

443300 2 6077A

PATENTE DE INVENCION

Le A. 16 144-Sp.

COFF/AOIN

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AMIDAS DE
ESTERES DE ACIDOS S-(FENOXIMETIL)-DITIOFOSFORICOS.

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

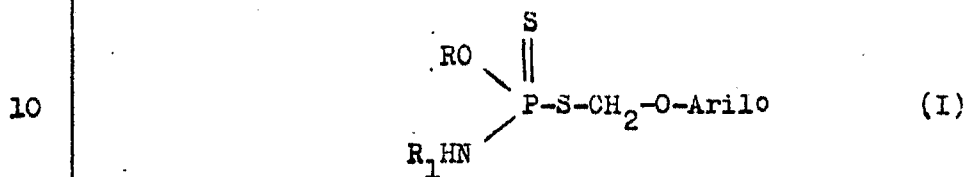
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevas amidas de ésteres de ácidos S-(fenoximetil)-ditiofosfóricos, útiles como insecticidas, acaricidas y nematocidas.

5

Ya es conocido que los ésteres del ácido O,O-dial-

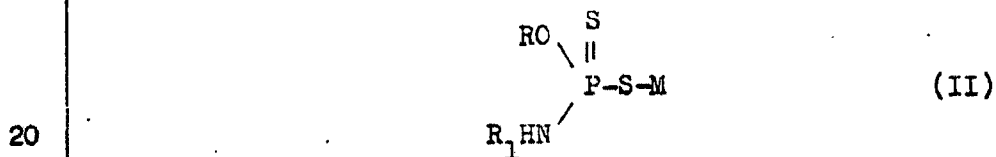
quil-S-(fenoximetil)-(di)-tiofosfórico, por ejemplo, los
O,O-dietyl-S-(4-clorofenoximetil)-tiofosfatos o bien tiono-
fosfatos, O,O-dimetil-S-(4-cloro- o bien -2,4-diclorofenoxime-
5 til)-tiofosfatos tienen propiedades insecticidas y aca-
ricidas (véanse la patente belga 544.659, la patente británi-
ca 1.133.511 y la solicitud de patente japonesa publicada
27.274/71).

Se ha descubierto que las nuevas amidas de éster de
ácido S-(fenoximetil)-ditiofosfórico de fórmula

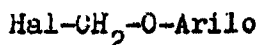


15 donde R significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R₁ sig-
nifica alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alqueni-
lo con 2 a 5 átomos de carbono y Arilo significa halógenofenilo,
tienen fuertes propiedades insecticidas, acaricidas y nemati-
cidas.

Asimismo se ha descubierto que las nuevas amidas de
éster de ácido S-(fenoximetil)-ditiofosfórico de fórmula (I)
se pueden obtener si amidas de éster de ácido ditiofosfórico
de fórmula



donde R y R₁ tienen el significado arriba indicado y M signi-
fica hidrógeno, un equivalente alcali, alcalitérreo o bien
amonio, se hacen reaccionar con aril-halogenometiléteres de
fórmula

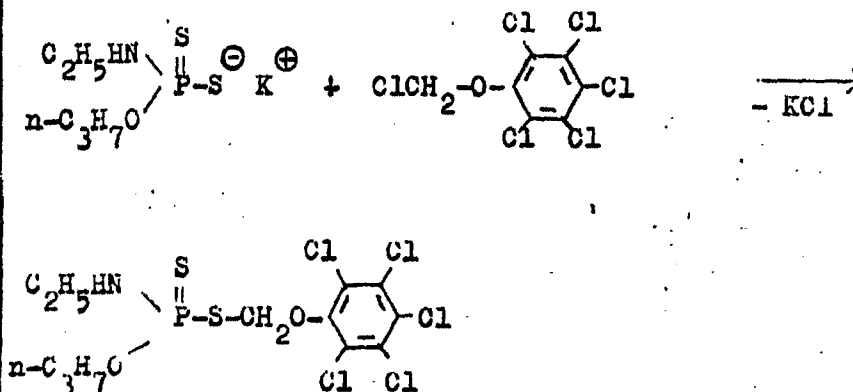


(III)

5 donde Arilo tiene el significado arriba indicado y Hal significa halógeno, preferentemente cloro, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia de un disolvente o diluyente.

10 Sorprendentemente poseen las amidas de éster de ácido S-(fenoximetil)-ditiofosfórico de la presente invención un efecto insecticida, acaricida y nematocida considerablemente mejor que los ésteres de ácido O,O-dialquil-S-(fenoximetil)-(di)-tiofosfórico, ya conocidos, de constitución análoga y de igual eficacia. Los nuevos productos actúan aquí no sólo contra los insectos, ácaros y nematodos perjudiciales a las plantas, sino también en el sector médico-veterinario contra los ectoparásitos, por ejemplo, larvas de moscas parásitas. Representan, por lo tanto, un verdadero enriquecimiento de la técnica.

20 Si, por ejemplo, se emplea la sal potásica de la amida del éster de ácido O-n-propil-N-etiltionotiofosfórico y clorometilpentaclorofeniléter como productos de partida, se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Los productos de partida a emplear están inequívocamente definidos en forma general por las fórmulas (II) y (III). Con preferencia, significan aquí, sin embargo, R alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 3, preferentemente 1 y 2 átomos de carbono, R₁ alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 4, preferentemente 1 a 3 átomos de carbono, alquenoilo de cadena recta o ramificada con 2 a 4, preferentemente 2 y 3 átomos de carbono y Arilo fenilo sustituido una o varias veces por halógeno, preferentemente cloro.

Las amidas de éster de ácido ditioposfórico (II), a emplear como productos de partida, son conocidas por la literatura y se pueden obtener según procedimientos en general usuales, también en escala industrial (véase la patente belga 770.049).

Como ejemplo de éstas sean mencionadas las amidas de éster de ácido: O-metil-N-metil-, O-metil-N-etil-, O-metil-N-n-propil-, O-metil-N-iso-propil-, O-metil-N-n-butil-, O-metil-N-isobutil-, O-metil-N-terc.butil-, O-metil-N-sec.butil-, O-metil-N-alil-, O-metil-N-buten(2)il-, O-metil-N-buten(3)il-, O-etil-N-metil-, O-etil-N-etil-, O-etil-N-n-propil-, O-etil-N-iso-propil-, O-etil-N-n-butil-, O-etil-N-iso-butil-, O-etil-N-sec.butil-, O-etil-N-terc.butil-, O-etil-N-alil-, O-etil-N-buten(2)il-, O-etil-N-buten(3)il-, O-n-propil-N-metil-, O-n-propil-N-etil-, O-n-propil-N-n-propil-, O-n-propil-N-iso-propil-, O-n-propil-N-n-butil-, O-n-propil-N-iso-butil-, O-n-propil-N-sec.butil-, O-n-propil-N-terc.butil-, O-n-propil-N-alil-, O-n-propil-N-buten(2)il-, O-n-propil-N-buten(3)il-, O-iso-propil-N-metil-, O-iso-propil-N-etil-, O-iso-propil-N-n-propil-, O-iso-propil-N-iso-propil-, O-iso-propil-N-n-butil-, O-iso-propil-N-iso-butil-, O-iso-propil-sec.butil-, O-iso-propil-N-terc.butil-, O-iso-propil-N-alil-, O-iso-propil-

N-buten(2)il- y O-iso-propil-N-buten(3)iliditiocarbónico, sus sales alcalinas, alcalinotérreas y amónicas.

5 Los aril-halogenometiléteres, asimismo utilizables según la presente invención, son conocidos por la literatura y se obtienen según métodos en general usuales (véase Organic Synthesis, Collective Volumen, tomo V, página 221).

Como ejemplos de éstos sean mencionados en detalle: 4-cloro-, 2,4-dicloro-, 2,4,5-tricloro-, pentacloro-, 2,4,6-triclorofenil-clorometiléter.

10 El procedimiento para la obtención de los compuestos de la presente invención se efectúa empleando simultáneamente disolventes y diluyentes adecuados. Como tales entran prácticamente en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran especialmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en caso dado clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, benzina, cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, clorobenceno, o éteres, por ejemplo, dietil- y dibutiléter, dioxano, además las cetonas, por ejemplo, acetona, metiletil-, metilisopropil-
15 y metilisobutilcetona, además los nitrilos, tales como aceto-
20 y propionitrilo.

Como aceptores de ácido se pueden emplear todos los agentes aceptores de ácido usuales. Se han acreditado especialmente los carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como
25 carbonato sódico y potásico, metilato y etilato sódico y potásico, además las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, trimetilamina, dimetilani-
lina, dimetilbencilamina y piridina.

30 La temperatura de reacción puede variar dentro de un amplio margen. Por lo general, se trabaja entre 0 y 100,

preferentemente entre 15 y 30°C.

La reacción se deja desarrollar, por lo general, bajo presión normal.

5 Para la realización del procedimiento se emplean los productos de partida, por lo general en proporciones equimolares. Un exceso de uno o de otro componente, por lo general, no aporta ventajas esenciales. La reacción se efectúa preferentemente en uno de los disolventes mencionados a las temperaturas indicadas. En la mayoría de los casos se emplea el
10 componente ácido fosfórico en forma de sal. Después de una duración de la reacción de una a varias horas se vierte la mezcla de reacción en agua y se agita con un disolvente orgánico, por ejemplo, cloruro metilénico, y la fase orgánica se elabora en la forma usual por lavado, secado y separación por destilación del disolvente.
15

Los nuevos compuestos se obtienen en forma de aceites, que no se pueden destilar sin que se descompongan, pero que mediante el así llamado "iniciación de destilación", es decir, mediante un prolongado calentamiento bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas, se liberan de
20 las últimas partes volátiles y de esta manera se purifican. Para su caracterización sirve el índice de refracción.

Como ya se ha mencionado varias veces, las amidas de éster de ácido S-(fenoximetil)-ditiofosfórico de la presente invención, se caracterizan por una excelente eficacia insecticida, acaricida y nematocida. Estas no sólo actúan contra las plagas en las plantas, de la higiene y de los alimentos, sino también en el sector medicoveterinario contra los
25 parásitos animales (ectoparásitos), tales como larvas de moscas parásitas. Poseen, con reducida fitotoxicidad, tanto un
30

buen efecto contra los insectos chupadores como también mordedores y ácaros.

Por esta razón se pueden emplear los compuestos de la presente invención con éxito para la protección de las plantas así como en el sector de la higiene, de la protección de los alimentos y en el sector veterinario, como agentes para combatir las pestes.

Las sustancias activas de la presente invención, obtenibles según la presente invención, utilizables según la presente invención, son adecuadas, con buena compatibilidad por las plantas y favorable toxicidad para los animales de sangre caliente, para combatir todos o algunos de los hongos patógenos para las plantas, nematodos, artrópodos, inclusive los estados de desarrollo preembrionales de sensibilidad normal y resistentes, conocidos como pestes o bien provocadores de enfermedades en las plantas, en el sector de la agricultura, selvicultura, para la protección de alimentos y materiales, así como en la higiene.

Entre las pestes económicamente importantes para la agricultura y selvicultura, así como para los alimentos, materiales e higiene se encuentran:

Del orden de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Forcellio scaber*

Del orden de los diplopodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*

Del orden de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Del orden de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigera immaculata*

Del orden de los arácnidos, por ejemplo, *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*

- Del orden de los acaridos, por ejemplo, *Acarus siro*, *Argas reflexus*, *Ornithodoros moubata*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, *Tarsonemus spec.* *Bryobia praetiosa*, *Panonychus citri*, *Panonychus ulmi*, *Tetranychus telarius*, *Tetranychus tumidus*, *Tetranychus urticae*
- 5
- Del orden de los tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*
- Del orden de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*
- Del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spec.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*
- 10
- Del orden de los dermapteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*
- 15
- Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes spec.*
- Del orden de los anopluros, por ejemplo, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spec.*, *Pediculus humanus corporis*
- Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*
- 20
- Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster spec.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spec.*
- Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis tabae*, *Doralis pomi*, *Kriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus cerasi*, *Myzus persicae*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spec.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*,
- 25
- 30

- Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella auran-
tiae, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spec., Psylla spec.
- Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, Pectinophora
gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimantobla brumata, Lithoco-
lletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis,
5 Malacosoma neustria, Euproctis chryorrhoea, Lymantria spec.,
Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis
spec., Euxoa spec., Feltia spec., Earias insulana, Heliothis
spec., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea,
10 Prodenia litura, Spodoptera spec., Trichoplusia ni, Carpocap-
sa pomonella, Pieris spec., Chilo spec., Pyrausta nubilalis,
Ephesia kühniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana,
Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella,
Homona magnanima, Tortrix viridana
- 15 Del orden de los coleópteros, por ejemplo, Anobium punctatum,
Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides
obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa
decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spec., Payllio-
des chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spec.,
20 Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spec., Sitophilus spec.,
Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhyn-
chus assimilis, Hypera postica, Dermestes spec., Trogoderma
spec., Anthrenus spec., Attagenus spec., Lyctus spec., Meli-
gethes aeneus, Ptinus spec., Niptus hololeucus, Gibbium
25 psylloides, Tribolium spec., Tenebrio molitor, Agriotes spec.,
Conoderus spec., Melolontha melolontha, Amphimallus solstitia-
lis, Costelytra zealandica
- Del orden de los himenópteros, por ejemplo, Diprion spec.,
Hoplocampa spec., Lasius spec., Monomorium pharaonis, Vespa
30 spec.

Del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes spec.*, *Anopheles spec.*, *Culex spec.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca domestica*, *Fannia spec.*, *Stomoxys calcitrans*, *Hypoderma spec.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spec.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spec.*, *Chrysomyia spec.*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*
5 Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*.

Las sustancias activas de la presente invención
10 tienen, con reducida toxicidad para los animales de sangre caliente, fuertes propiedades nematocidas y, por lo tanto, se pueden emplear para combatir los nematodos, especialmente los Arphelenchoides, tales como *A. ritzemabosi*, *A. fragariae*, *A. oryzae*; los Ditylenchus, tales como *D. Dipsaci*; los
15 Meloidogyne, tales como *M. arenaria* y *M. incognita*; los Heterodera, tales como *H. rostochiensis*, *H. schachtii*; así como los nematodos de las raíces de vida libre, por ejemplo, de las clases *Pratylenchus*, *Paratylenchus*, *Rotylenchus*, *Xiphinema* y *Radopholus*.

Las sustancias activas se pueden transformar en las
20 formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos para las
25 semillas, materiales naturales y sintéticos impregnados con la sustancia activa, encapsulamientos finísimos en materiales polímeros y en masas de revestimiento para semillas, además en las formulaciones con productos combustibles, tales como cartuchos, cajas y espirales fumigantes, así como formulaciones
30 de nebulación de volumen ultrabajo en frío y en caliente.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida,

por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, esto es, con disolventes líquidos, gases licueficados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalinas, los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro metilénico, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetílico, así como agua; bajo agentes de carga o excipientes gaseosos licueficados se entienden aquellos líquidos, que, a temperatura normal y bajo presión normal, son gaseosos, por ejemplo, gases de propulsión de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados; como excipientes sólidos: los minerales molturados, tales como caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas o minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico, altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como agentes de emulsión y/o generadores de espuma: los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácido graso, ésteres polioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicol-éter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos así como hidrolizados de

albúmina; como agentes de dispersión: por ejemplo, lignina, lixiviaciones sulfíticas y celulosa metilica. Las sustancias activas de la presente invención pueden presentarse en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

Las formulaciones contienen, por lo general, entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre 0,5 y 90 %.

Las sustancias activas se pueden emplear como tales en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas. La aplicación se realiza en la forma usual, por ejemplo, por pulverización, rociado, nebulización, espolvoreo, esparción, fumigación, gasificación, riego, decapado o incrustación.

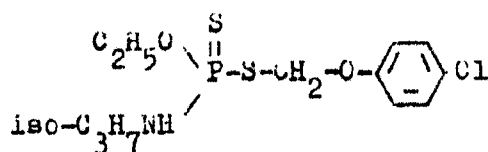
Las concentraciones de sustancia activa en los preparados listos para aplicación, puede variar entre amplios márgenes. Por lo general, se encuentran entre 0,0001 y 10 %, preferentemente entre 0,01 y 1 %.

Las sustancias activas se pueden emplear también con buen éxito en el procedimiento de volumen ultrabajo (ULV), donde es posible aplicar formulaciones con hasta un 95 % o hasta con un 100 % de sustancia activa.

Al ser empleada contra las plagas de la higiene y de los alimentos se caracterizan las sustancias activas por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla así como su buena estabilidad alcalina sobre bases encaladas.

Ejemplos de obtención

Ejemplo 1:

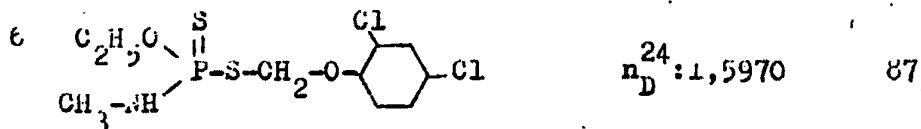
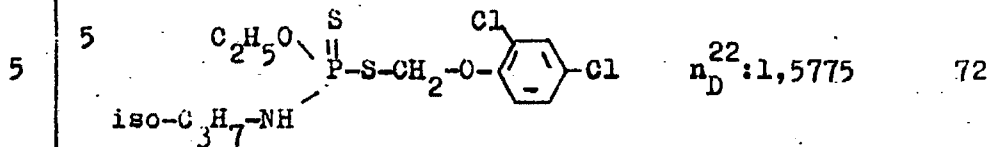


A 25 g (0,1 moles) de la sal potásica de la amida de éster de ácido O-etil-N-iso-propil-tionotiofosfórico en 200 cc de acetonitrilo se agregan 18 g (0,1 moles) de clorometil-4-clorofeniléter. La reacción es ligeramente exotérmica. La mezcla de reacción se deja reposar durante la noche bajo agitación, se vierte entonces en agua y se agita con cloruro metilénico. Las fases se separan y la fase orgánica se lava, se seca y el disolvente se separa por destilación bajo presión reducida. El residuo se "destila inicialmente" y se obtienen 26 g (76 % de la teoría) de amida de éster de ácido O-etil-S-(4-clorofenoximetil)-N-iso-propil-tionotiofosfórico con el índice de refracción n_D^{25} :1,5680.

Análogo al ejemplo 1 se obtienen los siguientes compuestos:

Ejemplo No.	Constitución	Índice de refracción: n_D^{25}	Rendimiento (% de la teoría)
2	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array} \text{-S-CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$	n_D^{25} : 1,5810	86
3	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{NH} \end{array} \text{-S-CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$	n_D^{25} : 1,5900	37
4	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array} \text{-S-CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	n_D^{25} : 1,5680	31

Ejemplo Nº.	Constitución	Indice de refracción:	Rendimiento (% de la teoría)
----------------	--------------	-----------------------	------------------------------



Ejemplo A

Ensayo de concentración límite

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

10' Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

15 Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante mencionada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

20 El preparado de sustancia activa se mezcla íntimamente con tierra, que está fuertemente infectada con los nematodos de ensayo. Aquí no tiene prácticamente importancia alguna la concentración de la sustancia activa en el preparado, siendo decisivo solamente la cantidad de sustancia activa por unidad en volumen de tierra, lo que se indica en ppm. La tierra así tratada se llena en tiestos, se siembra lechuga y los tiestos se mantienen a una temperatura de invernadero de

27°C.

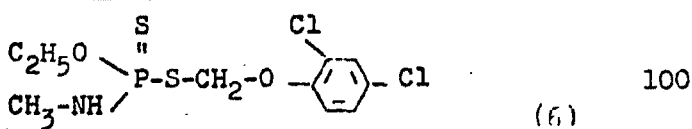
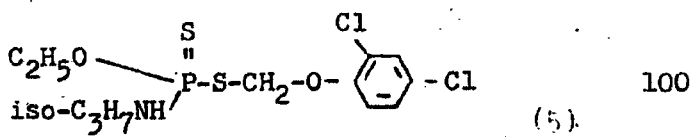
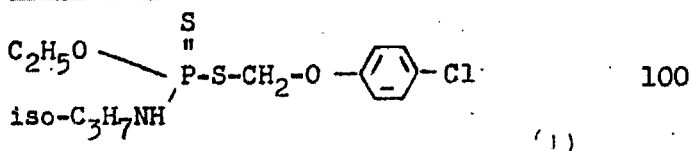
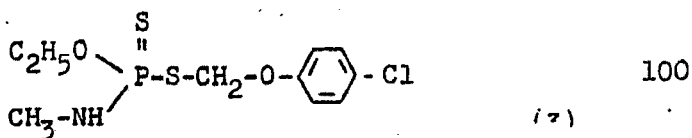
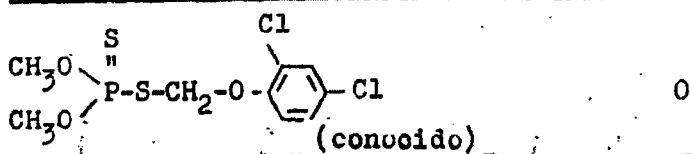
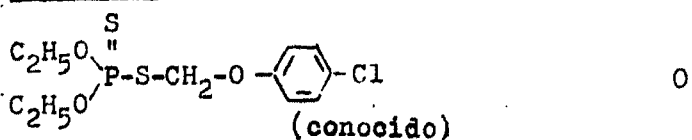
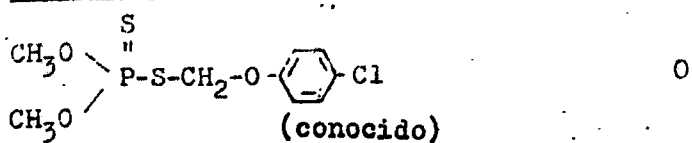
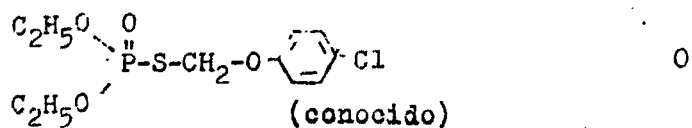
Después de cuatro semanas se comprueba en las raíces de la lechuga el ataque por los nematodos y se determina el grado de eficacia de la sustancia activa en %. El grado de eficacia es 100 % cuando se ha evitado totalmente el ataque, es de 0 % cuando el ataque es igual de alto como en las plantas de control en tierra sin tratar pero infectadas en igual forma.

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se desprenden de la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ensayo de concentración límite / nematocidas
(*Meloidogyne incognita*)

Sustancia activa Grado de eficacia en % con
una concentración de sus-
tancia activa de 5 ppm



Ejemplo B

Ensayo con Tetranychus (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5 Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada y la cantidad de emulsionante mencionada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

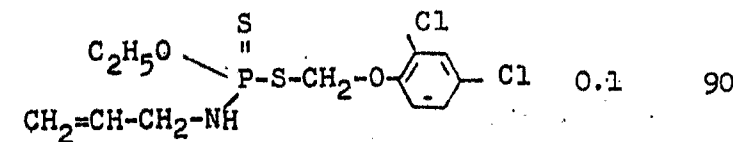
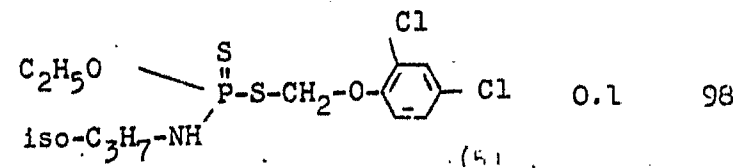
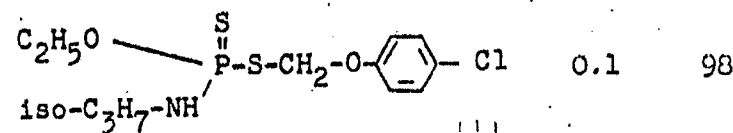
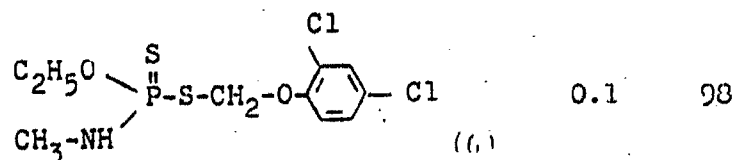
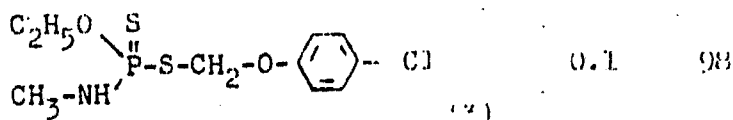
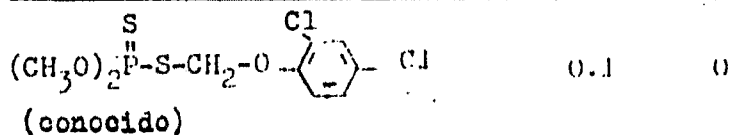
10 Con el preparado de sustancia activa se pulverizan plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*), que tienen aproximadamente una altura de 10 a 30 cm, hasta gotear. Estas plantas de judías están fuertemente atacadas por ácaros de araña comunes o *Tetranychus urticae* en todos los estados de desarrollo.

15 Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100 % que se mataron todos los ácaros de araña; 0 % significa que no se mató ningún ácaro de araña.

20 Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 2 a continuación.

Tabla 2
(Ensayo con Tetranychus)

Sustancia activa	Concen- tración de sus- tancia activa en %	Grado de muertes en % después de 5 días
------------------	---	---



Ejemplo C

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5 Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada y la cantidad de emulsionante mencionada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10 Con el preparado de sustancia activa se pulverizan hasta gotear plantas de repollo (*Brassica oleracea*), que están fuertemente atacadas por *Myzus persicae*.

15 Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100 % que se mataron todos los pulgones; 0 % significa que no se mató ningún pulgón.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 3 a continuación.

Tabla 3

(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentra ción de sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 1 día
------------------	---	--

$(C_2H_5O)_2\overset{S}{\parallel}P-S-CH_2-O-\text{C}_6H_4-Cl$	0.1	100
	0.01	50
	0.001	0

(conocido)

C_2H_5O $iso-C_3H_7-NH$	$\overset{S}{\parallel}P-S-CH_2-O-\text{C}_6H_4-Cl$	0.1	100
		0.01	100
		0.001	40

Ejemplo D

Ensayos con larvas de Phaeton

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5 Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada y la cantidad de emulsionante mencionada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10 Con el preparado de sustancia activa se pulverizan hojas de repollo (brassica oleracea) hasta gotear y se infectan con larvas de Phaeton cochleariae.

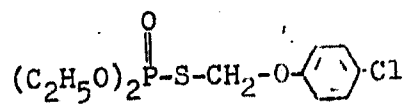
15 Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100 % que se mataron todas las larvas; 0 % significa que no se mató ninguna larva.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de la evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 4 a continuación.

Tabla 4

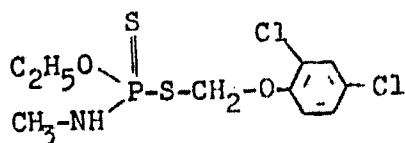
(Ensayo con larvas de Phaedon)

Sustancia activa	Concen- tración de sus- tancia activa en %	Grado de muertes en % después de 3 días
------------------	---	--



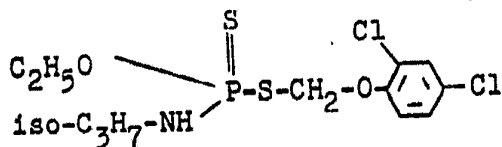
0.1	100
0.01	0

(conocido)



0.1	100
0.01	100

(f)



0.1	100
0.01	100

(f)

Ensayos con larvas de moscas parasitarias

Disolvente: 35 partes en peso de etilenpoliglicolmonometiléter
35 partes en peso de nonilfenolpoliglicoléter.

5 Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezclan 30 partes en peso de la sustancia activa correspondiente con la cantidad de disolvente indicada que contiene la proporción de emulsionante arriba mencionada y el concentrado así obtenido se diluye con agua a la concentración deseada.

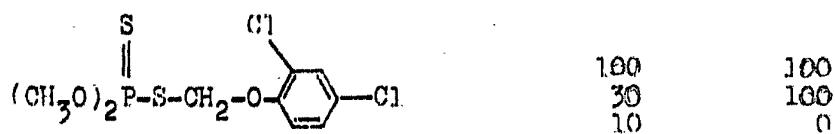
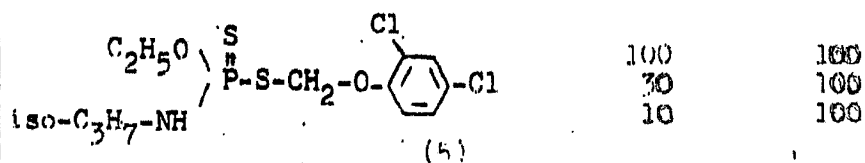
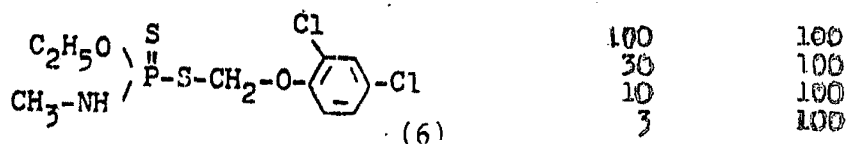
10 Unas 20 larvas de mosca (*Lucilia cuprina*) se introducen en un tubito de ensayo, que contiene aproximadamente 2 cm³ de musculatura caballar. Sobre esta carne caballar se aplican 0,5 cc del preparado de sustancia activa. Después de 24 horas se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 15 100 % que se mataron todas y 0 % que no se mató ninguna larva.

Las sustancias activas comprobadas, las concentraciones de sustancia activa empleada y los resultados obtenidos se aprecian en la tabla 5 a continuación.

Tabla 5

(Ensayo con larvas de moscas parasitarias /
Lucilia cuprina resistant)

Sustancia activa	Concen- tración de sus- tancia activa en ppm	Grado de muertes en %
------------------	---	--------------------------

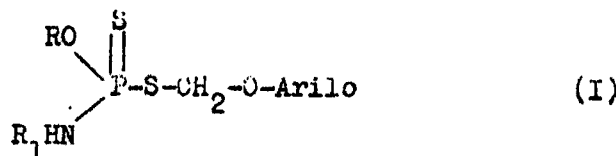


(conocido)

N O T A.-

5 Describa suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no al-
10 teren su principio fundamental. También se hace constar que
el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada
en Alemania, bajo el Número P 24 58 329.7, de fecha 10 de
Diciembre de 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios
15 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 LA OBTENCIÓN DE AMIDAS DE ESTERES
DE ACIDOS S-(FENOXIMETIL)-DITIOFOSFORICOS; caracterizándose
por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar amidas de ésteres
de ácidos S-(fenoximetil)-ditiofosfóricos, de fórmula



20 donde R significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R₁
significa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y Arilo significa halógenofenilo; caracterizado por-
que se hacen reaccionar amidas de ésteres de ácidos ditiofos-
fóricos, de fórmula



donde R y R₁ tienen el significado arriba indicado y M significa hidrógeno, un equivalente de metal alcalino, alcalino-térreo o amonio, con aril-halogenometiléteres de fórmula



5 donde Arilo tiene el significado arriba indicado y Hal significa halógeno, preferentemente cloro, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado en presencia de un disolvente o diluyente, a temperaturas entre 0 y 100°C, preferentemente entre 15 y 30°C.

10 2.- Procedimiento para la obtención de amidas de ésteres de ácidos S-(fenoximetil)-ditiofosforicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, - 9 DIC. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACEBO Y MOVET
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández

