

440.271

PATENTE DE INVENCION

Nit 108-I-Sp.

Int. Cl.: C07D//A01N

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS DI- Y
TRITIOFOSFORICOS.-

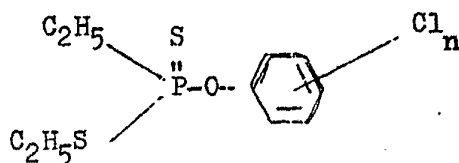
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen-
te en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Ale-
mana.-

La presente invención se relaciona con un procedi-
miento para preparar nuevos ésteres de ácidos ditio- y tri-
tiofosfónicos, útiles como insecticidas, acaricidas y nema-
toidas.

5. En la solicitud de patente japonesa publica nº.

24874/65, se describen ésteres de ácidos ditiofosfónicos de la fórmula

5.

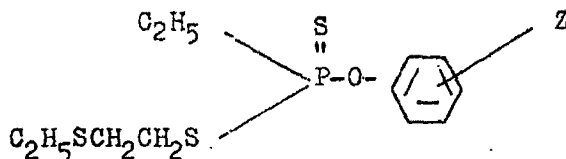


10.

en la cual n representa 1, 2 ó 3, de los cuales se sabe que tienen una actividad insecticida.

En la Patente alemana No. 1.954.894, se describen ésteres de ácidos ditiofosfónicos de la fórmula

15.

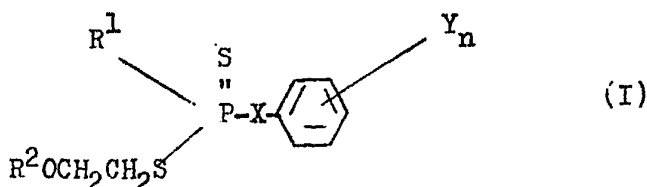


20.

en la cual Z representa cloro - SCH₃, de los cuales se sabe que también tienen una actividad insecticida.

La presente invención provee ésteres de ácidos di- y tritiofosfónicos de la fórmula general:

25.



30.

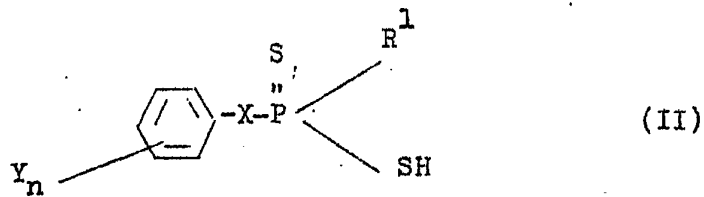
en la cual R¹ y R² que pueden ser idénticos o distintos, representan cada uno alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, X es oxígeno o azufre, n es 1 ó 2 e Y representa alquilo con

1 a 6 átomos de carbono, alquilmercapto con 1 a 6 átomos de carbono o halógeno, siendo los radicales Y iguales o distintos, si n es 2.

5. Se ha encontrado que los compuestos de la fórmula (I) muestran excelentes propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas.

10. De preferencia, R^1 y R^2 representan cada uno alquilo con 1 a 4 átomos de carbono (vale decir, metilo, etilo, n- o isopropilo o n-, sec-, iso- o ter-butilo), e Y representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquilmercapto con 1 a 4 átomos de carbono o halógeno.

15. La presente invención provee también un procedimiento para la producción de un compuesto de la precedente fórmula (I), en el cual un ácido alcano-0 (o S)-fenilditio- o -feniltritiofosfónico de la fórmula general:



25. se ha reaccionar, como tal o en forma de una sal metálica, de amonio o de amonio substituido del mismo, con un halogenuro de 2-alcoxi-etilo o un éster de ácido 2-alcoxi-etilsulfónico de la fórmula general:

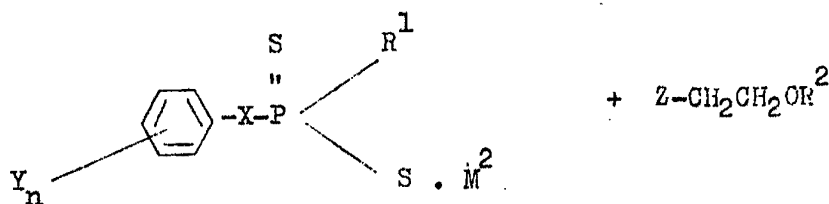


30. en cuyas fórmulas (II) y (III), R^1 , R^2 , X, Y y n tienen los significados arriba definidos y Z representa halógeno o un

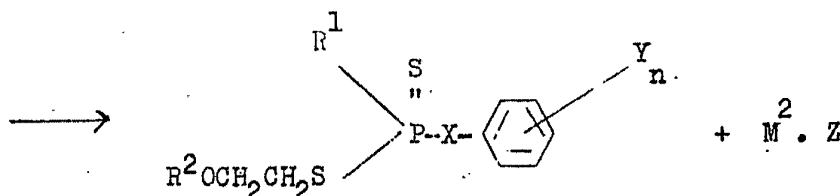
resto ácido sulfónico.

El procedimiento puede ser ilustrado por la siguiente ecuación:

5.



10.



15.

en donde M^2 es hidrógeno, un átomo de metal alcalino, preferiblemente sodio o potasio, amonio, trietilamonio, dietil-anilino o piridinio y Z es un sustituyente cloro, bromo o yodo o un resto ácido p-toluensulfónico.

20.

Como ejemplos de los ácidos ditio- o tritiofosfónicos de la fórmula general (II) y sus sales, pueden mencionarse los siguientes:

25.

ácido O-(2,4-diclorofenil)-metanoditiofosfónico,

ácido O-(2,4-diclorofenil)-etanoditiofosfónico,

ácido S-(4-clorofenil)-metanotritiofosfónico,

ácido S-(4-clorofenil)-etanotritiofosfónico,

ácido O-(4-metilmercaptofenil)-etanotritiofosfónico,

30.

ácido O-(2-cloro-4-ter-butilfenil)-metanoditiofosfónico,

y sus sales de potasio, sodio, amonio, trietilamonio, dietil-
lanilinio o piridinio.

Como ejemplos de los halogenuros de 2-alcoxietilo
y de ésteres de ácidos 2-alcoxietil-sulfónicos de la fórmula
5. general (III) pueden mencionarse:

bromuro de 2-etoxietilo, bromuro de 2-isopropoxietilo y los
correspondientes cloruros, yoduros y ésteres de ácido p-toluen-
sulfónico.

10. En el procedimiento de producción de la presente
invención, de preferencia, se emplea un disolvente o un di-
luyente. Para este propósito, todos los tipos de solventes y
diluyentes inertes pueden ser empleados, especialmente agua
y compuestos orgánicos inertes, tales como hidrocarburos ali-
fáticos, alicíclicos y aromáticos (eventualmente clorados),
15. por ejemplo, hexano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroina,
benceno, tolueno, xileno, cloruro de metileno, cloroformo,
tetracloruro de carbono, mono-, di- -tricloroetileno, cloro-
benceno; ésteres, por ejemplo éter dietílico, éter metiletí-
lico, éter di-isopropílico, éter dibutílico, óxido de eti-
20. leno, dioxano y tetrahidrofurano; cetonas, por ejemplo aceto-
na, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilce-
tona; nitrilos, por ejemplo acetonitrilo, propionitrilo y acri-
lonitrilo; alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, isopropa-
nol, butanol y etilenglicol, ésteres, por ejemplo acetato de
25. etilo y acetato de amilo; amidas de ácidos, por ejemplo, di-
metilformamida y dimetilacetamida; sulfonas y sulfóxidos, por
ejemplo sulfóxido de dimetilo y sulforano; así como bases,
tales como piridina.

30. Si el ácido alcanó-O-(u -S-) fenilditio- o tritio-
fosfónico (II), se hace reaccionar como tal (más bién que en

la forma de una sal), por lo general, se utiliza un agente ligador de ácidos. Puede emplearse cualquiera de los comunmente usados agentes ligadores de ácidos, tales como hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y alcoholatos de metales alcalinos, o aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, dietilanilina o piridina.

5.

Los ácidos ditio- o tritiofosfónicos de la fórmula (II) pueden ser preparados por métodos conocidos, por ejemplo, haciéndose reaccionar el fenol o tiofenol apropiado con un anhídrido alcano-tiofosfónico. El ácido de la fórmula (II) es aislado generalmente antes de su empleo en el procedimiento de esta invención, pero también es posible hacerlo reaccionar in situ con el compuesto de la fórmula (III), vale decir, con aislamiento del mismo.

10.

15.

El procedimiento de esta invención puede ser realizado dentro de un margen amplio de temperatura. Por lo general, en cualquiera de las dos variantes de procedimiento, la reacción es llevada a cabo a temperatura entre -20°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, de preferencia a temperaturas entre 0° y 100°C o el punto de ebullición de la mezcla, si éste es inferior a 100°C . Las reacciones son efectuadas generalmente a la presión normal, aunque es posible aplicar una presión elevada o reducida.

20.

25.

Sorprendentemente, los compuestos de la presente invención muestran, en adición a su marcada actividad acaricida y nematocida, una mejor actividad contra insectos, especialmente lepidópteros, que los compuestos del arte anterior, tales como aquellos arriba mencionados que están descritos en la Patente japonesa publicada No. 24874/63 y en la Patente alemana No. 1.954.894.

30.

Los compuestos activos de esta invención no muestran ninguna fitotoxicidad, por otra parte, sus efectos pesticidas comienzan rápidamente y con la larga duración. Por consiguiente, los presentes compuestos pueden ser aplicados eficazmente para combatir una escala amplia de parásitos, tales como insectos chupadores, insectos mordedores, ácaros y nematodos.

5.

A título de ejemplo, los insectos parásitos de la familia de coleópteros incluyen *Sitophilus oryzae*, *Tribolium ferrugineum*, *Epilachna sparsa orientalis*, *Agriotes fuscicollis* y *Anomala lucens*, los lepidópteros incluyen, por ejemplo *Plutella maculipennis*, la oruga de librea, la oruga verde, *Prodenia litura*, el barrenillo u horador del arroz, *Adoxophyes privetana* y la polilla de almendra; los hemipteros incluyen, por ejemplo *Nephotettix cincticeps*, *Pseudococcus comstocki*, *Nilaparvata lugens*, *Unaspis yanonensis*, *Myzus persicae*, *Aphis pomi* Degeer, y *Rhopalosiphum pseudo-brassicae*; los orópteros incluyen por ejemplo *Elatella germanica*, *Periplaneta americana* y *Grylotalpa africana*; los isópteros incluyen, por ejemplo *Leucotermes speratus*; los dípteros incluyen, por ejemplo *Musca doméstica*, *Aedes aegypti*, *Hylemya platura*, *Culex pipiens*, *Anopheles sinensis* y *Culex tritaeniorhynchus*.

10.

15.

20.

Además, como parásitos de la familia de arácnidos (Acarina), pueden mencionarse, por ejemplo *Tetranychus urticae*, *Panonychus citri* y *Aculops pelekassi*, mientras que los nematodos incluyen, por ejemplo *Meloidogyne incognita*, *Aphelenchoides besseyi* y *Heterodera glycines*.

25.

Los compuestos activos de acuerdo con la presente invención pueden ser elaborados en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, pastillas,

30.

- fumigatorios, aerosoles, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones pueden ser producidas en forma conocida, mezclándose los compuestos activos con agentes extensores, vale decir, diluyentes o agentes portadores líquidos o sólidos
5. o gaseosos licuados, facultativamente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse también, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.
10. Como diluyentes o agentes portadores líquidos, preferiblemente se emplean hidrocarburos aromáticos, tales como xilenos, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos; tales como ciclohexano; parafinas, por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo o acetonitrilo, así como agua.
15. Bajo diluyentes o agentes portadores gaseosos licuados se entienden líquidos que son gaseosos a la temperatura y presión normal, por ejemplo agentes impelentes de aerosoles tales como hidrocarburos halogenados, por ejemplo freón.
20. Como diluyentes o agentes portadores sólidos, de preferencia, se emplean minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, alúmina o silicatos.
25. 30.

Ejemplos preferidos de emulsivos y agentes espumantes incluyen emulsivos no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos, sulfatos alquílicos y sulfonatos arílicos, así como productos de hidrolización de albúmina, y ejemplos preferidos de agentes dispersantes incluyen lejías de desecho de sulfito de lignina y metilcelulosa.

5.

10.

15.

20.

Varios adyutores pueden ser utilizados, por ejemplo: estabilizadores; agentes untadores (adhesivos), tales como jabones para la agricultura, caseinato de calcio, alginato de sodio, alcohol polivinílico (PVA), detergentes, resinas de cumarona o indeno, éter polivinil-butílico; agentes de combustión para fumigar, tales como nitratos, polvo de zinc y dicianodiamida; agentes reductores de fitotoxicidad, tales como sulfato de zinc, cloruro ferroso y nitrato de cobre; agentes cedentes de oxígeno, tales como percloratos y dicromatos; agentes prolongadores de efecto, tales como cloruro de terfenilo; estabilizadores de dispersiones, tales como caseína, tragacanto o goma karraya y carboximetilcelulosa (CMC) (alcohol polivinílico es también apropiado para este propósito); agentes sinérgicos.

25.

30.

En las formulaciones que contienen un compuesto de esta invención, es posible incluir otros productos químicos para la agricultura, tales como insecticidas, herbicidas, modificadores del crecimiento de plantas y agentes atrayentes (cuyas clases de materiales incluyen, por ejemplo, ésteres de ácidos fosfóricos orgánicos, carbamatos, ditio- o tiol-carbamatos, compuestos orgánicos de cloro, dinitro-compuestos, compuestos orgánicos de azufre o compuestos organometá-

licos antibióticos, éteres difenólicos substituidos, compuestos de úrea y compuestos de triacina), así como fertilizantes.

5. Por lo general, las formulaciones contienen 0,1 a 95%, preferiblemente 0,5 a 90 % en peso de compuesto activo.

10. Los compuestos activos de esta invención pueden ser aplicados como tales, en forma de sus formulaciones o como preparaciones listas para el uso derivadas de las últimas, por ejemplo como líquidos emulsionables, polvos mojables, pastillas mojables, soluciones, agentes de espolvoreo, gránulos, agentes fumigatorios, agentes humeantes y pastas.

15. La aplicación de los compuestos activos puede ser efectuada de acuerdo con los métodos usualmente adoptados, tales como pulverización, rociada, nebulización, atomización, esparcimiento, aplicación a la superficie del agua, vertimiento o riego, fumigación, tratamiento del suelo (por ejemplo por mezclamiento, rociada, tratamiento con vapor e inyección), tratamiento de superficies (por ejemplo por revestimiento, envolvimiento con vendas o fajas, recubrimiento con polvo y por cubrimiento), inmersión o aplicación como cebo.

20. Para la aplicación práctica, la concentración del compuesto activo en las preparaciones listas para el uso puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, la concentración del compuesto activo es de 0,001 a 20 %, preferiblemente de 0,005 a 10 % en peso.

25. Sin embargo, la concentración del compuesto activo puede variar en dependencia de la forma de preparación del método de aplicación, de la finalidad, del tiempo y del

30.

lugar de la aplicación y del grado del crecimiento de los parásitos a combatir.

5. Es también posible aplicar los compuestos de esta invención conforme al llamado método de pulverización "de volumen ultrabajá", en el cual es posible emplear una concentración del compuesto activo de hasta un 95% o hasta aplicar el compuesto activo solo.

10. La cantidad en que el compuesto activo es aplicado, por lo general, es de 3 a 1000 g, preferiblemente de 30 a 600 g por unidad de superficie de 10 áreas, calculados como compuesto activo. Es posible y a veces necesario aplicar los compuestos en cantidades que exceden o quedan debajo del margen arriba indicado.

15. Por ésto, la presente invención provee también una composición insecticida, acaricida o nematocida que contiene como ingrediente activo un compuesto de la presente invención en mezcla con un diluyente o vehículo sólido o gaseoso licuado o en mezcla con un diluyente o vehículo líquido que contiene un agente tensioactivo.

20. La presente invención provee también un método de combatir pestes de insectos, ácaros o nematodos, el cual comprende aplicar a los parásitos o su ambiente de vida un compuesto de la presente invención o en forma de una composición que contiene como ingrediente activo un compuesto de la presente invención en mezcla con un diluyente o vehículo.

25. La presente invención provee, además, cultivos protegidos contra daños causados por insectos, ácaros o nematodos, por ser cultivados en campos a los cuales, inmediatamente antes del y/o durante el tiempo del crecimiento, fué aplicado un compuesto de la presente invención solo o en

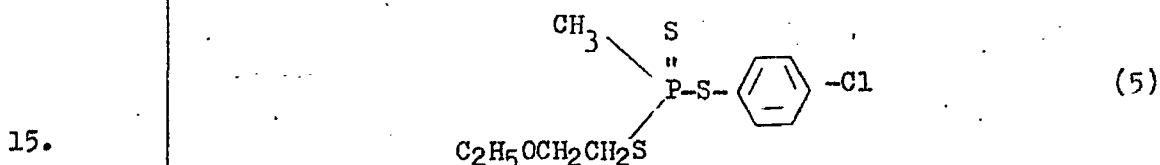
30.

mezcla con un diluyente o vehículo. Se verá que los métodos usuales de proveer un cultivo de cosecha, pueden ser mejorados por la presente invención.

5. En el sector de la medicina veterinaria, los presentes compuestos pueden ser aplicados eficazmente para combatir parásitos de animales (parásitos obligatorios y ectoparásitos), tales como arácnidos, insectos y helmintos parasitarios.

10. La producción de los compuestos de esta invención es ilustrada por los siguientes ejemplos de preparación:

Ejemplo 1:



20. 35,6 g de la sal de trietilamonio de ácido S-(4-clorofenil)-metano-tritiofosfónico se disolvieron en 200 ml de acetonitrilo y se agregaron 15,3 g de bromuro de 2-etoxietilo a la mezcla que entonces se calentó con reflujo durante un periodo de 3 horas. Completada la reacción, la capa de aceite fué extraída con benceno y grandes cantidades de

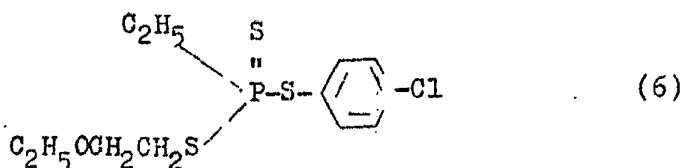
25. agua; la capa de benceno fué lavada con agua y con una solución al 1% de carbonato de sodio y subsiguientemente se la secó sobre sulfato de sodio anhidro.

30. Se eliminó el benceno por destilación y se obtuvieron 27,8 g de tritioato S-(4-clorofenil)-S-(2-etoxietil)-metano-fosfónico; $n_D^{24} = 1.6157$. A este producto se hace re-

ferencia más adelante como compuesto No. 5.

Ejemplo 2

5.



10.

74 g de la sal de trietilamonio de ácido S-(4-clorofenil)-etano-tritiofosfónico se disolvieron en 200 ml de acetonitrilo y se agregaron 48,8 g de éster de ácido 2-etoxietil-p-toluensulfónico a la mezcla que entonces se calentó con reflujo durante 3 horas. Completada la reacción, la capa de aceite fué extraída con benceno y con grandes cantidades de agua; la capa de benceno fué lavada con agua y con una solución al 1 % de carbonato de sodio y subsiguientemente secada sobre sulfato de sodio anhidro.

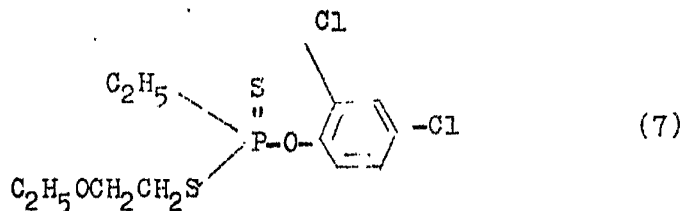
15.

20.

Se eliminó el benceno por destilación y se obtuvieron 56 g de tritioato S-(4-clorofenil)-S-(2-etoxietil)-etanofosfónico; $n_D^{24} = 1,6049$. A este compuesto se hace referencia más adelante como compuesto No. 6.

Ejemplo 3

25.



30.

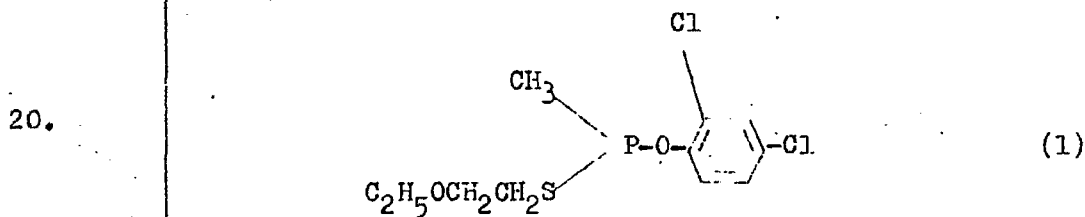
49,5 g de ácido etanoditiofosfónico anhidro se suspendieron en acetonitrilo, y se agregaron 65 g de 2,4-dicloro-

5. fenol y 41 g de trietilamina disueltos en 200 ml de aceto-
nitrilo a la mezcla, mientras se mantuvo la temperatura de
reacción a 10°C. Hecha la adición, se agitó la mezcla duran-
te 2 horas a 60°C. Entonces se agregaron 61 g de bromuro de
2-etoxietil y luego se calentó la mezcla de reacción con
reflujo durante 3 horas. Completada la reacción, la capa de
aceite fué extraída con benceno y con grandes cantidades de
agua; la capa de benceno fué levada con agua y una solución
al 1% de carbonato de sodio y subsiguientemente se la secó
10. sobre sulfato de sodio.

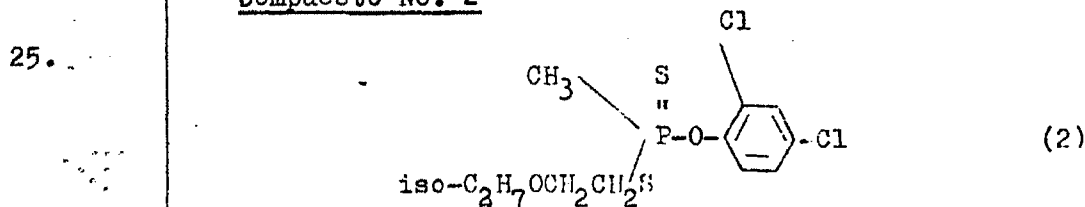
Se eliminó el benceno por destilación y se obtuvie-
ron 122 g de ditioato O-(2,4-diclorofenil)-S-(2-etoxietil)-
etano-fosfónico; $n_D^{20} = 1,5781$. Más adelante, éste es el com-
puesto No. 7.

15. Los siguientes compuestos fueron sintetizados por
métodos análogos a aquél arriba descrito:

Compuesto No. 1



Compuesto No. 2

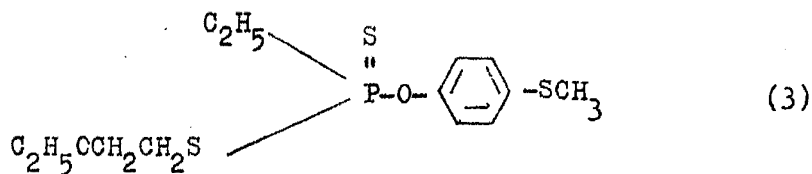


Indice de refracción $n_D^{20} = 1,5708$

Rendimiento: 93%

30.

Compuesto No. 3



5.

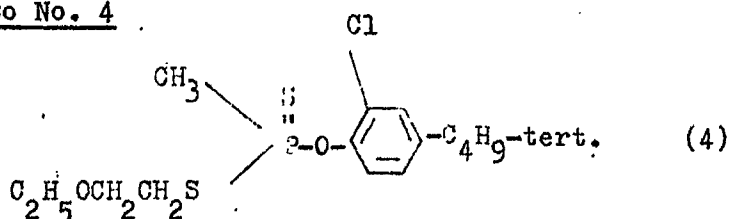
Punto de ebullición = 158-161°C, 0,07 mmHg.

Indice de refracción $n_D^{20} = 1,5913$

Rendimiento: 90 %

10.

Compuesto No. 4



15.

Indice de refracción = 1,5581

Rendimiento: 91 %

20.

Las composiciones pesticidas de esta invención se ilustran por los siguientes ejemplos; las partes en ellos indicadas son partes en peso.

Ejemplo I (Polvo mojable)

25.

15 partes del compuesto No. 1, 80 partes de una mezcla de tierra de diatomeas y de caolín (1:5) y 5 partes de un emulsivo "Runnox" (un éter alquilarílico de polioxietileno) fueron mezcladas y molidas para formar un polvo mojable. Este fué diluido con agua hasta una concentración de 0,03 % antes de su aplicación por pulverización.

Ejemplo II (Emulsión)

30.

30 partes del compuesto No. 7, 30 partes de xile-

5. no, 30 partes de "Kawakaso!" (un metilnaftaleno) y 10 partes de "Sorpol" (un éter alquilarílico de polioxietileno) fueron mezcladas y agitadas para formar una emulsión. Esta fué diluida con agua hasta una concentración de 0,03 %, antes de su aplicación por pulverización.

Ejemplo III (Polvo seco)

2 partes del compuesto No. 2 y 98 partes de una mezcla de talco y arcilla (1:3) fueron molidas y mezcladas para formar una preparación de espolvoreo.

10.

Ejemplo IV (Polvo seco)

1,5 partes del compuesto No. 6, 0,5 partes de fosfato de isopropilo e hidrógeno y 98 partes de una mezcla de talco y arcilla (1:3) fueron molidas y mezcladas para una preparación de espolvoreo.

15.

Ejemplo V (Gránulos)

Una mezcla de 10 partes del compuesto No. 3, 10 partes de bentonita, 78 partes de una mezcla de talco y arcilla (1:3) y 2 partes de una mezcla de sulfonato de lignina, fué mezclada intimamente con 25 partes de agua y la mezcla resultante fué dividida finamente en partículas de malla 20 a 40 (aproximadamente 0,8 a 0,4 mm de abertura) mediante un granulador del tipo de extrusión, para formar gránulos que fueron aplicados por esparcimiento.

20.

Ejemplo VI (Gránulos)

25. 95 partes de partículas de arcilla de una distribución de tamaño de partícula de 0,2 a 2 mm fueron cargadas en un mezclador giratorio y, durante la rotación, una solución de 5 partes del compuesto No. 4 en un disolvente orgánico fué pulverizada sobre las partículas. Estas fueron secadas a 40-50°C para formar gránulos que fueron aplicados

30.

por esparcimiento.

Ejemplo VII (Preparación aceitosa)

5. 0,5 partes del compuesto No. 5, 20 partes de Val-sicol AR-50 (un metilnaftaleno) y 79,5 partes de Deobase (kerosina desodorada) fueron mezcladas y agitadas para formar una preparación aceitosa. Esta fué aplicada por rociada.

10. En comparación con compuestos activos teniendo una estructura similar y compuestos con un tipo de actividad similar, descritos en la literatura, los nuevos compuestos de acuerdo con la presente invención muestran no solamente un mejoramiento substancial del efecto, sino también una toxicidad muy baja para animales de sangre caliente; por consiguiente, los presentes compuestos son de gran utilidad.

Ejemplo A

15. Ensayo de efectos contra *Tetranychus urticae*

Preparación de la formulación de muestra:

Disolvente: 3 partes en peso de xileno

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

20. Para formar una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcló 1 parte en peso del compuesto activo con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y esta mezcla fué diluida con agua hasta una concentración predeterminada.

Método de ensayo:

25. Unas plantas de judías (habichuela) con dos hojas principales que fueron cultivadas en macetas de 6 cm de diámetro, fueron infestadas con 50 a 100 ácaros hiladores (*Tetranychus urticae*, adultos y ninfas) que son resistentes a los pesticidas fosfóricos orgánicos usuales, al cabo de
30. dos días, cada maceta fué rociada con 20 ml de una prepara-

ración acuosa que contiene una predeterminada concentración del compuesto activo y que fué preparada como se ha detallado arriba, y entonces fué colocada en un invernáculo. Al cabo de 10 días, el efecto de destrucción fué evaluado de acuerdo con la siguiente escala:

5.

- 3 : ningún adulto y ninfa con vida
- 2 : menos de un 5 % de adultos y ninfas con vida, en comparación con un testigo no tratado.
- 1 : un 5 % hasta un 50% de adultos y ninfas con vida, en comparación con un testigo no tratado.
- 0 : más de un 50% de adultos y ninfas con vida, en comparación con un testigo no tratado.

10.

Los resultados aparecen en la Tabla A

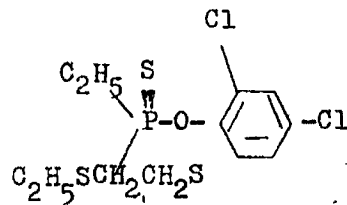
T A B L A A

15.

Compuesto	concentración del componente activo (% en peso)		
	0,1	0,3	0,01
No. 1	3	3	3
No. 2	3	3	3
No. 3	3	3	3
No. 4	3	3	2
No. 5	3	3	3
No. 6	3	3	1
No. 7	3	3	2

20.

25.

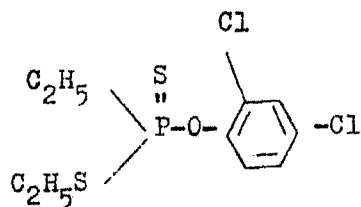


Compuesto de comparación (I)

TABLA A (Continuación)

Compuesto	concentración del componente activo (% en peso)		
	0,1	0,03	0,01

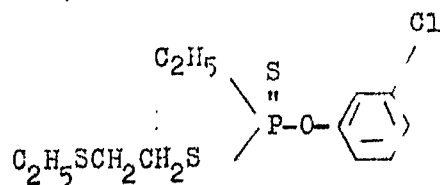
5.



2 1 0

Compuesto de comparación (II)

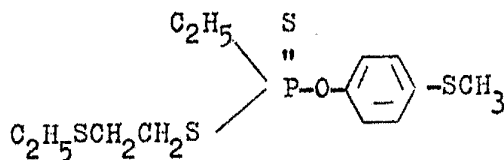
10.



1 0 0

15.

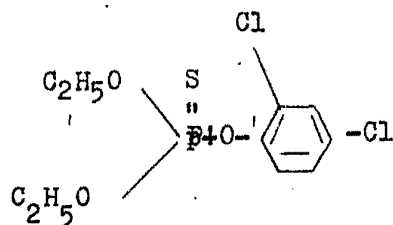
Compuesto de comparación (III)



2 1 0

20.

Compuesto de comparación (IV)



2 0 0

25.

30.

Compuesto de comparación (V)

- Nota:
1. Compuesto de comparación (II) está descrito en la Patente japonesa publicada No. 24874/63.
 2. Compuestos de comparación (III) y (IV) están descritos en la memoria de la Patente alemana No. 1.954.894.
 3. Compuestos Nos. la 7 son de acuerdo con la presente invención (Véanse Ejemplos de Preparación).
 4. Compuesto de comparación (V) tiene el nombre comercial "Nemacide".

Ejemplo B

Ensayo de efectos contra *Prodenia litura*.

Método de ensayo:

Hojas de batatas fueron sumergidas en una preparación conteniendo una predeterminada concentración del compuesto activo y que fué preparada de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo A. Después de secarse las hojas al aire, se las colocaron en placas de Petri de 9 cm de diámetro. 10 larvas de *Prodenia litura* (tercera etapa) fueron puestas en cada placa que se mantuvo entonces a una temperatura de 28°C. Al cabo de 24 horas, se contaron los insectos muertos para determinar el grado de destrucción como porcentaje.

Los resultados aparecen en la Tabla B.

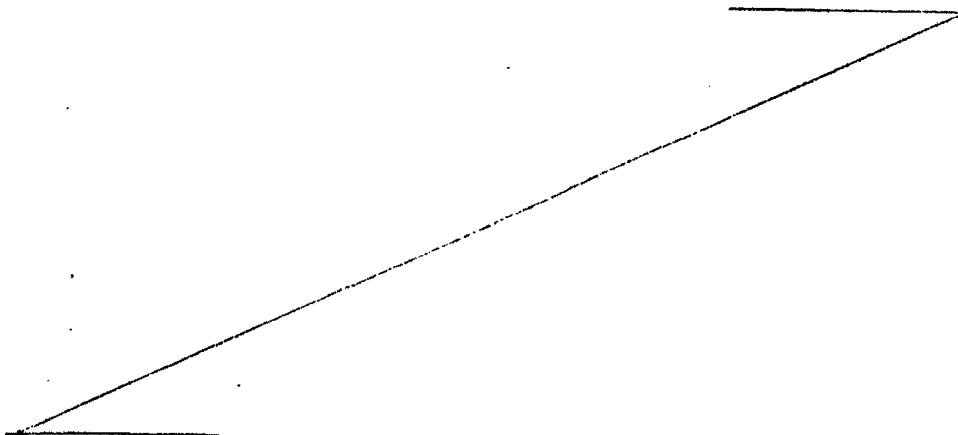


TABLA B

Compuesto	grado de destrucción(%) a una concentración del componente activo (en peso) de		
	C,1%	0,03%	0,01%
5. No. 1	100	100	20
No. 2	100	100	50
No. 3	100	80	20
No. 4	100	70	10
No. 5	100	40	10
10. No. 6	100	90	30
No. 7	100	100	60
Compuesto de comparación (I)	0	0	0
Compuesto de comparación (II)	20	0	0
Compuesto de comparación (III)	0	0	0
15. Compuesto de comparación (IV)	0	0	0
Compuesto de comparación (V)	50	0	0

Ejemplo C

Ensayo de efectos contra *Plutella maculipennis*

Método de ensayo:

20. Hojas de col (repollo) fueron sumergidas en una preparación conteniendo una predeterminada concentración del compuesto activo y que fué preparada según el procedimiento descrito en el Ejemplo A. Después de secarse al aire, las hojas fueron colocadas en placas de Petri de 9 cm de diámetro.

25. 10 larvas de *Plutella maculipennis* fueron puestas en cada placa que entonces se colocó en un ambiente a una temperatura constante de 28°C. Al cabo de 48 horas, se contó el número de insectos muertos para determinar el grado de destrucción como porcentaje. Los resultados aparecen en la

30. Tabla C.

TABLA C

Compuesto	grado de destrucción(%) a una concentración del componente activo (ex: peso)		
	de 0,1%	0,01%	0,001%
No. 1	100	100	85
No. 2	100	100	60
No. 3	100	100	40
No. 4	100	100	70
No. 5	100	100	0
No. 6	100	100	0
No. 7	100	100	90
Compuesto de comparación (I)	70	0	0
Compuesto de comparación (II)	90	0	0
Compuesto de comparación (III)	40	0	0
Compuesto de comparación (IV)	100	20	0
Compuesto de comparación (V)	90	10	0

Ejemplo D

Ensayo de efectos contra Musca domestica

Método de ensayo:

Papel para filtrar fué extendido sobre una placa de Petri de 9 cm de diámetro y 1 ml de una preparación conteniendo una predeterminada concentración del compuesto activo y que fué preparada según el modo de proceder descrito en el Ejemplo A, fué aplicado al papel. 10 adultos hembras de Musca doméstica fueron puestos en la placa que entonces se colocó en un ambiente a una temperatura constante de 28°C. Al cabo de 24 horas, se contó el número de insectos muertos para determinar el grado de destrucción como porcentaje.

Los resultados aparecen en la Tabla D.

TABLA D

Compuesto	grado de destrucción (%) a una concentración del componente activo (en peso)		
	de 0,1%	0,01%	
5.	No. 1	100	80
	No. 2	100	100
	No. 3	100	100
	No. 4	100	90
10.	No. 5	100	100
	No. 6	100	100
	No. 7	100	80
	Compuesto de comparación (I)	50	0
	Compuesto de comparación (II)	100	30
15.	Compuesto de comparación (III)	10	0
	Compuesto de comparación (IV)	80	0

Ejemplo E

Ensayo de efectos contra *Meloidogyne incognita*

Preparación de la formulación de muestra:

20. 2 partes en peso del compuesto activo y 98 partes en peso de talco fueron mezcladas y la mezcla fué molida para formar un polvo seco.

Procedimiento de ensayo:

25. La formulación de compuesto activo fué mezclada con tierra (que había sido infestada con nematodos de nudos de raíces de batata), en una cantidad tal que se obtuvo una concentración dada del compuesto activo en la tierra. La tierra tratada fué agitada hasta la distribución uniforme del compuesto activo, y entonces se la introdujo en macetas, cada una de una superficie de 1/5000 de un área. Unas 20 semi-

30.

5. llas de tomate (variedad Kurihara) fueron sembradas en cada maceta y cultivadas durante 4 semanas en un invernáculo. Entonces se secaron las plantas individuales de tomate de la tierra sin dañar las raíces. El grado a que fueron infestadas las raíces por los nematodos, fué evaluado, con respecto a 10 plantas de tomate como grupo, en base a la siguiente escala.

Indice de nudo

10. 0 : ningún modo (efecto total)
 1 : nudos formados a un grado ligero
 2 : nudos formados a un grado moderado
 3 : nudos formados a un grado considerable
 4 : extrema formación de nudos.

15. Grado de daño = $\frac{\sum (\text{valor de daño}) \times (\text{número de nudos examinados})}{(\text{número total de nudos examinados}) \times 4} \times 100$

Los resultados aparecen en la Tabla E.

TABLA E

Compuesto	grado de daño (%) a una concentración del componente activo de		
	50 ppm	25 ppm	10 ppm
20. No. 1	0	0	18.8
No. 2	0	0	2.5
No. 3	0	0	15.0
No. 4	0	0	30.0
25. No. 5	0	3.8	26.7
No. 6	0	4.3	18.7
No. 7	0	4.0	22.2
Compuesto de comparación (V)	0	1.3	25.0

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

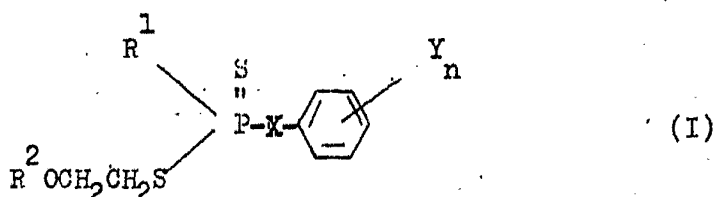
5.

así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Japón, con fecha 6 de abril de 1.972, bajo el número Sho 47-33844; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS DI- Y TRITIOFOSFONICOS; caracterizándose por lo siguiente:

10.

1.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos di- y tritiofosfónicos, de fórmula general:

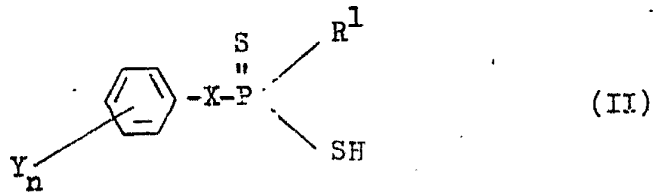
15.



20.

25.

en la cual R^1 y R^2 que pueden ser idénticos o distintos, representan cada uno alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, X es oxígeno o azufre, n es 1 ó 2 e Y representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilmercapto con 1 a 6 átomos de carbono o halógeno; caracterizado por que un ácido alcano-O (o S)-fenilditio- o -feniltritiofosfónico de la fórmula general:



5.

se hace reaccionar, como tal o en forma de una sal metálica, de amonio o de amonio substituido del mismo, con un halogenuro de 2-alcoxi-etile o un éster de ácido 2-alcoxi-etil-sulfónico de la fórmula general:

10.



en cuyas fórmulas (II) y (III) R^1 , R^2 , X, Y_n tienen los significados arriba indicados Z representa halógeno o un resto ácido sulfónico.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido alcano-O (o S)-fenilditio (tritio)-fosfónico (II) se hace reaccionar como tal, en presencia de un agente ligador de ácidos.

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido alcano-O (o S)-fenilditio (o tritio)-fosfónico (II), se hace reaccionar en la forma de una de sus sales de sodio, potasio, amonio, trietilamonio, dietilaminilinio o piridinio.

25.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque Z es un sustituyente cloro, bromo o yodo o un resto ácido p-toluensulfónico.

30.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo en presencia de un diluyente o disolvente inerte.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo a una temperatura entre -20°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción.

5.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo a una temperatura entre 0° y 100°C o el punto de ebullición de la mezcla de reacción si éste es inferior a 100°C .

10.

8.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos di- y tritiofosfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, 24 NOV. 1975
B.IYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ AGUIRRE Y ROJAS
Firmado: L. Gótz Fernández

