

1420000

CO2D, F//ADIN



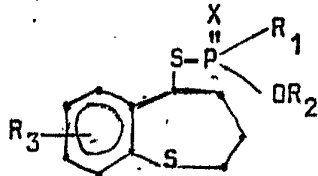
P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en 6230 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLAGUICIDAS"

Memoria descriptiva

El objeto del invento consiste en un procedimiento para la obtención de ésteres del ácido 5-homotiocromanil-(di)-tiofosfórico-(fosfónico) de la fórmula





en la que

R₁ significa alcoholo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄),

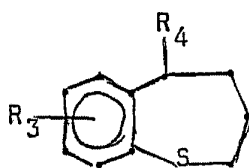
R₂, alcoholo (C₁-C₄),

R₃, hidrógeno, alcoholo (C₁-C₄) o halógeno, y

10 X oxígeno o azufre,

que está caracterizado por el hecho de hacer reaccionar com-
puestos homotiocromanílicos de la fórmula

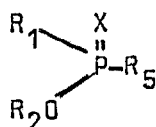
15



II

con compuestos de fósforo de la fórmula

20



III

significando en cada caso uno de los radicales R₄ y R₅ halóge-
no, en especial cloro o bromo, y el otro, el grupo SY, en el
que Y representa hidrógeno o un catión metálico, eventualmente
en presencia de un agente fijador de ácidos.

25

a) Los compuestos de fósforo de la fórmula III

(R₅ = SY) reaccionan sin dificultad con homotiocromanos halo-
genados de la fórmula II (R₄ = halógeno), aplicándose ventaj-
osamente temperaturas de entre 0° y +120° C, con preferencia de
+10° hasta +80°. Es aconsejable poner en práctica el procedi-
30 miento conforme al invento en presencia de un disolvente o di



luyente inerte frente a los compuestos reaccionantes. Como tales hay que considerar en primer término cetonas alifáticas inferiores, tales como acetona o metiletilcetona; alcoholes como el metanol, etanol o isopropanol; ésteres como el éster etílico del ácido acético; nitrilos; amidas ácidas N-alcoholadas como la dimetilformamida; éteres como el dioxano, éter glicoldimetílico o tetrahidrofurano; hidrocarburos clorados como el cloroformo o el tetracloruro de carbono, agua, así como mezclas de tales disolventes.

La reacción tiene lugar bajo intercambio del átomo de halógeno del compuesto homotiocromanílico. Por consiguiente se lleva a cabo la reacción, bien sea bajo adición de agentes fijadores del ácido, o bien con las sales de los compuestos de fósforo, en especial las sales de metales alcalinos y sales amónicas. Como agentes fijadores del ácido se prefieren los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos; ahora bien, se pueden emplear también bases terciarias de nitrógeno, tales como la piridina o la trietilamina.

Los 5-halógeno-homotiocromanos conforme a la fórmula II, así como su obtención, han sido descritos ya en parte en la bibliografía [Collect. czechoslov. chem. Commun. 33 (12) 4315 (1968)], y en parte se pueden obtener de manera análoga a procedimientos en sí conocidos.

Los compuestos SY conforme a la fórmula III son conocidos y accesibles fácilmente por métodos usuales.



b) A la inversa se pueden hacer reaccionar también 5-mercapto-homotiocromanos (fórmula II; $R_4 = SY$) con compuestos de fosforo halogenados (fórmula III; $R_5 = \text{halógeno}$), trabajándose en el caso de $R_4 = SH$ asimismo en presencia de un agente fijador del ácido. Por lo general se emplean cantidades aproximadamente estequiométricas de los compuestos reaccionantes, si bien un exceso del compuesto de la fórmula III de 5 a 10 % puede ser ventajoso.

La reacción se pone en práctica preferentemente en presencia de un disolvente inerte en las condiciones de la reacción. Como tales pueden utilizarse, por ejemplo, los citados más arriba. Las temperaturas de la reacción pueden ser variadas dentro de una amplia gama; preferentemente se trabaja a entre $+50^\circ$ y $+120^\circ$. Como agentes fijadores de ácido se pueden emplear asimismo los citados más arriba.

Los mercaptohomotiocromanos conforme a la fórmula II pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de los 5-halógeno-homotiocromanos, por métodos conocidos por la bibliografía. Los compuestos de fósforo halogenados de la fórmula III son conocidos y accesibles fácilmente por métodos corrientes.

Como compuestos de la fórmula I se pueden considerar por consiguiente los siguientes:

Los ésteres dimetílico, dietílico y di-isopropílico del ácido 5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico del



1974

ácido 7-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico del
ácido 7-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

85 los ésteres dimetílico, dietílico y di-n-propílico
del ácido 7-n-butyl-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

los ésteres dimetílico, dietílico y di-n-propílico
del ácido 7-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico del
ácido 7-cloro-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

90 los ésteres dimetílico, dietílico y di-n-propílico
del ácido 7-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico del
ácido 8-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

95 los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico del
ácido 8-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

los ésteres dimetílico, dietílico y di-n-propílico
del ácido 8-n-propil-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

los ésteres dimetílico, dietílico y di-n-propílico
del ácido 8-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

100 los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico del
ácido 8-cloro-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

los ésteres dimetílico, dietílico y di-n-propílico
del ácido 8-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;

105 los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico del
ácido 9-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;



- los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico del ácido 9-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;
- los ésteres dimetílico, dietílico y di-n-propílico del ácido 9-butil-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;
- 110 los ésteres dimetílico, dietílico y di-n-propílico del ácido 9-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;
- los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico del ácido 9-cloro-5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfórico;
- los ésteres dimetílico, dietílico y di-n-propílico del ácido 9-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tiofosfórico;
- 115 los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido 5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
- los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido 7-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
- 120 los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido 7-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
- los ésteres metílico, etílico y n-propílico del ácido 7-n-butil-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
- los ésteres metílico, etílico y n-propílico del ácido 7-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
- 125 los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido 7-cloro-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
- los ésteres metílico, etílico y n-propílico del ácido 7-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
- 130 los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido

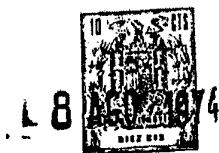


- 8-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
- 8-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
135 do 8-n-propil-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 8-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
- 8-cloro-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
140 los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 8-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
- 9-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
- 145 9-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 9-butil-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 9-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
- 150 los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
9-cloro-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 9-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tio-metanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
- 155 7-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfosfónico;



1974

- los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
7-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- los ésteres metílico, etílico y n-propílico del ácido
160 7-n-butyl-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- los ésteres metílico, etílico y n-propílico del ácido
7-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
7-cloro-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- 165 los ésteres metílico, etílico y n-propílico del ácido
7-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
8-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
170 8-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- los ésteres metílico, etílico y n-propílico del ácido
8-n-propil-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- los ésteres metílico, etílico y n-propílico del ácido
8-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- 175 los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
8-cloro-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- los ésteres metílico, etílico y n-propílico del ácido
8-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
180 9-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfósónico;
- los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido



- 9-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y n-propílico del ácido
do 9-butil-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfosfónico;
- 185 los ésteres metílico, etílico y n-propílico del ácido
do 9-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
9-cloro-homotiocromanil-(di)-tio-etanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 9-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfosfónico;
- 190 los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
5-homotiocromanil-(di)-tio-etanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;
- 195 los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
7-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
7-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 7-n-butil-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;
- 200 los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 7-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;
los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
7-cloro-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;
- 205 los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 7-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;



los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
8-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;

210 los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
8-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;

los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 8-n-propil-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;

los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 8-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;

215 los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
8-cloro-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;

los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 8-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;

220 los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
9-metil-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;

los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
9-etil-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;

los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 9-butil-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;

225 los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 9-fluor-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;

los ésteres metílico, etílico y butílico del ácido
9-cloro-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico;

230 los ésteres metílico, etílico y n-propílico del áci
do 9-bromo-5-homotiocromanil-(di)-tio-butanfosfónico.

Son preferidos compuestos de la fórmula I, en los



que R_1 y/o R_2 contienen uno o dos átomos de carbono, y/o en los que R_3 se encuentra en posición 7, 8 ó 9 (con respecto al átomo S del anillo), en especial en posición 7 y representa halógeno, con preferencia flúor, cloro o bromo.

Los compuestos de la fórmula I son apropiados para exterminar numerosas plagas, inclusive sus estados de desarrollo en las más diversas plantas de cultivo, y al mismo tiempo que son bien tolerados por las plantas, tienen acción insecticida, acaricida, así como también nematocida. Así, por ejemplo, se pueden combatir muy bien diversas clases de arácnidos acáridos, tales como el arácnido acárido de los frutales ("*Metatetranychus ulmi*"), el arácnido acárido de los cítricos ("*Panonychus citri*") y el arácnido acárido de la judía ("*Tetranychus urticae*"), entre ellos también cepas resistentes a los ésteres fosfóricos.

También insectos nocivos para plantas de cultivo con órganos bucales succionadores y masticadores pueden ser exterminados con los compuestos de acuerdo con el invento. Entre ellos pueden citarse coleópteros como el escarabajo mexicano de la judía ("*Epilachna varivestis*"), el escarabajo de la patata ("*Leptinotarsa decemlineata*"), el escarabajo velludo de la flor ("*Epicometis hirta*"), el pulgón ("*Phyllotetra spp*"), el picador del tallo de la fresa ("*Coenorhinus germanicus*") y el escarabajo de las cápsulas del algodón ("Anthonomus grandis"); mariposas y sus larvas, tales como el coco egipcio



y el universal de las cápsulas del algodnero ("Earias insula
na" y respectivamente "Heliothis armigera") torcedoras, en
especial la torcedora del manzano ("Carpocapsa pomonella"),
260 la torcedora de la encina (Tortrix viridina"), la torcedora
de la piel de las frutas ("Capua reticulana"), la mariposa
del maiz ("Ostrinia nubilalis") y geometrinos ("Chaimatobia
brumata"); pulgones como el pulgón negro de la judía ("Dora-
lis fabea"), el pulgón verde del melocotón ("Myzodes persicae")
265 y el pulgón del algodón ("Aphis gossypi"), y chinches, por
ejemplo, los chinches del algodón ("Oncopeltus fasciatus" y
"Dysdercus spp.", en especial "fasciatus").

Para combatir animales dañinos que viven ectoparasi-
tariamente en animales útiles, son los compuestos reivindica-
dos asimismo bien apropiados. Así, por ejemplo, se exterminan
270 de manera segura los parásitos del pelo y de la pluma ("Mallo-
phaga"), piojos ("Anoplura"), pulgas ("Aphaniptera") y ácaros
("Acarina") como las garrapatas ("Ixodidae" y "Argasidae"), el
piojo de la gallina ("Dermanyssidae") y sarcóptidos ("Sarcopti-
275 dae"); entre todos ellos también los que son resistentes a los
ésteres fosfóricos.

Además tienen los compuestos de la fórmula I también
una actividad sistémica sobre el fisiologismo animal. Gracias
a ella son apropiados especialmente también para combatir pa-
280 rásitos que parte de su desarrollo lo pasan en el cuerpo del
animal y que, por lo tanto, no son alcanzados por un tratamien



to externo dirigido.

285 Los compuestos reivindicados de la fórmula I poseen en parte una toxicidad en extremo pequeña frente a los peces, de modo que su empleo, por ejemplo, para combatir estados larvarios de mosquitos picadores que transmiten enfermedades (mosquitos de la fiebre amarilla y de la malaria), es posible.

290 Finalmente son apropiados los compuestos también para combatir diversas clases de nematodos dañinos para las plantas.

295 Los compuestos de fósforo de la fórmula I pueden ser preparados en las mezclas usuales con substratos inertes sólidos o líquidos, agentes adherentes, agentes mojantes, dispersores y auxiliares de la molienda, en forma de polvos rociables, emulsiones, suspensiones, polvos, granulados, cintas matamoscas, polvos para esparcir y detergentes. Pueden mezclarse con otros insecticidas, fungicidas, nematocidas y herbicidas.

300 Como substratos pueden utilizarse materias minerales, tales como silicatos de aluminio, arcillas, caolina, gredas, cretas, talco, tierra de infusorios o ácidos silícicos hidratados, o bien preparados de estas materias minerales con adiciones específicas, por ejemplo, creta engrasada con estearato sódico. Como sustancias portadoras para preparados líquidos se pueden emplear todos los disolventes orgánicos usuales y apropiados, por ejemplo, tolueno, xilol, alcohol diacetónico, isofofon, bencinas, aceites de parafina, dioxano, dimetilfor-

305



mamida, dimetilsulfóxido, etilacetato, butilacetato, tetrahi
drofurano, clorobenzol y otros.

310 Como agentes adherentes se pueden utilizar productos de celulosa a manera de cola, o alcoholes polivinílicos.

Como agentes mojantes pueden considerarse todos los emulgentes apropiados, tales como alcohilfenoles oxetilados, sales de ácidos aril o alcohilarilsulfónicos, sales de ácidos bencenosulfónicos etoxilados, o bien jabones.

315 Como agentes dispersantes son apropiados pez de celulosa (sales de lejías sulfíticas de desecho), sales del ácido naftalinsulfónico, así como, en determinadas circunstancias, ácidos silícicos hidratados o también tierra de infusorios.

320 Como agentes auxiliares de la molienda se pueden emplear sales inorgánicas u orgánicas apropiadas, tales como sulfato sódico, sulfato amónico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, tiosulfato sódico, estearato sódico, acetato sódico.

325 El contenido de estos agentes en las sustancias activas conforme al invento asciende por lo general a entre 2 y 75 %. Estas sustancias activas pueden no obstante estar presentes en las fórmulas también mezcladas con otras sustancias activas.

330 Fórmulas sencillas apropiadas para los tests de eficacia pueden obtenerse, por ejemplo, conforme a las prescripciones siguientes:



2774

Polvo rociable:

335 6 g de sustancia activa se muelen previamente junto con 6 g de ácido silícico muy disperso, y seguidamente se mezclan en una mezcladora con 48 g de una mezcla a base de 13,3% de pez de celulosa, 65,4 % de Sillitin Z^(R) (Cuarzo + silicato de aluminio), 15,3 % de ácido silícico muy disperso, 4,7 % de polipropilenglicol y 1,3 % de Hostapon ^(R) (sodio oleilmetil-taurúrico). Se obtienen así 60 g de un polvo rociable al 10%.

Concentrado de emulsión:

340 2 g de sustancia activa, 16 g de ciclohexanona y 2 g de Hostapal^(R) (alcohol alcohilarilpoliglicoleterico), se mezclan entre sí. Se obtienen 20 g de un concentrado de emulsión al 10 %.

345 La aplicación de las sustancias activas a emplear con forme al invento se efectúa usualmente en el sector veterinario por el procedimiento de rociado, pulverización, empolvado o baño, así como en el caso especial de agente contra las garrapatas, en forma de las llamadas instalaciones "dip" o "spray".

350 Para su aplicación en calidad de agentes insecticidas, acaricidas y/o nematocidas, las fórmulas de sustancias activas mencionadas anteriormente pueden ser diluidas a concentraciones de utilización de hasta 0,001 % en peso de contenido de sustancia activa, empleándose preferentemente agua como diluyente.



355

EJEMPLOS

Prescripciones generales

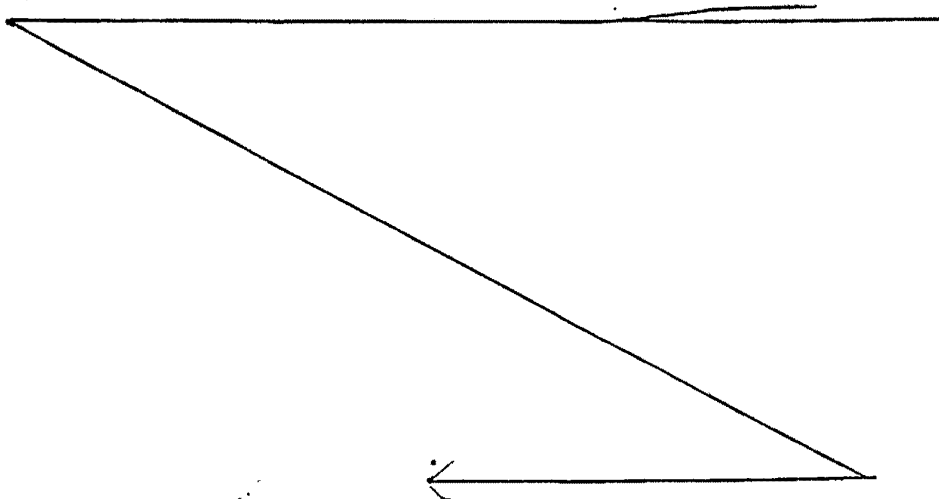
360

A una solución o suspensión de 0,10 a 0,11 moles de una sal sócia de un compuesto de fósforo de la fórmula III ($R_5 = SNa$) en 200 ml de éter glicoldimetílico se le agregan, a temperatura ambiente y agitando, 0,1 moles de un homotiocromano halogenado de la fórmula II. Se agita durante aproximadamente 3 a 5 horas a 50°C, se succiona la sal sedimentada, se diluye el filtrado con aproximadamente 400 ml de benzol, se lava la fase orgánica concienzudamente con agua, y se seca sobre Na_2SO_4 . Después de destilado el disolvente, quedan los productos del procedimiento en forma de aceites, que cristalizan en parte al ser triturados en un mortero.

365

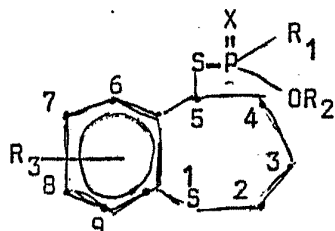
370

Por el procedimiento indicado más arriba, se obtienen los siguientes compuestos, cuya composición se confirmó mediante análisis elemental, y que están caracterizados por el índice de refracción y/o el punto de fusión:





T a b l a



375

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	X	n _D ó respectivamente Fp. (°C)	
380	1	OCH ₃	CH ₃	H	S	78-80
	2	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	O	n _D ^{23'5} 1.5663
	3	CH ₃	C ₂ H ₅	H	S	n _D ²² 1.6151
	4	OCH ₃	CH ₃	7-Cl	S	70-72
385	5	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-Cl	S	n _D ²⁴ 1.6005
	6	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-Cl	O	n _D ²⁵ 1.7581
	7	CH ₃	CH ₃	7-Cl	S	80-83
	8	CH ₃	C ₂ H ₅	7-Cl	S	56-58
390	9	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	7-Cl	S	n _D ²⁵ 1.6068
	10	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-CH ₃	S	53-58
	11	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-C(CH ₃) ₃	S	58-60
	12	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7-F	S	55-57
395	13	CH ₃	CH ₃	7-F	S	n _D ³¹ 1.621



EJEMPLOS DE APLICACION

Ejemplo I:

Manzanos pequeños cultivados en tiesto, infectados fuertemente con una cepa de arácnidos acáridos de los frutales ("Metatetranychus ulmi"), fueron rociados, hasta el estado de gotear, con una dilución acuosa de un concentrado de emulsión, que contenía 0,006 % de la sustancia activa del ejemplo 5, y seguidamente se depositaron en un invernadero, a 20^o C.

En el control microscópico al cabo de 8 días, se comprobó que habían muerto todos los estadios móviles e inmóviles, incluidos los huevos.

Los ésteres fosfóricos ensayados como comparación, resultaron ineficaces, incluso a concentraciones bastante más altas de sustancia activa.

Phekaptón	0,025 % de AS [†])	ineficaz
Demeton-S-metilo	0,05 % de AS [†])	ineficaz
Dimethoat	0,05 % de AS [†])	ineficaz

†) AS = sustancia activa.

Aplicadas del mismo modo, también las sustancias activas de los ejemplos 2, 3, 7, 8 y 9 demostraron ser similarmente activas.

Ejemplo II:

Plantas de judía ("Phaseolus vulgaris) infectadas fuertemente con una cepa de arácnidos acáridos ("Tetranychus



urticae) resistentes al éster fosfórico, fueron rociadas, hasta llegar a gotear, con la dilución acuosa de un concentrado de polvos rociables que contenía 0,003 % de la sustancia activa del ejemplo 3. A continuación se depositaron las plantas
425 tratadas en un invernadero a 20° C, y al cabo de 8 días fueron controladas microscópicamente. Se comprobó a este particular que todos los estadios móviles e inmóviles de los ácaros, incluso los huevos, habían sido exterminados.

Los ésteres fosfóricos ensayados a manera de comparación resultaron ser ineficaces o tan solo insuficientemente eficaces, incluso en una concentración considerablemente más
430 alta de sustancia activa.

	Diazinon	0,1% de AS	46% ⁺⁾	de exterminio de la población de ácaros
	Azinphosaetilo	0,1% de AS	63% ⁺⁾	de exterminio de la población de ácaros
435	Demeton-S-metilo	0,1% de AS		ineficaz
	Dimethoat	0,1% de AS		ineficaz

⁺⁾ % de grado de efectividad según Abbott

Aplicadas del mismo modo, también las sustancias activas de los ejemplos 5, 7, 8 y 10 demostraron ser similarmente activas.
440

Ejemplo III:

Habas ("Vicia faba") infectadas fuertemente con pulgón negro de la judía, fueron rociadas, hasta el estadio de empezar a gotear, con la dilución acuosa de un concentrado de
445



emulsión, que contenía 0,006 % de la sustancia activa del ejemplo 2. A continuación se depositaron las plantas rociadas en un invernadero a 20° C, controlándose al cabo de 24 horas.

450 Se comprobó a este particular que todos los pulgones habían muerto.

Aplicadas del mismo modo, también las sustancias de los ejemplos 3, 5 y 8 demostraron ser similarmente eficaces.

Ejemplo IV:

455 Plantitas de algodónero en tiesto, atacadas por el chinche africano del algodónero ("Dysdercus fasciatus"), fueron rociadas, hasta llegar a gotear, con la dilución acuosa de un concentrado de polvos rociables que contenía 0,0125 % de la sustancia activa del ejemplo 3. A continuación se de-
460 positaron las plantas con los chinches, dentro de jaulas de gase, en un invernadero a 22° C. En el control al cabo de 48 horas se comprobó que todos los chinches habían sido exterminados. Del mismo modo eficaz demostró ser también la sustancia activa del ejemplo 7. El éster fosfórico "Azinphosetilo", ensa-
465 yado a manera de comparación, no resultó eficaz nada más que en concentraciones de 0,05 % de sustancia activa.

Ejemplo V:

Larvas (4° estadio) del escarabajo mejicano de la judía ("Epilachna varivestita) y hojas de guisante ("Phaseolus vulgaris) se rocían en una instalación de pulverización con
470



una cantidad dosificada (correspondiente a una cantidad de aplicación de 600 litros de caldo pulverizable por hectárea de campo de cultivo) de la dilución acuosa de un concentrado de emulsión de la sustancia activa del ejemplo 2, y a continuación se depositan en el laboratorio, en recipientes abiertos y a 22° C. Una concentración de 0,0024 mg de sustancia activa por cm², bastó para matar todas las larvas al cabo de 48 horas. Del mismo modo eficaz resultó ser también la sustancia activa del ejemplo 8.

480 Ejemplo VI:

Larvas (4º estadio) de mosquitos de la fiebre amarilla ("Aedes aegyti) se introdujeron en copas de vidrios que contenían 100 ml de dilución acuosa de un concentrado de polvos rociables de la sustancia activa del ejemplo 5, ascendiendo la concentración a 0,006 ppm.

Esta concentración bastó para matar la totalidad de las larvas en el transcurso de 24 horas. La concentración asciende a tan solo 1/6000 de la que extermina peces ("Lebistes reticulatus") en el mismo lapso de tiempo.

490 Ejemplo VII:

Prueba in-vitro con garrapatas de la especie "Boophilus microplus"

1. "Boophilus microplus" (cepa Mexico, sensibilidad normal)
2. "Boophilus microplus" (cepa Biarra, resistente)

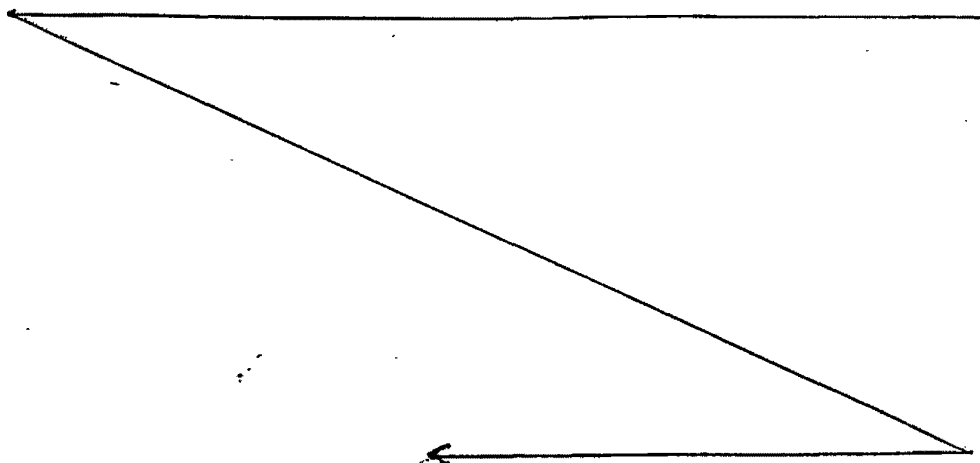
495 Para la obtención de un preparado apropiado de sus-



400 tancia activa se disuelven 10 partes en peso de sustancia activa en 100 partes en volumen de una mezcla a base de ciclohexanona y nonilfenol (10 A e O. 8 : 1), y el concentrado de emulsión así obtenido se diluye con agua a la concentración deseada.

405 En estas diluciones se sumergen en cada caso durante 5 minutos 10 garrapatas hembras adultas en las especies citadas, ahitas de sangre. A continuación se pegan las garrapatas con el dorso sobre cinta de celofán, y se guardan en una estufa (28 e C, aproximadamente 80 % de humedad relativa del aire), para que depositen los huevos.

410 Dos semanas después del tratamiento se determina la eficacia de los preparados de sustancia activa, comprobando para ello la restricción de la deposición de huevos fértiles. La restricción de la deposición de huevos se expresa en %, significando 100 % que ninguna de las garrapatas tratadas de una determinada concentración de sustancia activa ponen ya huevos, mientras que 0 % indica que todas las garrapatas depositaron huevos.





415

T a b l a I

Prueba in-vitro con "Boophilus microplus", cepa Mexico (sensible)

	Sustancia activa según ejemplo	Concentración de sustancia activa en %	Restricción de la deposición de huevos en %
420	2	0,2 0,05 0,0125 0,0031	100 100 100 30
425	3	0,2 0,05 0,0125 0,0031	80 80 100 80
430	4	0,2 0,05 0,0125 0,0031	100 90 60 40
435	5	0,2 0,05 0,0125 0,0031	100 80 60 50
	10	0,2 0,05 0,0125 0,0031	90 100 60 0
440	6	0,2 0,05 0,0125 0,0031	100 100 90 100
445	8	0,2 0,05 0,0125 0,0031	90 90 100 90
450	7	0,2 0,05 0,0125 0,0031	100 90 90 90



1974

T a b l a II

Prueba in-vitro con "Boophilus microplus", cepa Biarra (resistente)

	Sustancia activa según ejemplo	Concentración de sustancia activa en %	Restricción de la deposición de huevos en %
455	3	0,2 0,05 0,0125	80 80 60
460	5	0,2 0,05 0,0125	90 90 50
	8	0,2 0,05 0,0125	90 60 30
465	6	0,2 0,05 0,0125	80 80 60
470	7	0,2 0,05 0,0125	90 50 20

Los nombres genéricos que aparecen en los ejemplos de aplicación designan las siguientes sustancias activas químicas:

Phenkaptón = dietil-S-diclorofenil-mercaptometil-ditiofosfato

Dematon-S-metilo = 0,0-dimetil-S-(3-tiapentil)-monotiofosfato

475 Dimethoat = 0,0-dimetil-S-(N-metil-carbamoilmetil)-ditiofosfato

Diazinon = 0,0-dietil-O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil)-tiofosfato

Azinphosetilo = 0,0-dietil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacín-3-metil)-ditiofosfato.

480

Ejemplo VIII:

Actividad sistémica sobre el fisiologismo animal en el ensayo



modelo con cobayas

485 Para la obtención de un preparado aplicable de sustancia activa se disuelven las sustancias activas al 5 % (peso/volumen) en aceite de oliva, y en forma de soluciones oleaginas se administran a cobayas mediante sonda esofágica, en una dosis de 100 mg/kg de peso corporal.

490 Antes del tratamiento, como control, así como 1, 3, 7 y 24 horas después del tratamiento, se depositan en el cobaya, sobre la piel abdominal depilada, en cada caso 10 chinches ("Cimex lectularius") adultos en ayunas, para que chupen sangre. La determinación del índice de mortalidad de los grupos de ensayo alimentados en los cobayas tratados, tiene lugar a las 24 horas después de la ingestión de la sangre. El grado de eficacia es de 100 %, cuando todos los insectos de la prueba han sido exterminados después de la ingestión de la sangre, siendo de 0 % cuando todos los insectos de la prueba de un grupo han sobrevivido.

500 Análisis de la eficacia sistémica sobre el fisiologismo animal en el ensayo modelo con cobayas.

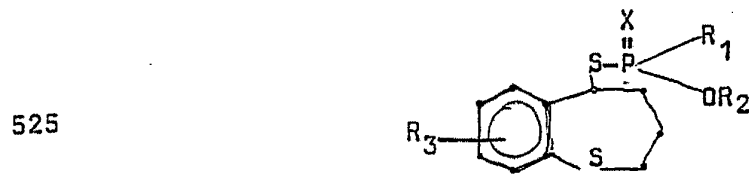
Sustancia activa según ejemplo	Dosis mg/kg.	Horas después del tratamiento en que se aplican para chupar sangre	% de mortalidad al cabo de... horas de la ingestión de sangre			
			1	2	3	4
505 1	100	Control	0	0	0	0
		3	0	0	0	0
		7	100			
		24	0	0	0	0
510 4	100	Control	0	0	0	0
		3	0	20	70	100
		7	100			
		24	0	0	0	0



Esta Patente de invención se corresponde a la dep_o sitada en Alemania (República Federal Alemana) con el número
 515 P 23 41 022,2 y tiene prioridad de fecha 14 de agosto de 1973
 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Es-
 tatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Conve-
 nio de la Unión de París.

R E I V I N D I C A C I O N E S

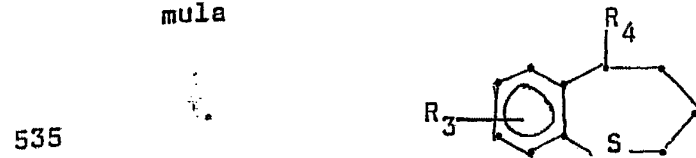
520 1). Procedimiento para la obtención de plaguicidas en forma
 de ésteres de los ácidos 5-homotiocromanil-(di)-tio-fosfóri-
 co-(fosfónico) de la fórmula



en la que

R₁ significa alcoholo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄),
 R₂, alcoholo (C₁-C₄),
 530 R₃, hidrógeno, alcoholo (C₁-C₄) o halógeno, y
 X, oxígeno o azufre,

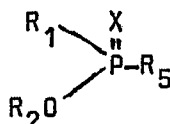
caracterizado porque compuestos homotiocromanílicos de la fór-
 mula





son hechos reaccionar, eventualmente, en presencia de un agente fijador del ácido con compuestos de fósforo de la fórmula

540



significando en cada caso uno de los radicales R_4 y R_5 halógeno, en especial cloro o bromo, y el otro, el grupo SY, en el que Y representa hidrógeno o un catión metálico,

545

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado por emplear O-etil-S-(homotiocroman-5-il)-metilfosfonoditioato.

550

3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado por emplear O,O-dietil-S-(7-cloro-homotiocroman-5-il)-fosforditioato.

4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado por emplear O,O-dietil-S-(7-cloro-homotiocroman-5-il)-fosfortioato.

555

5). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado por emplear O-metil-S-(7-cloro-homotiocroman-5-il)-metilfosfonoditioato.

6). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado por emplear O-etil-S-(7-cloro-homotiocroman-5-il)-metilfosfonoditioato.

7). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), carac-



560 t erizado por emplear O,O-dietil-S-(7-fluor-homotiocroman-5-il)-fosforditioato.

8). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado por emplear O-metil-S-(7-fluor-homotiocroman-5-il)-metilfosfonoditioato,

565 9). Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por emplear dichos compuestos en calidad de sustancia activa, en combinación con sustancias auxiliares y portadoras.

10). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PLAGUICIDAS".

570 Esta Memoria consta de veintiocho hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 8 de agosto de 1974