

nº 439.062

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

corporación norteamericana organizada ba-
jo las leyes del estado de Delaware, domi-
ciliada en Independence Mall West, Fila-
delfia, U.S.A., relativa a:

"MEJORAS EN UN METODO RELATIVO A PLAGUICI-
DAS DE ORGANOFOSFORO"

=====

Inventor: William Stuart Hurt

Prioridades: Solicitudes de patente en U.S.A.
nos. 483.190 y 576.836, de fechas
26 junio 1974 y 12 mayo 1975, res-
pectivamente.

MEMORIA DESCRIPTIVA

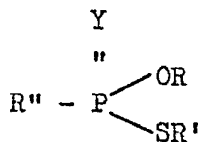
La presente invención se refiere a la preparación y uso de nuevos organofosfortiolatos y fosforoditioatos, que tienen actividad pesticida, especialmente actividad acaricida e insecticida, y de composiciones que los contienen. Además de poseer una actividad pesticida relevante, los compuestos preparados y utilizados según la presente invención poseen una combinación de características deseables no poseídas por los pesticidas organofosforosos conocidos. Estas características incluyen actividad contra especies resistentes a los compuestos organofosforosos, actividad residual, baja toxicidad para los animales de sangre caliente y baja fitotoxicidad para las especies económicamente importantes de plantas. - - - - -

5.

10.

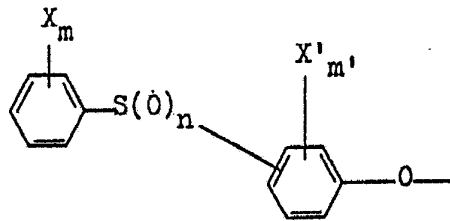
15.

Los nuevos compuestos preparados y utilizados según esta invención son de la fórmula: - - - - -



en la cual Y es oxígeno o azufre; R es alquilo con C₁-C₄;

R' es alquilo con C₃-C₆; y R'' es un grupo de la fórmula: -



en la cual X es halógeno, nitro, trifluometilo, alquilo con C₁-C₅ o alcoxi con C₁-C₅; - - - - -

X' es halógeno, trifluometilo, alquilo con C₁-C₅ o alcoxi con C₁-C₅; - - - - -

5.

m y m' son iguales o diferentes e iguales a cero o a enteros de 1 a 3; y - - - - -

n es cero o un entero igual a 1 ó 2. - - - - -

10.

Son compuestos que ejemplifican los acabados de definir aquéllos en los que X y X' son ambos distintos del trifluometilo, Y es oxígeno, n es cero y, preferentemente, R es etilo y R' es n-propilo. - - - - -

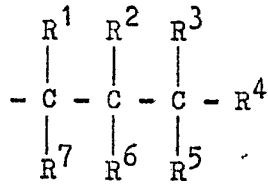
15.

Tal como se utilizan en esta memoria, las expresiones "alquilo" y "alcoxi" están destinadas a incluir grupos alquilo y alcoxi de cadena ramificada y de cadena recta. Los grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, n-propilo, sec-butilo, isobutilo, pentilo, neopentilo, 2-metilpentilo y n-hexilo. Los grupos alcoxi representativos incluyen metoxi, etoxi, propoxi, sec-butoxi y pentoxi.-

Los organofosforotiolatos y fosforoditioatos descritos anteriormente pueden existir en sus formas isoméricas en que el grupo feniltio, fenilsulfinilo o fenilsulfoni lo está fijado al anillo de benceno en una posición que es orto, meta o para con respecto al punto de fijación del grupo fosforotiolato o fosforoditioato. - - - - -

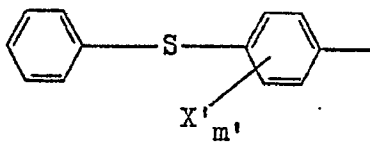
5.

Una subclase de compuestos de interés son aquellos en que Y es oxígeno, R es un grupo metilo o un grupo etilo y R' es un grupo alquilo con C₃-C₅ de la fórmula: - -



10.

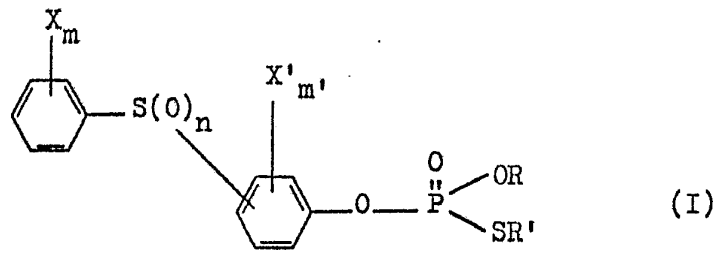
en la cual R¹-R⁷ son individualmente hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; y R'' es un grupo de la fórmula: - -



en la cual X' es un grupo metilo o un grupo metoxi, y m' es cero ó 1. En tal subclase, R es típicamente etilo y R' es n-propilo. - - - - -

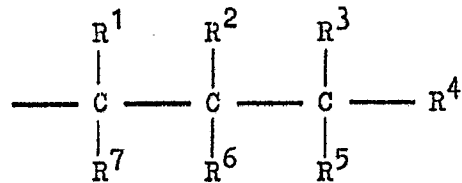
15.

Los compuestos preferidos a los que se refiere esta invención poseen actividades acaricidas e insecticidas particularmente mejoradas y tienen la fórmula: - - - - -



en la cual R es alquilo con C₁-C₄, preferentemen-
te etilo; -----

R' es un grupo alquilo con C₃-C₅ que tiene la fórmu-
la: -----



5. en la cual R¹-R⁷ son individualmente hidrógeno,
metilo o etilo, preferentemente hidrógeno; ---

X es preferentemente halógeno (más preferentemen-
te cloro o fluor), nitro o metilo; -----

10. X' es preferentemente halógeno (más preferentemen-
te cloro o bromo), metilo o metoxi; -----

Y es preferentemente oxígeno; -----

m es preferentemente cero o un entero igual a 1 ó
2; -----

m' es preferentemente cero o 1; -----

n es preferentemente cero. - - - - -

En los compuestos de la fórmula I anterior se prefiere que el grupo feniltio, fenilsulfinilo o fenilsulfonilo esté fijado al anillo de benceno en una posición que es orto o para (más preferentemente para) respecto al punto de fijación del grupo fosforotiolato. - - - - -

5.

Los compuestos típicos a los que se refiere esta invención incluyen: - - - - -

10.

fosforotiolato de O-metil-O-(4-feniltiofenil)-S-n-propilo - - - - -

fosforotiolato de S-n-hexil-O-metil-O-(4-feniltiofenil) - - - - -

fosforotiolato de S-n-butil-O-etil-O-(4-feniltiofenil) - - - - -

15.

fosforotiolato de O-etil-S-isobutil-O-(4-feniltiofenil) - - - - -

fosforotiolato de S-sec-butil-O-etil-O-(4-feniltiofenil) - - - - -

20.

fosforotiolato de O-etil-S-n-pentil-O-(4-feniltiofenil) - - - - -

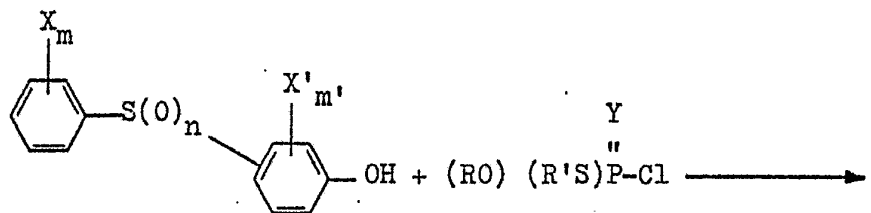
fosforotiolato de O-isopropil-O-(4-feniltiofenil)-S-n-propilo - - - - -

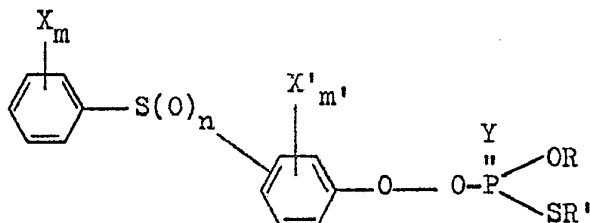
- fosforotiolato de O-n-butil-O-(4-feniltiofenil)-
S-n-propilo - - - - -
- fosforotiolato de O-etil-O-(2-feniltiofenil)-S-n-
propilo - - - - -
5. fosforotiolato de O-etil-O- $\sqrt{3}$ -(4'-metoxi)feniltio
fenil $\sqrt{7}$ -S-n-propilo - - - - -
- fosforotiolato de O-etil-O- $\sqrt{3}$ -metil-4-(4'-nitro)
feniltiofenil $\sqrt{7}$ -S-n-propilo - - - - -
10. fosforotiolato de O- $\sqrt{3}$ -butoxi-4-(4'-bromo)fenil-
tiofenil $\sqrt{7}$ -O-n-propil-S-n-propilo - - - - -
- fosforotiolato de O-etil-S-isobutil-O- $\sqrt{4}$ -(2'-ni-
tro)feniltiofenil $\sqrt{7}$ - - - - -
- fosforotiolato de O-etil-S-isobutil-O- $\sqrt{4}$ -(4'-tri-
fluometil)feniltiofenil $\sqrt{7}$ - - - - -
15. fosforotiolato de O- $\sqrt{2}$ -cloro-4-(4'-cloro)feniltio
fenil $\sqrt{7}$ -O-etil-S-isobutilo - - - - -
- fosforotiolato de O- $\sqrt{2}$,6-dicloro-4-(4'-cloro)fe-
niltiofenil $\sqrt{7}$ -O-etil-S-isobutilo - - - - -
20. fosforotiolato de O- $\sqrt{4}$ -(3',4'-dicloro)feniltiofe-
nil $\sqrt{7}$ -O-etil-S-isobutilo - - - - -
- fosforotiolato de O-metil-S-n-propil-O- $\sqrt{2}$ -(2',4',
6'-tricloro)feniltiofenil $\sqrt{7}$ - - - - -

- fosforotiolato de O-etil-O- $\sqrt{4}$ -(4'-metil)feniltio-3-metilfenil]-S-n-propilo - - - - -
- fosforotiolato de O-etil-O- $\sqrt{2}$ -metil-4-feniltiofenil]-S-n-propilo - - - - -
5. fosforotiolato de S-sec-butil-O-etil-O- $\sqrt{4}$ -(5'-cloro-3'-metil)feniltiofenil]-S-n-propilo - - - - -
- fosforotiolato de O-etil-O- $\sqrt{4}$ -(4'-fluor)feniltio-3-metilfenil]-S-isobutilo - - - - -
10. fosforotiolato de O-etil-O-(2-feniltio-3-trifluometilfenil)-S-n-propilo - - - - -
- fosforotiolato de O-etil-O-(4-feniltio-3-trifluometilfenil)-S-n-propilo - - - - -
- fosforotiolato de O- $\sqrt{4}$ -(3'-cloro)feniltio-3-etilfenil]-S-isopentil-O-metilo - - - - -
15. fosforoditioato de O- $\sqrt{4}$ -(4'-n-butil)feniltiofenil]-O-etil-S-n-propilo - - - - -
- fosforotiolato de O-etil-O-(4-fenilsulfinilfenil)-S-n-propilo - - - - -
- fosforotiolato de O-etil-O-(3-fenilsulfinilfenil)-S-n-propilo - - - - -
20. fosforotiolato de O-etil-O- $\sqrt{4}$ -(4'-metil)fenilsulfinilfenil]-S-n-propilo - - - - -

- fosforotiolato de O-metil-O- $\sqrt{3}$ -metil-4-(4'-nitro)fenilsulfinilfenil]-S-n-propilo - - - - -
- fosforotiolato de O-etil-O-(6-cloro-3-metil-4-fenilsulfinilfenil)-S-n-propilo - - - - -
- 5. fosforotiolato de O-etil-S-isobutil-O-(3,4,5-trimetil-2-fenilsulfinilfenil) - - - - -
- fosforoditioato de O- $\sqrt{2}$ -cloro-4-(4'-cloro)fenilsulfinilfenil]-O-metil-S-n-propilo - - - - -
- fosforotiolato de O-etil-O-(4-fenilsulfonilfenil)-S-n-propilo - - - - -
- 10. fosforotiolato de O-etil-O-(2-fenilsulfonilfenil)-S-n-propilo - - - - -
- fosforoditioato de S-isobutil-O-(3-metoxi-4-fenilsulfonilfenil)-O-metilo - - - - -
- 15. y similares. - - - - -

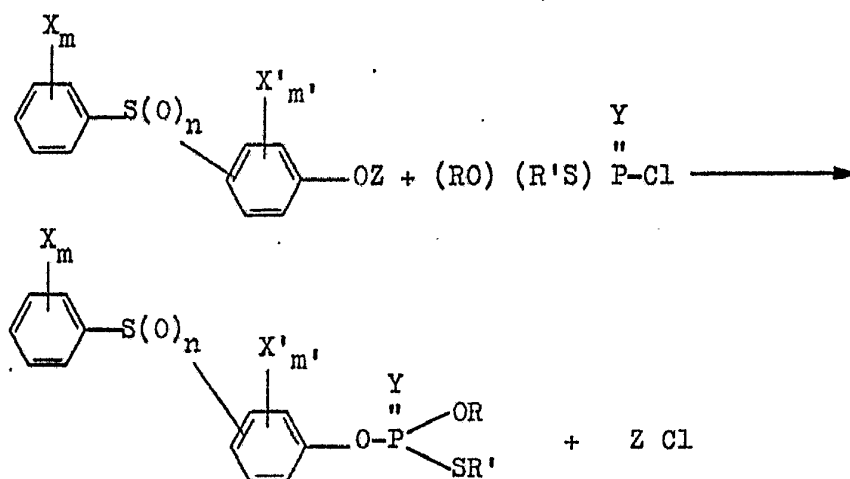
Los compuestos en cuestión se preparan convenientemente haciendo reaccionar un fenol con un O,S-dialquilfosforo-cloridotioloato o fosforo-cloridoditioato. Esta reacción puede representarse como sigue: - - - - -





- en las cuales Y , R , R' , X , X' , m , m' y n son como se ha definido más ampliamente antes. Puede emplearse un aceptador de ácido tal como una amina terciaria o un carbonato o hidróxido alcalino como purificador en esta reacción. Los aceptadores de ácido representativos incluyen piridina, trimetilamina, trietilamina, dimetilnilina, carbonato lítico, hidróxido sódico, hidróxido potásico y similares. De manera general, se prefiere una relación equimolar de reaccionantes pero puede emplearse un exceso de cualquiera de los reaccionantes. Si bien no es necesario, la reacción se realiza ventajosamente en un disolvente orgánico inerte tal como un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo aromático halogenado, un hidrocarburo alifático, una cetona alifática, un nitrilo alifático, un disolvente de éster y similares.
5. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, heptano, metiletilcetona, acetona, dietiléter, acetonitrilo y dioxano. La reacción se conduce de manera general dentro de una gama de temperaturas de unos 0 a unos 60°C. - - - - -
- 10.
- 15.

- Otro proceso conveniente de preparación implica hacer reaccionar un fenóxido de metal alcalino con un O,S-dialquilfosforo-cloridotiolato o fosforo-cloridoditioato. Esta reacción puede representarse como sigue: - - - - -
- 20.



5. en la cual Y, R, R', X, X', m, m' y n son como se ha definido más ampliamente antes y Z es un metal alcalino. Las condiciones de reacción, incluyendo la elección de disolventes, temperatura y relaciones molares, corresponden a las condiciones descritas anteriormente para la reacción con un fenol, excepto que en esta reacción no hay necesidad de emplear un aceptador de ácido. - - - - -

10. Los materiales fenólicos de partida son conocidos en la literatura o se preparan por adaptaciones de vías conocidas. Por ejemplo, el 4-feniltiofenol se prepara a partir de 4-bromofenol y tiofenilo cuproso por reacción de Adams [R. Adams, W. Reitschneider y N. D. Neir, Croat. Chem. Acta. 29, 277 (1957)] o a partir de fenol y cloruro de fenilsulfenilo por el método de Lecher [H. Lecher et al., Chem. Ber., 58; 409 (1925)]. La modificación del método de Lecher por sustitución del fenol mediante 3-metoxifenol o m-cresol proporciona 3-metoxi-4-feniltiofenol y 3-metil-4-feniltiofenol, respectivamente. Los sulfóxidos o las sulfonas fenólicas pueden prepararse por oxidación de los corres

15.

- pondientes sulfuros mediante métodos normales. Por ejemplo, el 4-feniltiofenilo puede convertirse en el sulfóxido por oxidación con metaperiodato sódico en metanol acuoso a temperaturas ambiente o convertirse en la sulfona por oxidación con peróxido de hidrógeno en ácido acético a reflujo. - - -
- 5.

Los O,S-dialquilfosforocloridoditiocatos y fosforocloridotiولات son también conocidos en la literatura y estos últimos compuestos pueden, por ejemplo, prepararse haciendo reaccionar un cloruro de alquilsulfenilo con un clorofosfito de dialquilo [A.F. Lippman, J. Org. Chem., 30, 3217 (1965)]. - - - - -

10.

Los experimentos y ejemplos siguientes se dan para ilustrar la preparación de los compuestos a los que se refiere esta invención. Los experimentos 1 a 25 son preparaciones ilustrativas de materiales de partida y los Ejemplos 1-16 son preparaciones ilustrativas de compuestos a los que se refiere esta invención y que se indican en la Tabla I siguiente. La Tabla I indica también compuestos cuya preparación no se describe específicamente por ser superflua pero de los que se dan los análisis elementales. - - - - -

15.

20.

Experimento 1 - Preparación de fosforocloridotiolato de S-sec-butil-O-etilo

Se añaden 6,90 g (0,05 mol) de cloruro de sulfuri lo, gota a gota, a una disolución a -5 a -10°C de disulfuro de sec-butilo, 8,90 g (0,05 mol), y 50 ml de tetracloruro de carbono en un período aproximado de 10 minutos. La mezcla

25.

- se lleva lentamente a temperatura ambiente y se agita durante 30 minutos hasta que cede la liberación de bióxido de azufre. Esta disolución de cloruro de sec-butilsulfenilo se añade entonces gota a gota en un período de 15 minutos a
5. una disolución de clorofosfito de dietilo, 15,6 g (0,1 mol) y 50 ml de tetracloruro de carbono a 5°C. Entonces la reacción se lleva lentamente a temperatura ambiente y se agita durante 30-60 minutos. El tetracloruro de carbono se elimina por separación al vacío y el residuo se destila fraccionalmente al vacío. La fracción media, que destila a 85°C/0,1 mm, es de 18,0 g (83% del teórico) del producto deseado. Análisis calculado (hallado) para $C_6H_{14}ClO_2PS$: C, 33,12 (33,57); H, 6,53 (6,71); P, 14,29 (14,26); S, 14,80 (14,95).
- 10.

Experimentos 2-6

15. De manera similar a la del Experimento 1, se preparan igualmente los siguientes compuestos: - - - - -
- fosforocloridotiolato de O-etil-S-n-propilo
p.e. 75°C/0,1 mm - - - - -
- fosforocloridotiolato de S-n-butil-O-etilo
20. p.e. 75-80°C/0,2 mm - - - - -
- fosforocloridotiolato de O-etil-S-isobutilo
p.e. 74°C/0,2 mm - - - - -
- fosforocloridotiolato de O-etil-S-n-pentilo
p.e. 100°C/0,15 mm - - - - -

fosforocloridotioloato de O-etil-S-isopentilo

p.e. 100°C/0,1 mm - - - - -

Experimento 7 - Preparación de 3-metil-4-feniltiofenol

5. A una disolución de tetracloruro de carbono saturada con cloro se le añaden gota a gota 40,0 g (0,36 mol) de tiofenol en un período de 60 minutos a 15°C; se burbujea simultáneamente en la disolución una corriente lenta de cloro. Al final de la adición de tiofenol, se detiene la adición de cloro. La disolución roja-anaranjada se mantiene a temperatura ambiente durante otra hora y entonces se concentra para dar un rendimiento cuantitativo de cloruro de fenilsulfenilo. - - - - -

15. A una disolución de 22,4 g (0,21 mol) de m-cresol en 100 ml de tetracloruro de carbono se le añaden gota a gota, con agitación, 30,0 g (0,21 mol) de cloruro de fenilsulfenilo a 0-5°C en un período de 30 minutos. La disolución de color rosado claro se agita durante la noche a temperatura ambiente y entonces se concentra al vacío para dar 44,8 g del fenol impuro. El producto bruto se toma con 100 ml de hidróxido sódico al 10% y se extrae dos veces con porciones de 50 ml de éter, que se descartan. La disolución básica se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado y entonces se extrae dos veces con porciones de 50 ml de cloroformo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato sódico y se concentran al vacío para dar 34,9 g de aceite amarillo. La destilación fraccionaria proporciona 19,9 g (p.e.

125-135°C/0,1 mm) del fenol deseado. - - - - -

Experimentos 8-9

De manera similar a la del Experimento 7, se preparan asimismo los siguientes compuestos: - - - - -

5. 4-feniltiofenol, p.e. 139-148°C/0,1 mm
3-metoxi-4-feniltiofenol, p.e. 126-133°C/0,1 mm

Experimento 10 - Preparación de 4-(4'-clorofeniltio)-3-clorofenol y 2-(4'-clorofeniltio)-5-clorofenol

10. A una suspensión de 33,4 g (0,25 mol) de N-cloro-succinimida en 400 ml de tetracloruro de carbono, agitando a 10°C, se le añade gota a gota una disolución de 36,2 g (0,25 mol) de p-clorotiofenol en 50 ml de tetracloruro de carbono en un período de 1,25 horas. La suspensión se mantiene a temperatura ambiente durante la noche y entonces se
15. filtra para eliminar succinimida. El filtrado, que contiene aproximadamente 45 g (0,25 mol) de cloruro de p-clorofenilsulfenilo, se añade gota a gota, durante un período de dos horas, a 3,5°C, a una disolución en agitación de 41,6 g (0,325 mol) de 3-clorofenol en 100 ml de tetracloruro de carbono. La disolución se mantiene durante la noche a temperatura ambiente y entonces se concentra al vacío para dar
20. 77,9 g de un aceite pardo. El producto bruto se toma con 200 ml de hidróxido sódico al 10% y se extrae dos veces con porciones de 50 ml de éter, que se descargan. La disolución
25. básica se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado y en

- tonces se extrae dos veces con porciones de 50 ml de cloroformo. Los extractos orgánicos se combinan, se secan sobre sulfato sódico y se concentran al vacío para dar 57,3 g de los (clorofeniltio)-clorofenoles isoméricos como aceite par
5. do en una relación de 1,1:1. La destilación fraccionaria da 27,5 g (41%) de 2-(4'-clorofeniltio)-5-clorofenol (p.e. 148-50°C/0,05 mm). El residuo del recipiente que contiene el isómero no destilado se disuelve en benceno, se hace pasar a través de 20 g de gel de sílice para eliminar el color y se concentra al vacío para dar 15,9 g (24%) de 4-(4'-clorofeniltio)-3-clorofenol. - - - - -
- 10.

Experimentos 11-25

De manera similar a la del Experimento 10, se preparan asimismo de forma fácil los siguientes compuestos: -

- | | | |
|-----|-----------------------------------|------------------------|
| 15. | 4-(4'-clorofeniltio)fenol | p.e. 188-189°C/2,0 mm |
| | 2-(4'-clorofeniltio)fenol | p.e. 150-155°C/0,2 mm |
| | 4-(3',4'-diclorofeniltio)fenol | * |
| | 2-(3',4'-diclorofeniltio)fenol | p.e. 145-155°C/0,2 mm |
| | 4-(4'-fluofeniltio)fenol | p.e. 135-150°C/0,25 mm |
| 20. | 4-(2'-nitrofeniltio)fenol | p.f. 84-88°C |
| | 4-cloro-2-(feniltio)fenol | p.e. 110°C/0,25 mm |
| | 6-cloro-2-(feniltio)fenol | p.e. 118°C/0,2 mm |
| | 2-feniltio-3-trifluometilfenol** | p.e. 94°C/0,2 mm |
| | 4-feniltio-3-trifluometilfenol** | |
| 25. | 2-feniltio-4-metilfenol | p.e. 109-111°C/0,2 mm |
| | 2-feniltio-4-metoxifenol | p.e. 123-127°C/0,2 mm |
| | 4-(4'-clorofeniltio)-2-metilfenol | p.f. 115-115,5°C |

4-(3'-metilfeniltio)fenol	p.e. 140-145°C/0,15 mm
4-(4'-metilfeniltio)fenol	p.e. 149-157°C/0,05 mm
2-(4'-metilfeniltio)fenol	p.e. 142-149°C/0,05 mm

* Aceite no destilable

5.

** Mezcla

Ejemplo 1 - Preparación de fosfortiolato de O-etil-O-(4-feniltiofenil)-S-n-propilo

10. A una disolución de 20,0 g (0,1 mol) de 4-feniltiofenol en 150 ml de acetonitrilo anhidro se le añaden 4,2 g (0,1 mol) de hidruro sódico (57% en aceite mineral), a porciones. La suspensión se agita a temperatura ambiente hasta que no se desprende más hidrógeno y entonces se añaden gota a gota, con agitación y en un período de 45 minutos a 5°C, 20,0 g (0,1 mol) de fosforocloridotiolato de
15. O-etil-S-n-propilo. La suspensión se agita durante la noche a temperatura ambiente, se filtra para eliminar cloruro sódico y aceite mineral y se concentra al vacío para dar 35,1 g (95%) del producto deseado como aceite amarillo. - - - -

20. El producto bruto se toma en 100 ml de benceno, se lava dos veces con porciones de 20 ml de agua, se seca sobre sulfato sódico y se reconcentra al vacío para dar 32,0 g del producto deseado como aceite amarillo pálido. -

Ejemplo 2 - Preparación de fosfortiolato de O-etil-O-(3-metil-4-feniltiofenil)-S-n-propilo

25.

A una disolución de 6,0 g (0,028 mol) de 3-metil-

- 4-feniltiofenol en 50 ml de acetonitrilo anhidro se le añaden 1,2 g (0,028 mol) de hidruro sódico (57% en aceite mineral), a porciones. La suspensión se agita a temperatura ambiente hasta que no se desarrolla más hidrógeno y entonces
5. se añaden gota a gota, con agitación y durante 45 minutos a 5°C, 5,63 g (0,028 mol) de fosforocloridotioloato de O-etil-S-n-propilo. La suspensión se agita durante la noche a temperatura ambiente, se filtra para eliminar el cloruro sódico y el aceite mineral y se concentra al vacío para dar 9,6 g
10. (89%) del producto deseado como aceite amarillo. - - - - -

- El producto bruto se toma en 100 ml de benceno, se lava dos veces con porciones de 25 ml de agua, se seca sobre sulfato sódico y se reconcentra al vacío para dar 7,4 g del producto deseado como aceite amarillo pálido. El aceite se purifica adicionalmente por cromatografía en gel de sílice utilizando acetona/hexano como eluyente. La fracción principal, 6,0 g (56%) resulta ser, por rnm, el producto deseado: rnm (CDCl₃) delta=0,90 (3H, t, CH₃), 1,35 (3H, t, CH₃), 1,75 (2H, m, SCH₂CH₂CH₃), 2,30 (3H, s, CH₃), 2,90 (2H, m, P-SCH₂CH₂CH₃), 4,18 (2H, m, P-OCH₂CH₃), 7,0 (8H, m, aromático). - - - - -
- 15.
- 20.

Ejemplo 3 - Preparación de fosforotioloato de O-etil-O-(3-metoxi-4-feniltiofenil)-S-n-propilo

- A una disolución de 10,0 g (0,043 mol) de 3-metoxi-4-feniltiofenol en 100 ml de acetonitrilo anhidro se le añaden 1,82 g (0,044 mol) de hidruro sódico (57% en aceite mineral), a porciones. La suspensión se agita a temperatura
- 25.

ambiente hasta que no se desprende más hidrógeno y entonces se añaden gota a gota, con agitación y durante 45 minutos, a 5°C, 8,0 g (0,043 mol) de fosforocloridotioloato de O-etil-S-n-propilo en 50 ml de acetonitrilo. La suspensión se agita durante la noche a temperatura ambiente, se filtra para eliminar cloruro sódico y aceite mineral y se concentra al vacío para dar 14,9 g (87%) del producto deseado como aceite amarillo. - - - - -

El producto bruto se toma en 100 ml de benceno, se lava dos veces con porciones de 20 ml de agua, se seca sobre sulfato sódico y se reconcentra al vacío para dar 11,0 g del producto deseado como aceite amarillo pálido. El aceite, 6,0 g, se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 2. La fracción principal, 3,6 g (52%), resulta ser por rnm el producto deseado: (CDCl₃), delta = 0,93 (3H, t, CH₃), 1,32 (3H, t, CH₃), 1,67 (2H, m, SCH₂CH₂CH₃), 3,92 (3H, s, OCH₃), 4,12 (2H, m, OCH₂CH₃), 6,8-7,5 (8H, m, aromático). - - - - -

Ejemplo 4 - Preparación de fosfortioloato de O-4-(4'-cloro)feniltiofenil-O-etil-S-n-propilo

A una disolución de 23,7 g (0,1 mol) de 4-(4'-cloro)feniltiofenol en 100 ml de benceno se le añaden 2,4 g (0,1 mol) de hidruro sódico (libre de aceite mineral) a 8°C. La suspensión espesa se lleva a 50°C durante 15 minutos para completar el desprendimiento de hidrógeno y se vuelve a enfriar a 5°C. Entonces se añaden gota a gota a 8°C 20,2 g (0,1 mol) de fosforocloridotioloato de O-etil-S-

- n-propilo. La suspensión resultante se mantiene durante dos días a temperatura ambiente y entonces se filtra para eliminar cloruro sódico. El filtrado se lava una vez con una porción de 500 ml de agua, una vez con una porción de 250 ml de carbonato sódico al 2%, tres veces con porciones de 500 ml de agua y entonces se concentra al vacío para dar un rendimiento cuantitativo del producto como aceite amarillo. Una porción del aceite se purifica por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 2. - - - - -
- 5.
10. Ejemplo 5 - Preparación de fosforotiolato de 0- $\sqrt{2}$ -(4'-cloro feniltio)fenil-0-etil-S-n-propilo
- Una disolución de 30,0 g (0,127 mol) de 2-(4'-cloro fenil)fenol en 50 ml de benceno se añade gota a gota a una suspensión en agitación de 3,25 g (0,127 mol) de hidru- ro sódico en 50 ml de benceno a 15-23°C. La suspensión se lleva a 45°C, se agita hasta que no se desprende más gas y entonces se enfría a 5°C. Se añade gota a gota, a 5°C, una disolución de 25,8 g (0,127 mol) de fosforocloridotiolato de 0-etil-S-n-propilo en 50 ml de benceno. Después de agi- tar durante la noche a temperatura ambiente, la reacción se filtra para eliminar cloruro sódico. El filtrado se lava una vez con 200 ml de agua, una vez con 200 ml de carbonato sódico acuoso al 5%, dos veces con porciones de 200 ml de agua y entonces se concentra al vacío para dar un rendimien- to cuantitativo del fosforotiolato bruto. Una porción del aceite (10 g) se purifica por cromatografía como se ha des- crito en el Ejemplo 2 para dar 7,2 g del fosforotiolato pu-
- 15.
- 20.
- 25.

ro como aceite amarillo pálido. - - - - -

Ejemplo 6 - Preparación de fosforotiolato de O-etil-O-4-(4'-nitrofeniltio)fenil-S-n-propilo

- Una suspensión de 0,75 g (0,0313 mol) de hidruro
5. sódico en 20 ml de acetonitrilo se añade gota a gota a una disolución en agitación de 7,4 g (0,03 mol) de 4-(4'-nitrofeniltio)fenol en 40 ml de acetonitrilo a 30-40°C. La suspensión se calienta a 50-60°C hasta que no se desprende más gas y entonces se enfría a 30°C. Se añade gota a gota, a
10. 30-35°C, una disolución de 7,4 g (0,0315 mol) de fosforocloridotiolo de O-etil-S-n-propilo en 10 ml de acetonitrilo. Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtra para eliminar cloruro sódico. El filtrado se lava y se concentra como se ha descrito
15. en el Ejemplo 5 para dar 10,0 g (78%) del producto deseado como un aceite amarillo profundo. - - - - -

Ejemplo 7 - Preparación de fosforotiolato de O-4-(4'-clorofenilsulfonil)fenil-O-etil-S-n-propilo

- Una disolución de 10,0 g (0,037 mol) de 4-(4'-clorofenilsulfonil)fenol en 50 ml de benceno y 100 ml de dicloruro de etileno se añade gota a gota a una suspensión en
20. agitación de 0,89 g (0,037 mol) de hidruro sódico en 50 ml de benceno a 15-23°C. La suspensión se lleva a 45°C, se agita hasta que no se desprende más gas y entonces se enfría a
25. 5°C. Una disolución de 7,5 g (0,037 mol) de fosforocloridotiolo de O-etil-S-n-propilo en 50 ml de benceno se añade

gota a gota a 5°C. Después de agitación durante la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtra para eliminar cloruro sódico. El filtrado se lava y se concentra como se ha descrito en el Ejemplo 5, para dar 15,8 g (99%) del fosforotiolato bruto. Una porción del aceite (10 g) se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 2 para dar 4,5 g del fosforotiolato puro como aceite amarillo pálido. - - - - -

10. Ejemplo 8 - Preparación de fosforotiolato de O-4-(4'-clorofenilsulfinil)fenil-0-etil-S-n-propilo

Una disolución de 10,0 g (0,043 mol) de 4-(4'-clorofenilsulfinil)fenol en 50 ml de benceno se añade gota a gota a una suspensión en agitación de 1,03 g (0,043 mol) de hidruro sódico en 50 ml de benceno a 15-23°C. La suspensión se lleva a 45°C, se agita hasta que no se desprende más gas y entonces se enfría a 5°C. Una disolución de 8,71 g (0,043 mol) de fosforocloridotiolato de O-etil-S-n-propilo en 50 ml de benceno se añade gota a gota a 5°C. Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtra para eliminar cloruro sódico. El filtrado se lava y se concentra como se ha descrito en el Ejemplo 5 para dar 13,8 g (77%) del fosforotiolato deseado. - - - - -

20. Ejemplo 9 - Preparación de fosforotiolato de O-metil-O-4-(4'-nitrofeniltio)fenil-S-n-propilo

25. Una disolución de 7,98 g (0,033 mol) de 4-(4'-nitrofeniltio)fenol en 20 ml de acetonitrilo se añade gota a

- gota a una suspensión en agitación de 0,80 g (0,033 mol) de hidruro sódico en 50 ml de acetonitrilo a 23-33°C. La suspensión se calienta a 50°C hasta que no se desprende más gas y entonces se añaden gota a gota, a 33-38°C, 6,30 g (0,033 mol) de fosforocloridotioloato de O-metil-S-n-propilo en 10 ml de acetonitrilo. La temperatura se mantiene a 45°C durante la noche y entonces se filtra la mezcla de reacción para eliminar cloruro sódico. El filtrado se lava y se concentra como se ha descrito en el Ejemplo 5 para dar 9,9 g (74%) del fosforotioloato como aceite amarillo-anaranjado.
- 5.
- 10.

Ejemplo 10 - Preparación de fosforotioloato de O-3-cloro-4-(4'-clorofeniltio)fenil-7-O-etil-S-n-propilo

- Una disolución de 8,22 g (0,03 mol) de 3-cloro-4-(4'-clorofeniltio)fenol en 60 ml de acetonitrilo se añade gota a gota a una suspensión en agitación de 0,73 g (0,03 mol) de hidruro sódico en 100 ml de acetonitrilo a 20-30°C. La suspensión se calienta a 40°C, se mantiene a esta temperatura hasta que no se desprende más hidrógeno gaseoso y entonces se enfría a temperatura ambiente. Una disolución de 6,16 g (0,03 mol) de fosforocloridotioloato de O-etil-S-n-propilo en 10 ml de acetonitrilo se añade gota a gota a la suspensión en agitación a 27-32°C. Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtra para eliminar cloruro sódico y el filtrado se concentra al vacío para dar 12,5 g (94%) del fosforotioloato como aceite anaranjado. Una porción del aceite se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 2 para dar el producto como aceite amarillo pálido.

Ejemplo 11 - Preparación de fosforotiolato de O-etil-O- $\sqrt{2}$ -metil-4-(4'-clorofeniltio)fenil-S-n-propilo

5. Una disolución de 8,0 g (0,032 mol) de 2-metil-4-(4'-clorofeniltio)fenol en 60 ml de acetonitrilo se añade gota a gota a una suspensión en agitación de 0,77 g (0,032 mol) de hidruro sódico en 100 ml de acetonitrilo a unos 20°C. La suspensión se calienta a 40°C, se mantiene a esta temperatura hasta que no se desprende más hidrógeno gaseoso
10. y entonces se enfría a temperatura ambiente. Una disolución de 6,5 g (0,032 mol) de fosforocloridotiolato de O-etil-S-n-propilo en 10 ml de acetonitrilo se añade gota a gota a la suspensión en agitación a 27-32°C. Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción
15. se filtra para eliminar cloruro sódico y el filtrado se concentra al vacío para dar 13,0 g (98%) del fosforotiolato como aceite anaranjado. Una porción del aceite se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 2 para dar el producto como aceite amarillo pálido.

20. Ejemplo 12 - Preparación de fosforotiolato de O- $\sqrt{2}$ -(4'-clorofeniltio)-5-clorofenil-O-etil-S-n-propilo

25. A una suspensión de 0,79 g (0,033 mol) de hidruro sódico en 50 ml de acetonitrilo se le añade gota a gota una disolución de 8,93 g (0,033 mol) de 2-(4'-clorofeniltio)-5-clorofenol en 50 ml de acetonitrilo. La disolución se agita hasta que cesa el desprendimiento de hidrógeno. Entonces se

- añaden gota a gota, a la disolución, 6,64 g (0,033 mol) de fosforocloridotiolato de O-etil-S-n-propilo. La suspensión resultante se calienta a 50°C durante una hora y entonces se mantiene durante varios días a temperatura ambiente. El
5. cloruro sódico precipitado se elimina por filtración y el filtrado se concentra al vacío para dar 13,1 g (98%) del producto deseado como aceite amarillo. Una porción del aceite se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 2. La rnm confirma la estructura:
10. (CDCl₃) delta = 2,90 (2H, m, P-SCH₂CH₂CH₃) 4,25 (2H, m, P-OCH₂CH₃) 7,0-7,8 (7H, m, aromático). - - - - -

Ejemplo 13 - Preparación de fosforotiolato de O-etil-O-4-(2'-nitrofeniltio)fenil-S-n-propilo

- A una suspensión de 0,50 g (0,02 mol) de hidruro
15. sódico en 50 ml de acetonitrilo se le añade gota a gota una disolución de 5,17 g (0,02 mol) de 4-(2'-nitrofeniltio)fenol en 50 ml de acetonitrilo. La disolución se agita hasta que cesa el desprendimiento de hidrógeno. Entonces se añaden gota a gota, a temperatura ambiente, 4,24 g (0,02 mol)
20. de fosforocloridotiolato de O-etil-S-n-propilo en 50 ml de acetonitrilo y se agita durante otras 24 horas. El cloruro sódico precipitado se elimina por filtración y el filtrado se concentra al vacío para dar 8,3 g del producto como aceite amarillo. Una porción del aceite se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo
25. 2. La rnm confirma la estructura: (CDCl₃) delta = 2,95 (2H, m, P-SCH₂-CH₂CH₃), 4,35 (2H, m, P-O-CH₂CH₃) 6,8-8,3 (8H, m,

aromático). - - - - -

Ejemplo 14 - Preparación de fosforotiolato de S-sec-butil-
O-4-(4-clorofeniltio)fenil-0-etilo

5. Una suspensión de 0,55 g (0,023 mol) de hidruro
sódico en 20 ml de tolueno se añade gota a gota a una dis-
lución en agitación de 4,54 g (0,019 mol) de 4-(4'-clorofe-
niltio)fenol en 50 ml de tolueno a 25-30°C. La suspensión
se calienta a 40-50°C durante una hora, después del cual
tiempo se añaden gota a gota, a temperatura ambiente, 4,15
10. g (0,019 mol) de fosforocloridotiolo de S-sec-butil-0-eti-
lo. Después de agitar durante una noche a temperatura am-
biente, la mezcla de reacción se filtra para eliminar cloru-
ro sódico y el filtrado se concentra al vacío para dar 2,3
g (29%) del fosforotiolato como aceite anaranjado. Una par-
15. te del aceite se purifica adicionalmente por cromatografía
como se ha descrito en el Ejemplo 2 para dar el fosforotio-
lato puro. - - - - -

Ejemplo 15 - Preparación de fosforotiolato de O-4-(4'-clo-
rofeniltio)fenil-0-etil-S-isobutilo

20. Una suspensión de 0,55 g (0,023 mol) de hidruro
sódico en 20 ml de tolueno se añade gota a gota en una diso-
lución en agitación de 4,54 g (0,019 mol) de 4-(4'-clorofe-
niltio)fenol en 50 ml de tolueno a 25-30°C. La suspensión
se calienta a 40-50°C durante una hora, tiempo después del
25. cual se añaden gota a gota, a temperatura ambiente, 4,98 g
(0,023 mol) de fosforocloridotiolo de O-etil-S-isobutilo.

Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtra para eliminar cloruro sódico y el filtrado se concentra al vacío para dar 5,5 g (69%) del fosforotiolato como aceite anaranjado. Una porción del aceite se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 2 para dar el fosforotiolato puro. - - - - -

5.

Ejemplo 16 - Preparación de fosforotiolato de S-n-butyl-O-4-(4'-clorofeniltio)fenil-O-etilo

10.

La reacción se realiza como en el Ejemplo 15 con la excepción de que se utiliza fosforocloridotiolato de S-n-butyl-O-etilo, 4,15 g (0,019 mol) para dar 1,1 g (14%) del fosforotiolato puro como aceite amarillo pálido. - - -

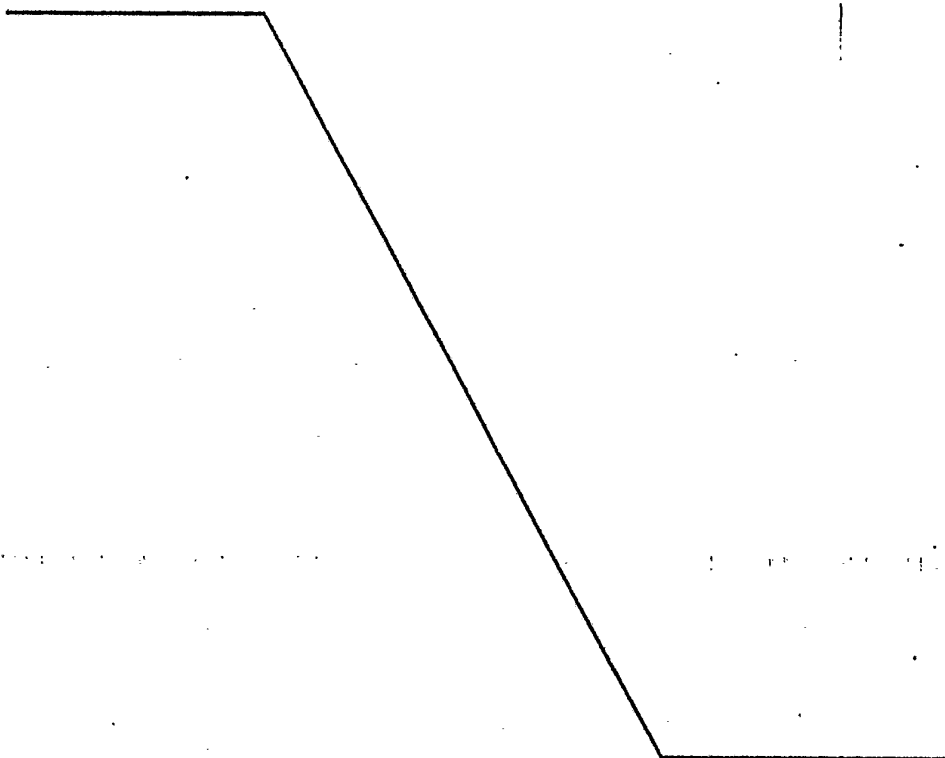
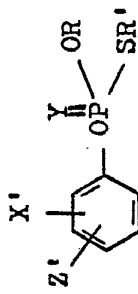


TABLA I

ANALISIS ELEMENTAL



Ejemplos		ANALISIS CALCULADO (HALLADO)									
No.	No.	Z'	Y	X'	R	R'	C	H	P	S	
1	1	4-(ØS-)	0	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	55,5 (55,3)	5,77 (5,80)	8,43 (7,14)	17,4 (17,2)	
*2	2	4-(ØS-)	0	3-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n					
*3	3	4-(ØS-)	0	3-CH ₃ O	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n					
4	4	4-(4-ClØS-)	0	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	50,1 (50,4)	5,02 (5,03)	7,69 (7,33)	15,9 (15,3)	
5	5	2-(4-ClØS-)	0	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	50,7 (50,2)	5,00 (5,17)	7,69 (7,64)	15,9 (15,5)	
1	6	4-(4-NO ₂ ØS-)	S	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	47,5 (47,3)	4,69 (4,85)	-	-	
6	7	4-(4-NO ₂ ØS-)	0	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	49,4 (49,5)	4,88 (4,71)	-	-	
7	8	4-(4'-ClØSO ₂ -)	0	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	47,3 (47,4)	4,53 (5,09)	7,13 (7,21)	14,8 (14,7)	
8	8	4-(4'-ClØSO-)	0	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	48,8 (47,6)	4,85 (5,06)	7,39 (8,00)	15,3 (15,3)	

2	4-(4'-NO ₂ ØS-)	0	H	C ₃ H ₇ ⁿ	C ₃ H ₇ ⁿ	50,6 (51,4)	5,19 (5,21)	7,25 (6,13)	-
9	4-(4'-NO ₂ ØS-)	0	H	CH ₃	C ₃ H ₇ ⁿ	48,1 (47,4)	4,54 (4,80)	7,75 (7,95)	16,1 (16,2)
10	4-(4'-ClØS-)	0	3-Cl	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	46,7 (46,8)	4,38 (4,47)	7,08 (6,96)	-
*11	4-(4'-ClØS-)	0	2-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ				
3	4-(4'-CH ₃ ØS-)	0	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	56,5 (56,1)	6,06 (6,10)	8,10 (7,98)	-
4	2-(3',4'-diClØS-)	0	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	46,7 (46,4)	4,38 (4,35)	7,08 (7,26)	16,61 (16,38)
5	4-(4'-FØS-)	0	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	52,8 (53,2)	5,22 (5,24)	8,01 (8,01)	-
6	4-(4'-NO ₂ ØS-)	0	2-Br	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	41,5 (40,5)	3,89 (3,87)	6,29 (5,99)	-
*12	2-(4'-ClØS-)	0	5-Cl	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ				
7	3-(ØS-)	0	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	55,4 (56,7)	5,74 (5,90)	8,41 (7,76)	-
*13	4-(2'-NO ₂ ØS-)	0	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ				
8	2-(ØS-)	0	4-Cl	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	50,7 (51,7)	5,00 (5,25)	7,69 (7,51)	-
9	2-(ØS-)	0	6-Cl	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	50,7 (52,4)	5,00 (5,47)	7,69 (7,87)	-

14	4-(4'-Cl ϕ S-)	O	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ sec	51,8 (52,0)	5,32 (5,44)	7,43 (7,20)	--
10	2-(ϕ S-)	O	4-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	56,5 (54,2)	6,06 (6,41)	8,10 (8,75)	--
11	4-(3'-CH _{3ϕS-)}	O	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	56,5 (55,2)	6,06 (6,26)	8,10 (8,17)	--
12	2-(ϕ S-)	O	4-CH ₃ O	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ n	54,3 (53,9)	5,82 (6,04)	7,77 (7,63)	--
15	4-(4'-Cl ϕ S-)	O	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ iso	51,8 (51,9)	5,32 (5,52)	7,43 (7,30)	--
16	4-(4'-Cl ϕ S-)	O	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ n	51,8 (51,9)	5,32 (5,38)	7,43 -	--

* estructura confirmada por rnm.

Los organofosforotiolatos y fosforoditioatos a que se refiere esta invención poseen una utilidad general como artropodicidas, particularmente contra miembros de la clase Arachnoidea, que incluye el orden Acarina, representada por arañas y garrapatas, e Insecta (los insectos). Algunos compuestos a los que se refiere esta invención son también activos como nematocidas, ovicidas, larvicidas y fungicidas, particularmente fungicidas fitopatógenos. - - - - -

Las valoraciones iniciales se realizan sobre los siguientes arácnidos, insectos y nemátodos: - - - - -

	<u>Símbolo de código</u>	<u>Nombre común</u>	<u>Nombre latino</u>
	TSM	Araña con dos manchas	<u>Tetranychus urticae</u>
15.	GPA	Afido verde del melo	<u>Myzus persicae</u>
	BB	Escarabajo mejicano de las habichuelas	<u>Epilachna varivestis</u>
	AW	Oruga sureño	<u>Spodoptera eridania</u>
20.	BW	Gorgojo de las motas	<u>Anthonomus grandis</u>
	LST	Garrapata solitaria	<u>Amblyoma americanum</u>
	HF	Mosca doméstica	<u>Musca domestica</u>
25.	SF	Mosca de establo	<u>Stomoxys calcitrans</u>
	Nema	Nemátodo sureño de raíces	<u>Meloidogyne nita</u>

Puede prepararse una disolución de ensayo que con

- tenga 600 ppm del compuesto de ensayo disolviendo el compuesto de ensayo en un disolvente (acetona:metanol, 1:1), añadiendo surfactante y entonces agua para dar un sistema de acetona:metanol:agua de 10:10:80. Una mezcla al 1:1 de un alcohol alquilarilpolietérico (disponible comercialmente bajo la marca Triton X-155) y una resina alquidogliceroftálica modificada (disponible comercialmente bajo la marca Triton B-1956) puede utilizarse en la cantidad de una onza por galón (aprox., 7,5 g/l) de disolución de ensayo como surfactante. - - - - -
- 5.
- 10.

- Para el ensayo con arañas, se colocan en un plato Petri sobre un trozo humedecido de algodón discos (de un diámetro de 1,25 pulgadas, es decir unos 3,2 cm) de hojas infestadas, pertenecientes a habichuelas (Phaseolus linaeus), que contienen unas 50 arañas y se realiza lo mismo para ensayos contra áfidos de melocotón verde utilizando hojas infestadas o porciones de las mismas pertenecientes a brócoli (Brassica oleracea italica) que contienen unos 50 áfidos. Las hojas se rocían entonces con la disolución de ensayo utilizando una mesa giratoria. Se mantienen durante 24 horas y entonces se determina el porcentaje de muertes.-
- 15.
- 20.

- Para el ensayo con escarabajos de habichuelas y orugas, se rocían hojas separadas de habichuelas en trozos de papel filtrante humedecido como anteriormente para el ensayo con las arañas en platos similares y se dejan secar. Uno de tales platos se infesta con 10 larvas de escarabajo mejicano de las habichuelas mientras que el otro se infesta
- 25.

con 10 larvas de oruga sureña. Los platos se tapan. Después de mantenerlos durante 48 horas, se obtiene el porcentaje de muertes. - - - - -

5. Para los ensayos con gorgojos de las motas y moscas domésticas, se utilizan tarros de conservas de vidrio, de media pinta (aprox., 0,23 l) con una tapa superior provista de aberturas. Se proporciona alimento a los gorgojos (manzana) y a las moscas domésticas (agua azucarada). Los insectos de ensayo son 10 gorgojos adultos y 20 moscas domésticas adultas. Los tarros que contienen los insectos se rocían utilizando la mesa giratoria. El porcentaje de muertes de gorgojos se determina 48 horas después de la aplicación. En el ensayo con moscas domésticas se determina el desplome porcentual una hora después de la aplicación y la muerte porcentual después de 24 horas. - - - - -
- 10.
- 15.

20. Para el ensayo con garrapatas, se rocían fondos de plato Petri de plástico que contienen un trozo de papel filtrante con los compuestos de ensayo. Después de secar el papel filtrante, se aplica con pipeta una pequeña cantidad de agua a cada plato para asegurar la humedad adecuada. Luego los platos se infestan con aproximadamente 50 larvas de garrapata solitaria y se tapan con tapas de plástico de ajuste hermético. Después de mantenerlo todo durante 24 horas, se obtiene el porcentaje de muertes. - - - - -

25. Para el ensayo con moscas de establo, se infestan tarros Mason de vidrio de media pinta (aprox., 0,23 l) con

- un trozo de papel filtrante que cubre el fondo de cada tarro mediante 20 moscas de establo macho y hembra de 3-5 días. Se utiliza un tamiz retenido en su posición por medio de tapas con rosca, para encerrar a las moscas. Los tarros que
5. contienen las moscas se rocían directamente sobre un rociador de mesa giratoria. Las moscas se mantienen a 80°F (aprox., 27°C) y a 55% de humedad relativa para la observación del desplome (KD) al cabo de una hora y de la mortalidad a las 24 horas. Los resultados se registran según el número de moscas desplomadas o muertas sobre el número total.
- 10.

- Para el ensayo con nemátodos, se inocula homogéneamente tierra con una mezcla macerada de raíces de tomate muy infestadas con nudos de nemátodos de raíces. Entonces se añaden diez mililitros de la disolución de ensayo a 200 mililitros de la tierra infestada en un tarro de 16 onzas
15. (aprox., 450 g) para dar una concentración en volumen de aproximadamente 30 ppm. El tarro se agita entonces para asegurar un mezclado cuidadoso, se destapa inmediatamente y se deja al aire durante 24 horas. La tierra se coloca entonces
20. en un tiesto de plástico de 3 pulgadas (aprox., 75 mm) tiempo después del cual se plantan 3 semillas de pepinos (*cucumis sativus*). Después de unos 23 días, se sacan las plantas de pepino de la tierra y se examina el sistema de raíces por lo que se refiere a la presencia de nudos. Se considera
25. que un total de 25 nudos o menos es una medida de control.-

La Tabla II da los resultados de las valoraciones biológicas anteriores. - - - - -

TABLA II

DATOS DE ACTIVIDAD ACARICIDA, INSECTICIDA Y NEMATOCIDA
% Control, etc., a 500 ppm

<u>Compues</u> <u>to N^o</u>	<u>Ejem-</u> <u>plo No.</u>	<u>TSM</u>	<u>GPA</u>	<u>BB</u>	<u>AW</u>	<u>BW</u>	<u>LST</u>	<u>HF</u>		<u>SF</u>		<u>Nema^a</u>
								<u>KD</u>	<u>MUERTES</u>	<u>KD</u>	<u>MUERTES</u>	
	1	100	100	100	100	80	0	100	100	95	100	+
	2	100	100	100	100	80	0	100	100	70	100	+
	3	100	100	100	100	100	0	100	100	80	100	-
	4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
	5	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	+
1		100	100	0	100	100	0	0	100	0	0	-
	6	100	100	100	100	100	80	100	100	100	100	+
	7	100	100	100	100	100	0	100	100	100	100	+
	8	100	99	100	100	100	0	100	100	100	100	+
2		69	100	100	100	80	0	45	90	100	100	-
	9	100	100	100	100	0	0	100	100	55	100	+
	10	100	100	100	100	60	0	100	100	40	100	-
	11	100	100	100	100	100	0	100	100	15	100	+
3		100	100	100	100	80	0	100	100	10	95	-
4		100	100	100	100	100	90	100	100	35	100	+

DATOS DE ACTIVIDAD ACARICIDA, INSECTICIDA Y NEMATOCIDA
 % Control, etc., a 600 ppm

Compu- to No.	Ejem- plo No.	TSM	GPA	BB	AW	BW	IST	HF		SF		Nema ^a
								KD	MUERTES	KD	MUERTES	
5		100	100	100	100	100	0	100	100	90	100	+
6		100	100	100	100	80	60	100	100	65	100	+
	12	100	100	100	100	100	100	100	100	0	90	+
7		100	100	100	100	100	0	100	100	100	100	+
	13	100	100	100	100	100	0	100	100	100	100	+
8		100	100	100	100	100	100	95	100	0	100	+
9		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	+
	14	100	100	100	100	100	0	100	100	100	100	+
10		100	100	100	100	40	0	35	100	0	65	+
11		100	100	100	100	80	0	100	100	20	100	+
	12	100	100	100	100 ^b	80	NT	55	100	0	90	+
15		100	100	100	100 ^b	100	NT	100	100	100	100	-
16		100	100	100	NT	100	NT	0	75	0	80	-

a = + significa control
 - significa sin control
 b = control porcentual a 150 ppm
 NT = no ensayado
 KD = desplome

Los ensayos de actividad ovicida y larvicida se realizan en compuestos representativos preparados y utilizados según esta invención. Estos compuestos demuestran tener actividad ovicida y larvicida. - - - - -

5. Para los ensayos con arañas que implican huevos y larvas de arañas con dos manchas, se colocan trozos de hojas de habichuela que contienen unos 100 huevos sobre algodón humedecido en un plato Petri y se rocían en la mesa giratoria con una disolución de ensayo a 150 ppm. Se mantienen durante 6 días y se examinan al microscopio. Se cuentan los huevos que no han producido nacimientos y las larvas muertas y vivas y se determina el porcentaje de actividad ovicida y larvicida. - - - - -
- 10.

15. Para ensayos que implican los huevos y larvas de gusanos sureños de las raíces de maíz (Diabrotica undecimpunctata howardi), se colocan dos capas de papeles filtrantes de 4,25 cm en pequeños platos Petri y se rocían en la mesa giratoria con una disolución a 600 ppm del compuesto de ensayo y se secan al aire. Se colocan con pipeta unos 100 huevos en aproximadamente 1 mililitro de agua sobre el papel filtrante y se tapan los platos. Se mantienen durante 6 días y se examinan con el microscopio. Se determinan los valores de muertes porcentuales por lo que se refiere a los huevos y a las larvas. - - - - -
- 20.

25. Para el ensayo con larvas de mosquito se introducen aproximadamente 20 larvas de mosquito de la fiebre ama-

- rilla (Aedes aegypti) de tres días en cápsulas de espuma de estireno que contienen 100 ml de agua que previamente se ha tratado con una disolución de ensayo de los compuestos elegidos de modo que dé una concentración de 1 ppm. Veinticuatro horas más tarde se determina la muerte porcentual. --
- 5.

La Tabla III da los resultados de estos ensayos de actividad ovicida y larvicida. - - - - -

TABLA III
VALORACIONES DE ACTIVIDAD OVICIDA Y LARVICIDA
Muerte porcentual

10.	<u>Compues</u> <u>to No.</u>	<u>Ejem-</u> <u>plo No.</u>	<u>GUSANOS DE LAS</u> <u>RAICES DEL MAIZ</u>		<u>ARAÑAS CON DOS</u> <u>MANCHAS</u>		<u>LARVAS DE</u> <u>MOSQUITO</u>	
			<u>a 600 ppm</u>		<u>a 150 ppm</u>		<u>1 ppm</u>	
			<u>0</u>	<u>L</u>	<u>0</u>	<u>L</u>		
15.		1	0	100	59	100	100	
		2	97	100	0	100	100	
		3	91	100	0	100	100	
		4	77	100 ^a	85	100	100	
		5	92	100	85	100	100	
20.	1		0	100	0	0	100	
		6	0	100	40	30	100	
		7	0	100	0	100	100	
		8	71	100	0	75	100	
25.	2		46	100	0	0	100	
		9	48	94	91	100	100	
	3		10	0	100	64	100	100
			11	0	100	0	100	100
			3	58	100	85	100	100
			4	49	100	87	100	100
			5	0	100	36	84	100
30.		6	0	100	0	0	100	
		12	0	100	100	—	100	
	7		45	100	79	87	100	

TABLA III (Cont.)
 VALORACIONES DE ACTIVIDAD OVICIDA Y LARVICIDA
 Muerte porcentual

5.	<u>Compues- to No.</u>	<u>Ejem- plo No.</u>	<u>GUSANOS DE LAS RAICES DEL MAIZ</u>		<u>ARAÑAS CON DOS MANCHAS</u>		<u>LARVAS DE MOSQUITO</u>
			<u>a 600 ppm</u>		<u>a 150 ppm</u>		<u>1 ppm</u>
			<u>0</u>	<u>L</u>	<u>0</u>	<u>L</u>	
		13	32	100	0	100	100
	8		38	100	0	93	100
10.	9		56	100 ^a	0	90	100
		14	0	93 ^a	0	97	100
	10		0	0 ^a	0	61	100
	11		0	95 ^a	50	98	100
	12		0	94	NT	NT	100
15.		15	NT	NT	NT	NT	100
		16	NT	NT	NT	NT	100

a = 150 ppm

-- = es imposible dar datos, todos los huevos re-
sultaron destruidos

20. NT = sin ensayar

25. La valoración fungicida de los compuestos prepara-
dos y utilizados según la invención se realiza por medio
del siguiente ensayo de selección de hojas. El proceso gene-
ral para el ensayo de la actividad fungicida es tomar las
plantas enmacetadas en estado adecuado de crecimiento para
lo que se refiere a la susceptibilidad a las enfermedades
de las plantas a valorar, rociarlas en una cinta transporta-
dora y dejarlas secar. Las plantas se inoculan entonces con
las correspondientes esporas de hongos y se dejan incubar
hasta que se lean o estimen los síntomas de enfermedad y el

control de la enfermedad. Se registra el porcentaje de control de la enfermedad. - - - - -

5. Los compuestos a los que se refiere la presente invención se ensayan a una concentración de 300 ppm en una disolución o suspensión preparada disolviendo una cantidad pesada del fungicida candidato en una mezcla al 50:50 de acetona y metanol y añadiendo entonces un volumen igual de agua. - - - - -

10. Algunas de las enfermedades de plantas controladas por los compuestos preparados y utilizados según esta invención incluyen los siguientes: - - - - -

	<u>Símbolo de código</u>	<u>Nombre común</u>	<u>Nombre latino</u>
15.	BPM	Mildiu pulverulento de las habichuelas	<u>Erysiphe polygoni</u>
	GDM	Mildiu veloso de la uva	<u>Plasmopara viticola</u>
	RB	Tizón del arroz	<u>Piricularia oryzae</u>
20.	TLB	Tizón tardío del tomate	<u>Phytophthora infestans</u>
	WLR	Tizón de las hojas de trigo	<u>Puccinia recondita</u>

25. La Tabla IV da los resultados de las valoraciones de actividad fungicida anteriores. - - - - -

TABLA IV
DATOS DE ACTIVIDAD FUNGICIDA

Control* a 300 ppm

	<u>Compuesto</u> <u>No.</u>	<u>Ejemplo</u> <u>No.</u>	<u>BPM</u>	<u>GDM</u>	<u>RB</u>	<u>TLB</u>	<u>WLR</u>		
5.		1	A	B	E	E	E		
		2	B	B	B	E	E		
		3	E	B	E	B	B		
		4	A	E	E	E	A		
10.		5	E	B	A	E	A		
	1		E	E	E	E	E		
			6	E	A	A	E	E	
			7	E	B	B	E	E	
			8	E	B	B	E	E	
		9	B	E	B	E	NT		
15.		11	A	E	B	E	NT		
	4		E	E	B	E	NT		
			5	E	A	A	E	NT	
			6	E	E	A	E	NT	
		20.		12	E	B	A	E	NT
				7	E	E	B	E	E
			8	A	E	A	E	NT	
25.		10	E	E	A	E	NT		
		11	C	E	A	E	NT		
	12		E	E	A	E	NT		
			15	C	E	B	E	NT	

* Valoración de la enfermedad

A = control del 97-100%

B = control del 90-96%

C = control del 70-89%

D = control del 50-69%

E = inferior al 50%

NT = sin ensayar

30.

- Los compuestos preparados y utilizados según la presente invención se utilizan para la protección de plantas y animales incluyendo el hombre, respecto a los daños de plagas perjudiciales y molestas o de organismos productores de enfermedades que puedan llevar. La expresión "plaga", tal como se utiliza en la presente, está destinada a incluir artrópodos, tales como insectos y ácaros en todas las etapas de desarrollo, nemátodos, hongos tales como hongos fitopatógenos y similares. De manera general, el control de un organismo vivo se logra, por ejemplo en los campos de la industria y de la agricultura, por la aplicación de los compuestos en cantidades eficaces contra las plagas, ya sea directamente a las plagas a controlar ya sea a los puntos que deben liberarse o protegerse del ataque de tales plagas.
5. Por ejemplo, los alimentos, las fibras, los forrajes, los bosques y las cosechas ornamentales y sus productos almacenados representan puntos de protección de plantas. El tratamiento con los compuestos preparados y utilizados según esta invención de animales domésticos, del hombre y de sus ambientes inmediatos constituyen de manera similar puntos representativos de protección contra varios Acarina (Acari) e insectos ectoparásitos o endoparásitos. Según ello, los compuestos preparados y utilizados según la presente invención proporcionan utilidad como ingrediente esencial activo de composiciones pesticidas adecuadas para fines agrícolas y sanitarios. Cuando se utilizan en agricultura y horticu-
20. ra los compuestos se aplicarán usualmente en un punto que proporcione una cosecha agrícola vendible. - - - - -
10. 15. 20. 25.

La expresión "control" tal como se emplea en esta memoria está destinada a cubrir cualesquiera medios que afecten adversamente la existencia o el crecimiento de organismos vivos. Tales medios pueden comprender una acción mortal total, una erradicación, una detención del crecimiento, una inhibición, una reducción del número o cualquier combinación de tales acciones. - - - - -

5.

Como pesticidas pueden utilizarse uno o más de los compuestos preparados y utilizados según esta invención como disoluciones en disolventes orgánicos o formulaciones. Porejemplo, pueden combinarse como polvos humectables, concentrados emulsionables (es decir concentrados emulsionables en agua), polvos finos, formulaciones granulares o concentrados emulsionables fluyentes. En las formulaciones, los organofosforotiolatos o fosforoditioatos se hallan presentes a concentraciones de 0,000001 a 99% en peso, preferentemente de 1 a 95%, y se extienden con un líquido o un vehículo sólido agrícolamente aceptable y, cuando se desea, se incorporan asimismo surfactantes adecuados. Los surfactantes usualmente empleados en la técnica pueden hallarse en la publicación de John W. McCutcheon, Inc. "Detergents and Emulsifiers Annual". - - - - -

10.

15.

20.

Los organofosforotiolato o fosforoditioato pueden disponerse o mezclarse con un vehículo sólido en partículas, finamente dividido, tal como por ejemplo arcillas, silicatos inorgánicos, carbonatos y sílices. También pueden emplearse vehículos orgánicos. Comúnmente se preparan concentrados en polvo fino en que los organofosforotiolatos o fos

25.

foroditicoatos se hallan presentes en una cantidad de unos 20 a unos 80% en peso. Para aplicaciones finales, estos concentrados se extienden normalmente con un sólido adicional para dar un contenido de ingrediente activo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso. Se preparan formulaciones granulares utilizando una forma granular o en grageas de vehículo, tal como arcillas, vermiculita, carbón o mazorca de maíz granulares que pueden contener el ingrediente activo en desde unos 1 a unos 25% en peso. - - - - -

5.

10.

Se preparan formulaciones de polvos humectables incorporando los compuestos preparados según esta invención en un vehículo sólido inerte y finamente dividido junto con un surfactante que puede ser uno o más agentes emulsionantes, humectantes, dispersantes o diluyentes o mezclas de éstos. Los organofosforotiolatos o fosforoditicoatos se hallan usualmente presentes en una gama de unos 10 a unos 80% en peso y los surfactantes constituyen aproximadamente de 0,5 a 10% en peso. - - - - -

15.

20.

Un método conveniente para preparar una formulación sólida es impregnar el vehículo sólido con el organofosforotiolato o fosforoditicoato por medio de un disolvente volátil tal como acetona. De esta manera pueden también incorporarse coadyuvantes tales como activadores, adhesivos, nutrientes para plantas, sinérgicos y varios surfactantes.--

25.

Pueden prepararse formulaciones de concentrado emulsionables disolviendo organofosforotiolatos o fosforoditicoatos preparados y utilizados según esta invención en un

- disolvente orgánico agrícolamente aceptable y añadiendo un agente emulsionante soluble en disolventes. Los disolventes adecuados son usualmente inmiscibles en agua y pueden hallarse en los grupos de hidrocarburos, cetonas, ésteres, alcoholes y amidas o disolventes orgánicos. Comúnmente se emplean mezclas de disolventes. Los surfactantes útiles como agentes emulsionantes pueden constituir de unos 0,5 a unos 10% en peso del concentrado emulsionable y pueden ser aniónicos, catiónicos o no iónicos. La concentración de los ingredientes activos puede variar de unos 10 a unos 80% en peso y preferentemente dentro de la gama de unos 25 a unos 50% en peso. - - - - -
- 5.
- 10.

- Para utilizar como agentes pesticidas, estos compuestos deben aplicarse en una cantidad eficaz suficiente para ejercer la actividad pesticida deseada por técnicas bien conocidas. Usualmente, ello implicará la aplicación del organofosforotiolato o fosforoditioato en los puntos a proteger o a liberar de plagas en una cantidad eficaz cuando se incorporen en un vehículo agrícolamente aceptable.
- 15.
- 20.
- 25.
- Sin embargo, en ciertos casos, puede ser deseable y ventajoso aplicar los compuestos directamente sobre los puntos a proteger o a liberar de plagas sin el uso de una cantidad substancial de vehículo. Este es un método particularmente eficaz cuando la naturaleza física de los tóxicos es tal que permite lo que se conoce como "aplicación de bajo volumen", es decir cuando los compuestos son en forma líquida o substancialmente solubles en disolventes de punto de ebullición superior. - - - - -

La cantidad de aplicación dependerá, desde luego, de los objetivos de tal aplicación, de los organofosforotiolatos o fosforoditioatos que se utilicen, de la frecuencia de diseminación y similares. - - - - -

5. Por "vehículo agrícola^{mente} aceptable" se designa cualquier substancia que pueda utilizarse para disolver, dispersar o difundir el producto químico incorporado en la misma sin perjudicar la eficacia del agente tóxico y que no dañe permanentemente los ambientes tales como la tierra, el equipo y las cosechas agrícolas. - - - - -
- 10.

Muchas de las anteriores formulaciones pueden utilizarse en animales para el control de parásitos. - - - - -

15. Para el uso como insecticidas y acaricidas, pueden aplicarse dispersiones o pulverizaciones diluidas a concentraciones de unas 0,001 a unas 20 libras (aprox., 0,4 g a 9 kg) del ingrediente activo de organofosforotiolato o fosforoditioato por 100 galones U.S. (aprox., 378 l) de pulverización. Se aplican usualmente a un régimen de 0,01 a unas 5 libras (aprox., 4,5 g a 2,3 kg) por 100 galones U.S.
20. (aprox., 378 l). En las pulverizaciones más concentradas, el ingrediente activo se aumenta por un factor de unos 2 a unos 12. Con pulverizaciones más diluidas, las aplicaciones se realizan usualmente a las plantas hasta que se logra el rezumado, mientras que con las pulverizaciones más concentradas de bajo volumen los materiales se aplican como neblinas. - - - - -
- 25.

- Para el uso como nematocida o como insecticida de tierras, los organofosforotiolatos o fosforoditioatos pueden aplicarse como formulación sólida, preferentemente formulación granular, por esparcido, adobado, incorporación en la tierra o tratamiento de las semillas. El régimen de aplicación puede ser de unas 1 a unas 50 libras (aprox., 0,4 a 22,5 kg) por acre (aprox., 0,404 Ha). Para la aplicación a la tierra, los compuestos preparados y utilizados según esta invención pueden mezclarse con la tierra a un régimen de
- 5.
10. unas 2 a unas 100 ppm. - - - - -

- Para el uso como fungicida, los organofosforotiolatos o fosforoditioatos pueden aplicarse como pulverizaciones de fungicida por métodos empleados comunmente, tales como pulverizaciones hidráulicas de alto volumen, pulverizaciones de bajo volumen, pulverizaciones con aire, pulverizaciones aéreas y polvos finos. La dilución y el régimen de aplicación dependerán del tipo de equipo empleado, del método de aplicación y de las enfermedades a controlar, pero la cantidad eficaz preferida es usualmente de unas 0,1 libras a 50 libras (aprox., de 0,04 kg a 22,5 kg) por acre (aprox., 0,404 Ha) del ingrediente activo. Como protector fungicida para las semillas, la cantidad de tóxico que se dispone sobre las semillas es usualmente de unas 0,1 a 20 onzas (aprox., 2,8g a 560 g) por cien libras (aprox., 45 kg) de semillas. Como fungicida para tierras, el producto químico puede incorporarse en la tierra o aplicarse a la superficie usualmente a un régimen de 0,1 a 50 libras (aprox., 0,04 a 22,5 kg) por acre (aprox., 0,404 Ha). Como fungicida foliar,
- 15.
- 20.
- 25.

III

el tóxico se aplica usualmente a las plantas en crecimiento a un régimen de 0,25 a 10 libras (aprox., 0,11 a 4,5 kg) por acre (aprox., 0,404 Ha). - - - - -

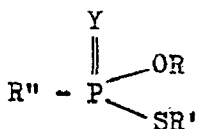
5. Los compuestos preparados y utilizados según esta invención pueden emplearse como agentes pesticidas únicos o pueden emplearse conjuntamente con otros bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas y pesticidas comparables. - - - - -

N O T A

10. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

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

15. 1.- Mejoras en un método relativo a plaguicidas de organofósforo, caracterizadas por preparar un nuevo compuesto de la fórmula: - - - - -



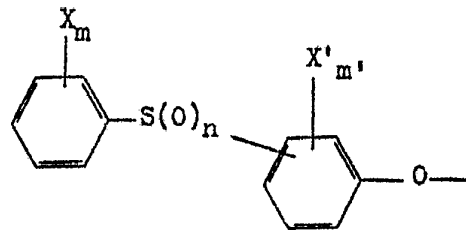
en la cual Y es oxígeno o azufre; - - - - -

R es alquilo con C₁-C₄; - - - - -

R' es alquilo con C₃-C₆; y - - - - -

R'' es un grupo de la fórmula - - - - -

III



en la cual X es halógeno, nitro, trifluometilo, alquilo con C₁-C₅ o alcoxi con C₁-C₅ (siendo los substituyentes de X iguales o diferentes cuando m es superior a 1); -----

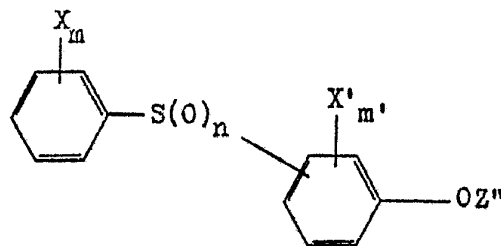
5. X' es halógeno, trifluometilo, alquilo con C₁-C₅ o alcoxi con C₁-C₅ (siendo los substituyentes de X' iguales o diferentes cuando m' es superior a 1); -----

m y m' son iguales o diferentes e iguales a cero o a enteros de 1 a 3; y -----

10.

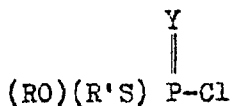
n es cero o un entero igual a 1 ó 2, -----

haciendo reaccionar un compuesto apropiado de la fórmula: -



con un compuesto apropiado de la fórmula: -----

III

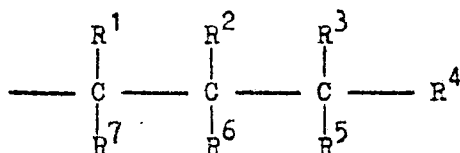


en las cuales X, X', Y, R, R', n, m y m' son como se ha definido anteriormente y Z'' es hidrógeno o un metal alcalino. -

5. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque n es cero, X y X' son ambos distintos del trifluometilo e Y es oxígeno. - - - - -

3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque R es etilo y R' es n-propilo. - - - - -

10. 4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque R es etilo y R' es un grupo alquilo con C₃-C₅ de la fórmula: - - - - -

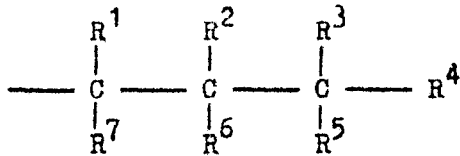


en la cual R¹-R⁷ son individualmente hidrógeno, metilo o etilo. - - - - -

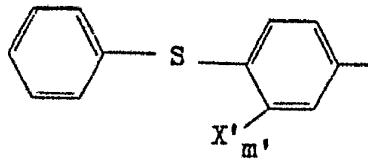
15. 5.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque Y es oxígeno. - - - - -

6.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque R es un grupo metilo o un grupo etilo y R' es un grupo alquilo con C₃-C₅ de la fórmula: - - - - -

III



en la cual R¹-R⁷ son individualmente hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo y R⁸ es un grupo de la fórmula: - - -



en la cual X' es un grupo metilo o un grupo metoxi y m' es cero ó 1. - - - - -

5. 7.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque R' es n-propilo. - - - - -

8.- Mejoras según la reivindicación 7, caracterizadas porque - - - - -

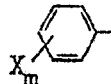
X es halógeno, nitro o metilo; - - - - -

10. X' es halógeno, metilo o metoxi; - - - - -

n es cero; - - - - -

m es cero, 1 ó 2; y - - - - -

m' es cero ó 1; y

el grupo  S(O)_n está en posición orto o

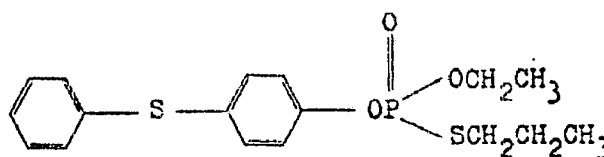
para con respecto al grupo fosforotiolato. -

15. 9.- Mejoras según la reivindicación 8, caracteri-

III

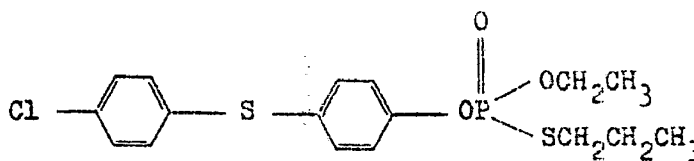
zadas porque n es cero. -----

10.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteri-
zadas por actuar de modo que el compuesto obtenido sea de la
fórmula: -----

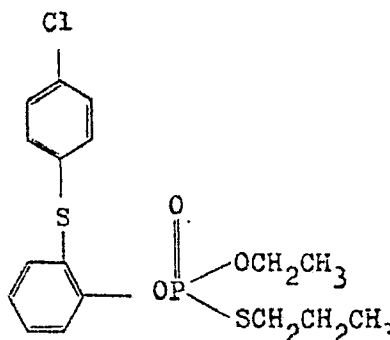


5.

11.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteri-
zadas por actuar de modo que el compuesto obtenido sea de la
fórmula: -----



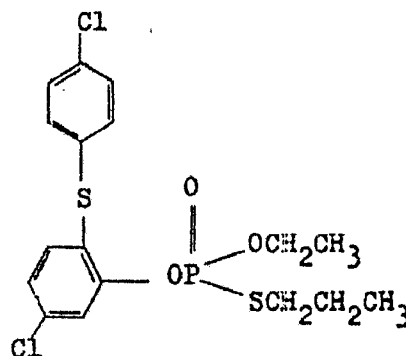
12.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteri-
zadas por actuar de modo que el compuesto obtenido sea de la
fórmula: -----



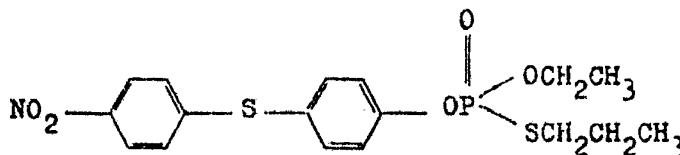
13.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteri-
zadas por actuar de modo que el compuesto obtenido sea de la

III

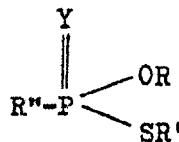
fórmula: -----



14.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por actuar de modo que el compuesto obtenido sea de la fórmula: -----



5. 15.- Mejoras en un método del tipo general enunciado en la reivindicación 1, caracterizadas porque el método comprende formular por lo menos un ingrediente plaguicida activo de organofósforo con un vehículo agrícolamente aceptable, siendo dicho plaguicida de organofósforo por lo menos un compuesto de la fórmula: -----



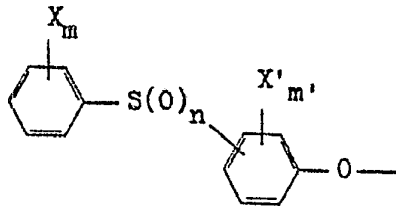
en la cual Y es oxígeno o azufre; -----

R es alquilo con C₁-C₄; -----

III

R' es alquilo con C₃-C₆; y - - - - -

R'' es un grupo de la fórmula: - - - - -



en la cual X es halógeno, nitro, trifluometilo, alquilo con C₁-C₅ o alcoxi con C₁-C₅; - - - - -

5. X' es halógeno, trifluometilo, alquilo con C₁-C₅ o alcoxi con C₁-C₅; - - - - -

m y m' son iguales o diferentes e iguales a cero o a enteros de 1 a 3; y - - - - -

10. n es cero o un entero igual a 1 ó 2. - - - - -

16.- Mejoras según la reivindicación 15, caracterizadas porque dicho plaguicida es un compuesto de los obtenidos según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3, 6 y 10. -

15. 17.- Mejoras según la reivindicación 15, caracterizadas porque dicho plaguicida es un compuesto de los obtenidos según cualquiera de las reivindicaciones 4, 5, 7, 8, 9 y 12-14. - - - - -

18.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 15-17, caracterizadas porque dicho plaguicida y dicho

III

vehículo se formulan para constituir un polvo fino, un polvo humectable, una disolución en disolventes orgánicos, gránulos o un concentrado emulsionable en agua. - - - - -

5. 19.- "MEJORAS EN UN METODO RELATIVO A PLAGUICIDAS DE ORGANOFOSFORO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta y cinco hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 26 JUN. 1975
P.A. M. CURELL SUÑOL



mcm.