

416952
PATENTE DE INVENCION

Nit 65-I-Sp.

3^a COPIA

EL CL. COFF//A OIK

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO
FOSFORICO.
CONCEDIDA

-5 NOV. 1976

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

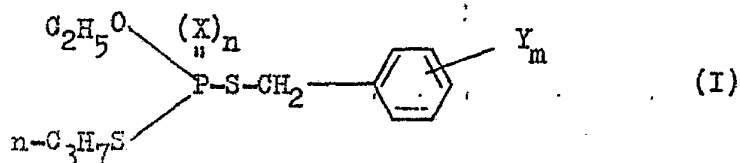
La presente invención se refiere a ciertos nuevos ésteres de ácido fosfórico, y a un procedimiento para la preparación de estos compuestos que se pueden emplear como insecticidas, acaricidas y nematocidas.

5.

La presente invención proporciona ésteres de

**POOR
QUALITY**

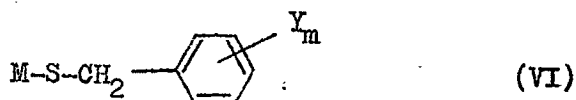
ácido fosfórico de la fórmula general:



5. en la cual X representa un átomo de oxígeno o azufre, Y representa un átomo de halógeno o un grupo alquilo inferior, alcoxi inferior, alquilmcaptó, alquilsulfenilo, nitro o ciano, y m tiene el valor 0, 1, 2 ó 3, pudiendo el resto Y ser igual o diferente cuando m es 2 ó 3, mientras n tiene el valor 0 ó 1. Aunque Y puede representar un átomo de fluor o yodo, los halógenos preferidos son cloro o bromo. Los grupos "inferior" incluyen aquellos con un alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, a saber, metilo, etilo, n- y -iso-propilo, y n-, iso-, sec- y terbutilo.
- 10.

15. En el cultivo de plantas de arroz el daño causado por las larvas de insectos que pertenecen a los lepidópteros, tales como el barrenador de arroz de segunda generación y el barrenador de arroz de tercera generación y ácaros, es un problema muy serio. Se han dirigido muchos estudios al control de estos insectos dañinos pero únicamente varios pesticidas entre una gran cantidad de pesticidas comercialmente disponibles son efectivos contra ellos y casi todos estos pesticidas contienen compuestos fosforosos orgánicos. Además, debido a que los mismos insecticidas se han utilizado en grandes cantidades hay una tendencia por los insectos a adquirir resistencia a estos insecticidas.
- 20.

25. Los compuestos de esta invención se pueden usar para controlar insectos nocivos de una amplia gama tales como insectos chupadores, insectos mordedores y parásitos de



- y, en el caso de que n sea igual a 0, los productos intermedios obtenidos se tratan a continuación con azufre o peróxido de hidrógeno teniendo en las fórmulas mencionadas
5. en último lugar X, Y, n y m el significado arriba indicado, Hal significa un átomo de halógeno y M significa un átomo de hidrógeno o un catión formador de sal.
- En las fórmulas anteriores los símbolos X, Y y m tienen los significados dados bajo la fórmula (I).
10. En la síntesis de los compuestos de esta invención, de acuerdo a cualesquiera de las variantes del procedimiento indicadas arriba, la reacción se lleva a cabo preferiblemente en un solvente (término que incluye un diluyente). Para este propósito se puede usar cualquier solvente
15. inerte, por ejemplo, agua; hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos (que pueden ser halogenados) tales como hexano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroína, benceno, tolueno, xileno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, mono-, di- y tri-cloroetilenos y cloro-
20. bencenos; éteres tales como éter dietílico, éter metiletílico, éter isopropílico, éter dibutílico, óxido de etileno, dioxano y tetrahidrofurano; cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y metilisopropilcetona; nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo y

5. acrilonitrilo; alcoholes tales como metanol, etano, isopropanol, butanol y etilenglicol; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de amilo; amidas ácidas tales como dimetilformamida y dimetilacetamida; y sulfóxidos y sulfonas tales como dimetilsulfóxido y sulforeno.

10. La reacción de cualquier variante del procedimiento se puede llevar a cabo a temperaturas dentro de una gama relativamente amplia, pero generalmente se llevará a cabo a una temperatura que varía desde -20°C hasta la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, preferiblemente entre 10 y 100°C.

Los reactivos se usan ventajosamente en proporciones sustancialmente equimolares.

15. En la fórmula (VI) M representa preferiblemente un átomo de hidrógeno o un metal alcalino, por ejemplo, sodio o potasio. Como bencilmercaptanos que se pueden usar de la reacción se pueden citar los siguientes:
- 2-(o 4-)cloro-(o bromo-)bencilmercaptano,
2,4-(o 3,4- o 2,6-)dicloro-bencilmercaptano,
20. 2,4,5-(o 2,3,6-tricloro-)bencilmercaptano,
2,4-(o 2,5-)dimetil-bencilmercaptano,
4-metoxi-bencilmercaptano,
3-cloro-4-metoxi-bencilmercaptano,
4-metiltio-bencilmercaptano,
25. 4-metilsulfinil-bencilmercaptano,
4-nitro-bencilmercaptano,
4-ciano-bencilmercaptano y
las sales sódicas o potásicas de estos mercaptanos.

30. La reacción del procedimiento se puede llevar a cabo en la presencia de un agente ligador de ácido según

se requiera (usualmente cuando M es un átomo de hidrógeno). Entre los agentes ligadores de ácido adecuados se incluyen los hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y alcoholatos de metales alcalinos, y las aminas terciarias tales como trietilamina, dietilamina y piridina.

5.

Cuando la reacción se lleva a cabo en la ausencia de un agente ligador de ácido el producto de alta pureza deseado se puede obtener con alto rendimiento formando primeramente una sal, preferiblemente una sal metálica, del benzilmercaptano adecuado y después reaccionando la sal con el monohaluro del diéster de ácido fosfórico.

10.

El procedimiento da como resultado compuestos de la fórmula (I) en la que X es un átomo de azufre o X es un átomo de oxígeno.

15.

Cuando los compuestos de esta invención se usan como pesticidas se pueden diluir directamente con agua, opcionalmente después de que se han mezclado con solventes o adyuvantes, según se requiera, o se pueden mezclar con varios diluyentes o vehículos inertes gaseosos, líquidos o sólidos, opcionalmente también con adyuvantes tales como agentes tensioactivos, emulsionantes, agentes dispersantes, esparcidores y adhesivos de la manera usual adaptada en la preparación de composiciones químicas agrícolas.

20.

Los compuestos activos de acuerdo a la presente invención se pueden convertir a las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastes y granulados. Estas mezclas se pueden obtener de manera conocida, por ejemplo, mezclando los compuestos activos con extendedores, esto es, diluyentes o vehículos líquidos o sólidos o gaseosos, opcionalmente con la adición de agentes

25.

30.

tensioactivos, esto es, agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes. En caso en que se use agua como un extendedor también se pueden añadir, por ejemplo, solventes orgánicos como solventes auxiliares.

5. Como diluyentes o vehículos líquidos se usan preferiblemente los hidrocarburos aromáticos tales como xilenos, tolueno, benceno, dimetilnaftaleno o naftas aromáticas, hidrocarburos aromáticos o alifáticos 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 como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona, o solventes fuertemente polares tales como dimetilformamida, dimetilsulfoxido o acetonitrilo, así como también agua.
- 10.
- 15.

Como diluyentes o vehículos sólidos se usan preferiblemente minerales naturales triturados tales como caolines, arcillas, talcos, tiza, atapulgita, montmorillonita o tierras diatomáceas o minerales sintéticos triturados tales como ácido silícico altamente dispersado, alúmina o silicatos.

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

25. Ejemplos preferidos de agentes emulsionantes incluyen los emulsionantes aniónicos y no iónicos tales como ésteres de ácido graso de polioxietileno, ésteres de alcohol graso de polioxietileno; por ejemplo, ésteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de arilo; y
30. los ejemplos preferidos de agentes dispersantes incluyen

lignia, licores residuales de sulfito y metilcelulosa.

Es posible mezclar los compuestos de la invención con otros reactivos químicos agrícolas tales como insecticidas, nematocidas, fungicidas (incluyendo sustancias anti-
5 bióticas), herbicidas, agentes para control de crecimiento, fertilizantes y sustancias fertilizadoras, según se requiera.

De esta manera la presente invención también proporciona una composición insecticida, acaricida o nematocida que contiene como ingrediente activo un compuesto de la
10 presente invención en mezcla con un diluyente o vehículo. Cuando se usa un diluyente o vehículo líquido, preferiblemente contiene un agente tensioactivo.

Las composiciones de esta invención contienen generalmente 0.1 hasta 95% por peso, preferiblemente 0,5 hasta 90% por peso del componente activo. La concentración del
15 componente activo se puede variar dependiendo de la forma de preparación, el método de aplicación, el objetivo, tiempo y lugar de aplicación y el grado de la infestación.

Los compuestos de esta invención se pueden usar solos o se pueden usar en la forma de las preparaciones usadas en el campo de los reactivos químicos agrícolas tales como preparaciones líquidas, líquidos emulsionables, emul-
20 siones concentradas, polvos humectables, polvos solubles, preparaciones en aceite, preparaciones en aerosol, pastas, agentes fumigantes, harinas, partículas, partículas revestidas, tabletas, gránulos y píldoras.

Los compuestos de esta invención se pueden aplicar a los lugares en los que viven los insectos, nemátodos
30 y acáridos nocivos, directamente o por medio de una herra-

mienta de acuerdo a un método de aspersión, riego, atomización, nebulización, dispersión de polvos, dispersión de partículas, mezclado, fumigación, inyección o revestimiento con polvos. También es posible aplicar los compuestos de esta invención de acuerdo al llamado método de aspersión por "volumen ultrabajo". En este método es posible emplear una concentración de componente activo de hasta 95% se podría usar el compuesto activo sólo.

En la aplicación práctica, la concentración de componente activo en la preparación lista para usarse puede variar dentro de una gama relativamente amplia. Sin embargo, se prefiere que la concentración del componente activo sea 0.0001 hasta 20% por peso, especialmente 0.001 hasta 5,0% por peso. Los compuestos activos se pueden aplicar en una cantidad de 15 a 1.000 g. por 10 unidades de área, preferiblemente de 40 a 600 g. por 10 unidades de área. Es posible, o algunas veces es necesario, aplicar los compuestos en una cantidad que excede o es inferior de la gama indicada arriba.

La presente invención también proporciona un método para combatir insectos, acáridos o nemátodos que comprende aplicar a los mismos o a su medio ambiente un compuesto de la invención sólo o en la forma de una composición que lo contiene como ingrediente activo en mezcla con un diluyente o vehículo.

La presente invención también proporciona cosechas protegidas del daño causado por los insectos, acáridos o nemátodos por el hecho de ser cultivadas en áreas en las que inmediatamente antes de y/o durante el tiempo de cosecha se aplica un compuesto de la presente invención sólo o en mezcla con un diluyente o vehículo. Se notará que los métodos

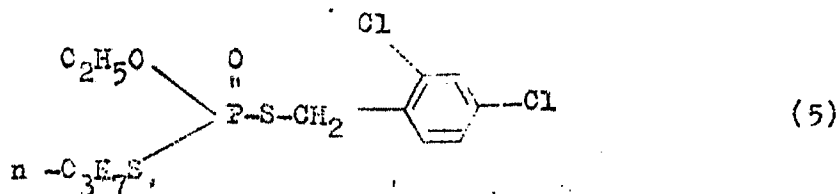
usuales de proporcionar cosechas cultivadas pueden ser mejorados por la presente invención.

La invención es ilustrada en los siguientes ejemplos. En los ejemplos (i)-(iv) y los ejemplos A - D los compuestos son identificados por los números en los Ejemplos 1 - 4.

EJEMPLO 1

24 g. de O-etil-S-n-propilditiofosfato de potasio son disueltos en 100 ml. de alcohol y se le añade a la solución, gota a gota, 19.5 g. de cloruro de 2,4-diclorobencilo seguido por agitación a 70°C. durante 2 horas. El alcohol es removido de la mezcla de reacción por destilación y el residuo es disuelto en benceno, luego se lava con agua y con carbonato de sodio y después se seca sobre ácido sulfúrico anhidro. El benceno es removido por destilación y el residuo es sometido a destilación al vacío. Se obtienen 30 g. de O-etil-S-n-propil-S-(2,4-diclorobencil)fosforoditioato de la fórmula:

20.



25.

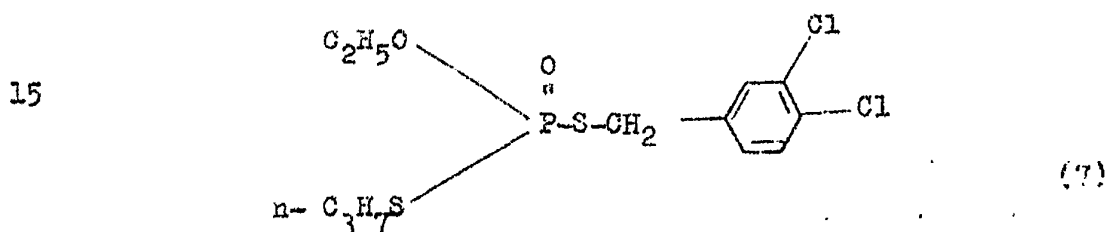
El producto tiene un punto de ebullición de 150 - 157°C. bajo una presión de 0.02 mm Hg. y un índice de refracción n_D^{20} de 1.5791. Este compuesto se designa más adelante como el compuesto No. 5.

EJEMPLO 2

30.

19 g. de 3,4-diclorobencilmercaptano son disueltos

5 en 100 ml. de benceno y se le añade a la solución 10 g. de trietilamina. Después se le añade a la solución 19 g. de O-etil-S-n-propilcloro-fosforotiolato (punto de ebullición de 70°C. bajo 0,5 mm. Hg.) bajo enfriamiento, después de lo cual se continúa agitando a la temperatura de ambiente durante un rato. Luego la mezcla es calentada a 60 - 65°C. para completar la reacción. Después se lava la mezcla de reacción con agua, con ácido clorhídrico al 1% y finalmente con carbonato de sodio al 1% y se seca sobre sulfato de sodio anhidro. Se destila el benceno para dar 27 g. de un aceite incoloro, O-etil-S-n-propil-S-(3,4-diclorobencil) fosforoditio-
10 lato de la fórmula:

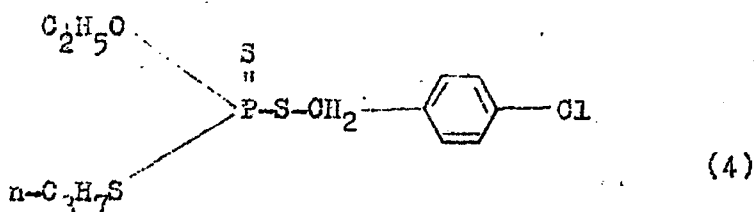


20 El producto tiene un punto de ebullición de 163 - 165°C. bajo 0.3 mm Hg. y un índice de refracción de n_D^{20} de 1.5796. Este compuesto se designa más adelante como el compuesto No 7.

EJEMPLO 3

25 8 g. de piridina son añadidos a una solución de 6l g. de 4-clorobencilmercaptano en 70 ml. de tolueno. Al mismo tiempo que se introduce gas nitrógeno dentro de la solución se añaden, gota a gota y a temperatura de ambiente, 19 g. de O-etil-S-n-propilclorofosfito (con punto de ebullición de 48 - 50°C. bajo un 1 mm Hg.). Después que se ocupe
30

ta la adición la mezcla es agitada a 40°C. durante 1 hora seguidos por la adición de 3.2 g. de azufre. Luego se calienta esta mezcla a 90°C. durante 1 hora y se enfría a la temperatura de ambiente. El licor de la reacción es diluido con 80 ml. de benceno, se lava con ácido clorhídrico al 1% y con bicarbonato de sodio y se seca sobre sulfato de sodio anhidro. Cuando se destila el solvente se obtienen 24 g. de un aceite incoloro, O-etil-S-n-propil-S-(4-clorobencil)fosforotionoditiolato de la fórmula:

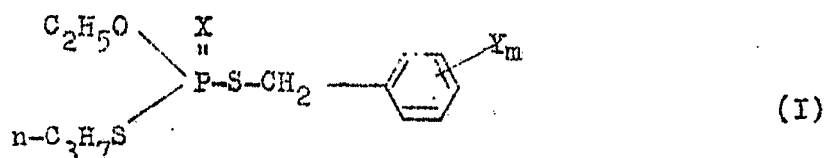


El producto tiene un punto de ebullición de 186 - 190°C. bajo 0.15 mm Hg. y un índice de refracción n_D^{20} de 1.6029. Este compuesto se designa más adelante como el compuesto No 4.

EJEMPLO 4

Los siguientes compuestos se pueden sintetizar mediante métodos análogos a los de los Ejemplos 1 - 3.

T A B L A 1



Compuesto No.	X	Y _m	Propiedades Físicas	
			Punto de ebullición	Índice de Refracción
1	S	(m=0)	166-170°C/0.08 mmHg,	n_D^{20} 1.6028
2	O	2-Cl	149-151°C/0.2 mmHg,	n_D^{20} 1.5707

Tabla 1 (continuación)

$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{X} \\ \text{P-S-CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Y}_m \\ \diagup \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \end{array} $			Propiedades Físicas	
Compuesto No.	X	Y _m	Punto de Ebullición	Indice de Refracción
3	O	4-Cl	150-153°C/0.1 mmHg	n _D ²⁰ 1.5710
6	S	2,4-Cl ₂		n _D ²⁰ 1.6060
8	S	3,4-Cl ₂	174-177°C/0.1 mmHg	n _D ²⁰ 1.6087
9	O	2,6-Cl ₂	156-158°C/0.05 mmHg	n _D ²⁰ 1.5783
10	O	2,4,5-Cl ₃	160-162°C/0.08 mmHg	n _D ²⁰ 1.5863
11	S	2,4,5-Cl ₃		n _D ²⁰ 1.6167
12	O	2,3,6-Cl ₃	161-165°C/0.1 mmHg	n _D ²⁰ 1.5878
13	S	2,3,6-Cl ₃		n _D ²⁰ 1.6067
14	O	4-Br	143-156°C/0.03 mmHg	n _D ²⁰ 1.5834
15	O	2,4-(CH ₃) ₂	162-167°C/0.15 mmHg	n _D ²⁰ 1.5589
16	O	2,5-(CH ₃) ₂	163-167°C/0.18 mmHg	n _D ²⁰ 1.5573
17	O	4-CH ₃ O		n _D ²⁰ 1.5544
18	S	4-CH ₃ O		n _D ²⁰ 1.5933
19	O	3-Cl,4-CH ₃ O		n _D ²⁰ 1.5720
20	O	4-CH ₃ S		n _D ²⁰ 1.5950
21	S	4-CH ₃ S		n _D ²⁰ 1.6210
22	O	$\overset{\text{O}}{\parallel}$		n _D ²⁰ 1.5897
		4-CH ₃ S-		
23	S	$\overset{\text{O}}{\parallel}$		n _D ²⁰ 1.6164
		4-CH ₃ S-		
24	O	4-NO ₂	170-173°C/0.17 mmHg	n _D ²⁰ 1.5800
25	O	4-CN	174-176°C/0.1 mmHg	n _D ²⁰ 1.5721

EJEMPLO (i)

15 Partes del compuesto No. 4, 80 partes de una mezcla de tierra diatomácea y caolín y 5 partes de un emulsionante ("RUNNOX", un producto de Toho Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) fueron triturados y mezclados para formar un polvo humectable. Este polvo fue diluido con agua antes de aplicarlo.

EJEMPLO (ii)

10 30 partes del compuesto No. 5, 30 partes de xileno, 30 partes de "KAWAKAZOL" (un producto de Kawasaki Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha) y 10 partes de un emulsionante "SORPOL" (un producto de Toho Kagaku Kogyo Kabushiki) fueron mezclados mediante agitación para formar una preparación emulsionable. Esta preparación fue diluida con agua antes de aplicarla.

EJEMPLO (iii)

15 10 partes del compuesto No. 20, 10 partes de bentonita, 78 partes de zeeklita y 2 partes de sulfonato de lignina fueron combinados en una mezcla y mezclados íntimamente con 25 partes de agua. La mezcla fue dividida finamente mediante un granulador extrusor para obtener partículas de 20 - 40 mallas, y luego estas partículas fueron secadas a 40°C. - 50°C.

EJEMPLO (iv)

25 2 Partes del compuesto No. 3 y 98 partes de una mezcla de talco y arcilla fueron triturados y mezclados juntos para formar un polvo.

30 Comparados con compuestos activos de estructuras similares que son conocidos de la literatura, los compuestos conocidos que exhiben actividades similares, los nuevos

compuestos de esta invención exhiben efectos substancialmente mejorados y tienen muy baja toxicidad hacia los animales de sangre caliente. Consecuentemente, los nuevos compuestos de la invención son de gran utilidad.

5

EJEMPLO A

Prueba 1

Prueba para determinar los efectos contra la larva del agrotis del tabaco:

Preparación de la Formulación Muestra

10

Solvente: 3 partes por peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0.1 parte por peso de éter alquilarilpoliglicólico.

15

A fin de preparar una formulación adecuada de un compuesto activo se mezcla una parte por peso de dicho compuesto con la cantidad indicada arriba del solvente que contiene la cantidad también indicada arriba del emulsionante, y la mezcla es diluida con agua para formar una composición acuosa que contiene el compuesto activo a la concentración predeterminada.

20

Procedimiento de Ensayo

25

Hojas de batata son sumergidas en una formulación que contiene el compuesto de esta invención a la concentración predeterminada, la cual se obtiene según se describió en la prueba 1, y se secan al aire y se colocan en un platillo de Petri de 9 cm. de diámetro. Luego se colocan en dicho platillo 10 larvas del agrotis del tabaco, de tercera etapa larval, y se introduce este platillo en una cámara termostática mantenida a 28°C. Después que han transcurrido 30

30

na la proporción de muertes.

Prueba 2

Prueba para determinar los efectos contra la mariposa del almendro:

5 Procedimiento de Ensayo

Veinte larvas maduras de la mariposa del almendro se colocan en un recipiente de tela metálica de 7 cm. de diámetro y una altura de 0.9 cm. Este recipiente es sumergido durante 10 segundos en una formulación acuosa que contiene el compuesto activo a una concentración prescrita, que se obtiene según se describió en la Prueba 1, y después se deja reposar el recipiente durante 24 horas en una cámara termostática. Se cuenta el número de larvas muertas y se calcula la proporción de muertes.

15 Prueba 3

Prueba para determinar los efectos contra las orugas verdes:

Procedimiento de Ensayo

20 Hojas de plantas de semilleros de calabaza son sumergidas en una formulación acuosa que contiene el compuesto activo a una concentración predeterminada, que fue preparada de la misma manera como en la Prueba 1, y se secaron al aire. Después se colocaron en un platillo Petri de 9 cm. de diámetro y se colocaron en el mismo 10 larvas maduras de orugas verdes. El plato fue colocado durante 24 horas en una cámara termostática mantenida a 28°C. Se contó el número de larvas muertas y se calculó la proporción de muertes.

30 Los resultados de las pruebas para determinar los efectos contra el agrotis del tabaco, la mariposa del almen

dro y la oruga verde son mostrados en la Tabla 2, en la que también se indican los resultados de pruebas comparativas usando compuestos análogos, identificados por los números (26) - (36) inclusive.

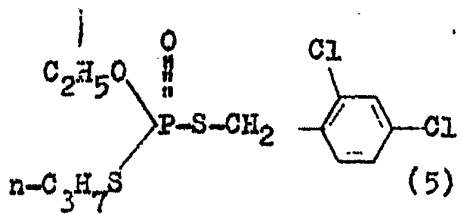
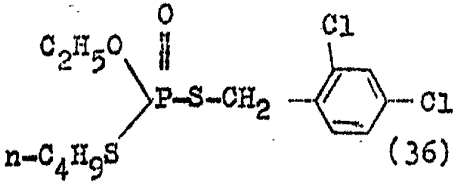
TABLA 2

Insectos Nocivos		Agrotis del Tabaco			Mariposa del Almendro			Oruga Verde	
Compuesto	Concentración	1000 ppm	300 ppm	100 ppm	1000 ppm	300 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} $ (26)		25	0	0	0	0	0	0	0
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad / \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \end{array} $ (1)		100	100	100	100	100	100	100	100
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad / \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{S} \end{array} $ (27)		80	25	0	10	0	0	10	0
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \quad \quad \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \end{array} $ (28)		45	0	0	0	0	0	0	0
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \quad \quad \quad / \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \end{array} $ (4)		100	100	100	100	100	60	100	100
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \quad \quad \quad / \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{S} \end{array} $ (29)		90	75	0	50	0	0	20	0

Tabla 2 (continuación)

Insectos Nocivos		Agrotis del Tabaco			Mariposa del Almendro			Oruga Verde	
		1000 ppm	300 ppm	100 ppm	1000 ppm	300 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$ <p>(30)</p>	15	0	0	0	0	0	0	0	
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \end{array}$ <p>(31)</p>	60	0	0	30	0	0	5	0	
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \end{array}$ <p>(3)</p>	100	100	100	100	100	90	100	100	
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{S} \end{array}$ <p>(32)</p>	100	35	0	50	0	0	15	0	
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{S} \end{array}$ <p>(33)</p>	20	0	0	0	0	0	0	0	
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ <p>(34)</p>	0	0	0	0	0	0	0	0	
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \end{array}$ <p>(35)</p>	30	0	0	0	0	0	0	0	

Tabla 2 (continuación)

Insectos Nocivos		Agrotis del Tabaco			Mariposa del Almendro			Oruga Verde	
Compuesto	Concentración	1000 ppm	300 ppm	100 ppm	1000 ppm	300 ppm	100 ppm	1000 ppm	100 ppm
 <p>(5)</p>		100	100	95	100	100	60	100	90
 <p>(36)</p>		90	25	0	20	0	0	30	0

De los resultados mostrados en la Tabla 2 puede verse que los ésteres de ácido fosfórico de fórmula (I) exhiben efectos particularmente excelentes contra insectos nocivos que pertenecen a los lepidópteros, cuando se comparan a los compuestos análogos.

EJEMPLO B

Prueba para determinar los efectos contra el agrotis del tabaco:

Procedimiento de Ensayo

La prueba se conduce de la misma manera que la prueba 1 del Ejemplo A. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

T A B L A 3

Resultados de la Prueba para Determinar los Efectos Contra el Agrotis del Tabaco

5.	Compuesto No.	Proporción de Muertes (%)	
		300 ppm	100 ppm
	1	100	100
	2	100	80
	3	100	90
	4	100	95
10.	5	100	95
	6	100	80
	7	100	87
	8	100	70
	9	100	90
15.	10	100	65
	11	100	90
	12	100	90
	13	100	85
	14	100	87
20.	15	100	50
	16	100	60
	17	100	65
	18	100	60
	19	100	65
25.	20	100	85
	21	100	65
	22	100	85
	23	100	55
30.	24	100	93

Tabla 3 (continuación)

Compuesto No.	Proporción de Muertes (%)	
	300 ppm	100 ppm
5. 25	100	95
Papthion (comparación)	80	35
10. Sumithion (comparación)	60	20

Notas: (1) Papthion: éster etílico de ácido dimetilático fosforilfenilacético.

(2) Sumithion: dimetil (3-metil-4-nitrofenil) tiofosfato.

15. EJEMPLO C Prueba para determinar los efectos contra ácaros carmín:

Procedimiento de Ensayo

20. Una planta de frijores que tiene dos hojas en desarrollo, sembrada en una maceta de 6 cm. de diámetro, es infectada con 50 - 100 adultos y ninfas del ácaro carmín. Dos días después de la infección se rocía una formulación acuosa que contiene el compuesto activo a una concentración prescrita, la cual se prepara según la Prueba 1 del Ejemplo A, en una cantidad de 40 ml. por cada maceta. Cada maceta es mantenida en un invernadero durante 10 días y se evalúa el efecto de control. La evaluación es expresada mediante un índice a base de la siguiente escala:

25. 3: Ausencia de adultos vivos, ninfas o huevos
30. 2: menos de 5% de adultos vivos, ninfas y huevos, con base en el control no tratado

0: más de 50% de adultos vivos, ninfas y huevos,
con base en el control no tratado.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.

T A B L A 4

5.

Resultados de las Pruebas para Determinar los Efectos Contra Acaros Carmin

Compuesto No.	Indice del Efecto de Control	
	300 ppm	100 ppm
10. 1	3	2
3	3	3
5	3	3
7	3	2
8	3	3
15. 12	3	3
14	3	1
19	3	2
20	3	3
24	3	1
20. Fuencapton (comparación)	3	1
Sappiran (comparación)	2	0

Notas:

25.

(1) Fuencapton: dietil-S-(2,5-diclorofeniltiomeil) ditiofosfato

(2) Sappiran: sulfonato de clorofenilclorobenceno.

30.

EJEMPLO D Prueba para determinar los efectos contra los nemátodos causantes de la agalla radicular:

Preparación de formulación de muestra

2 partes por peso del compuesto activo son mezcladas con 98 partes por peso de talco, y la mezcla es triturada para formar un polvo.

5 Procedimiento de Ensayo

La formulación preparada arriba es mezclada con tierra infectadas con los nemátodos que causan agalla radicular en las batatas en una cantidad tal que se obtiene una concentración prescrita de compuesto activo en la tierra.

10 Esta tierra tratada es agitada y mezclada uniformemente y después se introduce en una maceta que tiene un área de 1/5000 unidades de área. Después se siembra aproximadamente 20 semillas de tomates (variedad Kurihara) por cada maceta y se cultivan 94 semanas en un invernadero. Después se extrae cada raíz de la tierra sin dañarla. Se determina el grado de daño con relación a 10 raíces, considerando como un grupo con base en la siguiente escala.

Grado de Daño

- 0..... sin agalla radicular (control perfecto)
- 20 1..... leve agalla radicular.
- 2..... cantidad apreciable de agalla.
- 3..... se formó cantidad considerable de la agalla
- 4..... formación excesiva de la agalla.
(igual que en el control no tratado).

25 El índice de agalla radicular se determina por la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de agalla radicular} = \frac{\sum (\text{tipo de valor}) \times (\text{tipo de población}) \times 100}{(\text{toda la población}) \times 4}$$

30 Los resultados se muestran en la Tabla 5.

T A B L A 5

Resultados de las pruebas para determinar los efectos contra los nemátodos causantes de agalla radicular

5. Compuesto No.	Indice de la agalla radicular (%)	
	100 ppm	10 ppm
3	0	1,6
5	0	5,8
10. 14	0	3,2
20	0	0,5
24	0	8,8
15. VC (comparación)	0	15,1

Nota:

VC: dietilclorofeniltiofosfato.

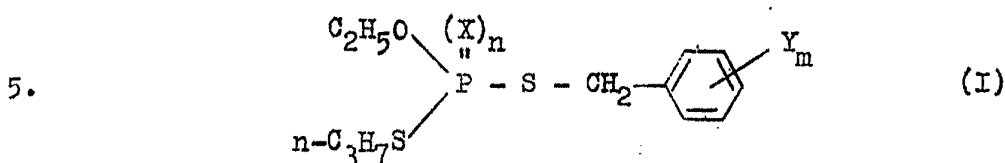
N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 45-24438 de 25 de marzo de 1.970, acogiéndose 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,

25.

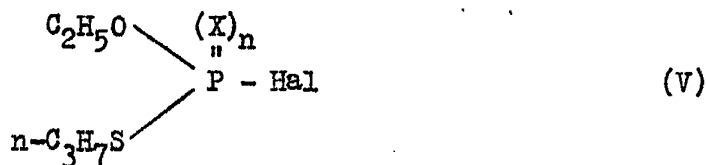
sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDO FOSFORICO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido fosfórico, de fórmula general:



en la que X significa un átomo de oxígeno o de azufre, Y significa un átomo de halógeno o un grupo alquilo inferior, alcoxi, alquilmecapto, alquilsulfenilo, un grupo nitro o ciano, y m tiene el valor 0, 1, 2 ó 3, pudiendo el resto Y ser igual o diferente cuando m es 2 ó 3, mientras n tiene el valor 0 ó 1, caracterizado porque compuestos del O-etil-S-n-propil(di)tiohalógeno-fósforo de fórmula general:

10.



se hacen reaccionar con bencilmercaptanos de fórmula general:

15.



y, en el caso de que n sea igual a 0, los productos intermedios obtenidos se tratan a continuación con azufre o peróxido de hidrógeno teniendo en las fórmulas mencionadas en último lugar X, Y, n y m el significado arriba indicado, Hal significa un átomo de halógeno y M significa un átomo de hidrógeno o un catión formador de sal.

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque M representa un átomo de hidrógeno y la reacción se efectúa en presencia de un aceptor de ácido.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque M representa un átomo de sodio o potasio, o un radical amónico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Hal representa un átomo de cloro o bromo.

10. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un disolvente inerte.

15. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura entre -20°C y la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, preferentemente entre 10°C y 100°C ó la temperatura de ebullición de la mezcla, cualquiera que sea más baja.

20. 7.- Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfórico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 JUL. 1973

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJET
P. P. Firmado: L. Gaeta Fernández

