

nº. 442.182

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 organizada bajo las leyes del
estado de Delaware, domiciliada en
Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.,
relativa a:

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

=====

Inventor: William Stuart Hurt

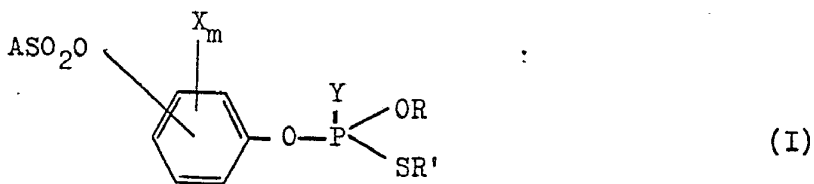
Prioridades: Solicitudes de patente en U.S.A. nos.
519.448 y 576.838, de fechas 31 octu-
bre 1974 y 12 mayo 1975, respectiva-
mente.

Int. Cl.: C07C//A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la preparación y uso de nuevos organofosforotiolatos y fosforoditioatos, que tienen actividad pesticida, especialmente actividad acaricida e insecticida, y de composiciones que los contienen, así como al control de varias plagas perjudiciales. Unos nuevos compuestos de la clase general de compuestos a que se refiere esta invención han mostrado actividad y actividad residual contra especies resistentes al organofósforo, baja toxicidad para los animales de sangre caliente y baja fitotoxicidad para especies de plantas económicamente importantes. - - - - -

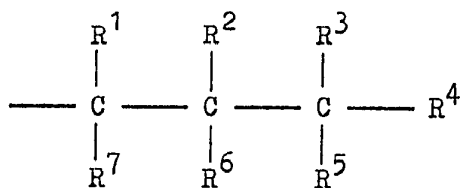
Los nuevos compuestos, preparados y utilizados según esta invención, son de la fórmula: - - - - -



15. en que R es un grupo alquilo con C₁-C₄, preferentemente metilo o etilo y, más preferentemente, etilo; - - -

R' es un grupo alquilo con C₃-C₆, preferentemente un

grupo alquilo con C₃-C₅, de la fórmula: - - - - -



en que R¹-R⁷ son individualmente hidrógeno, metilo o etilo, preferentemente hidrógeno; - - - - -

5. Y es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, preferentemente un átomo de oxígeno; - - - - -

X es un átomo de halógeno, preferentemente cloro; un grupo alquilo con C₁-C₅, preferentemente metilo; o un grupo alcoxi con C₁-C₅, preferentemente metoxi; - - - - -

10.

m es un entero de 0 a 3; y - - - - -

A es - - - - -

15.

a) un grupo alquilo con C₁-C₅ substituido opcionalmente con hasta 3 átomos de halógeno, preferentemente uno, dos o tres átomos de cloro; - - - - -

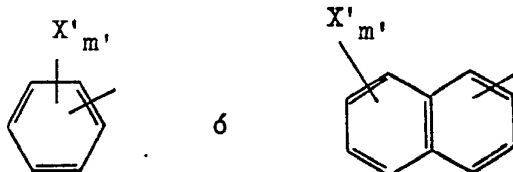
b) un grupo cicloalquilo con C₅-C₆; - - - - -

c) un grupo aralquilo con C₇-C₁₀, preferente-

II

5. mente bencilo, conteniendo opcionalmente la porción arilo hasta 3 substituyentes elegidos de entre nitro, halo, alquilo con C₁-C₅ y alcoxi con C₁-C₅, por ejemplo aralquilo con C₇-C₁₀ opcionalmente substituido con hasta tres grupos nitro; átomos de halógeno, preferentemente cloro; grupos alquilo con C₁-C₅, preferentemente metilo; o grupos alcoxi con C₁-C₅, preferentemente metoxi; o - - - - -

10. d) un grupo arilo de la fórmula: - - - - -



15. en que X' es un átomo de halógeno; un grupo nitro; un grupo alquilo con C₁-C₅, preferentemente metilo; o un grupo alcoxi con C₁-C₅, preferentemente metoxi; y - - - - -

m' es un entero de 0 a 3. - - - - -

20. Tal como se utilizan en la descripción y reivindicaciones, las expresiones "alquilo", "alcoxi" y "aralquilo" incluyen grupos de cadena ramificada así como grupos de cadena recta. Los grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, n-propilo, sec-butilo, isobutilo, pentilo, neopen

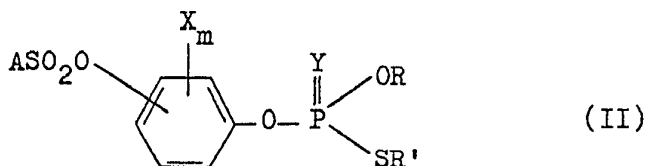
tilo, 2-metilpentilo, n-hexilo y similares. Los grupos alcoxi representativos incluyen metoxi, etoxi, propoxi, sec-butoxi, pentoxi y similares. Los grupos aralquilo representativos incluyen bencilo, fenetilo, 3-fenil-1-metilpropilo y similares. - - - - -

5.

Los organofosforotiolatos y fosforoditioatos descritos anteriormente pueden existir en sus formas isoméricas en que el grupo ASO_2O de la fórmula I está fijado al anillo de benceno en una posición que es orto, meta o para respecto al punto de fijación del grupo fosforotiolato o fosforoditioato. - - - - -

10.

La subclase preferida de los nuevos compuestos está representada por la fórmula: - - - - -



en que R, R' e Y son como se ha definido para la fórmula I; - - - - -

15.

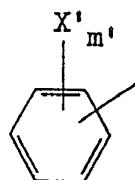
X es un átomo de halógeno, preferentemente cloro; o un grupo alquilo con C_1-C_5 , preferentemente metilo; - - - - -

m es un entero de 0 a 2; - - - - -

20.

A es - - - - -

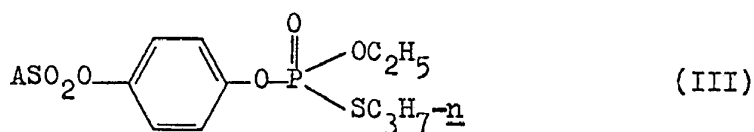
- a) un grupo alquilo con C₁-C₅ opcionalmente substituido con un átomo de cloro, -
- b) un grupo bencilo, o - - - - -
- c) un grupo arilo de la fórmula: - - - - -



5. en que X' es un átomo de bromo, cloro o flúor; un grupo nitro; o un grupo alquilo con C₁-C₅, preferentemente metilo; - - - - -
m' es un entero de 0 a 2; - - - - -

10. y el grupo ASO₂O- está fijado al anillo de benceno en una posición que es meta o para respecto al punto de fijación del grupo fosforotiolato o fosforoditioato. - - - - -

15. Una subclase dada a título de ejemplo de los nuevos compuestos está representada por la fórmula: - - - - -



- en que A es un grupo alquilo con C₁-C₅, preferentemente un grupo metilo; o un grupo fenilo, que contiene opcionalmente hasta tres substituyentes elegidos de entre metilo, nitro y cloro, por ejemplo fenilo substituido con hasta tres grupos metilo, grupos nitro o átomos de cloro. - - - - -
- 5.

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

10. fosforotiolato O-metil-O-4-(metanosulfoniloxi)fenil7-S-n-propílico, - - - - -
- fosforotiolato O-4-(triclorometanosulfoniloxi)fenil7-O-etil-S-n-propílico, - - - - -
15. fosforotiolato O-etil-O-3-(isopropanosulfoniloxi)fenil7-S-n-propílico, - - - - -
- fosforotiolato O-3-(n-butanosulfoniloxi)fenil7-O-etil-S-n-propílico, - - - - -
- fosforoditigato O-etil-S-isobutil-O-2-(n-pentanosulfoniloxi)fenil7, - - - - -
20. fosforotiolato O-3-(ciclohexanosulfoniloxi)fenil7-O-etil-S-n-propílico, - - - - -
- fosforotiolato O-etil-S-n-propil-O-4-(alfa-toluenosulfoniloxi)fenil7, - - - - -
25. fosforotiolato O-4-(3',4'-dicloro-alfa-toluenosulfoniloxi)fenil7-O-etil-S-isobutílico, - - - - -
- fosforotiolato O-4-(4'-clorobencenosulfoniloxi)fenil7-O-etil-S-isobutílico, - - - - -

- fosforotiolato 0-etil-S-n-propil-0- $\sqrt{4}$ -(p-toluenosulfonilo-
xi)fenílico, - - - - -
- fosforotiolato 0- $\sqrt{3}$ -(bencenosulfoniloxi)fenil- $\sqrt{7}$ -S-n-butyl-0-
etilico, - - - - -
5. fosforotiolato 0- $\sqrt{3}$ -(bencenosulfoniloxi)fenil- $\sqrt{7}$ -S-sec-butyl-
0-etílico, - - - - -
- fosforotiolato 0- $\sqrt{3}$ -(bencenosulfoniloxi)fenil- $\sqrt{7}$ -0-etil-S-iso-
butílico, - - - - -
10. fosforotiolato 0- $\sqrt{2}$ -(bencenosulfoniloxi)fenil- $\sqrt{7}$ -0-etil-S-n-
pentílico, - - - - -
- fosforotiolato 0-etil-0- $\sqrt{4}$ -(4'-fluobencenosulfoniloxi)fenil- $\sqrt{7}$ -
S-isobutílico, - - - - -
- fosforotiolato 0-etil-0- $\sqrt{3}$ -(4'-nitrobencenosulfoniloxi)feni-
lícico, - - - - -
15. fosforotiolato 0-etil-S-isobutil-0- $\sqrt{3}$ -(3'-nitrobencenosulfo-
niloxi)fenílico, - - - - -
- fosforotiolato 0-etil-0- $\sqrt{3}$ -(2'-nitrobencenosulfoniloxi)fe-
nil- $\sqrt{7}$ -S-n-propílico, - - - - -
20. fosforotiolato 0-etil-S-isobutil-0- $\sqrt{4}$ -(2',4',5'-triclороben-
cenosulfoniloxi)fenílico, - - - - -
- fosforotiolato 0-etil-S-n-propil-0- $\sqrt{4}$ -(p-toluenosulfonilo-
xi)-2,5-diclorofenílico, - - - - -
- fosforotiolato 0- $\sqrt{3}$ -(4'-clorobencenosulfoniloxi)-4,6-dicloro
fenil- $\sqrt{7}$ -0-etil-S-n-propílico, - - - - -
25. fosforotiolato S-sec-butyl-0-etil-0- $\sqrt{4}$ -(metanosulfoniloxi)fe-
nílico, - - - - -
- fosforotiolato 0-metil-0- $\sqrt{4}$ -(4'-metoxibencenosulfoniloxi)fe-
nil- $\sqrt{7}$ -S-n-propílico, - - - - -

fosforotiolato 0- $\sqrt{4}$ -(4'-cloro-2'-metilbencenosulfoniloxi)fenil $\sqrt{7}$ -0-etil-S-n-propílico, - - - - -

fosforotiolato 0- $\sqrt{4}$ -(bencenosulfoniloxi)-2-metilfenil $\sqrt{7}$ -0-etil-S-isobutílico, - - - - -

5. fosforotiolato 0- $\sqrt{3}$ -(bencenosulfoniloxi)-2,5-dimetilfenil $\sqrt{7}$ -0-etil-S-n-propílico, - - - - -

fosforotiolato 0- $\sqrt{2}$ -(bencenosulfoniloxi)-4-metoxifenil $\sqrt{7}$ -0-metil-S-n-propílico, - - - - -

10. fosforotiolato 0-n-butyl-0- $\sqrt{4}$ -(4'-cloro-2-naftalenosulfoniloxi)fenil $\sqrt{7}$ -S-n-propílico, - - - - -

fosforotiolato 0- $\sqrt{4}$ -(5',7'-dimetil-2-naftalenosulfoniloxi)-6-clorofenil $\sqrt{7}$ -0-etil-S-isobutílico, - - - - -

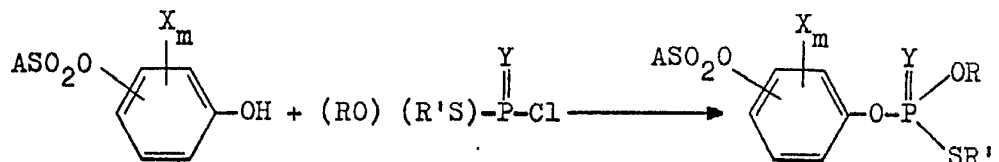
fosforoditioato 0-etil-0- $\sqrt{4}$ -(2-naftalenosulfoniloxi)fenil $\sqrt{7}$ -S-n-propílico, - - - - -

15. fosforoditioato 0-etil-0- $\sqrt{4}$ -(metanosulfoniloxi)fenil $\sqrt{7}$ -S-n-propílico, - - - - -

fosforoditioato 0- $\sqrt{3}$ -(bencenosulfoniloxi)fenil $\sqrt{7}$ -S-sec-butyl-0-etílico. - - - - -

20. Los nuevos compuestos pueden prepararse por cualquier método conocido per se para compuestos análogos. - - -

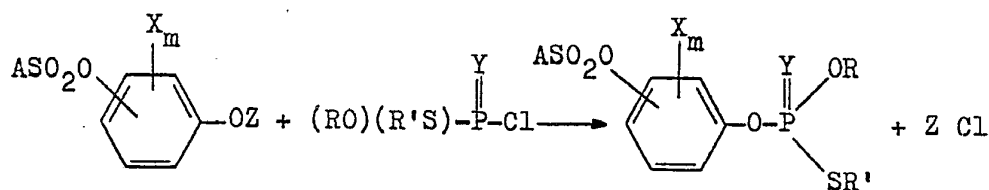
Uno de los métodos a utilizar en la preparación de los nuevos compuestos implica hacer reaccionar un fenol con un fosforocloridotiolato o fosforocloridoditioato O,S-dialquílico. Esta reacción general puede representarse como sigue:



en que A, Y, R, R', X y m son como se ha definido para la fórmula I. - - - - -

En la preparación puede utilizarse como purificador un aceptador de ácido, tal como una amina terciaria o un carbonato o hidróxido de alcalino. Los aceptadores de ácido representativos incluyen piridina, trimetilamina, trietilamina, dimetilanimilina, carbonato lítico, hidróxido sódico, hidróxido potásico y similares. De manera general, se prefiere una relación substancialmente equimolar de reaccionantes pero puede emplearse un exceso de cualquiera de los mismos. Si bien no es necesario, la reacción se realiza ventajosamente en presencia de un disolvente orgánico inerte tal como un éter, hidrocarburo aromático, hidrocarburo aromático halogenado, hidrocarburo alifático, cetona alifática, nitrilo alifático y similares. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, heptano, metiletilcetona, acetona, éter etílico, acetonitrilo y dioxano. La reacción se conduce de manera general dentro de una gama de temperaturas de unos -10° a unos 100°C o, más preferentemente, de la gama de unos 0° a unos 60°C. - - - - -

Otro proceso de preparación implica hacer reaccionar un fenóxido de metal alcalino con un fosforocloroditiolato o fosforocloroditiolato O,S-dialquílico, La reacción puede representarse como sigue: - - - - -



en que A, R, R', X, Y y m son como se ha definido para la fórmula I y Z es un metal alcalino, tal como sodio, potasio o litio. - - - - -

5. Las condiciones de reacción, incluyendo la elección de disolventes, la temperatura y las relaciones molares, corresponden a las condiciones descritas anteriormente para la reacción de un fosforocloridotiolato o fosforocloroditioato O,S-dialquílico con un fenol, excepto que en esta reacción no hay necesidad de emplear un aceptador de ácido. - - - - -
- 10.

15. Todos los materiales de partida utilizados en la preparación de los nuevos compuestos a los que se refiere esta invención son compuestos conocidos o se preparan fácilmente por adaptaciones de procesos conocidos. Por ejemplo, se preparan arilsulfoniloxifenoles y alcanosulfoniloxifenoles por hidrólisis selectiva de bis-arilsulfonatos y bis-alquilsulfonatos, respectivamente [E. Kampouris, J. Chem. Soc., 2651 (1965); B. Helferich y P. Papalambrou, Ann., 551 235 (1942)]. Los fosforocloridotiolatos O,S-dialquílicos se preparan haciendo reaccionar un cloruro de alquilsulfenilo con un clorofosfito dialquílico [A. F. Lippman, J. Org. Chem., 30, 3217 (1965)]. - - - - -
- 20.

25. Los siguientes experimentos y ejemplos se dan para ilustrar la preparación de los nuevos compuestos a los que se refiere la presente invención. Los Experimentos 1 a 23 son preparaciones ilustrativas de material de partida y los

Ejemplos 1-27 son preparaciones ilustrativas de nuevos compuestos a los que se refiere la invención y que se indican en la Tabla I, que seguirá. Los rendimientos porcentuales son teóricos. - - - - -

5. Experimento 1 - Preparación de 3-(metanosulfoniloxi)fenol

Una mezcla de 50,0 g (0,188 moles) de bis-(1,3-metanosulfoniloxi)benceno y 1 litro de metanol se calienta a 40°C hasta que la disolución se hace homogénea y entonces se enfría a 23°C. Una disolución de hidróxido potásico, 24,7 g (0,37 moles), en 100 ml de metanol acuoso al 10%, se añade gota a gota con agitación a 23°C. Después de agitar durante 4 días a temperatura ambiente, se forma una copiosa cantidad de precipitado (metanosulfonato potásico) y se elimina por filtración. - - - - -

El filtrado se concentra al vacío para dar una mezcla de un aceite y de un sólido. El residuo se toma en 500 ml de agua, se extrae una vez con 200 ml de tolueno para eliminar los productos neutros y entonces se acidula a pH inferior a 1 con 50 ml de ácido clorhídrico concentrado, después de lo cual se observa un precipitado, 3-(metanosulfoniloxi)fenol. El fenol se recoge por filtración, se lava con agua y se seca al aire para dar 15,8 g (45%) de producto, p.f. = 78-80°C. El filtrado se extrae tres veces con porciones de 100 ml de cloruro de metileno. Los extractos se combinan, se secan sobre sulfato sódico y se concentran al

vacío para dar 11,5 g (33%) adicionales de 3-(metanosulfoni
loxi)fenol, p.f. 77-80°C. - - - - -

Experimentos 2 - 22

De una manera similar a la del Experimento 1, se

5. preparan asimismo los siguientes compuestos: - - - - -

	<u>Compuestos</u>	<u>p.f. (p.e.) °C</u>
	4-(metanosulfoniloxi)fenol	75-76°
	2-(metanosulfoniloxi)fenol	(105°/0,1 mm)
10.	4-(<u>n</u> -butanosulfoniloxi)fenol	(155°/0,2 mm)
	3-(clorometanosulfoniloxi)fenol	64,8-67,0
	4-(etanosulfoniloxi)fenol	aceite
	2,4-dicloro-5-(metanosulfoniloxi)fenol	136,5-137,5°
	2,5-dicloro-4-(metanosulfoniloxi)fenol	129,8-130,9°
15.	3-(3'-cloropropanosulfoniloxi)fenol	aceite
	4-(bencenosulfoniloxi)fenol	75,5-76,5°
	3-(bencenosulfoniloxi)fenol	89-90°
	4-(<u>p</u> -toluenosulfoniloxi)fenol	94-95,5°
	4-(4'-clorobencenosulfoniloxi)fenol	99-101°
20.	4-(alfa-toluenosulfoniloxi)fenol	(155°/0,12 mm)
	3-(4'-nitrobencenosulfoniloxi)fenol	126-128,5°
	3-(4'-fluobencenosulfoniloxi)fenol	78,5-79,5°
	4-(4'-bromobencenosulfoniloxi)fenol	105-107,9°
	3-(2'-nitrobencenosulfoniloxi)fenol	aceite
25.	3-(metanosulfoniloxi)-5-metilfenol	aceite
	3-(3'-nitrobencenosulfoniloxi)fenol	aceite
	3-(2',4'-dimetilbencenosulfoniloxi)fenol	79,5-81,0
	3-(isopropanosulfoniloxi)fenol	

30. Experimento 23 - Preparación de 3-(3',4'-dicloro-
bencenosulfoniloxi)fenol

Una mezcla de 200 ml de ácido bromhídrico acuoso

al 48% y 18,8 g (0,056 moles) de 3-(3',4'-diclorobencenosul
foniloxi)anisol se agita bajo reflujo (116°C) durante 7
días. La disolución se enfría entonces a 0°-10°C y se basi-
fica a pH 12 con 300 ml de hidróxido sódico al 30%. La diso-
lución básica se extrae con 200 ml de benceno para eliminar
5. los productos neutros y entonces se acidula a pH inferior a
1 con 10 ml de ácido clorhídrico concentrado. La disolución
acuosa se extrae tres veces con porciones de 150 ml de clo-
roformo. Los extractos en cloroformo se combinan, se secan
10. sobre sulfato sódico y se concentran al vacío para dar 5,9
g (33%) de 3-(3',4'-diclorobencenosulfoniloxi)fenol como sól
lido cristalino; p.f. = 107-109,5°C. - - - - -

15. Ejemplo 1 - Preparación de fosforotiolato 0-etil-
0-4-(metanosulfoniloxi)fenil-7-S-n-
propílico

A una disolución de 3,5 g (0,019 moles) de p-(me-
tanosulfoniloxi)fenol en 150 ml de acetonitrilo anhidro se
le añaden en porciones 0,81 g (0,02 moles) de hidruro sódico
(57% en aceite mineral) a 5°C. La suspensión se agita
20. hasta que no se desprende más hidrógeno y entonces se añ-
den gota a gota 3,75 g (0,019 moles) de fosforocloridotiola
to 0-etil-S-n-propílico, con agitación, a 5°C, en un perío-
do de 10 minutos. La suspensión se agita entonces durante
25. dos días a temperatura ambiente, se filtra para eliminar el
cloruro sódico y el aceite mineral y se concentra al vacío
para dar 6,1 g (93%) del producto deseado como aceite amari-
llo. - - - - -

Ejemplo 2 - Preparación de fosforotiolato O-etil-
O-2-(metanosulfoniloxi)fenil-S-n-
propílico

- Una dispersión de hidruro sódico, 0,90 g (0,0376 moles) en 20 ml de acetonitrilo se añade en porciones a una disolución en agitación de 7,08 g (0,0376 moles) de 2-(metanosulfoniloxi)fenol en 100 ml de acetonitrilo a temperatura ambiente. La suspensión se agita hasta que no se desprende más gas y entonces se añaden gota a gota, a temperatura ambiente, 7,62 g (0,0367 moles) de fosforocloridotiolato O-etil-S-n-propílico. La mezcla se agita durante la noche y entonces se concentra al vacío. El residuo se toma en 100 ml de benceno, se lava una vez con agua, se seca sobre sulfato sódico y se concentra al vacío para dar el fosforotiolato como aceite. El aceite se purifica adicionalmente por cromatografía sobre gel de sílice utilizando acetato de butilo/heptano como eluyente para dar 7,0 g (52%) del fosforotiolato como aceite amarillo pálido. - - - - -

20. Ejemplo 4 - Preparación de fosforotiolato O-etil-
O-3-(metanosulfoniloxi)fenil-S-n-
propílico

- Una dispersión de hidruro sódico, 0,74 g (0,030 moles), en 20 ml de acetonitrilo se añade a porciones a una disolución en agitación de 5,3 g (0,028 moles) de 3-(metanosulfoniloxi)fenol en 100 ml de acetonitrilo a temperatura ambiente. La suspensión se agita hasta que no se desprende más gas y entonces se añaden gota a gota, a temperatura ambiente, 5,7 g (0,028 moles) de fosforocloridotiolato O-etil-

- S-n-propílico. La mezcla se agita durante la noche y entonces se concentra al vacío. El residuo se toma en 100 ml de benceno, se lava una vez con agua, se seca sobre sulfato sódico y se concentra al vacío para dar 8,1 g (91%) del fosforotiolato como aceite. El aceite se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 2: rnm (CDCl₃) delta = 0,97(3H,t,CH₃), 1,42(3H, t, CH₃), 1,75(2H, m, CH₂CH₂CH₃), 2,92(2H,m,SCH₂CH₂CH₃), 3,10(3H,s,SO₂CH₃), 4,35(2H,m,OCH₂CH₃), 7,1 - 7,6(4H,m,aromáticos). - - - - -
- 5.
10. Ejemplo 6 - Preparación de fosforotiolato O-etil-S-isobutil-0-3-(metanosulfoniloxi)fenílico
- Una disolución de 4,09 g (0,022 moles) de 3-(metanosulfoniloxi)fenol en 30 ml de acetonitrilo se añade gota a gota a una suspensión en agitación de 0,57 g (0,024 moles) de hidruro sódico en 120 ml de acetonitrilo a 22^o-26^oC. La disolución se calienta a 40^oC hasta que cesa el desprendimiento de gas y entonces se añaden gota a gota 5,1 g (0,024 moles) de fosforocloridotiolato O-etil-S-isobutílico. La mezcla se agita durante la noche y entonces se filtra para eliminar cloruro sódico. El filtrado se concentra al vacío. El residuo se toma en 100 ml de tolueno, se lava dos veces con porciones de 100 ml de agua, se seca sobre sulfato sódico, se filtra a través de 10 g de gel de sílice y se concentra al vacío para dar 4,1 g (51%) del fosforotiolato como aceite amarillo pálido: rnm (CDCl₃) delta = 1,02(6H,d,-CH(CH₃)₂), 1,43(3H,t,OCH₂CH₃), 1,92(1H,m,SCH₂CH(CH₃)₂), 2,88
- 15.
- 20.
- 25.

(2H,m,SCH₂CH<), 3,18(3H,s,SO₂CH₃), 4,35(2H,m,OCH₂CH₃),
6,95-7,60(4H,m,aromáticos). - - - - -

5. Ejemplo 8 - Preparación de fosforotiolato S-sec-butyl-0-etil-0- $\sqrt{3}$ -metanosulfoniloxi)fenílico

Este compuesto se prepara y se purifica según el proceso descrito en el Ejemplo 6. Se utiliza fosforotiolato S-sec-butyl-0-etílico, 5,1 g (0,024 moles), como agente de fosforilación para dar 4,1 g (51%) del fosforotiolato deseado, como aceite amarillo: rmm (CDCl₃) delta = 0,92(3H,m,-CH₂CH₃), 1,15-1,90(8H,m,SCH(CH₃), CH₂ CH₃ y OCH₂CH₃), delta = 3,12(3H,s,SO₂CH₃), 3,40(1H,m,SCH(CH₃)CH₂-), 4,30(2H,m,OCH₂-CH₃), 7,10-7,60(4H,m,aromáticos). - - - - -

15. Ejemplo 9 - Preparación de fosforotiolato 0- $\sqrt{3}$ -(clorometanosulfoniloxi)fenil-0-etil-S-n-propílico

Una disolución de 4,0 g (0,018 moles) de 3-(cloro metanosulfoniloxi)fenol en 50 ml de acetonitrilo se añade gota a gota a 0,47 g (0,020 moles) de hidruro sódico en 150 ml de tolueno. La mezcla se agita hasta que no se desprende más hidrógeno y entonces se añaden gota a gota 4,01 g (0,020 moles) de fosforocloridotiolato 0-etil-S-n-propílico. La disolución se agita durante la noche a temperatura ambiente y entonces se filtra para eliminar cloruro sódico. El filtrado se lava y se concentra como se ha descrito en el Ejemplo 6 para dar 4,1 g (53%) del fosforotiolato bruto que se purifica adicionalmente por cromatografía para dar el pro

ducto puro: rmm (CDCl₃) delta = 0,98(3H,t,CH₃), 1,42(3H,t,CH₃), 1,61(2H,m,SCH₂CH₂CH₃), 2,90(2H,m,SCH₂CH₂CH₃), 4,30(2H,m,OCH₂CH₃), 4,80(2H,s,ClCH₂SO₂), 7,05-7,55(4H,aromáticos). - - - - -

5. Ejemplo 12 - Preparación de fosforotiolato 0-3-(metanosulfoniloxi)fenil-7-0-metil-S-n-propílico

Este compuesto se prepara y se purifica según el proceso descrito en el Ejemplo 6, utilizando 4,42 g (0,024 moles) de 3-(metanosulfoniloxi)fenol, 0,62 g (0,026 moles) de hidruro sódico y 4,87 g (0,026 moles) de fosforocloridotioloato 0-metil-S-n-propílico para dar 3,9 g (49%) del fosforotiolato como aceite verde claro: rmm (CDCl₃) delta = 0,93(3H,t,CH₂CH₃), 1,69(2H,m,SCH₂CH₂CH₃), 2,85(2H,m,SCH₂-CH₂-), 3,82(3H,d,OCH₃), 6,95-7,50(4H,m,aromáticos). - - - -

15. Ejemplo 13 - Preparación de fosforoditioato 0-etil-0-4-(metanosulfoniloxi)fenil-7-S-n-propílico

Este compuesto se prepara y purifica según el proceso descrito en el Ejemplo 6 utilizando 2,54 g (0,0135 moles) de 4-(metanosulfoniloxi)fenol, 0,35 (0,015 moles) de hidruro sódico y 3,3 g (0,015 moles) de fosforocloridoditioato 0-etil-S-n-propílico, para dar 2,4 g (48%) del fosforoditioato como aceite verde después de cromatografía: rmm (CDCl₃) delta = 0,98(3H,t,-CH₂CH₃), 1,37(3H,t,OCH₂CH₃), 1,70(2H,m,SCH₂CH₂CH₃), 2,83(2H,m,SCH₂CH₂-), 3,10(3H,s,SO₂CH₃), 4,20(2H,m,OCH₂CH₃), 7,12(4H,s,aromáticos). - - - -

Ejemplo 16 - Preparación de fosforotiolato O- $\sqrt{4}$ -
bencenosulfoniloxi)fenil $\sqrt{7}$ -O-etil-S-n-
propílico

- A una disolución de 7,5 g (0,03 moles) de p-(ben-
cenosulfoniloxi)fenol en 40 ml de acetonitrilo anhidro se
5. le añade una dispersión de 0,75 g (0,03 moles) de hidruro
sódico (libre de aceite mineral) en 20 ml de acetonitrilo a
25-40°C. Entonces se añaden 6,4 g (0,03 moles) de fosforo-
cloridotiolato O-etil-S-n-propílico, gota a gota, a 40°C y
10. la suspensión resultante se mantiene a 45°C durante 18 ho-
ras después de lo cual se filtra al vacío para eliminar clo-
ruro sódico. El filtrado se diluye con 100 ml de benceno y
50 ml de hexano y se lava tres veces con agua. La fase orgá-
nica se seca sobre sulfato sódico, se filtra a través de un
15. lecho de gel de sílice y se concentra al vacío para dar 9,2
g (73%) del producto deseado como aceite amarillo pálido.
El aceite se purifica adicionalmente por cromatografía so-
bre gel de sílice utilizando acetato de butilo/heptano como
eluyente. - - - - -

20. Ejemplo 17 - Preparación de fosforotiolato O- $\sqrt{3}$ -
(bencenosulfoniloxi)fenil $\sqrt{7}$ -O-etil-S-
n-propílico

- Se añade hidruro sódico, 0,64 g (0,027 moles) en
20 ml de acetonitrilo, a porciones, a una disolución en agi-
25. tación de 6,3 g (0,025 moles) de 3-(bencenosulfoniloxi)fe-
nol en 50 ml de acetonitrilo a 30-40°C. La suspensión se ca-
lienta a 60°C, se mantiene a esta temperatura hasta que no
se desprende más hidrógeno gaseoso y entonces se reenfría a

30°C. Se añade gota a gota fosforocloridotiolato O-etil-S-propílico, 6,3 g (0,026 moles) a 30-40°C y la suspensión se deja agitar durante la noche a 30°C. Entonces se filtra la mezcla a través de una corta columna de gel de sílice y el filtrado se concentra al vacío para dar 10,0 g (96%) del fosforotiolato como aceite de color ambar profundo. El aceite se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 16 para dar 6,0 g del producto puro como aceite amarillo pálido. - - - - -

10. Ejemplo 18 - Preparación de fosforotiolato O-etil-O-4-(4'-metilbencenosulfoniloxi)fenil-S-n-propílico

Este compuesto se prepara y purifica según el proceso descrito en el Ejemplo 17 utilizando 7,2 g (0,027 moles) de 4-(4'-metilbencenosulfoniloxi)fenol para dar 11,5 g (98%) del fosforotiolato bruto como aceite amarillo y 7,0 g (60%) del fosforotiolato puro como aceite amarillo pálido después de cromatografía. - - - - -

20. Ejemplo 20 - Preparación de fosforotiolato O-etil-S-n-propil-O-4-(alfa-toluenosulfoniloxi)fenílico

Una dispersión de hidruro sódico, 0,61 g (0,025 moles), en 20 ml de acetonitrilo, se añade a porciones a una disolución de 6,2 g (0,02 moles) de 4-(alfa-toluenosulfoniloxi)fenol en 100 ml de acetonitrilo. La mezcla se agita hasta que no se desprende más hidrógeno gaseoso. Entonces se añade fosforocloridotiolato O-etil-S-n-propílico,

4,7 g (0,023 moles), gota a gota, a temperatura ambiente. La disolución se agita a temperatura ambiente durante dos días, se filtra para eliminar cloruro sódico y se concentra al vacío para dar 10,2 g (102%) del fosforotiolato como

5. aceite marrón que se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 16: rmm (CDCl₃) delta = 0,95(3H,t,CH₃), 1,37(CH,t,CH₃), 1,68(2H,m,SCH₂CH₂CH₃), 2,88(2H,m,SCH₂CH₂CH₃), 4,26(2H,m,OCH₂CH₃), 4,55(2H,s,CH₂), 6,98-7,50(9H, aromáticos). - - - - -

10. Ejemplo 21 - Preparación de fosforotiolato O- $\sqrt{3}$ -(3',4'-diclorobencenosulfoniloxi)fenil- $\sqrt{3}$ -O-etil-S-n-propílico

Una suspensión de 0,44 g (0,018 moles) de hidruro sódico en 30 ml de acetonitrilo se añade a porciones a una disolución en agitación de 5,3 g (0,016 moles) de 3-(3',4'-diclorobencenosulfoniloxi)fenol en 120 ml de acetonitrilo a temperatura ambiente. Cuando no se observa ya más desprendimiento de gas, se añaden gota a gota 3,34 g (0,016 moles) de fosforocloridotiolato O-etil-S-n-propílico. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 días, se filtra para eliminar cloruro sódico y se concentra al vacío para dar 7,3 g (91%) del fosforotiolato como aceite amarillo. Una porción del aceite (4,0 g) se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 16 para dar 1,7 g del producto puro. - - - - -

15.
20.
25.

Ejemplo 26 - Preparación de fosforotiolato O-etil-
O-3-(3'-nitrobencenosulfoniloxi)fe-
nil-7-S-n-propílico

5. Una disolución de 5,1 g (0,017 moles) de 3-(3'-nitrobencenosulfoniloxi)fenol en 30 ml de acetonitrilo se añade gota a gota a una suspensión en agitación de 0,46 g (0,019 moles) de hidruro sódico en 120 ml de acetonitrilo a 21-26°C. La mezcla se calienta a 45°C y se mantiene hasta que no se desprende más gas. Entonces se añaden gota a gota
10. 3,86 g (0,019 moles) de fosforocloridotiolato O-etil-S-n-propílico en 30 ml de acetonitrilo, a 36-37°C. La mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente y entonces se filtra para eliminar cloruro sódico. El filtrado se concentra al vacío para dar 7,3 g (91%) del producto como aceite
15. obscuro que se purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 16 para dar 1,8 g del fosforotiolato puro: rmm (CDCl₃) delta = 0,95(3H,t,-CH₂CH₃), 1,38(3H,t,OCH₂CH₃), 1,67(2H,m,SCH₂CH₂CH₃), 2,82(2H,m,SCH₂CH₂-), 4,28(2H,m,OCH₂CH₃), 6,8-8,8(8H,m,aromáticos). - - -

20. Ejemplo 28 - Preparación de fosforotiolato O-4-(bencenosulfoniloxi)fenil-7-O-metil-S-n-propílico
-

25. Este compuesto se prepara y purifica según el proceso descrito en el Ejemplo 26 utilizando 3,7 g (0,015 moles) de 4-(bencenosulfoniloxi)fenol, 0,39 g (0,016 moles) de hidruro sódico y 3,09 g (0,016 moles) de fosforocloridotiolato O-metil-S-n-propílico para dar 5,0 g (83%) del fosforotiolato como aceite obscuro. Una porción del aceite se

purifica adicionalmente por cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 16, para dar el producto como un aceite amarillo claro: rnm (CDCl₃), delta = 0,95(3H,t,CH₂CH₃), 1,61(2H,m,SCH₂CH₂CH₃), 2,85(2H,m,SCH₂CH₂-), 3,88(3H,d,OCH₃), 7,00(4H,m,aromáticos), 7,67(5H,m,aromáticos). - - - - -

De manera similar a la de los Ejemplos anteriores, se preparan de forma igualmente fácil los siguientes compuestos: - - - - -

10. Ejemplo 10 - Preparación de fosforotiolato S-n-butil-0-etil-0- $\sqrt{3}$ -(metanosulfoniloxi)fenílico

Rendimiento = 40% : rnm (CDCl₃) delta = 0,98(3H,t,-CH₂CH₃), 1,50(3H,t,OCH₂CH₃), 1,25-2,10(4H,m,-SCH₂CH₂CH₂CH₃), 3,07(2H,m,SCH₂CH₂-), 4,35(2H,m,OCH₂CH₃), 7,10-7,60(4H,m,aromáticos). - - - - -

15. Ejemplo 11 - Preparación de fosforotiolato 0- $\sqrt{4}$ -(etanosulfoniloxi)fenil-0-etil-S-n-propílico

Rendimiento = 49% : rnm (CDCl₃) delta = 0,98(3H,t,-CH₂CH₃), 1,20-1,98(8H,m,SCH₂CH₂CH₃,OCH₂CH₃,SO₂CH₂CH₃), 2,90(2H,m,SCH₂CH₂-), 3,18(2H,q,SO₂CH₂CH₃), 4,30(2H,m,OCH₂CH₃), 7,17(4H,s,aromáticos). - - - - -

25. Ejemplo 14 - Preparación de fosforotiolato 0-etil-0- $\sqrt{3}$ -(metanosulfoniloxi)-5-metilfenil-S-n-propílico

Rendimiento = 86% : rnm (CDCl₃) delta = 0,98(3H,t,

CH₃), 1,43(3H,t,OCH₂CH₃), 1,71(2H,m,SCH₂CH₂CH₃), 2,35(3H,s,
CH₃), 2,85(2H,m,SCH₂CH₂-), 4,27(2H,m,OCH₂CH₃), 7,03(3H, aro
máticos). - - - - -

5. Ejemplo 15 - Preparación de fosforotiolato O-3-
(3'-cloropropanosulfoniloxi)fenil-7-
O-etil-S-n-propílico

Rendimiento = 19% : rmm (CDCl₃) delta = 0,98(3H,
t,-CH₂CH₃), 1,40(3H,t,OCH₂CH₃), 1,72(2H,m,SCH₂CH₂CH₃),
2,50(2H,m,SO₂CH₂CH₂CH₂Cl), 2,90(2H,m,SCH₂CH₂-), 3,48(2H,t,
10. SO₂CH₂CH₂-), 3,70(2H,t,ClCH₂CH₂-), 4,30(2H,m,OCH₂CH₃),
7,05-7,60(4H,m,aromáticos). - - - - -

Ejemplo 23 - Preparación de fosforotiolato O-etil-
O-3-(4'-fluorobencenosulfoniloxi)fe
nil-7-S-isobutílico

15. Rendimiento = 100% : rmm (CDCl₃) delta = 0,99(6H,
d,-CH(CH₃)₂), 1,41(3H,OCH₂CH₃), 1,87(2H,m,-CH₂CH(CH₃)₂),
2,78(2H,d de d,SCH₂CH<), 4,30(2H,m,OCH₂CH₃), 6,72-7,48(6H,
m,aromáticos), 7,85(2H,m,aromáticos). - - - - -

20. Ejemplo 24 - Preparación de fosforotiolato O-4-
(4'-bromobencenosulfoniloxi)fenil-7-S-
sec-butil-O-etílico

Rendimiento = 97% : rmm (CDCl₃) delta = 0,95(3H,
m,CH₃), 1,20-1,85(8H,m,SCH(CH₃)CH₂CH₃ y OCH₂CH₃). 3.36(1H,
m,SCH(CH₃)CH₂-), 4,30(2H,m,OCH₂CH₃), 7,15(4H,m,aromáticos),
25. 7,73(4H,s,aromáticos). - - - - -

Ejemplo 25 - Preparación de fosforotiolato O-etil-

S-isobutil-O- $\sqrt{3}$ -(2'-nitrobenzenosul-
foniloxi)fenílico

5. Rendimiento = 70% : rnm (CDCl₃) delta = 0,99(6H,
d,-CH(CH₃)₂), 1,41(3H,t,OCH₂CH₃), 1,89(1H,m,SCH₂CH(CH₃)₂),
2,77(2H,d de d,SCH₂CH), 4,30(2H,m,OCH₂CH₃), 7,12(4H,m,
aromáticos), 7,88(4H,m,aromáticos). - - - - -

Ejemplo 27 - Preparación de fosforotiolato O-etil-
O- $\sqrt{3}$ -(2,4-dimetilbenzenosulfoniloxi)
fenil/-S-n-propílico

10. Rendimiento = 94% : rnm (CDCl₃) delta = 0,95(3H,
t,-CH₂CH₃), 1,40(3H,t,OCH₂CH₃), 1,68(2H,m,SCH₂CH₂CH₃),
2,39(3H,s,CH₃), 2,71(3H,s,CH₃), 2,90(2H,m,SCH₂CH₂-), 4,30(2H,
m,OCH₂CH₃), 6,90-7,90(7H,m,aromáticos). - - - - -

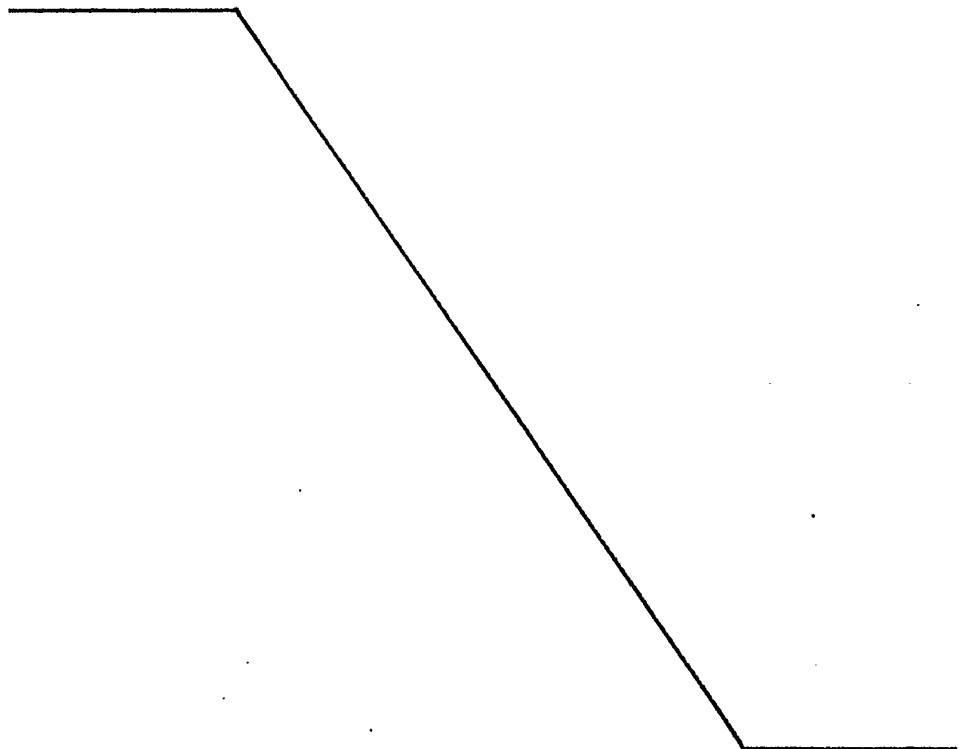
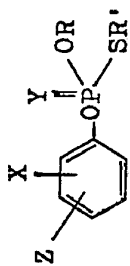


TABLA I

ANALISIS ELEMENTAL, ETC.*



Ej. No	Z	X	R	R'	Y	ANALISIS CALCULADO (HALLADO)				
						C	H	P	S	
1	4-CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7n}	0	40,7 (40,6)	5,40 (5,49)	8,74 (8,70)	18,1 (18,1)	-
2	2-CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7n}	0	45,4 (45,5)	6,36 (6,48)	7,81 (7,55)	-	-
3	4-n-C ₄ H ₉ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7n}	0	40,7 (40,7)	5,40 (5,64)	8,74 (8,68)	-	-
4	3CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7n}	0	34,1 (34,3)	4,05 (4,40)	7,32 (7,33)	-	-
5	4-CH ₃ SO ₂ O-	2,5-diCl	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7n}	0					
6	3-CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ iso	0					
7	3-CH ₃ SO ₂ O-	4,6-diCl	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7n}	0	34,1 (34,7)	4,05 (4,11)	7,32 (6,65)		
8	3-CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ sec	0					

*Las estructuras de los ejemplos en que faltan datos analíticos fueron confirmadas por rmn.

(continuación)

ANÁLISIS CALCULADO (HALLADO)										
<u>Ej</u> <u>Nº</u>	<u>Z</u>	<u>X</u>	<u>R</u>	<u>R'</u>	<u>Y</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	
9	3-ClCH ₂ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ <u>n</u>	0					
10	3-CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ <u>n</u>	0					
11	4-C ₂ H ₅ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ <u>n</u>	0					
12	3-CH ₃ SO ₂ O-	H	CH ₃	C ₃ H ₇ <u>n</u>	0					
13	4-CH ₃ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ <u>n</u>	S					
14	3-CH ₃ SO ₂ O	5-CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ <u>n</u>	0					
15	3-ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ O-	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ <u>n</u>	0					
16	4-(ØSO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ <u>n</u>	0					
17	3-(ØSO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ <u>n</u>	0	49,0 (48,8)	5,08 (5,11)	7,44 (7,44)	15,4 (15,8)	

(continuación)

ANÁLISIS CALCULADO (HALLADO)

Ej. No	Z	X	R	R'	Y	C	H	P	S
18	4-(4'-CH ₃ ∅SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	0	50,2 (50,4)	5,38 (5,32)	7,20 (7,05)	14,9 (14,8)
19	4-(4'-Cl∅SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	0	45,3 (45,2)	4,47 (4,42)	6,87 (7,19)	14,2 (14,1)
20	4-(∅CH ₂ SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	0				
21	3-(3',4'-diCl∅SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	0	42,1 (43,2)	3,94 (4,37)	6,38 (6,29)	
22	3-(4'-NO ₂ ∅SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	0	44,3 (44,8)	4,37 (4,64)	6,71 (6,98)	
23	3-(4'-F∅SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ ^{iso}	0				
24	4-(4'-Br∅SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ ^{sec}	0				
25	4-(2'-NO ₂ ∅SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ ^{iso}	0				
26	3-(3'-NO ₂ ∅SO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁿ	0				

(continuación)

Ej. Nº	Z	X	R	R'	Y	ANÁLISIS CALCULADO (HALLADO)			
						C	H	P	S
27	3-(2',4'-diCH ₃ ØSO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	0				
28	4-(ØSO ₂ O-)	H	CH ₃	C ₃ H ₇	0				
29	4-(ØSO ₂ O-)	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	S				

Algunos nuevos organofosforotiolatos y fosforoditiocatos representativos que se hallan dentro de la clase general de compuestos a que se refiere esta invención han demostrado utilidad como artropodicidas, particularmente contra miembros de la clase Arachnoidea, que incluye el orden Acarina, representado por ácaros o arañas y garrapatas, e Insecta (los insectos). Algunos nuevos 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>
15.	TSM	Acaro con dos manchas	<u>Tetranychus urticae</u>
	GPA	Afido verde del melocotón	<u>Myzus persicae</u>
	BB	Escarabajo mejicano de las habichuelas	<u>Epilachna varivestis</u>
20.	AW	Oruga sureña	<u>Spodoptera eridania</u>
	BW	Gorgojo de las motas	<u>Anthonomus grandis</u>
25.	LST	Garrapata solitaria	<u>Amblyoma americanum</u>
	HF	Mosca doméstica	<u>Musca domestica</u>
	SF	Mosca de establo	<u>Stomoxys calcitrans</u>
30.	Nema	Nemátodo sureño de raíces	<u>Meloidogyne incognita</u>

- Se prepara una disolución de ensayo que contiene 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. Se utiliza una mezcla al 1:1 de un alcohol alquilarilpolietérico (disponible comercialmente bajo la marca Triton X-155) y una resina alquidoglicérolftálica modificada (disponible comercialmente bajo la marca Triton B-1956) en la cantidad de una onza por galón norteamericano (aprox., 7,5 g/l) de disolución de ensayo como surfactante. - - - - -
- 5.
- 10.

- Para el ensayo con ácaros, 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 unos 50 ácaros y se realiza lo mismo para ensayos contra áfidos verdes del melocotón 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 sobre trozos de papel filtrante humedecido como anteriormente para el ensayo con los ácaros en platos similares y se dejan secar. Uno de tales platos se infesta con 10 larvas de escara
- 25.

bajo mejicano de las habichuelas mientras que otro se infesta 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. - - - - -

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. - - - - -

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 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.
5. Los resultados se registran según el número de moscas desplomadas o muertas sobre el número total. - - - - -

- 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 (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 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 que un total de 25 nudos o menos es una medida de control. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

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

TABLA II

DATOS DE ACTIVIDAD ACARICIDA, INSECTICIDA Y NEMATOCIDA

% Control, etc., a 600 ppm

Ej. No.	TSM	GPA	BB	AW	BW	LST	Mosca doméstica		Mosca de los establos		Nema ^b
							KD	Muertes	KD	Muertes	
1	100	100	100	100	80	100	100	100	100	100	+
2	100	100	100	100	100	100	100	100	25	100	+
3	100	100	100	100	20	90	100	100	100	100	+
4	100	100	100	100	100	90	85	100	75	100	+
5	100	100	100	100 ^a	100	NT	100	100	100	100	-
6	100	100	100	100 ^a	100	NT	100	100	100	100	+
7	100	100	100	100	100	NT	100	100	100	100	-
8	100	100	100	100	100	NT	100	100	100	100	+
9	100	100	100	100	80	NT	100	100	0	95	+
10	100	69	100	100	40	NT	60	60	0	70	+
11	100	100	100	100	0	NT	100	100	100	100	+
12	100	100	100	100	80	NT	100	100	30	100	NT
13	100	100	100	100	60	NT	100	100	0	100	NT
14	100	78	100	100	40	NT	90	100	30	100	NT
15	100	100	100	100	40	NT	100	100	100	100	NT

TABLA II (Continuación)

DATOS DE ACTIVIDAD ACARACIDA, INSECTICIDA Y NEMATOCIDA

Ej. N°	TSM	GPA	BB	AW	BW	LST	Mosca doméstica		Mosca de los establos		Nema ^b
							KD	Muertes	KD	Muertes	
16	100	100	100	100	60	0	100	100	90	100	+
17	100	100	100	100	0	100	100	100	100	100	+
18	100	100	100	100	0	85	95	100	70	100	-
19	100	100	100	100	0	90	100	100	100	100	+
20	100	100	100	100	0	0	100	100	85	100	+
21	100	100	100	100	100	90	100	100	80	100	+
22	100	100	100	100 ^a	0	NT	45	90	75	100	+
23	100	100	100	100	60	NT	100	100	100	100	+
24	100	100	100	100	80	NT	100	100	100	100	+
25	100	100	100	100	100	NT	100	100	100	100	NT
26	100	100	100	100	100	NT	100	100	30	100	NT
27	100	100	100	100	60	NT	0	0	30	50	NT
28	100	100	100	100	20	NT	100	100	80	100	NT
29	100	100	92	100	0	NT	40	100	0	85	NT

a = control porcentual a 150 ppm

b = + significa control

- significa sin control

NT = no ensayado

KD = desplomes

Se realizan ensayos de actividad ovicida y larvicida en nuevos compuestos representativos de los compuestos a los que se refiere esta invención, que demuestran tener actividad ovicida y larvicida. - - - - -

5. Para los ensayos con ácaros que implican huevos y larvas de ácaros 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 introdu-

- cen aproximadamente 20 larvas de mosquito de la fiebre amarilla (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. - - - - -

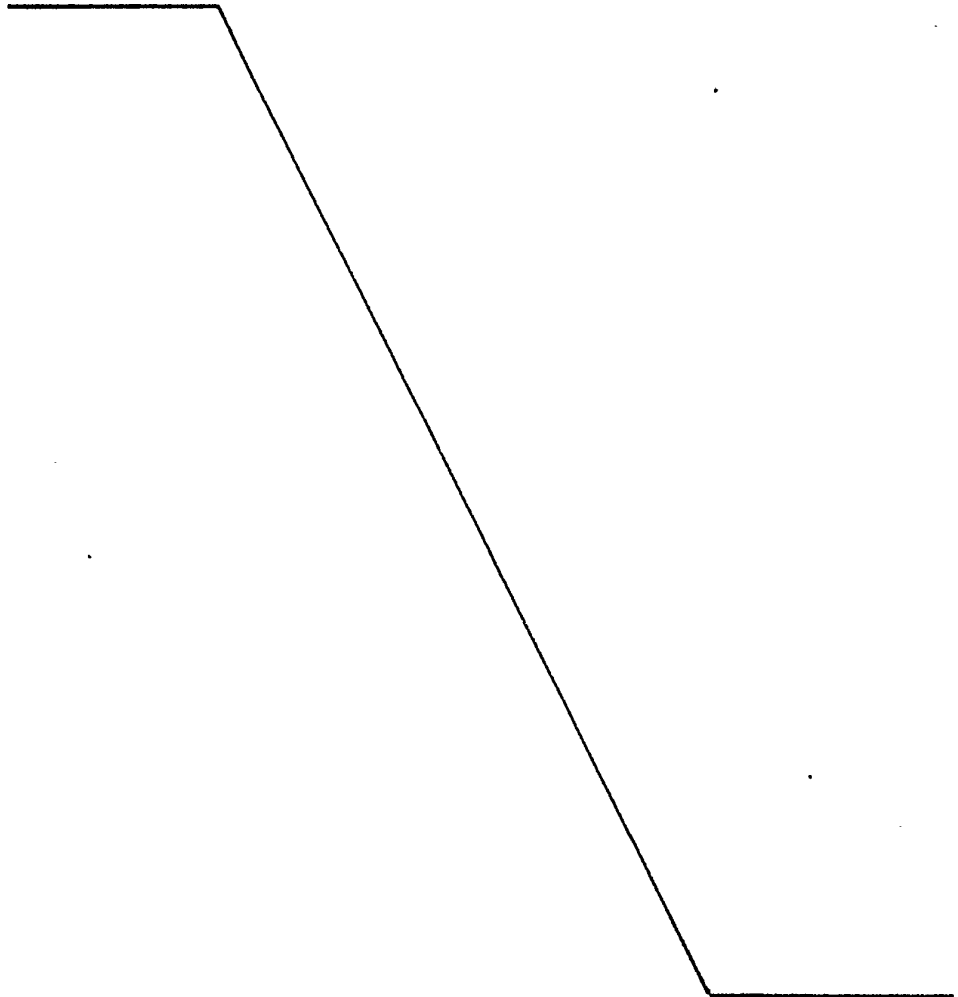


TABLA III

VALORACIONES DE ACTIVIDAD OVICIDA Y LARVACIDA

Ej. No	Gusanos de las raíces del maíz a 600 ppm		Acaros con dos manchas a 150 ppm		Larvas de mosquito 1 ppm
	<u>0</u>	<u>L</u>	<u>0</u>	<u>L</u>	
1	62	100	0	0	50
2	0	100	72	92	85
3	66	100	0	95	100
4	41	87	100	--	100
5	NT	NT	NT	NT	100
6	86	100	NT	NT	100
7	0	66	NT	NT	100
8	90	100	NT	NT	100
9	92	100	NT	NT	100
10	75	80	NT	NT	100
11	69	100	NT	NT	100
12	0	100	NT	NT	100
13	54	100	NT	NT	NT
14	62	100	NT	NT	100
15	0	100	NT	NT	100
16	59	100	55	100	100
17	0	100	0	100	100
18	0	100	36	93	100
19	40	96	64	69	100
20	29	100	50	50	100
21	0 ^a	30 ^a	43	93	100
22	50	93	NT	NT	100
23	0	100	NT	NT	100
24	54	100	NT	NT	100
25	47	100	NT	NT	100
26	0	100	NT	NT	100
27	0	88	NT	NT	100
28	0	100	NT	NT	100
29	0	100	NT	NT	100

NT = sin ensayar

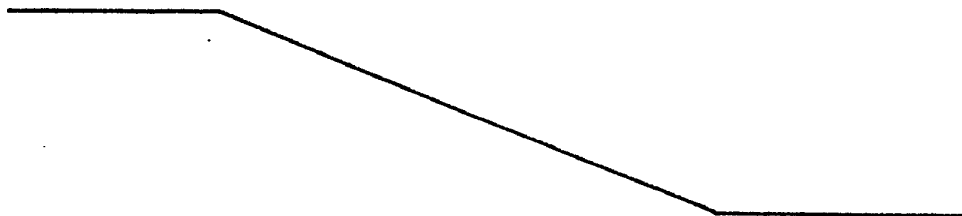
a = control porcentual a 150 ppm.

La valoración fungicida de algunos nuevos compuestos a los que se refiere la invención se realiza por medio del siguiente ensayo de selección de hojas. El proceso general para el ensayo de la actividad fungicida es tomar las

5. plantas enmacetadas en estado adecuado de crecimiento para lo que se refiere a la susceptibilidad a las enfermedades de las plantas a valorar, rociarlas con disoluciones o suspensiones del fungicida en cuestión en una cinta transportadora y dejarlas secar. Las plantas se inoculan entonces con
10. 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. - - - - -

15. Los nuevos 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. - - - - -

20. Algunas de las enfermedades de plantas controladas por los nuevos compuestos a los que se refiere esta invención incluyen los siguientes: - - - - -



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

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

TABLA IV

DATOS DE ACTIVIDAD FUNGICIDA

15.

Muerte porcentual a 300 ppm

	<u>Ej. N°</u>	<u>BPM</u>	<u>GDM</u>	<u>RB</u>	<u>TLB</u>	<u>WLR</u>
	1	E	E	B	E	E
	2	E	B	A	NT	A
	4	E	E	E	E	E
20.	16	E	E	B	B	B
	17	A	B	A	B	E
	18	A	A	A	B	E

NT = sin ensayar

Los nuevos compuestos a los que se refiere la pre

- sente invención son útiles para la protección de materias vegetales, tales como plantas, respecto a los ataques de las plagas o los organismos que provocan enfermedades, perjudiciales y molestas. Las plagas que pueden ser controladas incluyen las de artrópodos, tales como insectos y acáridos en todas las etapas de desarrollo, nemátodos y hongos, particularmente hongos fitopatógenos. De manera general, en los campos de producción comercial tales como la industria, la agricultura, la cría de ganado, la horticultura, por ejemplo la olericultura, la pomología, la arboricultura, la silvicultura, la floricultura y el cultivo de invernadero de plantas, el control de una plaga se logra por aplicación de los compuestos en cantidades pesticidamente eficaces ya sea directamente a las plagas a controlar o a los puntos que deben liberarse del ataque de tales plagas o protegerse del mismo. El tratamiento con los nuevos compuestos a los que se refiere esta invención de ganado y de sus ambientes inmediatos constituye de manera similar puntos representativos en que se aplica la protección contra varios Acarina (Acari) e Insecta ectoparásitos o endoparásitos molestos. -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

En particular, la invención proporciona un método para mejorar el valor de un producto comercial infestado o susceptible de infestación con plagas elegidas entre ácaros, insectos, nemátodos y hongos fitopatógenos, en que por lo menos una de dichas plagas se controla por aplicación a dicho producto de una cantidad pesticidamente eficaz de un compuesto de la anterior fórmula I. - - - - -

25.

Los productos comerciales a los que pueden aplicarse los compuestos pesticidas incluyen, en particular, (a) materia vegetal vendible (usualmente en estado de crecimiento) tal como alimentos vegetales para el hombre, forrajes, árboles en crecimiento para madera, frutas, fruta seca, etc. y cultivos ornamentales o cosechas o productos almacenados de cualquiera de aquéllos, (b) ganado que proporciona alimentos, tales como carne o leche, para el hombre (c) material fibroso y (d) suelos y otros medios preparados para el crecimiento de materia vegetal vendible, por ejemplo en invernaderos o campos labrados. - - - - -

5.

10.

La expresión "control", tal como se emplea en la descripción y reivindicaciones de esta solicitud, debe entenderse como cualesquiera medios que afecten adversamente la existencia o el crecimiento de organismos vivos. Tales medios pueden comprender una acción letal completa, una erradicación, una detención del crecimiento, una inhibición, una reducción de número o cualquier combinación de las anteriores. - - - - -

15.

La invención proporciona también un método para preparar una composición pesticida que comprende formular por lo menos un compuesto pesticidamente activo de la fórmula I anterior con un vehículo agrícolamente aceptable. - -

20.

Para el uso como pesticidas pueden utilizarse uno o más de los nuevos compuestos a los que se refiere esta invención como disoluciones en disolventes orgánicos o formu-

25.

- laciones. Por ejemplo, pueden formularse como polvos humec-
tables, concentrados emulsionables, polvos finos, formula-
ciones granulares o concentrados emulsionables fluyentes,
en que los organofosforotiolatos y/o fosforoditioatos se ha-
llan presentes a concentraciones de unos 0,000001 a 99% en
5. peso y, preferentemente, de unos 1 a 95%. En las formulacio-
nes, los organofosforotiolatos o fosforoditioatos se extien-
den con un líquido o un vehículo sólido agrícolamente acep-
table y, cuando se desea, se incorporan asimismo surfactan-
tes adecuados. Los surfactantes usualmente empleados en la
10. técnica pueden hallarse en la publicación de John W.
McCutcheon, Inc. "Detergents and Emulsifiers Annual". - - -

- El organofosforotiolato o fosforoditioato puede
disponerse o mezclarse con un vehículo sólido en partículas,
15. finamente dividido, tal como por ejemplo arcillas, silica-
tos inorgánicos, carbonatos y sílices. También pueden em-
plearse vehículos orgánicos. Comunmente se preparan concen-
trados en polvo fino en que los organofosforotiolatos o fos-
foroditioatos se hallan presentes en una cantidad de unos
20. 20 a unos 80% en peso. Para aplicaciones finales, estos con-
centrados se extienden normalmente con un sólido adicional
para dar un contenido de ingrediente activo de aproximada-
mente 1 a aproximadamente 20% en peso. Se preparan formula-
ciones granulares utilizando una forma granular o en grageas
25. de vehículo, tal como arcillas, vermiculita, carbón o mazor-
ca de maíz granulares que pueden contener el ingrediente ac-
tivo en desde unos 1 a unos 25% en peso. - - - - -

Se preparan formulaciones de polvos humectables incorporando los nuevos compuestos a los que se refiere 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 fosforoditioatos 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. - - - - -

5. Un método conveniente para preparar una formulación sólida es impregnar el vehículo sólido con el organofosforotiolato o fosforoditioato 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.-

10. Pueden prepararse formulaciones de concentrado emulsionables disolviendo organofosforotiolatos o fosforoditioatos de esta invención en un disolvente orgánico agrícola-mente 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. Comunmente 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. - - - - -

- 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.
5. 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 del 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. - - - - -
- 10.
- 15.

- 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. - - - - -
- 20.

- Por "vehículo agrícolamente 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
- 25.

dañe permanentemente los ambientes tales como la tierra, el equipo y las cosechas agrícolas. - - - - -

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

5. Para el uso como insecticidas y acaricidas, pueden aplicarse 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 norteamericanos (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 norteamericanos (aprox., 378 l). En las pulverizaciones más concentradas, el ingrediente activo se aumenta por un factor de unos 2 a unos 12. Con pulverizaciones 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. - - - - -
- 10.
- 15.

20. 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 incorporación a la tierra, los compuestos de esta invención pueden mezclar
- 25.

se con la tierra a un régimen de unas 2 a unas 100 ppm. - -

- Para el uso como fungicida, los organofosforotio-
latos o fosforoditioatos pueden aplicarse como pulverizacio-
nes de fungicida por métodos empleados comunmente, tales co-
mo pulverizaciones hidráulicas convencionales de alto volu-
men, pulverizaciones de bajo volumen, pulverizaciones con
chorro de aire, pulverizaciones aéreas y polvos finos. La di-
lución y el régimen de aplicación dependerán del tipo de
equipo empleado, del método de aplicación y de las enferme-
dades 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 canti-
dad de tóxico que se dispone sobre las semillas es usualmen-
te de unas 0,1 a 20 onzas (aprox., 2,8 g a 560 g) por 100 li-
bras (aprox., 45 kg) de semillas. Como fungicida para tie-
rras, 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, el tóxico se aplica usualmente
a las plantas en crecimiento a un régimen de 0,25 a 10 li-
bras (aprox., 0,11 a 4,5 kg) por acre (aprox., 0,404 Ha). -

- Los nuevos compuestos de esta invención pueden uti-
lizarse como agentes pesticidas que se emplean separados o
independientes o pueden emplearse conjuntamente con otros
bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, acarici-
das, nematocidas y pesticidas comparables. Así, los nuevos

III

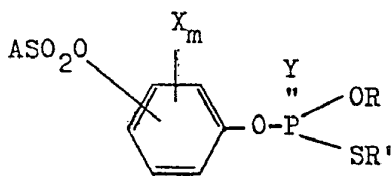
compuestos a los que se refiere esta invención pueden emplearse concurrentemente, usualmente, mezclar, o secuencialmente conjuntamente con otros pesticidas compatibles tales como los que se revelan en el "Pesticide Manual", British Crop Protection Council, cuarta edición 1975. Dichos otros pesticidas deben ser desde luego compatibles con los nuevos compuestos a los que se refiere la invención y al producto comercial a los que se apliquén. - - - - -

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 pesticidas de organofósforo, caracterizadas por preparar un compuesto de la fórmula general: - - - - -



en que R es un grupo alquilo con C₁-C₄; - - - - -

R' es un grupo alquilo con C₃-C₆; - - - - -

Y es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; - -

III

X es un átomo de halógeno, un grupo alquilo con C₁-C₅ o un grupo alcoxi con C₁-C₅; - - - - -

m es un entero de 0 a 3; y - - - - -

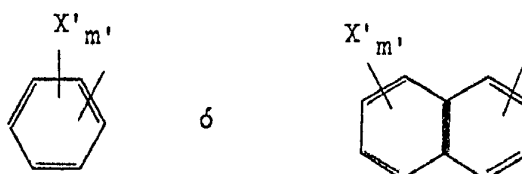
A es - - - - -

5. a) un grupo alquilo con C₁-C₅ substituido opcionalmente con hasta tres átomos de halógeno; -

b) un grupo cicloalquilo con C₅-C₆; - - - - -

10. c) un grupo aralquilo con C₇-C₁₀, cuya porción arilo contiene opcionalmente hasta tres substituyentes elegidos de entre grupos nitro, halo, alquilo con C₁-C₅ y alcoxi con C₁-C₅; o

d) un grupo arilo de la fórmula: - - - - -



en que X' es un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo alquilo con C₁-C₅ o un grupo alcoxi con C₁-C₅; y - - -

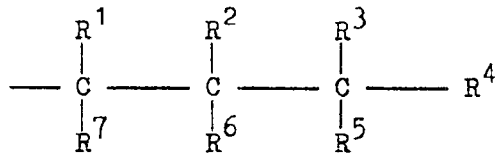
15. m' es un entero de 0 a 3; - - - - -

siendo las etapas del tipo convencional para la preparación de compuestos análogos. - - - - -

III

5. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque A es un grupo aralquilo con C₇-C₁₀, cuya porción arilo está opcionalmente substituida con (a) hasta tres grupos nitro, (b) hasta tres átomos de halógeno, (c) hasta tres grupos alquilo con C₁-C₅ o (d) hasta tres grupos alcoxi con C₁-C₅. - - - - -

10. 3.- Mejoras según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque se aplican a la preparación de un compuesto de la fórmula general indicada en la reivindicación 1, en que R' es un grupo alquilo con C₃-C₅ de la fórmula: - -



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

4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque R de la fórmula general es un grupo etilo. - -

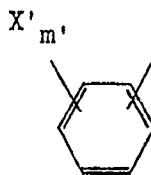
15. 5.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque X de la fórmula general es un átomo de halógeno o un grupo alquilo con C₁-C₅; m es un entero de 0 a 2 y A es: - - - - -

(a) un grupo alquilo con C₁-C₅ opcionalmente substituido con un átomo de cloro, - - - - -

(b) un grupo bencilo, o - - - - -

III

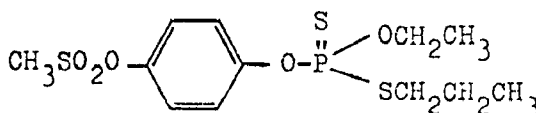
(c) un grupo arilo de la fórmula: - - - - -



en que X' es un átomo de bromo, cloro o flúor, un grupo nitro o un grupo alquilo con C₁-C₅; - - - - -

5. m' es un entero de 0 a 2; y el grupo ASO₂O está fijado al anillo de benceno en una posición que es meta o para respecto al punto de fijación del grupo fosforotiolato o fosforoditioato. - -

10. 6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque se aplicanna la preparación de un compuesto que tiene la fórmula: - - - - -



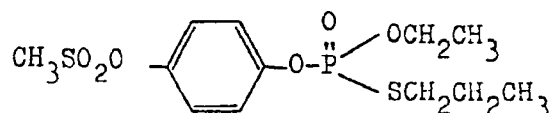
7.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque Y de la fórmula general es un átomo de oxígeno.

15. 8.- Mejoras según la reivindicación 7, caracterizadas porque A de la fórmula general es un grupo alquilo con C₁-C₅. - - - - -

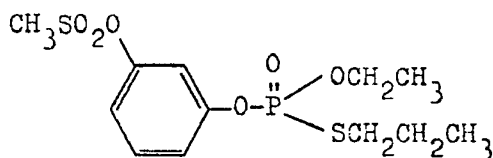
9.- Mejoras según la reivindicación 8, caracteri

III

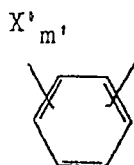
zadas porque se aplican a la preparación de un compuesto que tiene la fórmula: -----



5. 10.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque se aplican a la preparación de un compuesto que tiene la fórmula: -----



10. 11.- Mejoras según la reivindicación 7, caracterizadas porque A de la fórmula general es un grupo arilo de la fórmula: -----

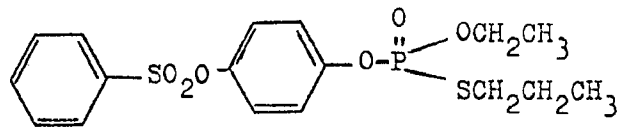


10. en que X' es un átomo de bromo, cloro o flúor, un grupo nitró o un grupo alquilo con C₁-C₅; y -----

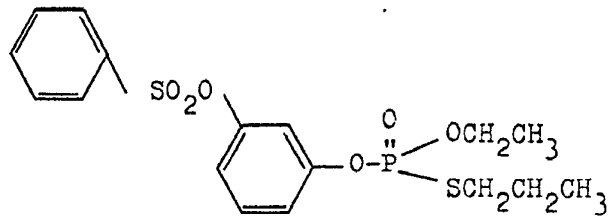
m' es un entero de 0 a 2. -----

12.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque se aplican a la preparación de un compuesto que tiene la fórmula: -----

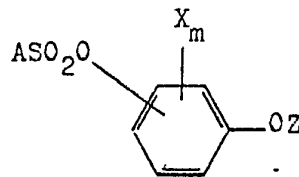
III



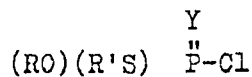
13.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque se aplican a la preparación de un compuesto que tiene la fórmula: - - - - -



5. 14.- Mejoras en un método del tipo general enunciado en la reivindicación 1, caracterizadas porque implican la reacción de un compuesto apropiado de la fórmula: - -



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



10. siendo, en las anteriores fórmulas A, X, Y, R, R' y m, como se ha definido en la reivindicación 1 y siendo Z hidrógeno o un metal alcalino, para la preparación de los pesticidas obtenidos según las reivindicaciones 1-4, 6, 9 y 12. - - -

15.- Mejoras según la reivindicación 14, caracte-

III

rizadas porque Z es hidrógeno, realizándose la reacción en presencia de un aceptador de ácido. - - - - -

5. 16.- Mejoras según la reivindicación 14 ó 15, caracterizadas porque en vez de aplicarse a los compuestos definidos en éstas, se aplican a la preparación de los compuestos obtenidos según cualquiera de las reivindicaciones 5, 7, 8, 10, 11 y 13. - - - - -

10. 17.- Mejoras en un método del tipo general enunciado en la reivindicación 1, caracterizadas por mejorar el valor de un producto comercial infestado o susceptible de infestación con plagas elegidas entre ácaros, insectos, nematodos y hongos fitopatógenos, por medio del control de por lo menos una de dichas plagas por aplicación a dicho producto de una cantidad pesticidamente eficaz de un compuesto de la fórmula indicada en la reivindicación 1. - - -

15. 18.- Mejoras según la reivindicación 17, caracterizadas porque dicho producto es una materia vegetal vendible o materia vegetal en crecimiento. - - - - -

20. 19.- Mejoras según la reivindicación 17, caracterizadas porque dicho producto es suelo u otro medio preparado, por ejemplo por labrado, para el crecimiento de materia vegetal vendible. - - - - -

20.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 17-19, caracterizadas porque el compuesto aplicado es

III

uno o más de los definidos en las reivindicaciones 1-4, 6, 9 y 12. - - - - -

5. 21.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 17-19, caracterizadas porque el compuesto aplicado es uno o más de los definidos en las reivindicaciones 5, 7, 8, 10, 11 ó 13. - - - - -

10. 22.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 17-21, caracterizadas porque el compuesto de la fórmula general indicada en la reivindicación 1 se aplica conjuntamente con por lo menos otro pesticida compatible. - -

15. 23.- Mejoras en un método del tipo general enunciado en la reivindicación 1, caracterizadas porque comprenden formular por lo menos un ingrediente pesticidamente activo con un vehículo agrícolamente aceptable, para constituir una composición pesticida, siendo dicho ingrediente activo un compuesto de la fórmula indicada en la reivindicación 1-13. - - - - -

20. 24.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho ingrediente activo y dicho vehículo se formulan para constituir (a) una composición líquida que contiene un agente superficialmente activo, preferentemente un concentrado emulsionable, (b) un polvo fino, (c) un polvo humectable o (d) gránulos. - - - - -

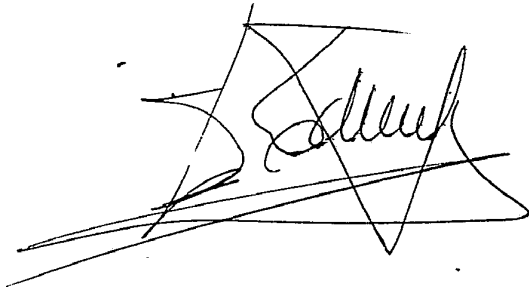
25. 25.- "MEJORAS EN UN METODO RELATIVO A PESTICIDAS DE ORGANOFOSFORO". - - - - -

III

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

MADRID, 29 OCT. 1975

P.A. M. CURELL SUÑOL

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Curell Suñol', is written over a large, hand-drawn geometric shape that resembles a five-pointed star or a complex polygon. The signature is somewhat stylized and overlaps the lines of the shape.