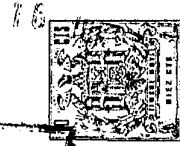


415989

PATENTE DE INVENCION

Ref: Nit 60/I.

Int. Cl. C01B.25/18 // A01N59/26



F.C. 4-7-75

~~Int. Cl. C07E // A01M~~

415989

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES INSECTICIDAS
Y FUNGICIDAS A BASE DE ESTERES ORGANICOS DEL ACIDO FOSFORICO

=====

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

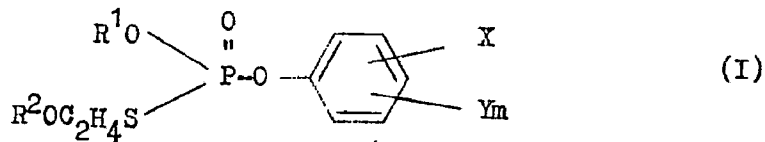
=====

Esta invención se refiere a un procedimiento de obtención de composiciones a base de ésteres de ácido fosfórico orgánicos, útiles para controlar insectos, acáridos, nemátodos, bacterias y hongos dañinos.

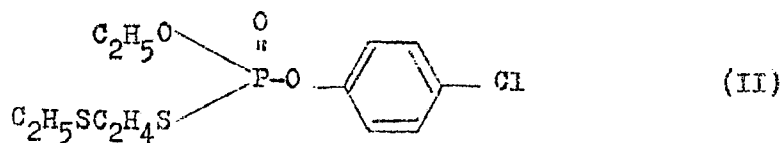
5. La invención proporciona ésteres de ácido fos-



fórmula orgánicos de la siguiente fórmula general:



- en la que R¹ es un grupo metilo o etilo, R² es un grupo alquilo inferior, X es alcoxi inferior, mercaptoalquilo inferior, sulfinilalquilo inferior, carbonilalcoxi inferior, nitro o fenilo, Y es un átomo de halógeno o un grupo alquilo inferior, y m es 0, 1 ó 2; R² es un grupo alquilo inferior, y puede ser metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario y butilo terciario. Particularmente como R² se prefieren grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y n-butilo; X es alcoxi inferior, mercaptoalquilo inferior, sulfinilalquilo inferior, carbonilalcoxi inferior, nitro o fenilo. Ejemplos de X son nitro, fenilo, metilmercapto, etilmercapto, metilsulfinilo y etoxicarbonilo;
5. Y representa un átomo de halógeno o un grupo alquilo inferior, y puede ser un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, fluor y yodo, y grupos alquilo inferior descritos con respecto a R², particularmente cloro y metilo.
10. De la especificación de la Patente holandesa No. 68/6844 se ha conocido que el compuesto de la siguiente fórmula:
- 15.
- 20.

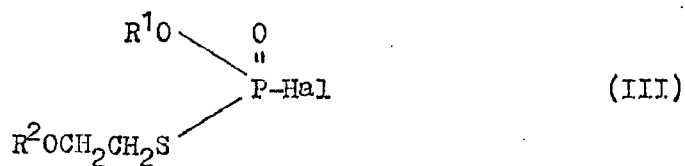


tiene actividad insecticidas y fungicidas. Sin embargo no era de esperarse que los compuestos de la presente inven-

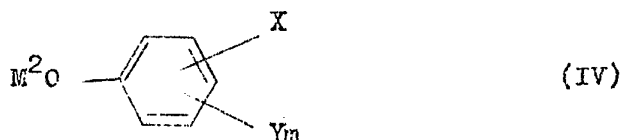


ción tendrían tal actividad que aún una actividad menor sería especialmente buena. Se ha encontrado sorprendentemente que este es el caso de la invención.

5. La invención proporciona un procedimiento para la producción de un compuesto de la fórmula (I) en la que un compuesto de la fórmula:



es reaccionado con un compuesto de la fórmula:



10. en la que R¹, R², X, Y y m son según se definieron arriba, M² es hidrógeno, un grupo metálico o amónico, y Hal es halógeno.

15. Los compuestos de esta invención de hecho son mucho más efectivos que el compuesto mencionado arriba de estructura similar y conocido de la especificación de la Patente holandesa, y compuestos que exhiben actividades similares.

20. Los ésteres de ácido fosfórico orgánicos de esta invención tienen excelentes propiedades para matar insectos y se utilizan para controlar varios insectos dañinos tales como insectos chupadores, insectos mordedores y parásitos de plantas dañinos. Más específicamente,

415989

- 4 -



5. son efectos como insecticidas contra insectos que perjudican la agricultura tales como insectos de los Ordenes Coleoptera, Lepidoptera, Hemiptera, Orthoptera, Isoptera y Diptera, ácaros y nemátodos dañinos, que viven en el suelo. Por lo tanto se pueden usar como agentes para proteger plantas de estos insectos, ácaros y nemátodos.

10. Los compuestos de esta invención se caracterizan porque exhiben excelentes efectos residuales cuando se usan contra pestes de la higiene y contra pestes que perjudican los granos almacenados tales como moscas, áfidos, mosquitos y jejenes.

15. Los ésteres de ácido fosfórico orgánico de esta invención exhiben excelente actividad fungicida y actividad que evita crecimiento contra bacterias y hongos que infectan plantas y se pueden usar para controlar enfermedades causadas por varios hongos de una amplia gama.

20. Como fungicidas se pueden usar efectivamente contra enfermedades de las plantas causadas por Archizocetes, Phycomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Fungi Imperfecti y contra otros hongos y bacterias. Particularmente, son efectivos contra organismos que causan enfermedades en plantas del arroz, árboles frutales y vegetales.

25. Los compuestos de esta invención tienen excelente actividad biológica dentro de una amplia gama.

30. Además, debido a que no tienen metales pesados perjudiciales no causan envenenamientos con dichos metales cuando quedan en la cosecha. Además, no exhiben una toxicidad aguda violenta que se encuentra en el caso del paratión o similares, sino que más bien exhiben baja to-

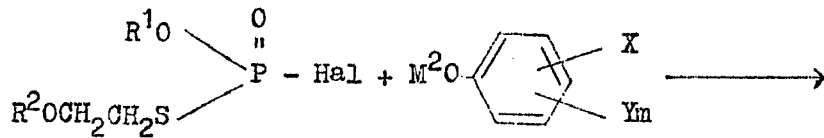
**POOR
QUALITY**



xicidad. Consecuentemente, se usan ventajosamente como productos químicos agrícolas.

La modalidad del procedimiento es ilustrada por el siguiente esquema de fórmulas:

5.



Como halogenofosforotiolatos de O-alquil-S-(2-alcoxi)etilo de la fórmula general (V) se pueden citar los siguientes:

10. Clorofosforotiolato de O-metil-S-(2-etoxi)etilo.
 Clorofosforotiolato de O-etil-S-(2-metoxi)etilo,
 Clorofosforotiolato de O-etil-S-(2-etoxi)etilo,
 Clorofosforotiolato de O-etil-S-(2-n-propoxi ó 2-isopropoxi)etilo,
 Clorofosforotiolato de O-etil-S-(2-n-butoxi)etilo.

15.

Como fenoles de la fórmula (VI) se pueden citar los siguientes:

- 2-metoxifenol,
 4-metoxifenol,
 4-metilmercaptofenol,

415989

- 6 -



5. 4-metilmercapto-2-cresol,
4-metilmercapto-3-cresol,
4-metilmercapto-3,5-xilenol,
4-etilmercaptofenol,
2-cloro-4-metilmercaptofenol,
4-metilsulfinilfenol,
4-metilsulfinil-2-cresol,
2-nitrofenol,
4-nitrofenol,
10. 4-nitro-3-cresol,
2-cloro-4-nitrofenol,
2-nitro-4-cresol,
4-metoxicarbonilfenol,
2-fenilfenol,
15. 4-fenilfenol.

La modalidad del procedimiento se puede llevar a cabo preferiblemente en la presencia de un solvente o diluyente.

20. Como el solvente se pueden usar preferiblemente hidrocarburos alifáticos o aromáticos (que pueden ser halogenados) tales como bencina, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno, clorobenceno, tolueno y xileno; éteres tales como éter dietílico, éter dibutílico, dioxano y tetrahidrofurano; y alcoholes y cetonas de bajo punto de ebullición tales como metanol, etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona. También se pueden usar nitrilos alifáticos inferiores tales como acetonitrilo y propionitrilo.
- 25.

30. Este método se puede llevar a cabo en la pre-



5. cia de un agente ligador de ácido según se necesite. Como agente ligador de ácido se pueden usar carbonatos, bicarbonatos y alcoholatos de metales alcalinos tales como K_2CO_3 , $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , y metilatos y etilatos de sodio y potasio, y aminas terciarias heterocíclicas, aromáticas y alifáticas tales como trietilamina, dietilanilina y piridina.

10. Cuando la reacción se lleva a cabo en la ausencia de un agente ligador de ácido el producto requerido puede obtenerse formando por adelantado una sal del fenol, preferiblemente una sal de un metal alcalino tal como una sal de sodio y potasio o una sal amónica, y luego reaccionar dicha sal con un monohaluro de diéster de ácido fosfórico.

15. En la modalidad del procedimiento la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas dentro de una amplia gama, pero generalmente se lleva a cabo a una temperatura que varía desde -20 hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, preferiblemente a temperaturas entre 0 y $100^{\circ}C$.

20. Los compuestos activos de acuerdo a la presente invención se pueden convertir en las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estos se pueden preparar de manera conocida, por ejemplo, mezclando los compuestos activos con extendedores, esto es, diluyentes o vehículos líquidos o sólidos o gaseosos, opcionalmente empleando agentes tensioactivos, esto es, agentes emulsionantes y/o dispersantes. En el caso en que se usa agua como un extendedor también se pueden usar como solventes auxiliares sol-

25.

30.

415989

- 8 -



ventes orgánicos.

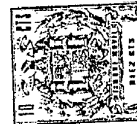
- Como diluyentes o vehículos líquidos se usan preferiblemente hidrocarburos aromáticos tales como xilenos, tolueno, benceno, dimetilnaftaleno o naftas aromáticas,
5. hidrocarburos alifáticos o aromáticos clorados tales como clorobencenos, clorometileno, cloroetileno o tetracloruro de carbono, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas (por ejemplo, fracciones de aceite mineral), alcoholes tales como metanol o butanol, cetonas tales
10. como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona, o solventes fuertemente polares tales como dimetilformamida, dimetilsulfóxido o acetonitrilo, así como también agua.

- Como diluyentes o vehículos sólidos se usan preferiblemente minerales naturales triturados tales como caolines, arcillas, talco, tiza, atapulgita, montmorillonita
15. o tierra diatomácea o minerales sintéticos triturados tales como ácido silicílico altamente dispersado, alúmina o silicatos.

- Como diluyentes o vehículos gaseosos se pueden
20. usar propulsores en aerosol que son gaseosos a temperaturas y presiones normales tales como freón.

- Ejemplos preferidos de agentes emulsionantes incluyen emulsificadores no iónicos y aniónicos tales como ésteres de ácido graso polioxietilénicos, éteres de alcohol graso polioxietilénicos, por ejemplo, éteres alquil-
25. arilpoliglicólicos, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de arilo; y los ejemplos preferidos de agentes dispersantes incluyen lignina, licores residuales de sulfito y metilcelulosa.

30. Es posible usar los compuestos activos de la in-



- vención en combinación con otros productos químicos de uso agrícola tales como insecticidas, nematocidas, fungicidas (incluyendo sustancias antibióticas), herbicidas y agentes que ajustan el crecimiento y fertilizantes y sustancias fertilizantes, según se necesite.
5. Las composiciones que contienen los componentes activos de esta invención contienen generalmente 0,1-95 % por peso, preferiblemente 0,5-90 % por peso de compuesto activo. La concentración del compuesto activo puede variar
10. se adecuadamente dependiendo de la forma de preparación, el método de aplicación, el objetivo, el tiempo y lugar de la aplicación y el grado de la enfermedad.
- El compuesto de esta invención se puede usar solo o en la forma de cualquiera de las preparaciones comúnmente
15. usadas en el campo de los productos químicos agrícolas, tales como preparaciones líquidas, líquidos emulsificables, emulsiones concentradas, polvos humectables, polvos solubles, preparaciones de aceite, preparaciones en aerosol, pastas, agentes fumigantes, talcos, partículas, partículas revestidas, tabletas, gránulos y perlas.
20. Los compuestos de la invención se pueden aplicar a las plagas o a su medio ambiente directamente o por aspersión, riego, atomización, nebulización, esparcimiento de polvo, esparcimiento de partículas, mezclado, fumigación,
25. inyección o revestimientos con polvos.
- Es posible aplicar los compuestos de esta invención de conformidad con el llamado método de aspersión por "volumen ultra bajo". En este método es posible aumentar la concentración de los componentes activos hasta 95 % o
30. aún más hasta 100 %.

415989

- 10 -



En la aplicación práctica, la concentración de los componentes activos en la preparación lista para usarse puede variar dentro de una amplia gama por los motivos descritos arriba con respecto a la forma de preparación.

5. Se prefiere que la concentración del componente activo sea generalmente 0,0001 - 20 % por peso, especialmente 0,001 - 5 % por peso. La cantidad de compuesto activo aplicada es generalmente 15-1000 g por 10 unidades de área, preferiblemente 40 - 600 g por 10 unidades de área, con base en el
10. componente activo. Es posible o algunas veces necesario aplicar el compuesto en una cantidad que sea mayor o menor a la gama descrita arriba.

15. La invención, por lo tanto, proporciona una composición insecticida, acaricida, nematocida, bactericida o fungicida que contiene como ingrediente activo un compuesto de acuerdo a la invención en mezcla con un diluyente o vehículo líquido que contiene un agente tensioactivo.

20. La invención también proporciona un método de combatir cualesquiera de las plagas mencionadas arriba que comprende aplicar a dichas plagas o a su medio ambiente un compuesto de acuerdo a la invención solo en la forma de una composición que contiene como ingrediente activo un compuesto de acuerdo a la invención en mezcla con un diluyente o vehículo sólido o líquido.

25. La invención también proporciona cosechas protegidas del daño producido por las plagas anteriores, por el hecho de ser cultivadas en áreas en las que, inmediatamente antes de y/o durante el tiempo del crecimiento, se les aplica un compuesto de la invención solo o en mezcla con
30. un diluyente o vehículo sólido o líquido. Esto significa



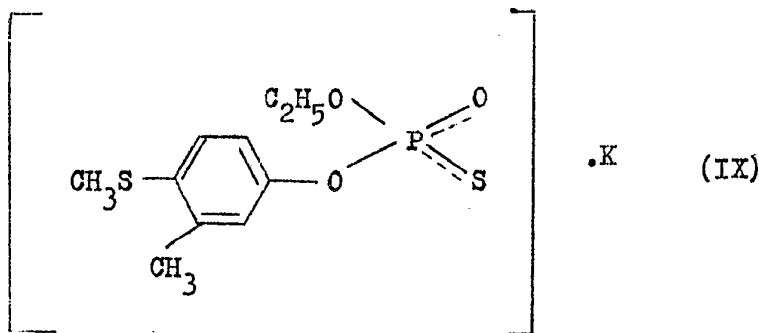
que la invención hace posible en mejorar los métodos usuales de proporcionar cosechas cultivadas.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

5.

EJEMPLO 1

- 28 g de hidróxido de potasio son disueltos en 150 ml de agua y se le añaden a la solución 250 ml de dioxano. 74 g de cloruro de O-etil-O-(4-metiltio-3-metilfenil)-tionofosforilo son añadidos gota a gota, a una temperatura de 30 - 40°, y la solución mixta es agitada durante 2 horas a 70°C. El agua y el dioxano son removidos por destilación bajo presión reducida y el residuo es disuelto en agua. Se le añade benceno a la solución y después se agita. La capa acuosa es concentrada y el residuo es disuelto en acetona, seguido por la separación de las sales inorgánicas mediante filtración. La destilación de acetona de 58 g de cristales crudos de O-etil-O-(4-metiltio-3-metil)feniltiofosfato de potasio de la siguiente fórmula:



20.

EJEMPLO 2

- 31,6 g de O-etil-O-(4-metiltio-3-metil)feniltiofosfato de potasio son disueltos en 100 ml de alcohol. Luego se le añade a la solución 16 g de bromuro de 2-etoxietilo, gota a gota y se continúa agitando a 70°C durante 4 horas. Las sales inorgánicas formadas son separadas mediante filtración y el alcohol es removido por destilación. El resi-

25.

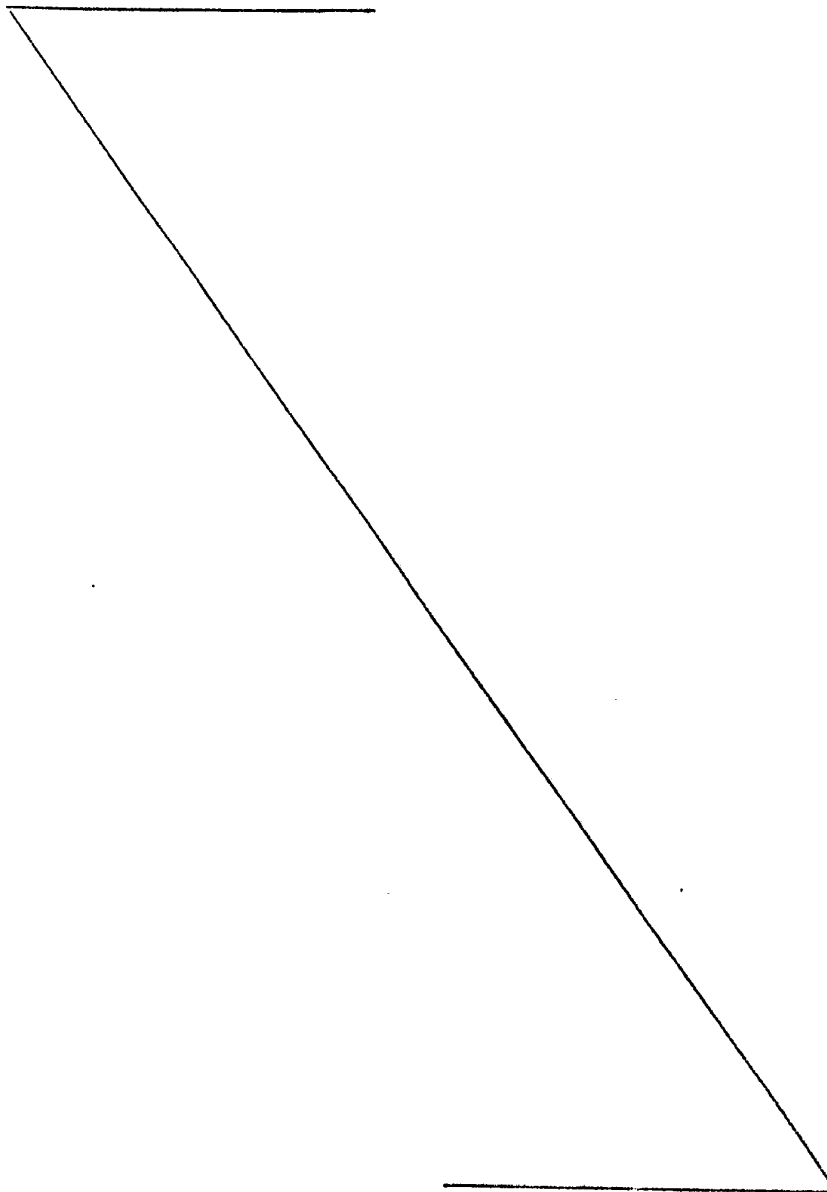
415989



y se caracteriza por el punto de ebullición de 165-168°C/
0,1 mmHg y un valor n_D^{20} de 1,5470.

EJEMPLO 4

5. Los compuestos identificados en la Tabla 1 se obtienen por procedimientos análogos a los descritos en los ejemplos 2 y 3 arriba. La tabla identifica los compuestos indicando en cada caso el significado de las variables en la fórmula (I) arriba.



415989

Tabla 1

Compuesto	R ¹	R ²	X	m	Y	Constantes Físicas	
						Punto de ebullición	Índice de refracción n _D ²⁰
(1)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ O-	0	-	162 - 167°C/0,1 mm Hg	1.5173
(2)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-CH ₃ O-	0	-	165 - 171°C/0,15 mm Hg	1.5123
(3)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-CH ₃ O-	0	-	160 - 167°C/0,1 mm Hg	1.5183
(4)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	2-CH ₃ O-	0	-	162 - 165°C/0,1 mm Hg	1.5150
(5)	C ₂ H ₅	CH ₃	4-CH ₃ S-	0	-	163 - 169°C/0,15 mm Hg	1.5531
(6)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	0	-	165 - 168°C/0,1 mm Hg	1.5470
(7)	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	0	-	160 - 168°C/0,07 mm Hg	1.5393
(8)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	0	-	160 - 165°C/0,07 mm Hg	1.5391
(9)	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	4-CH ₃ S-	0	-	162 - 169°C/0,06 mm Hg	1.5357
(10)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	1	2-CH ₃	174 - 180°C/0,15 mm Hg	1.5450
(11)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	1	2-CH ₃	178 - 182°C/0,25 mm Hg	1.5391
(12)	CH ₃	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	1	3-CH ₃		1.5630
(13)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	1	3-CH ₃	176 - 183°C/0,2 mm Hg	1.5489
(14)	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	1	3-CH ₃	163 - 167°C/0,05 mm Hg	1.5429
(15)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	1	3-CH ₃	160 - 165°C/0,07 mm Hg	1.5410
(16)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	2	3,5-(CH ₃) ₂		
(17)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	2	3,5-(CH ₃) ₂		
(18)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅ S-	0	-		
(19)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-C ₂ H ₅ S-	0	-		
(20)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	1	2-Cl		
(21)	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	1	2-Cl		
(22)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S(O)-	0	-		1.5432
(23)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(-CH ₃ S(O)-	1	3-CH ₃		1.5439

415989

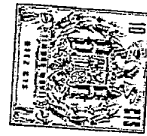


415989

- 14 -

Tabla 1

Compuesto	R ¹	R ²	X	m	Y	Punto
(1)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ O-	0	-	162 -
(2)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-CH ₃ O-	0	-	165 -
(3)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-CH ₃ O-	0	-	160 -
(4)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	2-CH ₃ O-	0	-	162 -
(5)	C ₂ H ₅	CH ₃	4-CH ₃ S-	0	-	163 -
(6)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	0	-	165 -
(7)	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	0	-	160 -
(8)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	0	-	160 -
(9)	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	4-CH ₃ S-	0	-	162 -
(10)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	1	2-CH ₃	174 -
(11)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	1	2-CH ₃	178 -
(12)	CH ₃	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	1	3-CH ₃	
(13)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	1	3-CH ₃	176 -
(14)	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	1	3-CH ₃	163 -
(15)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	1	3-CH ₃	160 -
(16)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	2	3,5-(CH ₃) ₂	
(17)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	2	3,5-(CH ₃) ₂	
(18)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅ S-	0	-	
(19)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-C ₂ H ₅ S-	0	-	
(20)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	1	2-Cl	
(21)	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	4-CH ₃ S-	1	2-Cl	
(22)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S(O)-	0	-	
(23)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(-CH ₃ S(O)-	1	3-CH ₃	



415989




Constantes Físicas	
Punto de ebullición	Indice de refracción n_D^{20}
162 - 167°C/0,1 mm Hg	1.5173
165 - 171°C/0,15 mm Hg	1.5123
160 - 167°C/0,1 mm Hg	1.5183
162 - 165°C/0,1 mm Hg	1.5150
163 - 169°C/0,15 mm Hg	1.5531
165 - 168°C/0,1 mm Hg	1.5470
160 - 168°C/0,07 mm Hg	1.5393
160 - 165°C/0,07 mm Hg	1.5391
162 - 169°C/0,06 mm Hg	1.5357
174 - 180°C/0,15 mm Hg	1.5450
178 - 182°C/0,25 mm Hg	1.5391
	1.5630
176 - 183°C/0,2 mm Hg	1.5489
163 - 167°C/0.05 mm Hg	1.5429
160 - 165°C/0,07 mm Hg	1.5410
	1.5432
	1.5439



415989

- 15 -

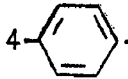
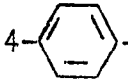
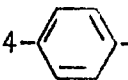
TABLA 1 (Continuación)

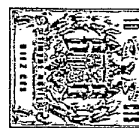
Compues- to.	R ¹	R ²	X	m	Y	Constantes Físicas	
						Punto de ebullición	Índice de re- fracción n_D^{20}
(24)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S(O)-	1	2-CH ₃		1.5431
(25)	C ₂ H ₅	CH ₃	4-NO ₂	0			
(26)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-NO ₂	0		165 - 170°C/0,1 mmHg	1.5378
(27)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-NO ₂	0		176 - 181°C/0,08 mmHg	1.5312
(28)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-NO ₂	1	3-CH ₃		
(29)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-NO ₂	1	3-CH ₃		
(30)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-NO ₂	1	2-Cl		
(31)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-NO ₂	1	2-Cl		
(32)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-NO ₂	0			
(33)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	2-NO ₂	0			
(34)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-NO ₂	1	4-OH ₃	175 - 180°C/0,15 mmHg	1.5271
(35)	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	2-NO ₂	1	4-OH ₃		
(36)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	2-NO ₂	1	4-OH ₃		
(37)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅ OC(O)-	0		161 - 166°C/0,1 mmHg	1.5259
(38)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-C ₂ H ₅ OC(O)-	0		154 - 157°C/0,1 mmHg	1.5132
(39)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-C ₂ H ₅ OC(O)-	0		155 - 158°C/0,2 mmHg	1.5110
(40)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	2-C ₂ H ₅ OC(O)-	0			
(41)	C ₂ H ₅	CH ₃		0			
(42)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		0		190 - 194°C/0,1 mmHg	1.5672
(43)	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇		0		190 - 198°C/0,12 mmHg	1.5620

415989

415989

TABLA 1 (Continuación)

Compues t0.	R ¹	R ²	X	m	Y	Punto
(24)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S(O)-	1	2-CH ₃	
(25)	C ₂ H ₅	CH ₃	4-NO ₂	0		
(26)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-NO ₂	0		165 -
(27)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-NO ₂	0		176 -
(28)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-NO ₂	1	3-CH ₃	
(29)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-NO ₂	1	3-CH ₃	
(30)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-NO ₂	1	2-Cl	
(31)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-NO ₂	1	2-Cl	
(32)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-NO ₂	0		
(33)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	2-NO ₂	0		
(34)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-NO ₂	1	4-CH ₃	175 -
(35)	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	2-NO ₂	1	4-CH ₃	
(36)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	2-NO ₂	1	4-CH ₃	161 -
(37)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅ OC(O)-	0	-	154 -
(38)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4-C ₂ H ₅ OC(O)-	0	-	155 -
(39)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-C ₂ H ₅ OC(O)-	0	-	
(40)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	2-C ₂ H ₅ OC(O)-	0	-	
(41)	C ₂ H ₅	CH ₃	4-  -	0	-	
(42)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-  -	0	-	190 -
(43)	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	4-  -	0	-	190 -







415989

Constantes Físicas	
Punto de ebullición	Índice de refracción n_D^{20}
	1.5431
165 - 170°C/0,1 mmHg	1.5378
176 - 181°C/0,08 mmHg	1.5312
175 - 180°C/0,15 mmHg	1.5271
161 - 166°C/0,1 mmHg	1.5259
154 - 157°C/0,1 mmHg	1.5132
155 - 158°C/0,2 mmHg	1.5110
190 - 194°C/0,1 mmHg	1.5672
190 - 198°C/0,12 mmHg	1.5620

415989

- 16 -

TABLA 1 (Continuación)

Compues- to.	R ¹	R ²	X	m	Y	Constantes Físicas	
						Punto de ebullición	Índice de refrac- ción n_D^{20}
(44)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇		0	-	193 - 197°C/0,15 mm Hg	1.5610
(45)	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉		0	-		
(46)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		0	-	177 - 181°C/0,15 mm Hg	1.5594
(47)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇		0	-	175 - 179°C/0,15 mm Hg	1.5520

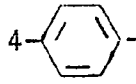
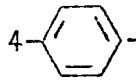
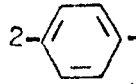
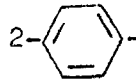


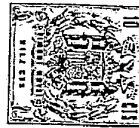
415989

415989

- 16 -

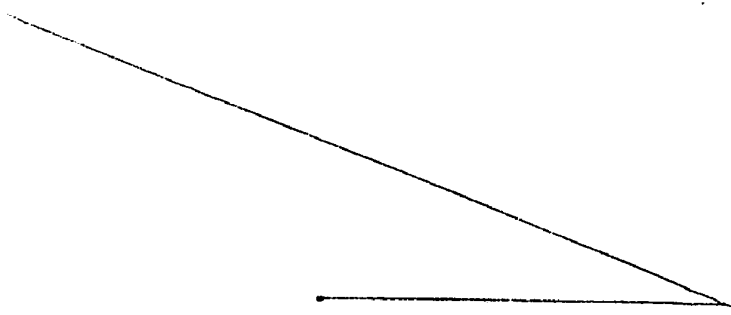
TABLA 1 (Continuación)

Compues to.	R ¹	R ²	X	m	Y	Punto
(44)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	4- 	0	-	193 -
(45)	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	4- 	0	-	
(46)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2- 	0	-	177 -
(47)	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	2- 	0	-	175 -



415989

Constantes Físicas	
Punto de ebullición	Indice de refracción n_D^{20}
193 - 197°C/0,15 mm Hg	1.5610
177 - 181°C/0,15 mm Hg	1.5594
175 - 179°C/0,15 mm Hg	1.5520



415989

- 17 -



EJEMPLO (i)

5. 15 partes del compuesto (13), 80 partes de tierra de diatomácea y caolín, y 5 partes de emulsificador "RUN-NOX" (producto de Toho Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) son triturados y mezclados juntos para formar un polvo humectable. Este polvo se diluye con agua para su aplicación práctica.

EJEMPLO (ii)

10. 30 partes del compuesto (23), 30 partes de xileno, 30 partes de "KAWAKAZOL" (producto de Kawasaki Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), y 10 partes del emulsificador "SORPOL" (producto de Toho Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) son mezclados con agitación para formar una mezcla emulsificable. Esta mezcla se diluye con agua para su aplicación práctica.
- 15.

EJEMPLO (iii)

20. 10 partes del compuesto (26), 10 partes de bentonita, 78 partes de zeeklita y 2 partes de sulfato de lignina se forman en una mezcla y luego se mezcla íntimamente con 25 partes de agua. La mezcla es dividida finamente por medio de un granulador extrusor para dar partículas con tamaño de 20-40 mallas. Seguido por secado a 40-50° C.

EJEMPLO (iv)

25. 2 partes del compuesto (44) y 98 partes de una mezcla de talco y arcilla son trituradas y mezcladas juntas para formar una composición pulverulenta lista para usarse.

30. Como se compara con compuestos activos de estructuras similares que se han conocido por la literatura o con compuestos conocidos que exhiben actividades simila-

415989

- 18 -



res, los compuestos de esta invención se caracterizan porque exhiben efectos sustancialmente mejorados y son muy levemente tóxicos a los animales de sangre caliente, Consecuéntemente, los compuestos de esta invención son de gran utilidad.

5.

Las ventajas inesperadas y efectos prominentes de los nuevos compuestos de esta invención se pueden ver de los resultados de las pruebas que se dan más adelante.

EJEMPLO A

10.

Ensayos con barrenadores del arroz de la segunda generación:

Solvente: 3 partes por peso de dimetilformamida.

Emulsificante: 0,1 parte por peso de éter alquil-arilpoliglicólico.

15.

Una parte por peso del compuesto activo es mezclada con la cantidad anterior del solvente que contiene la cantidad indicada de emulsificador y la mezcla resultante es diluida con agua para dar la concentración prescrita del compuesto activo en la composición lista para

20.

usarse.

Retoños de plantas de arroz acuáticas sembradas en una maceta de 12 cm de diámetro son infectados con ma-

25.

sas de huevos del barrenador del arroz de la segunda generación. 7 días después de la incubación se rocía un licor emulsificable diluido que contiene el compuesto activo en la concentración prescrita, en una cantidad de 40 ml por maceta y ésta es mantenida en un invernadero durante 3 días. Los tallos del arroz tratado son examinados separadamente para contar el número de gusanos vivos, gu-

30.

sanos muertos y determinar la relación de muerte. Los re-

415989

- 19 -



sultados aparecen en la Tabla A.

T A B L A A

Compuesto	Relación de muerte (%)	
	Concentración de ingrediente activo	
	250 ppm.	100 ppm.
(6)	100	92,9
(7)	95,9	
(8)	100	*
(9)	100	
(13)	100	100
(14)	100	
(15)	100	
(22)	100	
(23)	100	100
(27)	100	
(34)	94,1	
(37)	89,7	
(42)	86,4	
(43)	90,4	
(44)	100	
(46)	100	
Dipterex (comercialmente disponible para comparación)	95	0
Control no tratado		0

EJEMPLO B

Prueba sobre las larvas del agrotis del tabaco:

Procedimiento de Ensayo

5. Hojas de batata son sumergidas en un licor emulsificable diluido que contiene el compuesto activo en la



- concentración prescrita y que es preparado de la misma manera como en el Ejemplo A, luego se secan al aire y se colocan en un platillo de Petri de 9 cm de diámetro. Después se colocan 10 larvas del *Agrotis* del tabaco en el platillo y se guarda éste en una cámara termostática mantenida a 28°C. Después que han transcurrido las 24 horas se cuenta el número de gusanos muertos y se calcula la relación de muertes. Los resultados son mostrados en la Tabla B.

T A B L A B

10. Resultados de la Prueba con larvas del gusano del tabaco.

<u>Compuesto</u>	<u>Relación de muerte (%)</u>		
	<u>Concentración de Ingrediente Activo.</u>		
	<u>1000 ppm</u>	<u>300 ppm</u>	<u>100 ppm.</u>
(1)	100	40	
(2)	100	40	
(3)	100	100	50
(4)	100	80	
(5)	100	100	50
(6)	100	100	100
(7)	100	100	100
(8)	100	100	100
(9)	100	100	70
(10)	100	100	80
(11)	100	100	80
(12)	100	90	40
(13)	100	100	90
(14)	100	100	100

415989

- 21 -

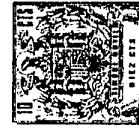


TABLA B (Continuación)

Compuesto	Relación de muerte (%)		
	Concentración de Ingrediente activo.		
	1000 ppm	300 ppm	100 ppm
(15)	100	100	90
(16)	100	100	90
(17)	100	100	80
(18)	100	100	80
(19)	100	100	80
(20)	100	100	70
(21)	100	100	70
(22)	100	100	60
(23)	100	100	70
(24)	100	100	
(25)	100	100	40
(26)	100	100	
(28)	100	100	80
(29)	100	100	90
(30)	100	100	60
(31)	100	100	80
(32)	100	100	70
(33)	100	100	60
(34)	100	80	
(35)	100	100	
(36)	100	60	
(37)	100	100	
(38)	100	70	
(39)	100	80	
(40)	100	60	

415989

- 22 -



TABLA B (Continuación)

Compuesto	Relación de muerte (%)		
	Concentración de Ingrediente Activo		
	100 ppm.	300 ppm.	100 ppm.
(41)	100	100	60
(42)	100	100	70
(43)	100	100	60
(44)	100	100	100
(45)	100	100	
(46)	100	100	100
(47)	100	100	
Dipterex (Comercialmente disponible para comparación)	100	25	0
Sumithion (Comercialmente disponible para comparación)	100	80	20
II (Comparación)	100	60	0
Control no tratado		0	

EJEMPLO C

Prueba con múscido adulto.

Procedimiento de ensayo

- Una hoja de papel de filtro es extendida en un platillo de Petri de 9 cm de diámetro y se vierte sobre dicho platillo 1 ml de un licor diluido acuoso que contiene el compuesto activo a la concentración determinada y que se prepara de la misma manera que en el Ejemplo A. Luego se colocan sobre dicho platillo 10 hembras de múscido adulto y se guarda el platillo durante 24 horas en una cámara termostática mantenida a 28°C. Se cuenta

415989

- 23 -



el número de gusanos muertos y se calcula la proporción de muertes. Los resultados son mostrados en la Tabla C.

TABLA C

Resultados de las pruebas con múscidos adultos

Compuesto	<u>Relación de muerte (%)</u>	
	<u>Concentración de Ingrediente Activo.</u>	
	<u>1000 ppm.</u>	<u>100 ppm.</u>
(5)	100	90
(6)	100	80
(7)	100	100
(8)	100	100
(9)	100	100
(10)	100	100
(11)	100	100
(12)	100	80
(13)	100	100
(14)	100	100
(15)	100	100
(16)	100	100
(17)	100	100
(18)	100	100
(19)	100	100
(20)	100	100
(21)	100	100
(22)	100	90
(23)	100	100
(24)	100	80
(25)	100	90

415989

- 24 -



Compuesto	Relación de muerte (%)	
	Concentración de Ingrediente Activo.	
	1000 ppm.	100 ppm.
(26)	100	100
(27)	100	100
(28)	100	100
(29)	100	100
(30)	100	90
(31)	100	100
(32)	100	90
(34)	100	100
(37)	100	80
(44)	100	80
BHC (Comparación)	100	80
II (Comparación)	100	80
Control no tratado		0

EJEMPLO D

Pruebas con las larvas de mosquitos:

Procedimiento de ensayo

5. En un platillo de Petri alto de 9 cm de diámetro se introducen 100 ml de una solución acuosa diluida del compuesto activo a la concentración determinada, preparado de la manera descrita en el Ejemplo A, y se colocan en dicho platillo 25 larvas de mosquito en la cuarta etapa larval. El platillo es mantenido en una cámara durante 24 horas. Después se cuenta el número de gusanos muertos y se determina la proporción de muertes. Los resultados son mostrados en la Tabla D.
- 10.

415989

- 25 -

TABLA D

Resultados con las pruebas con larvas de mosquitos

Compuesto	<u>Relación de muerte (%)</u>	
	<u>Concentración de Ingrediente Activo</u>	
	<u>1</u>	<u>0,1</u>
(5)	100	100
(6)	100	100
(8)	100	100
(9)	100	100
(11)	100	100
(12)	100	100
(13)	100	100
(14)	100	100
(15)	100	100
(26)	100	100
(36)	100	100
(38)	100	100
(47)	100	100
Dipterex (Comercialmente disponible, para comparación)	100	100
II (Comparación)	100	80
Control no tratado		0

EJEMPLO E

Prueba con el tizón del arroz (prueba en maceta)

Prueba de efecto preventivo

5. Arroz acuático (variedad jukkoku) es cultivado en una maceta de 12 cm de diámetro y se le aplica el licor diluido que contiene el compuesto activo a la concentración prescrita, preparado de la misma manera que en el



Ejemplo A, en una cantidad de 50 ml por cada 3 macetas.

La planta de arroz rociada con el producto químico es mantenida en un cuarto húmedo a 25°C y a una humedad relativa de 100 % durante 2 días, a partir del día siguiente en que se le roció el producto químico. Mientras se mantiene en el cuarto húmedo la planta de arroz es infectada por aspersion 2 veces con una suspensión de esporas de bacterias patógenas del tizón cultivadas artificialmente.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Simultaneamente se determina la fitotoxicidad del producto químico.

Grado de Ataque de la enfermedad	Proporción de áreas sobre las que aparecen manchas de la enfermedad
0	0 %
0,5	menos de 2 %
1	3-5 %
2	6-10 %
3	11-20 %

415989



Grado de Ataque de la enfermedad	Proporción de áreas sobre las que aparecen manchas de la enfermedad
4	21 - 40 %
5	más de 40 %

Los resultados se demuestran en la Tabla E.

EJEMPLO E

Prueba sobre el efecto contra añublo de la Vaina (prueba en maceta)

5. Procedimiento de Prueba

El arroz acuático (variedad Kin-man) es cultivado en una maceta de 12 cm de diámetro y cuando se encuentra en la etapa primaria de renuevo se aplica a la planta de arroz el licor que contiene el compuesto activo a la concentración prescrita, de la misma manera como se describió en el Ejemplo A, en una cantidad de 50 ml por cada tres macetas.

10.

Al día siguiente la raíz de la planta de arroz de ensayo es infectada con bacterias patógenas del añublo de la vaina que se han cultivado en un medio de cultivo de cebada durante 10 días y en el cual se ha formado el esclerotio. Después se mantiene la muestra en una cámara de inoculación a 28-30°C y con una humedad relativa mayor de 95 % durante 8 días. Se examina el grado de la enfermedad.

15.

20.

El grado de daño se determina de la propagación de las manchas de la enfermedad desde la raíz, con base en el siguiente standard.

25. Grado de Daño =
$$\frac{3N_3 + 2N_2 + N_1 + ON_0}{3N} \times 100$$

415989

- 28 -



- en la que
- N... el número total de tallos examinados.
- NO.. el número de tallos sobre los cuales no aparecen manchas de la enfermedad.
5. N₁.. el número de tallos en los que las manchas de la enfermedad se extienden a la primera vaina.
- N₂.. el número de tallos en los que las manchas de la enfermedad se extienden hacia la tercera vaina.
- N₃.. el número de los tallos en los que las manchas de la enfermedad se extienden a la tercera vaina.
- 10.

Los resultados se muestran en la Tabla E.

TABLA E

Pruebas para determinar los efectos contra el tizón y el añublo de la vaina.

Compuesto	Concentración de ingrediente activo (ppm)	Proporción de ataque de tizón (%)	Grado de daño del añublo de la vaina.	Fitotoxicidad.
(1)	500		10,5	(-)
(2)	500	26	10,5	(-)
(34)	500	30	25,3	(-)
(36)	500	5	30,5	(-)
(38)	500	25	26,4	(-)
(42)	500	30	14,8	(-)
(47)	500	23	18,7	(-)
Quitadine-p- (comercialmente disponible para comparación)	500	35	45,4	(-)
Control no tratado		100	65,7	

Notas: (1) Dipterex: dimetil-2,2,2-tricloro-1-hidroxietilfosfonato.

415989



- 29 -

- (2) Sumithion: (3-metil-4-nitrofenil)tiofosfato de dimetilo.
- (3) II: O-etil-O-(4-cloro)fenil-O-(2-etiltio)etilfosfortiolato descrito en la especificación de la Patente Holandesa 68/6844.
5. (4) Quitadine-P: O,O-dietil-S-benciltiofosfato.
- (5) El símbolo "-" en la columna de fitotoxicidad significa que el producto químico no afecta adversamente el crecimiento de las plantas de arroz.

10.

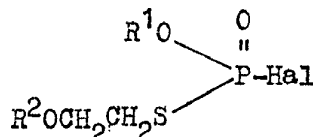
N O T A

=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse 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 Japón con el nº Sho 45-8995 de 3 de febrero de 1.970, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES INSECTICIDAS Y FUNGICIDAS A BASE DE ESTERES ORGANICOS DEL ACIDO FOSFORICO; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.

25.

- 1.- Procedimiento de obtención de composiciones insecticidas y fungicidas a base de ésteres orgánicos del ácido fosfórico, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula:



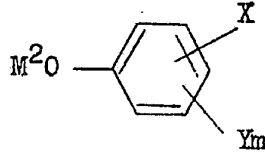
(III)

415989

- 30 -



en la que R^1 es un grupo metilo o etilo, R^2 es un grupo alquilo inferior y Hal es halógeno, con un compuesto de fórmula:



(IV)

5. en la que M^2 es hidrógeno, un grupo de metal o amonio, X es un grupo alcoxi inferior, mercaptoalquilo inferior, sulfinalquilo inferior, carbonilalcoxi inferior, nitro o fenilo, Y es un átomo de halógeno o un grupo alquilo inferior, nitro o fenilo, y m es 0, 1 ó 2.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía desde -20°C hasta la temperatura de ebullición de la mezcla deseada, preferentemente entre 0 y 100°C .
- 3.- Procedimiento de obtención de composiciones insecticidas y fungicidas a base de ésteres orgánicos del ácido fosfórico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
15. Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid,

15 JUN. 1973

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y ROBERTO
Ingenieros de la Casa Encargados