

CASE 5-8293/-

416817



F.c. 18-6-75

Int. Cl.²: COFF/A01M

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

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

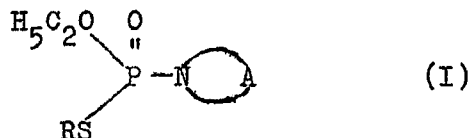
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a amidas de ácido tio-
fosfórico, procedimiento para su preparación y su utiliza-
ción para combatir a los parásitos.

Los compuestos corresponden a la fórmula

5.



10. en la que

- R significa el radical de n-propilo o n-butilo y
A significa el radical de etileno, 1-metiletileno,

416817

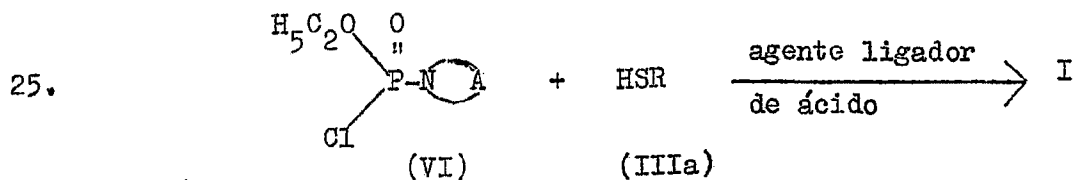
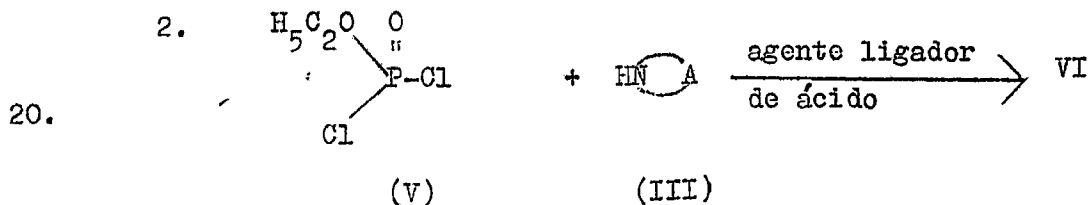
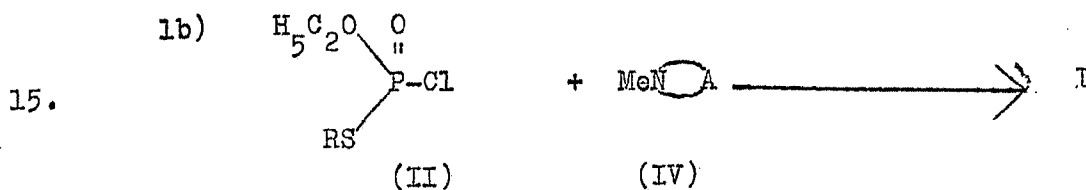
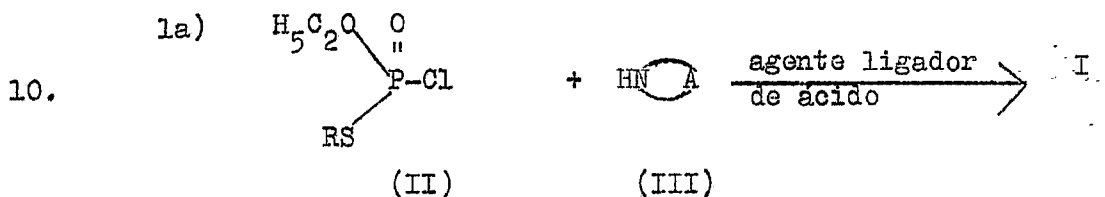


1,1-dimetiletileno, 2-butenileno o 2-pentenileno.

Los compuestos abarcados por la fórmula I poseen muy buenas propiedades pesticidas. Son especialmente de destacar los compuestos de la fórmula I, en la que A significa el radical de 2-butenileno o 2-pentenileno.

5.

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





416817

En las fórmulas II a VI, R y A tienen la significación indicada para la fórmula I, Me representa un metal alcalino, en especial sodio o potasio, un grupo de amonio o alquilamonio.

5. En calidad de agentes ligadores de ácido pueden entrar en consideración: las aminas terciarias, por ejemplo trialquilaminas, piridina, dialquilanilinas; las bases inorgánicas, como hidruros, hidróxidos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos. En las reacciones es muchas veces necesario utilizar catalizadores, como por ejemplo cobre o cloruro de cobre. Los procedimientos 1a), 1b) y 2 se realizan a una temperatura de reacción entre -2° y 130°C a presión normal y en disolventes o diluentes. Eventualmente las reacciones también pueden realizarse en atmósfera de gas inerte, por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno.
10. En calidad de disolventes o diluentes son apropiados por ejemplo agua, éteres y compuestos etéreos, como éter dietílico, éter dipropílico, dioxano, tetrahidrofurano; amidas, como amidas de ácido carboxílico N,N-dialquiladas;
15. hidrocarburos alifáticos, aromáticos así como halogenados, en especial benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenceno; nitrilos, como acetonitrilo; DMSO, cetonas, como acetona o metiletiloetona.

20. Las materias de partida de las fórmulas II, III, IV y V se pueden preparar según métodos conocidos.

25. Los compuestos de la fórmula I poseen propiedades insecticidas, acaricidas y especialmente nematocidas, que son consideradas en los compuestos análogos conocidos. Así, los compuestos según la invención pueden utilizarse para comba-

416817



- tir los nemátodos fitopatógenos siguientes, especie Meloidogyne, especie Heterodera, especie Ditylenchus, especie Pratylenchus, especie Paratylenchus, especie Anguina, especie Belonolaimus, especie Trichodorus, especie Longidorus,
5. especie Aphelenchoides.

La acción insecticida o acaricida se puede ampliar esencialmente mediante adición de otros insecticidas y/o acaricidas y amoldar a circunstancias dadas.

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

- Para la aplicación pueden elaborarse compuestos de la fórmula I para formar agentes de espolvoreo, concentrados de emulsión, granulados, dispersiones, esprays, soluciones o suspensiones en formulación usual, que en forma general pertenecen a la técnica de la aplicación.
15. 20.

- La preparación de los agentes según la invención se efectúa en forma de por sí conocida, por mezcla y/o molienda íntimas de las materias activas de la fórmula I con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente bajo adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Las materias activas pueden presentarse y aplicarse en las formas de elaboración siguientes:
- 25.

416017



- preparaciones sólidas: agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos,
5. preparaciones líquidas:
- a) concentrados de materia activa dispersables en agua: polvos para aspersiones (povos humectables), pastas y emulsiones;
10. b) soluciones.
15. Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento) se mezclan las materias activas con materias de vehículo sólidas. En calidad de materias de vehículo entran en consideración, por ejemplo, caolín, talco, bolus, loes, creta, piedra caliza, calcita, ataclay, dolomita, tierra de diatomeas, ácido silícico precipitado, silicatos alcalinotérreos, silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldospatos 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 nitrito amónico y la urea), productos vegetales molidos (como harina de cereales, harina de corteza de árbol, aserrín de madera y harina de cáscara de nuez), polvo de celulosa, residuos de las extracciones vegetales, carbón activo, etc., separadamente o en mezcla entre sí.
- 20.
- 25.

Los granulados pueden prepararse muy sencillamente di-

416017



solviendo 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.

5.

También pueden prepararse granulados mixtos de polímeros porosos (urea/formaldehído o poliacrilonitrilo) de superficie determinada y relación favorable y determinada previamente de adsorción/desorción impregnado con las materias activas por ejemplo en forma de sus soluciones (en un disolvente de bajo punto de ebullición), y eliminando luego el disolvente.

10.

Tales granulados de polímeros pueden también esparcirse en forma de microgranulados (preferentemente 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 realizarse con ayuda de aviones.

15.

Los granulados son asequibles también por compactación del material de vehículo con las materias activas y las suplementarias y dosmenuzación consecutiva.

20.

A estas mezclas pueden agregarse además suplementos, estabilizadores de la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que mejoren, 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 (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes).

25.

Entran en cuenta, por ejemplo, las materias siguien-



416817

- tes: mezcla de oleína y cal; derivados de la celulosa (motil-
celulosa, carboximetilcelulosa); éteres hidroxietilenglicó-
licos de mono- y di-alquilfenolos con 5 a 15 radicales de
óxido de etileno por molécula y 8 ó 9 átomos de carbono en
5. el radical alquílico; ácido ligninsulfónico y sus sales al-
calinas 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
10. de condensación de óxido de etileno con óxido de propileno,
polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos; productos
de condensación de urea/formaldohido; así como productos
de látex.

15. Los concentrados de materia activa dispersables en
agua, es decir los polvos para aspersiones (povos humecta-
bles), las pastas y los concentrados de emulsión, constitu-
yen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier
concentración que se desee. Constan de materia activa, ma-
teria de vehículo, eventuales aditivos que estabilicen la
20. materia activa, sustancias tensioactivas y agentes anties-
pumantes y eventualmente disolventes.

25. Los polvos para aspersiones (povos 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 ontran en cuenta, por ojem-
plo, las que se han mencionado 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
5. formaldehído; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído; así como las sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico, además los sulfonatos de alquilario, las sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico; los sulfatos de alcohol graso, como
10. las sales de hexadecanoles, heptadecanoles, octadecanoles sulfatados y las sales de éteres glicólicos de alcohol graso sulfatados, la sal sódica de la ocolmetiltaurida, los etilenglicoles diterciarios, el cloruro de dialquildilaurilamonio y las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido
15. 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
20. 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,
25. por ejemplo, los alcoholes, el benceno, los xilones, 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 inertos res-

416817

- 9 -



pecto a las materias activas.

Los agentes de esta invención pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve 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, aceites minerales.

10. El contenido de materia activa en los agentes arriba descritos se halla entre 0,1 y 95%.

Las materias activas de la fórmula I pueden formularse por ejemplo como sigue:

Agente de espolvoreo:

15. Para preparar a) un agente de espolvoreo al 5% y b) un agente de espolvoreo al 2% se utilizan las materias siguientes:

a) 5 partes de materia activa y
95 partes de talco;

20. b) 2 partes de materia activa,
1 parte de ácido silícico muy disperso y
97 partes de talco.

Las materias activas se mezclan y muelen con las materias de vehículo.

25. Granulado:

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

5 partes de materia activa,
0,25 partes de epíclorhidrina,

416817



0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,

3,50 partes de polietilenglicol y

91 partes de caolín (tamaño granular: 0,3 a 0,8 mm).

Se mezcla la substancia activa con la epiclorhidrina

5. y se disuelve la mezcla con 6 partes de acetona y luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el talco y a continuación se evapora la acetona en vacío.

Polvo para aspersiones:

10. Para la preparación de

a) un polvo para aspersiones al 40%,

b) y c) un polvo para aspersiones al 25% y

d) un polvo para aspersiones al 10%,

se emplean los ingredientes siguientes:

15. a) 40 partes de materia activa,
5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico,
1 parte de sal sódica del ácido dibutilnaftalinsulfónico y
54 partes de ácido silícico;
20. b) 25 partes de materia activa,
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
1,9 partes de una mezcla de 1:1 de creta de champagne e hidroxietilcelulosa,
1,5 partes de dibutil-naftalin-sulfonato sódico,
25. 19,5 partes de ácido silícico,
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-etanol,

410817



- 1,7 partes de una mezcla 1:1 de creta de champagne e hidroxietilcelulosa,
8,3 partes de silicato de aluminio,
16,5 partes de kieselgur,
5. 46 partes de caolín;
d) 10 partes de materia activa,
3 partes de una mezcla de sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehido,
10. 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 puedan diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrados emulgibles:

Para preparar

20. 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,
25. 13,4 partes de un emulgente de combinación, constituido por éter poliglicólico de alcohol graso y sal cálcica de sulfonato de alquilarilo,
40 partes de dimetilformamida y
43,2 partes de xileno;



- b) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
10 partes de una mezcla de sulfonato de alquilarilo
y éter poliglicólico de alcohol graso,
5. 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.

10. Agente para rociadura:

Para preparar un agente de rociadura al 5%, se emplean los ingredientes siguientes:

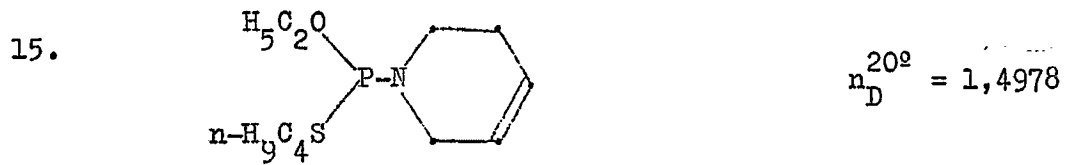
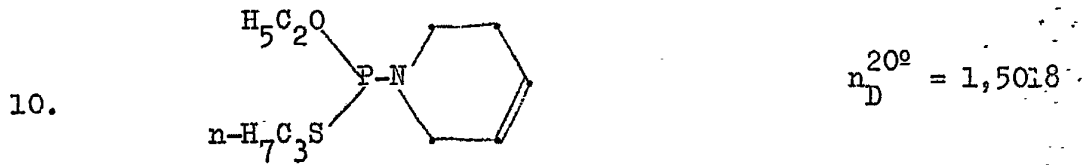
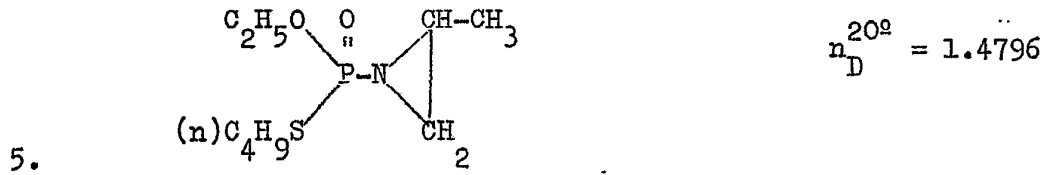
- 5 partes de materia activa,
1 parte de epiclorhidrina, y
15. 94 partes de bencina (de intervalo de ebullición a 160 a 190°C).

Ejemplo 1

- A una solución de 12,5 g de pirolina y 13,7 g de trietilamina en 100 cc de cloroformo se adiciona en forma de gotas en el término de 2 horas de 3 a 5°C 29,6 g de cloruro de ácido O-etil-S-n-propil-tiofosfórico disueltos en 50 cc de cloroformo. La mezcla de reacción se calienta lentamente (2 horas) a temperatura ambiente y se agita durante 18 horas. La mezcla se concentra luego en vacío, el residuo
20. se fija en éter y el clorhidrato de trietilamina precipitado se separa. El filtrado se lava hasta neutralidad, se seca y el disolvente se destila. Como residuo permanece la amida de ácido O-etil-S-n-propil-N,N-2-butenilón-tiofosfórico, n_D^{25} : 1,4990 (compuesto 1).
- 25.



416817



Ejemplo 3

20. Ensayo nematocida

Para ensayar la acción frente a nemátodos del suelo se adiciona y mezcla íntimamente la sustancia activa en las concentraciones indicadas en cada caso en tierra infectada mediante nemátodos en las agallas de las raíces (Me-

25. loidogyne arenaria). En la tierra así preelaborada se plantan inmediatamente plantones de tomate en la serie de ensayo A (tabla 1) y se siembra tomates después de 8 días de espera en la serie de ensayo B (tabla 2).

Para la evaluación de la acción nematocida se cuenta 28 días después del plantado o bien de la siembra, las aga-

416817

- 15 -



llas existentes en las raíces.

Valoración: 0 = acción nematocida total, ningún ataque,

3 = ninguna acción nematocida, ataque igual de los controles,

5. 1 y 2 = etapas intermedias del ataque.

TABLA 1

Serie de ensayo A

Concentración: 10 ppm

(ppm = partes de materia activa en 10^6 partes de diluyente)

10.

	<u>materia activa:</u>	<u>acción nematocida:</u>
	compuesto número 1 (según la invención)	0
15.	1-(etoxi-n-propiltio-fosfinil)-dimetilamina (conocida por NE 6.602.588)	2
	1-(dimetoxi-fosfinil)-2-metil-aziridina	3
	1-(dimetoxi-tiofosfinil)-2-metil-aziridina (conocida por DOS 2.011.092)	3
20.	1-(dietoxi-tiofosfinil)-pirrolidina (conocida por USP 3.511.633)	3
	éster de ácido 0,0-dietil-0-2,4-diclorofenil-tiofosfórico (conocido por la patente US 2.761.806, bajo el nombre comercial "VC-13 Nemacide" de la Virginia-Carolina Chem. Corp.)	3
25.	3,5-dimetil-2-tio-tetrahidro-2H-1,3,5-tiadiacina (conocida bajo el nombre comercial "Dazomet").	

416817



TABLA 2

Serie de ensayo BConcentración: 10 ppm

	<u>materia activa</u>	acción nematicida
5.	compuesto número 1 (según la invención)	0
	1-(etoxi-n-propiltio-fosfinil)-dimetilamina (conocida por NE 6.602.588).	2
10.	1-(dimetoxi-fosfinil)-2-metil-aziridina	3
	1-(dimetoxi-tiofosfinil)-2-metil-aziridina (conocida por DOS 2.011.092).	3
	1-(dietoxi-tiofosfinil)-pirrolidona (conocida por USP 3.511.633)	3
15.	éster de ácido O,O-dietil-O-2,4-diclorofenil-tiofosfórico (conocida por la patente US 2.761.806, bajo el nombre comercial "VC-13-Nemacide" de la Virginia-Carolina Chem. Corp.)	3
20.	3,5-dimetil-2-tio-tetrahidro-2H-1,3,5-tiadiazina (conocida bajo el nombre comercial "Dazomet").	3

Ejemplo 4Acción frente al barrenador del tallo del arroz

25. En un recipiente de cemento amianto se cultivan en tierra recubierta de agua (1/4 m² de superficie) 8 plantas de arroz con vástagos laterales en 2 series. Cada 5 troncos contiene inoculada una larva de Chilo suppressalis en el estadio de larva L₁ en calidad de objeto de ensayo, en tres fechas de infestación. Las fechas de infestación son 2, 8 y

