

415630



Cas 5-8218/1+2/=

C<sup>o</sup> 7F // A<sup>o</sup> IN

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

415630

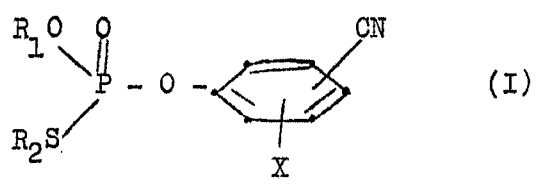
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES TIOLFOSFORICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

Los ésteres de ácido tiolfosfórico tienen la  
5. fórmula general



10. en la que

415630



R<sub>1</sub> significa metilo o etilo,  
R<sub>2</sub> significa n-propilo, (i)-butilo, butilo secundario, n-amilo, metoxietilo o etoxietilo y  
X significa hidrógeno, metilo, cloro o bromo.

5. Son de destacar los compuestos de la fórmula I,  
en la que

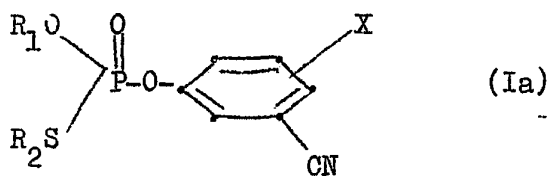
R<sub>1</sub> significa metilo o etilo,  
R<sub>2</sub> significa isobutilo, butilo secundario, n-amilo, metoxietilo o etoxietilo, y  
10. X significa hidrógeno, metilo, cloro o bromo.

A causa de su acción son ventajosos los compuestos de la fórmula I  
en la que

R<sub>1</sub> significa metilo o etilo,  
15. R<sub>2</sub> significa n-propilo, isobutilo o butilo secundario, y  
X significa hidrógeno, metilo, cloro o bromo.

Otro grupo especialmente ventajoso lo forman los compuestos de la fórmula general

20.



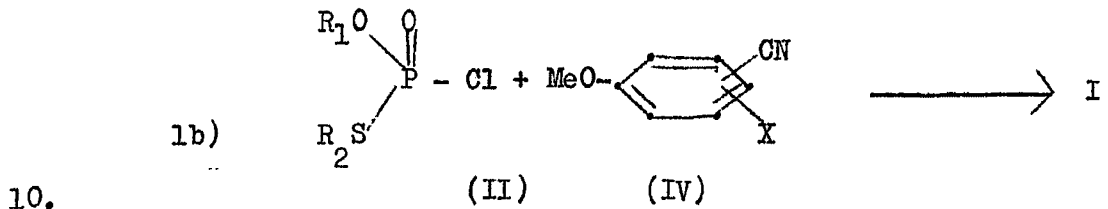
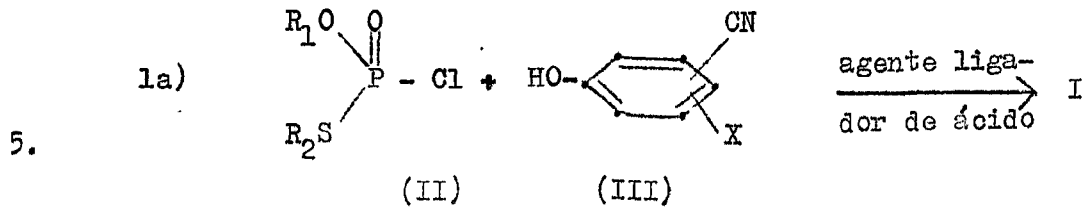
en la que

25. R<sub>1</sub> significa metilo o etilo,  
R<sub>2</sub> significa n-propilo, isobutilo o butilo secundario, y  
X significa hidrógeno, metilo, cloro o bromo.

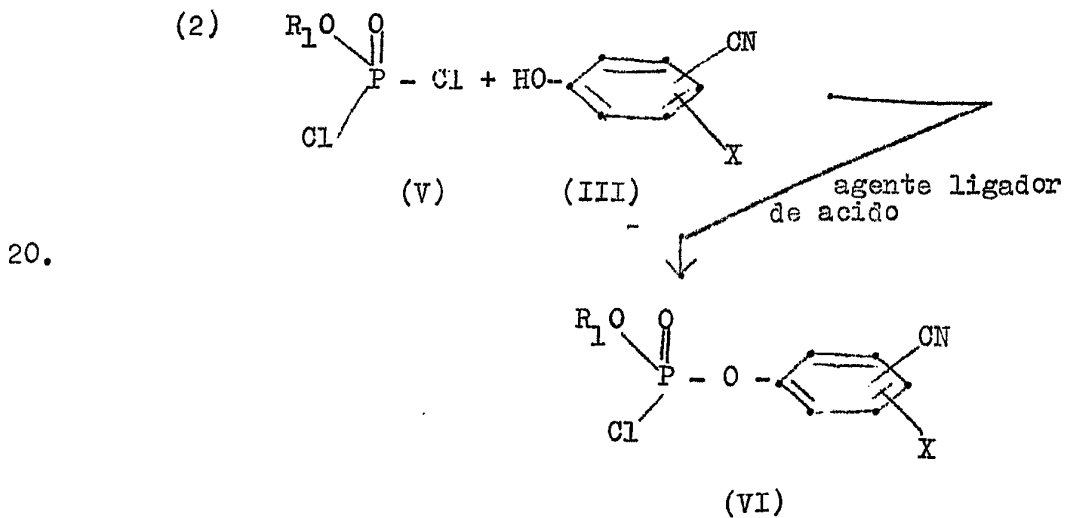


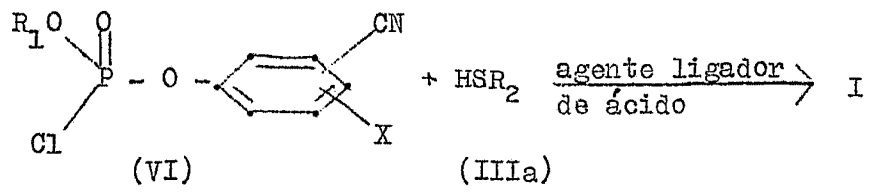
475630

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

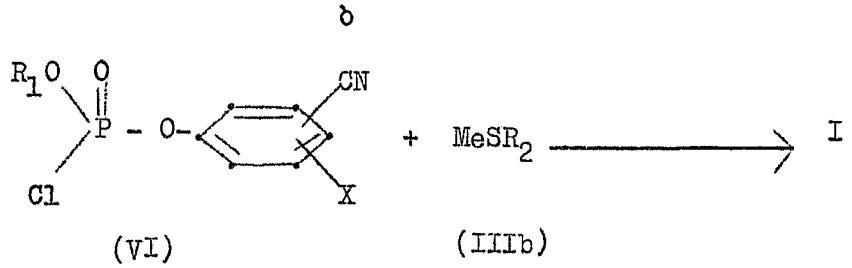


15. En las fórmulas II, III y IV,  $R_1$ ,  $R_2$  y X tienen la significación indicada para la fórmula I y Me representa un metal alcalino, en especial sodio o potasio, o representa un grupo de amonio, como por ejemplo el grupo  $(R_3)_3\text{-NH}^+$ , en el que  $R_3$  significa hidrógeno o alquilo





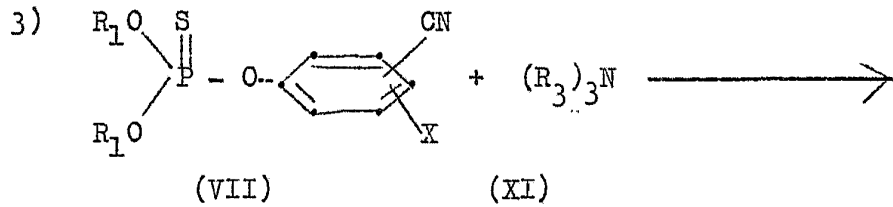
5.



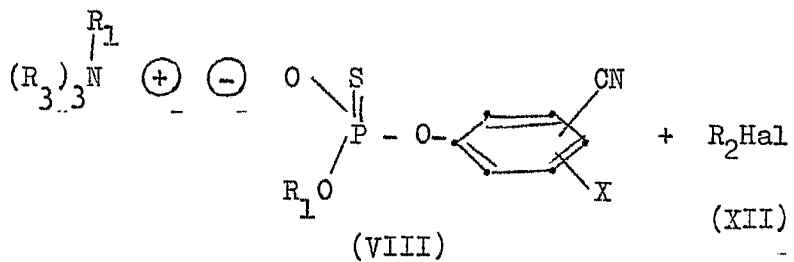
10.

En las fórmulas II, IIIa, IIIb, V y VI,  $R_1$ ,  $R_2$  y X tienen la significación indicada en la fórmula I y Me representa un metal alcalino, en especial sodio o potasio, o representa el grupo  $(R_3)_5\text{-NH}$ , en el que  $R_3$  significa hidrógeno o alquilo.

15.



20.

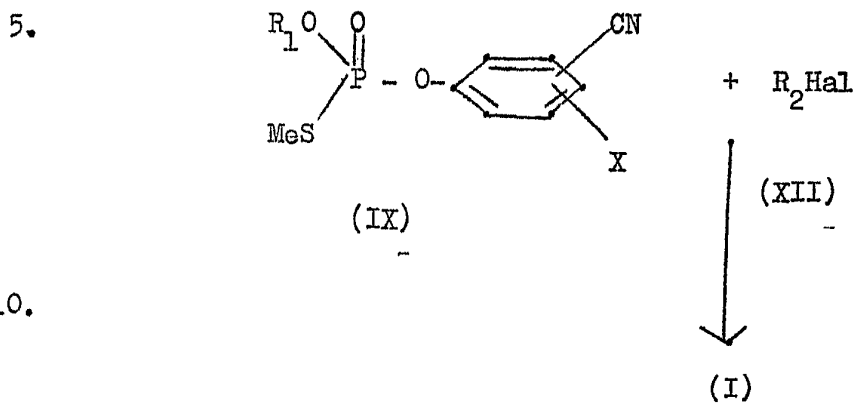
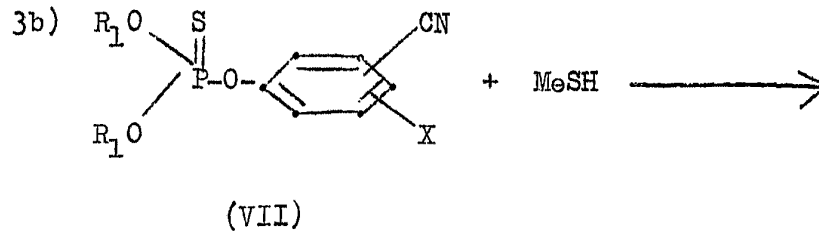


25.

(I)

415630

- 5 -



15. En las fórmulas VII a XII,  $R_1$  y X tienen la significación indicada para la fórmula I,  $R_4$  representa un radical de alquilo, Hal representa un átomo de halógeno, como cloro, bromo o yodo y Me representa un metal alcalino, amonio o alquilamonio.

20. Como agentes ligadores de ácido pueden entrar en consideración: aminas terciarias, por ejemplo trialquilaminas, piridina, dialquilanilina; bases inorgánicas, como hidruros, hidróxidos; carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos. En las reacciones es a veces necesario utilizar catalizadores, como por ejemplo cobre o cloruro de cobre. Los procedimientos la

25.  $1b$ , 2 y  $3a$  y  $3b$  se realizan a una temperatura de reacción entre  $0^\circ$  y  $130^\circ\text{C}$ , a una presión normal y en disolventes o diluentes.



- En calidad de disolventes o diluentes son apropiados por ejemplo éteres y compuestos etéreos como éter dietílico, éter dipropílico, dioxano, tetrahidrofurano; amidas, como amidas de ácido carboxílico N,N-dialquiladas; hidrocarburos alifáticos, aromáticos así como halogenados, en especial benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenceno; nitrilos como acetonitrilo; sulfóxido dimetílico; cetonas como acetona, metiletilcetona, agua (con exclusión del procedimiento 2). Para los procedimientos 3a y 3b también es apropiado el etanol.
- Las materias de partida de las fórmulas II, V, VI, VI y XIII, pueden prepararse análogamente a los métodos conocidos.
- Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse para combatir parásitos de diversa índole del reino animal y vegetal. Sobre todo muestra buena acción frente a insectos y representantes del orden acarina. Así pueden utilizarse contra todos los estados de desarrollo, como por ejemplo huevos, larvas, crisálidas, ninfas y adultos de insectos y representantes del orden acarina, como por ejemplo contra insectos de las familias: Teltigonidae, Gryllidae, Gryllotalpidae, Blattidae, Peduviidae, Phyrhocoriae, Cimicidae, Delphacidae, Aphididae, Diaspididae, Pseudococcidae, Scarabaeidae, Dermestidae, Coccinillidae, Tenebrionidae, Chrysomelidae, Bruchidae, Tineidae, Noctuidae, Lymatriidae, Pyralidae, Culcidae, Tipulidae, Stomoxydae, Trypetidae, Muscidae, Calliphoridae y Pullicudae, así como acaros de las familias Ixodidae, Argasidae, Tetranychidae y Dermanyssidae.

475630

-7-



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:

5. COMPUESTOS DE FOSFORO ORGANICOS  
anhídrido de ácido bis-O,O-diethylfosfórico  
(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-diethylcarbamoil-1-metilvinil-dimetil-fosfato  
(PHOSPHAMIDON)  
O,O-diethyl-O (o S)-2-(etiltio)-etil-tiofosfato  
(DEMETON)
25. S-(etiltioetil-O,O-dimetil-ditiofosfato  
(THIOMETON)  
O,O-diethyl-S-etilmercaptometil-ditiofosfite  
(PHORATE)  
O,O-diethyl-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-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

415630

-9-



(FENTHION)

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

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

5. (FENSULFOTHION)

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

(FAMPHUR)

0,0,0',0'-tetrametil-0,0'-tiodi-p-fenilentiofosfato

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- $\int$ 2-cloro-1-(2,5-diclorofenil) $\int$ -vinil-0,0-dietiltio-  
fosfato

0,0-dietiltiofosfato de fenilgloxilonitriloxima

(PHOXIM)

0,0-dietil-0-(3-cloro-4-metil-2-oxo-2-H-1-benzopiran-

20. 7-il)-tiofosfato (COUMAPHOS)

2,3-p-dioxanditiol-S,S-bis-(0,0-dietilditiofosfato)

(DIOXATHION)

5- $\int$ (6-cloro-2-oxo-3-benzoxazolinil)-metil $\int$ -0,0-dietil-  
ditiofosfato (PHOSALON)

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

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

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

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

415630



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

415630

- 11 -



(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)-di ti ofosfato

10. (ETHOAT-METHYL)

O,O-dietyl-S-(N-isopropilcarbamoilmetil)-di ti 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-(metil ti o)-fenil-fosfato

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

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

415630

- 12 -



(AZOTHOAT)

O-etil-S-4-clorofenil-etil-diti ofosfanato

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 ofos-  
fato

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

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

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-2-piridil-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

4 15 6 30



- (SULFOLEP)
- dimetil-1,3-di-(carbometoxi)-1-propen-2-il-fosfato  
dimetil-(2,2,2-tricloro-1-butiroiloxietil)-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-ditiofosfato
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-difenilditiofosfato  
O-etil-S-bencil-fenilditiofosfonato
15. O,O-dietil-S-bencil-tiofosfato  
O,O-dimetil-S-(4-clorofeniltiometil)-ditiofosfato  
(METHYLCARBOPHENOTHION)
- O,O-dimetil-S-(etiltiometil)-ditiofosfato  
diisopropilaminofluorofosfato
20. (MIPAFox)
- O,O-dimetil-S-(morfolinilcarbamoilmetil)-ditiofosfato  
(MORPHOTHION)
- bismetilamido-fenilfosfato  
O,O-dimetil-S-(bencensulfonil)-ditiofosfato
25. O,O-dimetil-(S y O)-etilsulfoniletal-tiofosfato  
O,O-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)
- 0-fenil-0-p-nitrofenil-metanti ofosfonato  
 5. (COLLEP)
- 0-metil-0-(2-cloro-4-tercibutil-fenil)-N-metilamido-  
 tiofosfato (NARLENE)
- 0-etil-0-(2,4-diclorofenil)-feniltiofosfonato  
 0,0-di-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-di-0-di-0-tiofosfato
- 0,0-dimetil-0-(3-cloro-4-di-etilsulfamilfenil)-tiofos-  
 fato
- 0-metil-0-(2-carboisopropoxifenil)-amidotiofosfato  
 5-(0,0-dimetilfosforil)-6-cloro-biciclo(3.2.0)-hepta-  
 20. dieno-(1,5)
- 0-metil-0-(2-isopropoxycarbonil-1-metilvinil)-etilami-  
 dotiofosfato
- NITROFENOLES Y DERIVADOS
- 4,6-dinitro-6-metilfenol, sal sódica  
 25. (DINITROCREOSOL)
- dinitrobutilfenol, (sal 2,2',2"-trietanolamínica)
- 2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol  
 (DINEX)
- 2-(1-metilheptil)-4,6-dinitrofenil-crotonato  
 30. (DINOCAP)

4 15 6 3 0



- 2-secubutil-4,6-dinitrofenil-3-metil-butenolato  
(BINAPACRYL)  
2-secubutil-4,6-dinitrofenil-ciclopropionato  
2-secubutil-4,6-dinitrofenil-isopropil-carbonato  
5. (DINOBTON)

DIVERSOS

- piretina I  
piretina II  
10. 3-alil-2-metil-4-oxo-2-ciclopenten-1-il-crisantemomato  
(ALLETRHRIN)  
6-cloropiperonil-crisantemomato  
(BARTHHRIN)  
2,4-dimetilbencil-crisantemomato  
15. (DIMETHHRIN)  
2,3,4,5-tetrahidroftalimidometil-crisantemomato  
sulfuro de 4-clorobencil-4-clorofenilo  
(CHLORBENSID)  
6-metil-2-oxo-1,3-ditiolo- $\sphericalangle$ 4,5-b $\sphericalangle$ -quinoxalina  
20. (QUINOMETHIONAT)  
monocarboxilato de (1)-3-(2-furfuril)-2-metil-4-oxoci-  
clopent-2-enil-(1)-(cis + trans)-crisantemo  
(FURETHRIN)  
2-pivaloil-indan-1,3-diona  
25. (PINDON)  
sulfuro de 4-clorobencil-4-fluorofenilo  
(FLUORBENSIDE)  
5,6-dicloro-1-fenoxicarbanil-2-trifluorometil-bencimi-  
dazol (FENOZAFLOP)



4 15 6 30

- 17 -



- 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-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)



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

415630

- 19 -



- 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-oximino)-3-cloro-biciclo[2.2.1]heptano  
2-(N-metilcarbamil-oximino)-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-benzofuranil)-N-metilcar-  
bamato  
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



- 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-dime-  
 til-carbamato  
 3-metil-4-(dimetilamino-metilmercapto-metilenimino)-fe-  
 nil-N-metilcarbamato  
 clorhidrato de 1,3-bis-(carbamoilitio)-2-(N,N-dimetilami-  
 10. no)-propano  
 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-  
 25. 4,7-metilenindano (HEPTACHLOR)  
 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,5,6,7,8,8al-  
 fa-octahidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftalina  
 30. (DIELDRIN)



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

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

5. Vehículos y aditivos apropiados pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de la formulación, como por ejemplo materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.
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 y suspensiones en 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 los agentes para este invento se realiza de manera ya conocida, por mezcla y molturación íntimas de las materias activas de la fórmula I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente bajo 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. timas de las materias activas de la fórmula I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente bajo adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Estas pueden hallarse y aplicarse en las formas de elaboración siguientes:
25. - Preparaciones sólidas: Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos;
- Preparaciones líquidas:  
a) concentrados de materia activa dispersables en agua: Polvo para aspersiones (polvos humectables), pastas y emulsiones;
- 30.



## 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., 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,  $\text{SiO}_2$ , 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 -

415630

- 23 -



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



- 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.

415630



- do; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehido; sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico; sulfonato 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 etilenglicoles terciarios, el cloruro de dialquildilaurilamonio y las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso.
- 5.
- 10.

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
- 15.
- 20.
- 25.
- 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 no fitotóxicos e inertes respecto a las materias activas.

Los agentes de este invento pueden aplicar - se 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 :

- 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.
- 20.

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

25.

Granulado:

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

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

415630

- 27 -



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,



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

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 -

415630

- 29 -



- 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

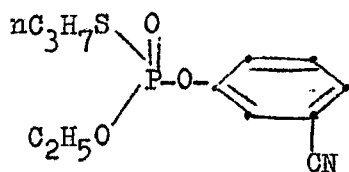
O-etil-S-n-propil-O-(3-cianofenil)tiolfosfato

25. A una solución de 14,3 g de 3-cianofenol en 100 cc  
de benceno se adicionan 12,23 g de trietilamina. A 10-15°C se  
adicionan a gotas bajo agitación constante 24,4 g de cloruro  
del ácido O-etil-S-n-propiltiolfosfórico. La agitación se  
prosigue luego durante 12 horas a temperatura ambiente y a  
continuación se lava con agua, solución de CO<sub>2</sub> al 3% y de



nuevo con agua. Tras el secado sobre sulfato sódico exento de agua se destila el benceno y el residuo se purifica mediante destilación molecular (140°C/0,005 Torr). Se obtiene el compuesto de la fórmula

5.



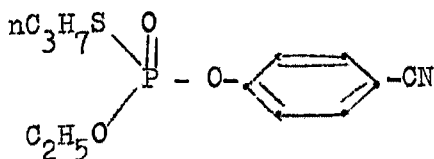
con una refracción de  $n_D^{24} : 1,5259$

10.

En forma análoga se preparan asimismo los compuestos siguientes:

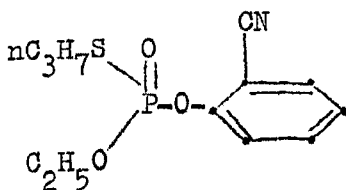
compuestodatos físicos

15.

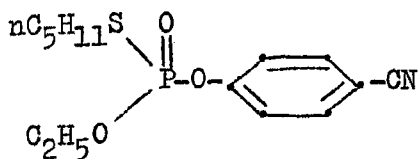


p. de eb. 135°C/0,001  
Torr  $n_D^{20} : 1,5306$

20.

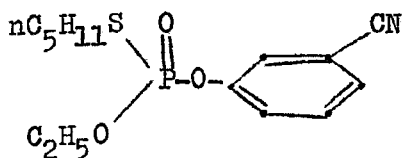


$n_D^{24} : 1,5226$



$n_D^{20} : 1,5240$

25.



$n_D^{20} = 1,5236$

415630 -331-



5. CCCCCS(=O)(OCC)c1ccc(C#N)cc1  $n_D^{20} = 1,5238$
5. CCCCS(=O)(OC)c1ccc(C#N)cc1  $n_D^{20} = 1,5358$
- CCCCS(=O)(OCC)c1ccc(C#N)c(C)c1  $n_D^{20} = 1,5290$
10. CCCCOCCCS(=O)(OCC)c1ccc(C#N)cc1  $n_D^{20} = 1,5210$
15. CCOCCCS(=O)(OCC)c1ccc(C#N)cc1  $n_D^{20} = 1,5349$
- CCCCS(=O)(OCC)c1ccc(C#N)cc1  $n_D^{20} = 1,5245$
20. CCC(C)CS(=O)(OCC)c1ccc(C#N)cc1  $n_D^{20} = 1,5211$

415630

- 32 -



- $$\begin{array}{c} \text{iC}_4\text{H}_9\text{S} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CN} \end{array}$$
 $n_D^{20} : 1,548$
5. 
$$\begin{array}{c} \text{sec. C}_4\text{H}_9\text{S} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CN} \end{array}$$
 $n_D^{20} : 1,5420$
10. 
$$\begin{array}{c} \text{nC}_3\text{H}_7\text{S} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CN} \end{array}$$

p. de eb.: 150°C/  
0,005 Torr
15. 
$$\begin{array}{c} \text{nC}_3\text{H}_7\text{S} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{CN} \end{array}$$

p. de eb.: 145°C/  
0,005 Torr
20. 
$$\begin{array}{c} \text{nC}_3\text{H}_7\text{S} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{CN} \end{array}$$

p. de eb.: 143-147°C/  
0,005 Torr
25. 
$$\begin{array}{c} \text{nC}_3\text{H}_7\text{S} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-\text{CN} \end{array}$$

p. de eb.: 150°C/0,001 Torr  
(Destilación molecular)  
 $n_D^{20} : 1,5663$
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{S} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-\text{CN} \end{array}$$
 $n_D^{20} : 1,5693$

415630

- 33 -



EJEMPLO 2

Acción insecticida por ingestión

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

10. Una vez seca la empañadura, se poblaron las plantas de tabaco con larvas de *Spodoptera littoralis* (estadio L<sub>3</sub>) y de *Heliothis virescens* (estadio L<sub>3</sub>) y las plantas de patata por 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 prueba buena acción por ingestión contra *Spodoptera littoralis*, *Heliothis virescens* y *Leptinotarse decemlineata*.

15. EJEMPLO 2

Acción contra *Chilo suppressalis*

20. En macetas de plástico que tenían 17 cm de diámetro superior se plantaron cada vez 6 plantas de arroz de la especie Caloro, que se cultivaron hasta alcanzar 60 cm aproximadamente de altura. La infestación con larvas de *Chilo suppressalis* (L<sub>1</sub>; 3 a 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 substancia activa por hectarea) 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*.

EJEMPLO 3

Acción contra las garrapatas

A) Rhipicephalus bursa

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

10. La 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.

B) Boophilus microplus (larvas)

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

20. Los compuestos según el ejemplo 1 mostraron buena acción en estas pruebas contra los adultos y las larvas de Rhipicephalus bursa y larvas sensibles de Boophilus microplus.

EJEMPLO 4Acción acaricida

25. 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 Phaseolus vulgaris (habichuelas enanas). 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

415630

- 35 -

415630



5. cabo de unos 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 a 25°C en cabinas de invernadero.

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

= . =

10.

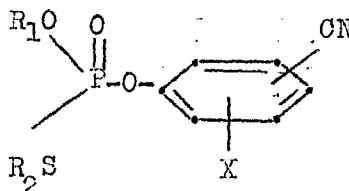
## N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 8594/72 del 8-6-72 y nº 6428/73 del 7-5-73.

15.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres tiolfosfóricos de la fórmula general

20.



en la que

R<sub>1</sub> significa metilo o etilo,

R<sub>2</sub> significa n-propilo, (i)-butilo, butilo secundario, n-metilo, metoxietilo o etoxietilo y

25.

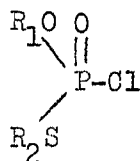
X significa hidrógeno, metilo, cloro o bromo, constituyentes de la materia activa en agentes antiparasitarios, en especial para combatir insectos devoradores,

176



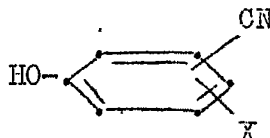
caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general

5.



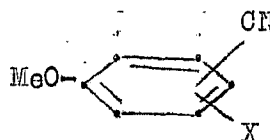
con un compuesto de la fórmula general

10.



en presencia de un agente ligador de ácido, u opcionalmente con un compuesto de la fórmula general

15.



en cuyas fórmulas

$R_1$ ,  $R_2$  y X tienen la significación arriba

indicada y

20.

Me representa un metal alcalino, un grupo de amonio o alquilamonio.

2.- Procedimiento para la preparación de nuevos ésteros tiolfosfóricos.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 36 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 de Junio de 1973

p.a. JAMÉ TEBAN

Firmado: JOSE L. MORA