo 5

Acción contra los ácaros hiladores

Unas plantas de Phaseolus vulgaris (habichuela enana) se cubrieron, 12 horas antes de la prueba de la



acción acaricida, con un trozo de hoja infestada, procedente de una cría en masa de Tetranychus urticae. Los estadios móviles transplantados se pulverizaron con los preparados de ensayo emulsionados, valiéndose de un pulverizador de cromatografía y procediendo de modo que no se llegara al chorreo del caldo de aspersion. Al cabo de 2 a 7 días 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 en cabinas de invernadero a 25°C.

5.

10.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra los huevos, las larvas y los adultos del Tetranychus urticae.

15.

- . . -

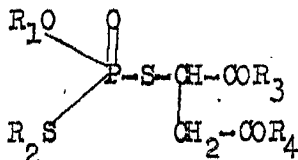
N O T A

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. 6265/72 del 27.4.72 y 3775/73 del 15.3.73.

20.

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

25.



en la que



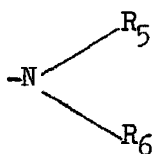
414087

414087 6 ABR.



- R₁ significa metilo o etilo;
- R₂ significa n-propilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, n-pentilo, pentilo secundario o metoxietilo;
- 5. R₃ y R₄ significan cada uno metoxilo, etoxilo, metoxietoxilo, etoxietoxilo, etoxietoxietoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-hexiloxilo, benciloxilo o el grupo

10.



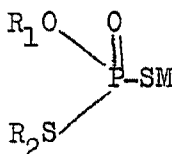
y

R₅ y R₆ significan cada uno hidrógeno, metilo o alilo,

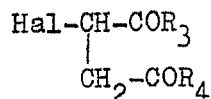
15.

constituyentes del componentes activo en agentes antiparasitarios, y en especial para combatir a los insectos del algodón, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula

20.



con un compuesto de la fórmula

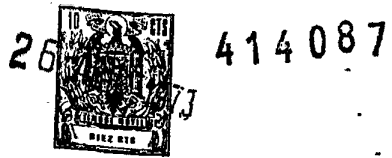


donde

25.

R₁ hasta R₄ tienen el mismo significado que se les





ha atribuido antes;

M representa amonio, alquilo, de C₁-C₄-amonio o metal alcalino; y

Hal representa cloro, bromo o yodo.

5. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1 caracterizado porque en una variante del mismo, se hace reaccionar un compuesto de la fórmula



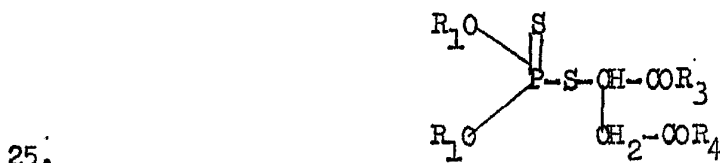
con un compuesto de la fórmula



donde

R₁ hasta R₄ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

20. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en otra variante del mismo, se hace reaccionar un compuesto de la fórmula



con un compuesto de la fórmula $R_7\overset{\overset{S}{||}}{O}-SM$ o MSR_7 o M_2S





26 ABR. 1973

o $(R_7O)_2P-SM$ y un compuesto de la fórmula R_2Hal
X

donde

R_1 hasta R_4 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

M representa amonio, alquilo de C_1-C_4 -
-amonio o metal alcalino;

R_7 representa alquilo de C_1-C_4 ; y

X representa oxígeno o azufre.

5.

10.

4. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos tiol-fosfórico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 37 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de Abril de 1973

p.a.

JAIMÉ MORA
P.P.

Firmado: JOSE L. MORA