



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A 1
	21 446.025	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
PV 75-08642	14.3.75	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COFF; A01N	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE TIOFOSFITOS.

71 SOLICITANTE (S)
PHILAGRO, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
14-20 rue Pierre Baizet, 69009 LYON, Francia.

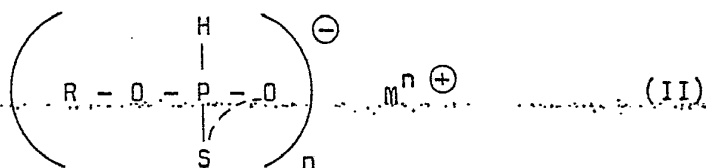
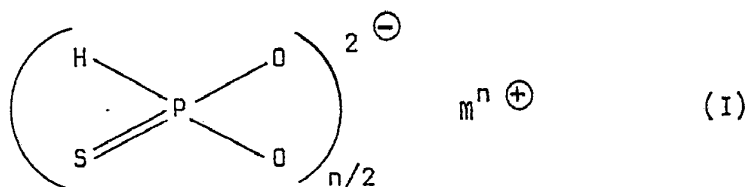
72 INVENTOR (ES)
Pierre André., Guy Lacroix., Jean-Claude Debourge

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de tiofosfitos, monoésteres del ácido tiofosforoso y sus sales. Estos ésteres pueden llamarse mono-ésteres O(alquilo, arilo, ...) del ácido tiofosfórico, pero a continuación serán designados como unos monoalquil(aril, ...)tiofosfitos.

Se refiere mas particularmente a la preparación de composiciones utilizables para la lucha contra los hongos parásitos de las plantas, que contienen como materia activa por lo menos una sal del ácido tiofosforoso correspondiente a una de las fórmulas generales siguientes:



en las cuales: R representa: un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, hidroxialquilo, halógenoalquilo, nitroalquilo, que contienen, cada uno, de 1 a 13 (y con preferencia de 1 a 8) átomos de carbono, un radical acenilo, halógenoalcenilo, alcinilo, halógenoalcinilo, alcoxialquilo y alcenoxialquilo; la parte hidro-carbonada de estos radicales contiene de 1 a 8 (y con preferencia 1 a 5) átomos de carbono, el radical ciclohexilo,

. un radical arilo, arilo sustituido (con preferencia fenilo y fenilo sustituido), aralquilo, aralquilo sustituido (con preferencia fenilalquilo).

5 . ó un radical heterocíclico ligado al átomo de oxígeno por mediación de una cadena alifática (con preferencia el radical tetrahidrofurfurilo).

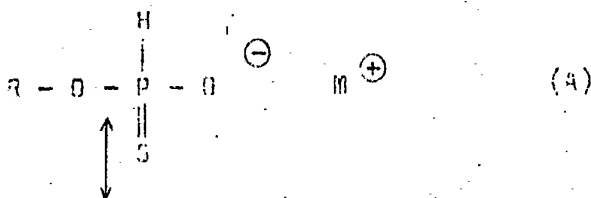
10 - M representa un átomo de hidrógeno, un catión mineral ó orgánico (amonio, amonio sustituido por 1 a 4 radicales alquilo ó hidroalquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono ó por un radical ciclohexilo, fenilo, pudiendo corresponder el nitrógeno a un heterociclo de 5 a 6 átomos ó un catión metálico de metales alcalinos, alcalinotérreos, ó de metales mas pesados, tales como cobre, zinc, manganeso, hierro, níquel, aluminio).

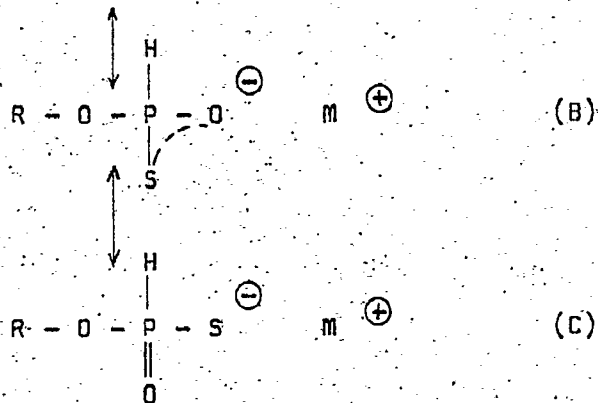
15 - n es un número entero igual a la valencia de M.

Algunos de estos compuestos son conocidos, tales como los tiofosfitos de amonio y de potasio, y los etil y butil-tiofosfitos, así como las sales sódicas correspondientes (C. A. Vol. 48 - 324 3 e).

20 Sin embargo, la mayoría de los compuestos son nuevos; además, la literatura no menciona la utilización fungicida de los compuestos conocidos.

25 Los compuestos según la invención, que se presentan bajo forma de sales, pueden representarse por tres fórmulas tautómeras:

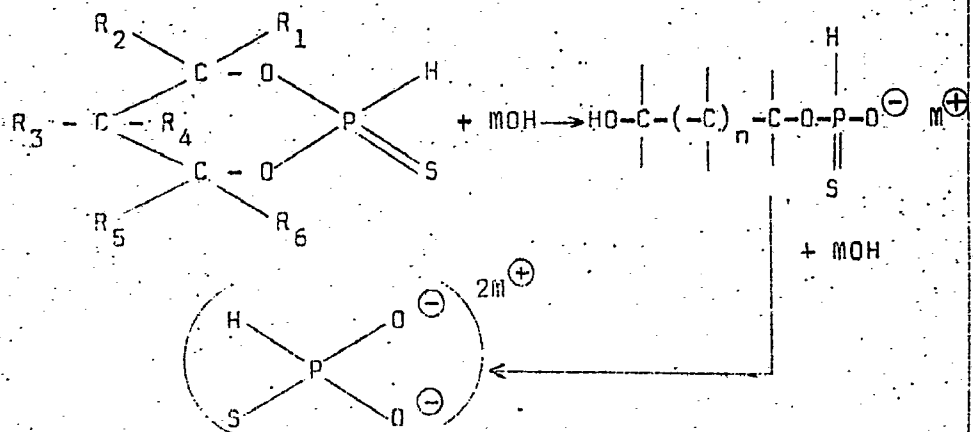




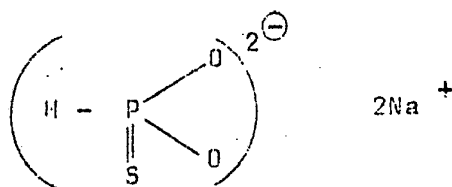
Por convención, la fórmula B se utilizará en el transcurso de la descripción, pero los compuestos de fórmula, que pueden presentarse por una de las fórmulas A y C, entran en el marco de la invención.

De una manera general, los compuestos según la invención pueden prepararse por hidrólisis ó saponificación de tiofosfitos secundarios.

En el caso de estos últimos sean diésteres cíclicos, se obtienen, en una primera fase, hidroxialquiltiofosfitos que entran en la fórmula II; luego, al proseguir la hidrólisis, tiofosfitos de fórmula I según el esquema siguiente:



Según este método, nuevo para los tiofosfitos minerales, se ha preparado el tiofosfito sódico:



5 Se vierte, gota a gota, bajo agitación, 47 g. de 2 tio, 2H, 4 metil 1,3,2 dioxafosfolano sobre 640 cm³ de una solución normal de sosa NaOH. Se mantiene la agitación durante 2 horas, siendo hidrosoluble el producto, se elimina el agua por destilación bajo vacío. El precipitado se lava con acetona, luego se seca. Se obtiene un sólido blanco, de olor sulfurado, y cristalizado con 9 % de agua.

Rendimiento 63 %
punto de fusión > 300° C.

Análisis centesimal para HPO₂SNa₂:

%	H	Na	P	S
calculado	1,65	29,5	19,9	20,48
hallado	2,43	29,36	19,8	20,55

De igual manera se ha obtenido el tiofosfito de calcio HPO₂S²⁻Ca²⁺ bajo forma de un polvo blanco:

Rendimiento 68 %
punto de fusión > 300° C.

Análisis centesimal para HPO₂SCa, 2H₂O:

%	H	Ca	P	S
calculado	3,24	22,20	18,05	18,58
hallado	3,46	22,23	17,69	18,11

25 De igual manera se ha obtenido el tiofosfito de ba-

rio: la sosa se ha reemplazado por una suspensión de 107 g. de barita hidratada en 400 ml. de agua. Después de 2 horas, bajo agitación, se obtiene un precipitado que se filtra, se lava con un poco de agua helada y de acetona. Se seca el producto, que se presenta bajo forma de un polvo blanco ligeramente soluble en el agua.

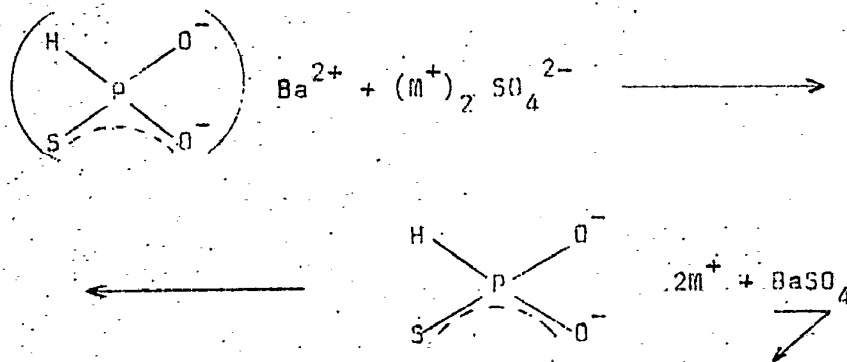
Rendimiento 82 %

Fusión > 300° C.

Análisis centesimal para $\text{HPO}_2\text{S Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$:

calculado %	H 1,65	Ba 51,1	P 11,52	S 11,88
hallado %	2,26	50,75	11,47	11,80

Esta sal de bario puede ser utilizada para la preparación de nuevos tiofosfitos minerales por reacción de doble cambio:



Si los derivados 2 tio, 2H, 1,3,2 dioxafosfolanos ó dioxafosforinanos se asumen a una hidrólisis ó saponificación parcial, se obtienen respectivamente 2 hidroxietil- y 3 hidroxipropiltiofosfitos según el esquema:

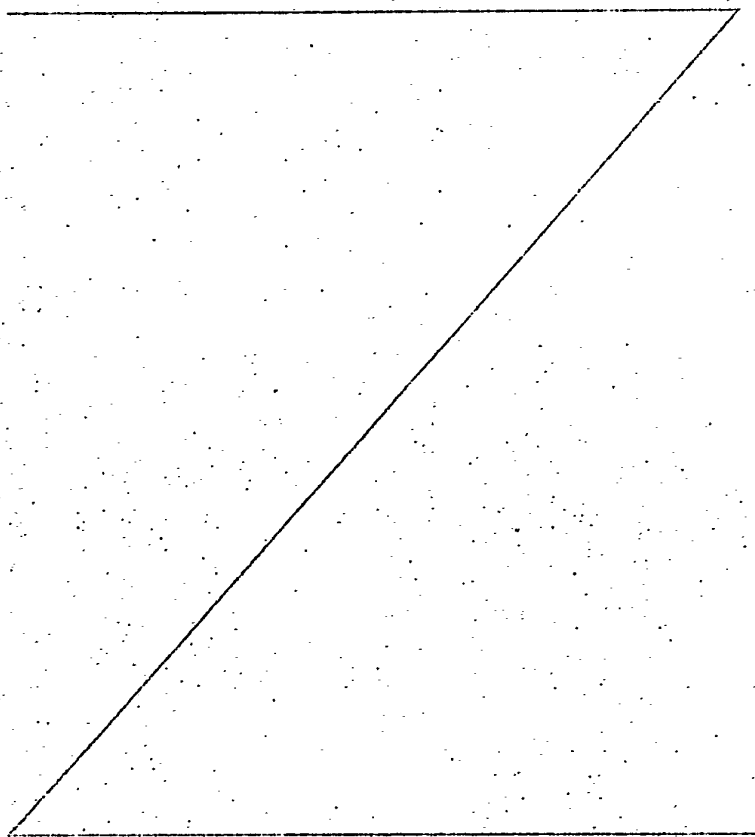
miento expresada en Herz, y δ el desplazamiento químico en ppm

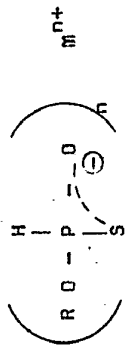
$$J_{p-H} : 590 \text{ Hz}$$

$$\delta : 7,90 \text{ ppm}$$

5

De igual manera, pero cambiando el derivado cíclico y/o la base de saponificación, se han obtenido otros compuestos metálicos cuya fórmula, rendimientos, características y análisis centesimal se dan en el cuadro siguiente:



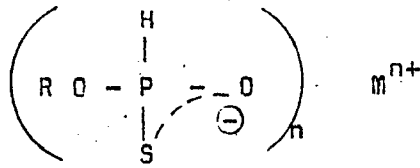


Cuadro I

RO	M ⁿ⁺	Fórmula bruta	M	Aspecto constantes
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{CH} - \text{O} - \\ + \\ \text{HOCH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Na ⁺	C ₃ H ₈ NaO ₃ PS	178	Sólido blanco co muy hi- groscópico
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{CH} - \text{O} - \\ + \\ \text{HOCH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ca ²⁺	C ₆ H ₁₆ O ₆ P ₂ S ₂ Ca	350	Sólido blanco hi- groscópico
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HOCH} - \text{CH} - \text{O} - \end{array}$	Ca ²⁺	C ₈ H ₂₀ CaO ₆ P ₂ S ₂	378	Sólido blanco hi- groscópico
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HO} - \text{CH} - \text{CH} - \text{O} - \end{array}$	Mg ²⁺	C ₈ H ₂₀ MgO ₆ P ₂ S ₂	362,3	Polvor blanco

Rdt	Análisis	RMN															
100 %	<table border="1"> <thead> <tr> <th>C</th> <th>H</th> <th>Na</th> <th>P</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C. 20,33</td> <td>4,50</td> <td>12,93</td> <td>17,42</td> </tr> <tr> <td>H. 20,33</td> <td>4,60</td> <td>13,10</td> <td>17,26</td> </tr> </tbody> </table>	C	H	Na	P	C. 20,33	4,50	12,93	17,42	H. 20,33	4,60	13,10	17,26				
C	H	Na	P														
C. 20,33	4,50	12,93	17,42														
H. 20,33	4,60	13,10	17,26														
100 %	<table border="1"> <thead> <tr> <th>C</th> <th>H</th> <th>Ca</th> <th>P</th> <th>S</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C. 20,57</td> <td>4,57</td> <td>11,43</td> <td>18,29</td> <td>17,71</td> </tr> <tr> <td>H. 20,29</td> <td>5,20</td> <td>11,70</td> <td>18,20</td> <td>17,64</td> </tr> </tbody> </table>	C	H	Ca	P	S	C. 20,57	4,57	11,43	18,29	17,71	H. 20,29	5,20	11,70	18,20	17,64	
C	H	Ca	P	S													
C. 20,57	4,57	11,43	18,29	17,71													
H. 20,29	5,20	11,70	18,20	17,64													
95 %	<table border="1"> <thead> <tr> <th>C</th> <th>H</th> <th>Ca</th> <th>P</th> <th>S</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C. 25,40</td> <td>5,29</td> <td>10,58</td> <td>16,40</td> <td>16,93</td> </tr> <tr> <td>H. 25,39</td> <td>5,10</td> <td>10,73</td> <td>16,33</td> <td>16,89</td> </tr> </tbody> </table>	C	H	Ca	P	S	C. 25,40	5,29	10,58	16,40	16,93	H. 25,39	5,10	10,73	16,33	16,89	
C	H	Ca	P	S													
C. 25,40	5,29	10,58	16,40	16,93													
H. 25,39	5,10	10,73	16,33	16,89													
100 %	<table border="1"> <thead> <tr> <th>C</th> <th>H</th> <th>Mg</th> <th>P</th> <th>S</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C. 26,50</td> <td>5,52</td> <td>6,71</td> <td>17,11</td> <td>17,66</td> </tr> <tr> <td>H. 26,59</td> <td>6,07</td> <td>6,66</td> <td>16,89</td> <td>17,44</td> </tr> </tbody> </table>	C	H	Mg	P	S	C. 26,50	5,52	6,71	17,11	17,66	H. 26,59	6,07	6,66	16,89	17,44	
C	H	Mg	P	S													
C. 26,50	5,52	6,71	17,11	17,66													
H. 26,59	6,07	6,66	16,89	17,44													

Cuadro I



RO	m ⁿ⁺	Fórmula bruta	M	Aspecto constantes	Rdt
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{CH} - \text{O} - \\ + \\ \text{HOCH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Na ⁺	C ₃ H ₃ NaO ₃ PS	178	Sólido blanco muy higroscópico	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{CH} - \text{O} - \\ + \\ \text{HOCH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ca ²⁺	C ₆ H ₁₆ O ₆ P ₂ S ₂ Ca	350	Sólido blanco higroscópico	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HOCH} - \text{CH} - \text{O} - \end{array}$	Ca ²⁺	C ₈ H ₂₀ CaO ₆ P ₂ S ₂	378	Sólido blanco higroscópico	95
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HO} - \text{CH} - \text{CH} - \text{O} - \end{array}$	Mg ²⁺	C ₈ H ₂₀ MgO ₆ P ₂ S ₂	362,3	Polvo blanco	100

Aspecto constantes	Rdt	Análisis					RMN
Sólido blanco muy higroscópico	100 %	C	H	Na	P		
		G. 20,33	4,50	12,93	17,42		
		H. 20,33	4,60	13,10	17,26		
Sólido blanco higroscópico	100 %	C	H	Ca	P	S	
		C. 20,57	4,57	11,43	18,29	17,71	
		H. 20,29	5,20	11,70	18,20	17,64	
Sólido blanco higroscópico	95 %	C	H	Ca	P	S	
		C. 25,40	5,29	10,58	16,40	16,93	
		H. 25,39	5,10	10,73	16,33	16,89	
Polvo blanco	100 %	C	H	Mg	P	S	
		C. 26,50	5,52	6,71	17,11	17,66	
		H. 26,59	6,07	6,66	16,89	17,44	

Cuadro I (Continuación)

RD	M ⁿ⁺	Fórmula bruta	M	Aspecto constantes	Rdt	Análisis						RMN
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	Ca ²⁺	C ₆ H ₁₆ CaO ₆ P ₂ S ₂	350	Sólido blanco	100 %	C	H	Ca	P	S		J _{p-H} = 587 Hz σ = 7,91 ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Na ⁺	C ₅ H ₁₂ NaO ₃ PS	206	Miel	100 %	C	H	Ca	P	S		J _{p-H} = 579 Hz σ = 7,95 ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ca ²⁺	C ₁₀ H ₂₄ CaO ₆ P ₂ S ₂	406	Sólido blanco muy higroscópico	100 %	C	H	Ca	P	S		J _{p-H} = 589 Hz σ = 7,91 ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Mg ²⁺	C ₁₀ H ₂₄ MgO ₆ P ₂ S ₂	390	Sólido blanco	100 %	C	H	Mg	P	S		J _{p-H} = 592 Hz σ = 7,90 ppm

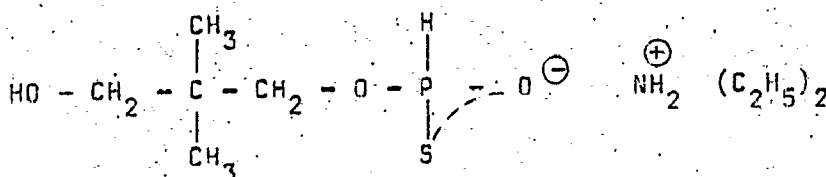
Cuadro I (Continuación)

RO	M ⁿ⁺	Fórmula bruta	M	Aspecto. constantes	Rdt
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	Ca ²⁺	C ₆ H ₁₆ CaO ₆ P ₂ S ₂	350	Sólido blanca	100 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Na ⁺	C ₅ H ₁₂ NaO ₃ P ₃ S	295	Miel	100 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ca ²⁺	C ₁₀ H ₂₄ CaO ₆ P ₂ S ₂	406	Sólido blan co muy hi- groscópico	100 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Mg ²⁺	C ₁₀ H ₂₄ MgO ₆ P ₂ S ₂	390	Sólido blanco	100 %

Aspecto constantes	Rdt	Análisis					RMN
Sólido blanco	100 %	C	H	Ca	P	S	$J_{P-H} = 587 \text{ Hz}$ $\delta = 7,91 \text{ ppm}$
		C. 20,57	4,57	11,43	17,71	18,29	
		H. 20,70	4,90	11,24	17,39	18,02	
Miel	100 %	C	H	Ca	P	S	$J_{P-H} = 579 \text{ Hz}$ $\delta = 7,95 \text{ ppm}$
		C. 29,13	5,83	11,17	15,05	15,50	
		H. 28,80	6,08	9,82	13,41	13,83	
Sólido blanco muy higroscópico	100 %	C	H	Ca	P	S	$J_{P-H} = 589 \text{ Hz}$ $\delta = 7,91 \text{ ppm}$
		C. 29,56	5,91	5,85	15,27	15,76	
		H. 29,30	5,90	8,70	13,84	14,34	
Sólido blanco	100 %	C	H	Mg	P	S	$J_{P-H} = 592 \text{ Hz}$ $\delta = 7,90 \text{ ppm}$
		C. 30,75	6,15	6,23	15,89	16,40	
		H. 29,46	6,35	6,03	15,19	15,60	

Los 2 hidroxiethyl- y 3 hidroxipropil-tiofosfito amónico se obtienen de modo análogo utilizando el amoníaco ó una amina primaria, secundaria ó terciaria eventualmente sustituida.

Así, se ha obtenido el 2,2 dimetil-3-hidroxipropil-tiofosfito de dietil-amonio:



A temperatura ambiente, se vierte rápidamente una solución, en 50 cc. de acetonitrilo, de 2 g. de agua y 4 g. de dietilamina sobre una solución, en 50 cc. de acetonitrilo, de 8,3 g. de 2-tio-2H-5,5 dimetil-1,3,2-dioxafosforinano. Se calienta durante 1 hora a reflujo, luego se evapora el acetonitril bajo presión reducida. Se obtiene un aceite incoloro.

Rendimiento 100 %

n_D^{20} 1,500

análisis centesimal para $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{PS}$:

%	C	H	N	P	S
calculado	42,02	9,34	5,45	12,06	12,45
hallado	41,99	9,20	5,30	11,98	12,40

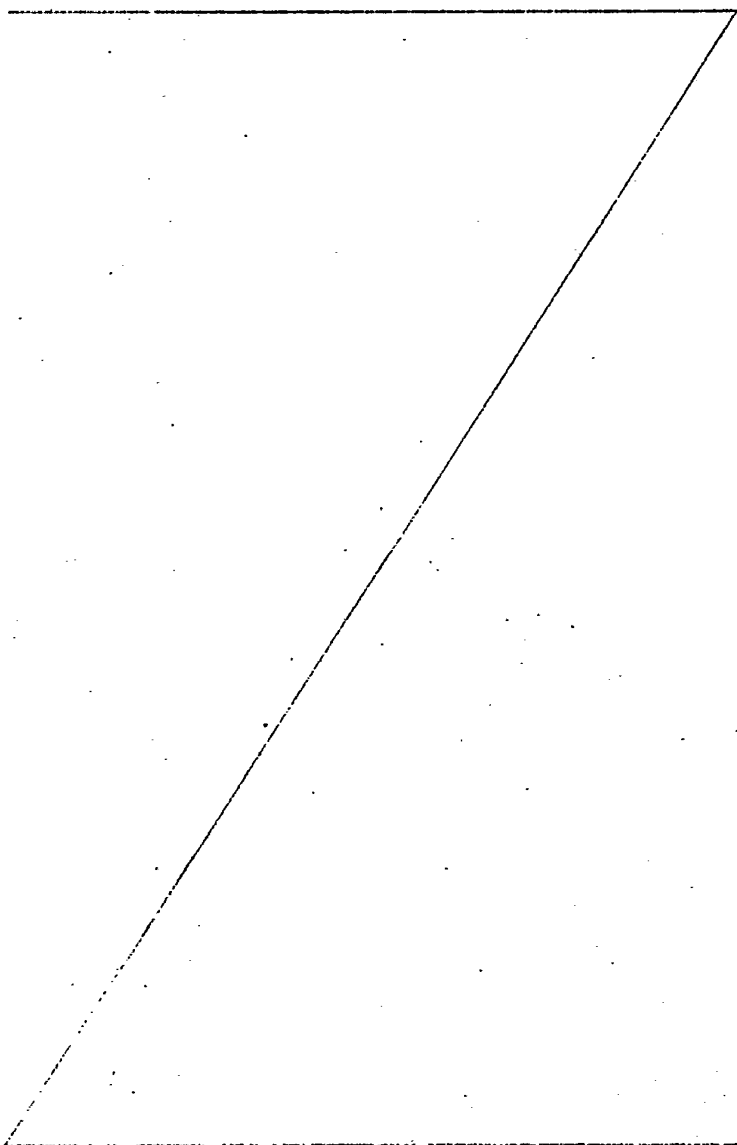
La estructura se confirma por espectrografía RMN:

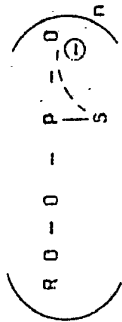
$J_{\text{P-H}}$: 574 Hz

δ : 7,93 ppm

De igual manera, pero cambiando el derivado ciclizado y/ó la base nitrogenada, se obtienen otras sales de amonio eventualmente sustituidas cuyas fórmulas, rendimientos, ca-

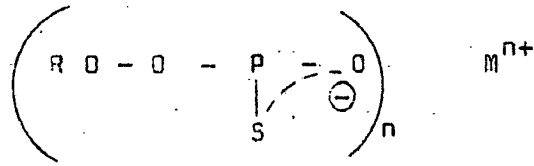
racterísticas físicas, análisis centesimal y eventualmente las características RMN se indican en el cuadro siguiente:





CUADRO II

RO	M ⁿ⁺	Fórmula bruta	M	Aspectos constantes	Rdt	Análisis	RMN
HOCH ₂ CH ₂ O-	NH ₄ ⁺	C ₂ H ₁₀ NO ₃ P	159	Aceite n _D ²⁰ : 1,546	100 %	C H N P S C. 15,09 6,29 8,80 19,50 20,15 H. 15,13 6,30 8,88 19,36 19,99	J _{p-H} = 572 Hz δ = 7,91 ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2\text{-CH-O} \\ + \\ \text{HOCH-CH}_2\text{-O-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	NH ₄ ⁺	C ₃ H ₁₂ NO ₃ PS	173	n _D ²⁰ : 1,535	100 %	C H N P C. 20,8 6,94 8,10 17,93 H. 20,88 7,08 7,98 17,85	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\ \quad \\ \text{HOCH-CH-O-} \end{array}$	NH ₄ ⁺	C ₄ H ₁₄ NO ₃ PS	187	Miel incolora	100 %	C H N P S C. 25,67 7,49 7,49 16,52 17,11 H. 25,89 7,12 7,38 16,76 17,12	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-} \\ + \\ \text{HOCH-CH-CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+ NH ₂	C ₇ H ₂₀ NO ₃ PS	229	Aceite amarillo claro n _D ²⁰ : 1,502	100 %	C H N P C. 36,68 8,73 6,11 13,5 H. 36,59 8,64 6,19 13,5	




CUADRO II

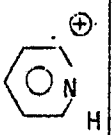
RO	M ⁿ⁺	Fórmula bruta	M	Aspectos constantes	Rdt
HOCH ₂ CH ₂ O-	NH ₄ ⁺	C ₂ H ₁₀ NO ₃ P	159	Aceite n _D ²⁰ : 1,546	100 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2\text{-CH-O} \\ + \\ \text{HOCH-CH}_2\text{O-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	NH ₄ ⁺	C ₃ H ₁₂ NO ₃ PS	173	n _D ²⁰ : 1,535	100 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad / \\ \text{HOCH-CH-O-} \end{array}$	NH ₄ ⁺	C ₄ H ₁₄ NO ₃ PS	187	Miel incolora	100 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-} \\ + \\ \text{HOCH-CH-CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+ NH ₂ (C ₂ H ₅) ₂	C ₇ H ₂₀ NO ₃ PS	229	Aceite amarillo claro n _D ²⁰ : 1,502	100 %

Aspectos constantes:	Rdt	Análisis					RMN
Aceite n_D^{20} : 1,546	100 %	C	H	N	P	S	$J_{P-H} = 572 \text{ Hz}$ $\delta = 7,91 \text{ ppm}$
		C. 15,09	6,29	8,80	19,50	20,15	
		H. 15,13	6,30	8,88	19,36	19,99	
n_D^{20} : 1,535	100 %	C	H	N	P		
		C. 20,8	6,94	8,10	17,93		
		H. 20,88	7,08	7,98	17,85		
Miel incolora	100 %	C	H	N	P	S	
		C. 25,67	7,49	7,49	16,52	17,11	
		H. 25,89	7,12	7,38	16,76	17,12	
Aceite amarillo claro n_D^{20} : 1,502	100 %	C	H	N	P		
		C. 36,68	8,73	6,11	13,5		
		H. 36,59	8,64	6,19	13,5		

CUADRO II (Continuación)

RD	M ⁿ⁺	Fórmula bruta	M	Aspectos constantes	Rdt	Análisis						RMN
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	NH ₄ ⁺	C ₃ H ₁₂ NO ₃ PS	173	Aceite amarillo 20° n _D : 1,547	100 %	C	H	N	P	S		J _{p-H} = 577 Hz = 7,95 ppm
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	NH ₄ ⁺ (C ₂ H ₅) ₂	C ₇ H ₂₀ NO ₃ PS	229	Aceite incoloro 20° n _D : 1,5125	100 %	C	H	N	P	S		J _{p-H} = 574 Hz = 7,95 ppm
HOCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ O-	NH ₄ ⁺	C ₅ H ₁₆ NO ₃ PS	201	Aceite incoloro muy viscoso	100 %	C	H	N	P	S		J _{p-H} = 579 Hz = 7,95 ppm
HOCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ O-		C ₁₀ H ₁₈ NO ₃ PS	263	20° n _D : 1,5425	75 %	C	H	N	P	S		J _{p-H} = 599 Hz = 7,95 ppm

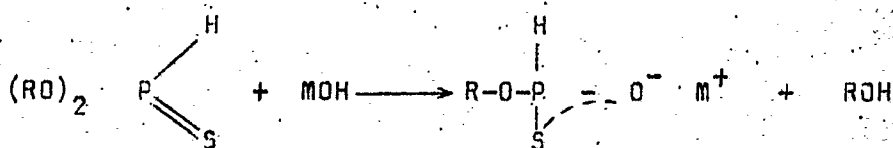
CUADRO II (Continuación)

RO	M ⁿ⁺	Fórmula bruta	M	Aspectos constantes	Rdt
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	NH ₄ ⁺	C ₃ H ₁₂ NO ₃ PS	173	Aceite amarillo n _D ²⁰ : 1,547	100 %
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	+ NH ₂ (C ₂ H ₅) ₂	C ₇ H ₂₀ NO ₃ PS	229	Aceite incoloro n _D ²⁰ : 1,5125	100 %
HOCH ₂ - $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	NH ₄ ⁺	C ₅ H ₁₆ NO ₃ PS	201	Aceite incoloro muy viscoso	100 %
HOCH ₂ - $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		C ₁₀ H ₁₈ NO ₃ PS	263	n _D ²⁰ : 1,5425	75 %

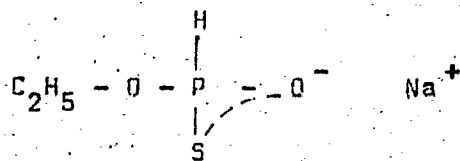
M	Aspectos constantes	Rdt	Análisis					RMN
173	Aceite amarillo n_D^{20} : 1,547	100 %	C	H	N	P	S	$J_{P-H} = 577 \text{ Hz}$ $= 7,95 \text{ ppm}$
			C. 23,31	6,94	8,09	17,92	18,50	
			H. 23,43	7,04	7,81	17,29	17,70	
29	Aceite incoloro n_D^{20} : 1,5125	100 %	C	H	N	P	S	$J_{P-H} = 574 \text{ Hz}$ $= 7,95 \text{ ppm}$
			C. 36,68	8,73	6,11	13,54	13,97	
			H. 36,66	8,88	6,05	13,49	14,11	
01	Aceite incoloro muy viscoso	100 %	C	H	N	P	S	$J_{P-H} = 579 \text{ Hz}$ $= 7,95 \text{ ppm}$
			C. 29,85	7,96	6,97	15,42	15,92	
			H. 29,85	8,93	6,88	15,42	15,85	
63	n_D^{20} : 1,5425	75 %	C	H	N	P	S	$J_{P-H} = 599 \text{ Hz}$ $= 7,95 \text{ ppm}$
			C. 45,63	6,84	5,32	11,79	12,17	
			H. 42,89	7,04	5,39	12,40	12,79	

Las sales de los monoésteres del ácido tiosfosforoso pueden obtenerse de forma conocida (cf: HOUSER WEYL - Phosphosverbindungen p. 82 - C.A. - 48 3243 (1954)) por hidrólisis ó saponificación parcial de los diésteres correspondientes según el esquema:

5



Mediante este método se ha preparado el etiltiofosfito sódico:



10

Bajo agitación, se vierten 20 cc. de una solución acuosa de sosa a 10 % sobre 7,7 g. de dietiltiofosfito disueltos en una mezcla de 20 cc. de etanol y 100 cc. de agua. Se deja reaccionar durante 1 hora bajo agitación. Después de evaporarse el disolvente, cristaliza un producto grisáceo: se le disuelve en el mínimo de acetona y se le amplía por adición de éter de petróleo. El precipitado se filtra, luego se seca bajo vacío. Se obtiene un polvo blanco.

15

Rendimiento: 60 %

Fusión: 100° C.

20

análisis centesimal para $C_2H_6NaO_2PS$:

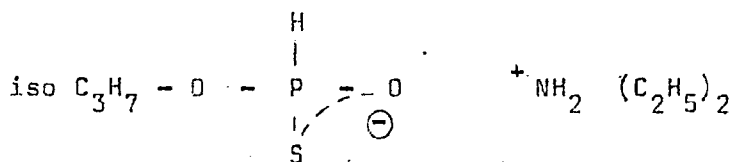
%	C	H	Na	P
calculado:	16,2	4,05	15,5	20,90
Hallado:	16,2	4,16	15,5	20,95

La estructura se confirma por los resultados RMN:

$$J_{P-H} : 574 \text{ Hz}$$

$$\delta : 7,95 \text{ ppm}$$

De modo análogo, se prepara el isopropiltiofosfito de dietil amonio:



Se disuelven 9,1 g. de di-isopropiltiofosfito, 5 g. de dietilamina (exceso) y 1 g. de agua en 80 cc. de acetonitrilo. Se calienta durante 5 horas a reflujo, luego se evapora el disolvente bajo presión reducida. Se obtienen 10,5 g. de un aceite incoloro que cristaliza por enfriamiento dando un sólido blanco muy higroscópico.

Rendimiento: 100 %

análisis centesimal para $C_7H_{20}N_2PS$:

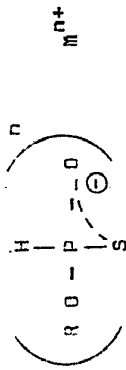
%	C	H	N	P	S
Calculado:	39,44	8,39	6,57	14,55	15,02
Hallado:	39,49	8,96	6,73	14,55	15,06

La estructura se confirma por los resultados RMN:

$$J_{P-H} : 570 \text{ Hz}$$

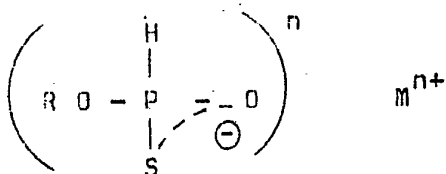
$$\delta : 7,91 \text{ ppm}$$

De igual manera que en los dos ejemplos precedentes pero cambiando el diéster y/o la base, se ha obtenido respectivamente otras sales metálicas y otras sales amónicas cuyas fórmulas, rendimientos, características físicas, análisis centesimal y, en su caso, los resultados RMN se indican en el cuadro siguiente:



RO	M ⁿ⁺	Fórmula bruta	M	Aspectos constantes
C ₂ H ₅ O	Ca ²⁺	C ₄ H ₁₂ CaO ₄ P ₂ S ₂	290	Sólido blanco Fusión: 144º C.
C ₂ H ₅ O	Mg ²⁺	C ₄ H ₁₂ MgO ₄ P ₂ S ₂	274,3	Sólido blanco
iso C ₃ H ₇ O-	Na ⁺	C ₃ H ₈ NaO ₂ PS	162	Fusión: 90º C.
iso C ₃ H ₇ O-	Ca ²⁺	C ₆ H ₁₆ CaO ₄ P ₂ S ₂	310	Sólido blanco higroscópico
C ₂ H ₅ O-	NH ₄ ⁺	C ₂ H ₁₀ NO ₂ PS	143	Sólido blanco muy higroscópico
C ₂ H ₅ O-	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	C ₆ H ₁₈ NO ₂ PS	199	Aceite amarillo claro n _D ²⁰ : 1,489

Rdt	Análisis						RMN
46 %	C	H	Ca	P	S		J _{P-H} = 586 Hz δ = 7,95 ppm
	C. 16,55	4,14	13,79	18,05	22,07		
	H. 16,39	4,30	12,52	21,10	21,86		
73 %	C	H	Mg	P	S		J _{P-H} = 587 Hz
	C. 17,50	4,38	9,86	22,60	23,33		
	H. 17,27	4,99	8,66	22,86	23,52		δ = 7,91 ppm
73 %	C	H	Na	P	S		J _{P-H} = 583 Hz
	C. 22,22	4,94	14,20	19,14	19,75		
	H. 22,36	5,06	14,10	19,06	19,73		δ = 7,89 ppm
92 %	C	H	Ca	P	S		J _{P-H} = 583 Hz
	C. 22,64	5,03	12,58	19,50	20,13		
	H. 23,11	5,26	13,16	20,20	20,80		δ = 7,89 ppm
84 %	C	H	N	P	S		J _{P-H} = 576 Hz
	C. 16,78	6,99	9,79	21,68	22,38		
	H. 16,86	7,08	9,76	21,69	22,43		δ = 7,95 ppm
80 %	C	H	N	P	S		
	C. 36,18	9,05	7,04	15,58	16,08		
	H. 36,18	8,96	7,18	15,90	15,98		



RO	M ⁿ⁺	Fórmula bruta	M	Aspectos constantes	Rdt
C ₂ H ₅ O	Ca ²⁺	C ₄ H ₁₂ CaO ₄ P ₂ S ₂	290	Sólido blanco Fusión: 144º C.	46 %
C ₂ H ₅ O	Mg ²⁺	C ₄ H ₁₂ MgO ₄ P ₂ S ₂	274,3	Sólido blanco	73 %
iso C ₃ H ₇ O-	Na ⁺	C ₃ H ₈ NaO ₂ PS	162	Fusión: 90º C.	73 %
iso C ₃ H ₇ O-	Ca ²⁺	C ₆ H ₁₆ CaO ₄ P ₂ S ₂	318	Sólido blanco higroscópico	92 %
C ₂ H ₅ O -	NH ₄ ⁺	C ₂ H ₁₀ NO ₂ PS	143	Sólido blanco muy higroscópico	84 %
C ₂ H ₅ O -	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	C ₆ H ₁₈ NO ₂ PS	199	Aceite amarillo claro n _D ²⁰ :1,489	80 %

Espectros instantes	Rdt	Análisis					RMN
Sólido blanco Fusión: 44° C.	46 %	C	H	Ca	P	S	$J_{P-H} = 585 \text{ Hz}$ $\delta = 7,95 \text{ ppm}$
		C. 16,55	4,14	13,79	18,05	22,07	
		H. 16,39	4,38	12,52	21,10	21,86	
Sólido blanco Fusión: 73° C.	73 %	C	H	Mg	P	S	$J_{P-H} = 587 \text{ Hz}$ $\delta = 7,91 \text{ ppm}$
		C. 17,50	4,38	9,86	22,60	23,33	
		H. 17,27	4,99	8,66	22,86	23,52	
Sólido blanco Fusión: 73° C.	73 %	C	H	Na	P	S	$J_{P-H} = 583 \text{ Hz}$ $\delta = 7,89 \text{ ppm}$
		C. 22,22	4,94	14,20	19,14	19,75	
		H. 22,36	5,06	14,10	19,06	19,73	
Sólido blan- co higros- cópico	92 %	C	H	Ca	P	S	$J_{P-H} = 583 \text{ Hz}$ $\delta = 7,89 \text{ ppm}$
		C. 22,64	5,03	12,58	19,50	20,13	
		H. 23,11	5,26	13,16	20,20	20,80	
Sólido blan- co muy hi- groscópico	84 %	C	H	N	P	S	$J_{P-H} = 576 \text{ Hz}$ $\delta = 7,95 \text{ ppm}$
		C. 16,78	6,99	9,79	21,68	22,38	
		H. 16,86	7,08	9,76	21,69	22,43	
Sólido blan- co muy hi- groscópico Fusión: 20 :1,489	80 %	C	H	N	P	S	
		C. 36,18	9,05	7,04	15,58	16,08	
		H. 36,18	8,96	7,18	15,90	15,98	

La solicitante ha descubierto que esta familia de compuestos posee excelentes propiedades fungicidas, como muestran los ejemplos siguientes que ilustran la actividad de los compuestos siguientes:

- 5 1 tiofosfite sódico,
- 2 tiofosfite cálcico,
- 3 tiofosfite de bario,
- 4 1-metil, 2-hidroxietil-tiofosfite sódico,
- 5 2-metil, 2-hidroxietil-tiofosfite sódico,
- 10 6 1-metil, 2-hidroxietil-tiofosfite cálcico,
- 7 2-metil, 2-hidroxietil-tiofosfite cálcico,
- 8 1-metil, 2-metil, 2-hidroxietilfosfite cálcico,
- 9 1-metil, 2-metil, 2-hidroxietilfosfite de magnesio,
- 10 3-hidroxipropil-tiofosfite cálcico,
- 15 11 3-hidroxipropil-tiofosfite de magnesio,
- 12 2,2-dimetil-3-hidroxipropil-tiofosfite sódico,
- 13 2,2-dimetil-3-hidroxipropil-tiofosfite cálcico,
- 14 2,2-dimetil-3-hidroxipropil-tiofosfite de magnesio,
- 15 2-hidroxietil-tiofosfite de amonio,
- 20 16 1-metil, 2-hidroxietil-tiofosfite de amonio,
- 17 2-metil-2-hidroxietil-tiofosfite de amonio,
- 18 1-metil-2-metil-2-hidroxietil-tiofosfite de amonio,
- 19 1-metil-2-hidroxietil-tiofosfite de dietil-amonio,
- 20 2-metil-2-hidroxietil-tiofosfite de dietil-amonio,
- 25 21 3-hidroxipropil-tiofosfite de amonio,
- 22 3-hidroxipropil-tiofosfite de dietil-amonio,
- 23 2,2-dimetil-3-hidroxipropil-tiofosfite de amonio,
- 24 2,2-dimetil-3-hidroxipropil-tiofosfite de dietil-amonio,
- 25 2,2-dimetil-3-hidroxipropil-tiofosfite de piridinium,
- 30 26 etil-tiofosfite de sodio,

- 27 etil-tiofosfite cálcico,
- 28 etil-tiofosfite de bario,
- 29 etil-tiofosfite de magnesio,
- 30 isopropil-tiofosfite sódico,
- 31 isopropil-tiofosfite cálcico,
- 32 etil-tiofosfite de amonio,
- 33 etil-tiofosfite de dietilamonio,
- 34 isopropil-tiofosfite de dietilamonio,
- 35 n-propil-tiofosfite de calcio,

Ejemplo 1. Test in vitro

Se estudia la acción de los compuestos según la invención, sobre los hongos siguientes:

- Colletotrichum lagenarium perteneciente a la familia de los Ascomicetes y responsable de la antracnosis del melón.

- Piricularia oryzae perteneciente a la familia de los Fungi Imperfecti y responsable de la piriculariosis del arroz.

Para cada prueba, se procede del modo siguiente:

En un tubo de ensayo, se vierten 5 cm³ de un medio gelosado MALT-AGAR-MERCK. El tubo se cierra y se esteriliza. El medio se mantiene seguidamente fundido a 60° C. Entonces, se inyecta en la gelosa la cantidad de solución acetónica necesaria para la realización de la dosis deseada, respetando una relación de 50 cc. por 100 ppm de materia activa. El tubo se agita, luego se le deja refrescar para solidificación.

Al día siguiente, los tubos se insemian mediante inyección por jeringa, de 0,5 cm³ de una suspensión de esporas que contienen 100.000 sp/cm³ ó por implantación de mico-

lio de 8 mm. de diámetro. Seguidamente, se deja incubar, se mantiene en estufa a 26° C. en la oscuridad; la lectura se hace el noveno día después de la infección.

En estas condiciones, se observa que:

5 la inhibición completa del hongo, se obtiene:

- para Colletotrichum lagenarium:

desde la dosis de 200 ppm para los compuestos 9, 12, 27, 29, 33, 35;

desde la dosis de 100 ppm para los compuestos 8, 18, 21, 31;

10 desde la dosis de 50 ppm para los compuestos 6, 7 y 15.

- para Piricularia oryzae:

desde la dosis de 50 ppm para los compuestos 2 y 19.

15 Ejemplo 2. Test in vivo sobre el mildiou del tomate: Phyto-
phthera infestans perteneciente a la familia de las Phycomy-
cetas, sobre hojas de tomate en supervivencia.

Unas plantas de tomate (Variedad Marmande), de unos 50 días, se tratan por pulverización con una solución acetónica de la materia activa ó de una suspensión acuosa de un polvo humectable con la siguiente composición ponderal:

20 - materia activa a verificar..... 20 %
- defloculante (lignosulfato cálcico)..... 5 %
- humectante (alquilarilsulfonato sódico). 1 %
- Carga (silicato de aluminio) 74 %

25 a la dilución deseada, conteniendo la materia activa a verificar en la dosis considerada; cada prueba es objeto de dos repeticiones.

Al cabo de 48 horas, las hojas se cortan y se depositan sobre un panel filtro húmedo que cubre el fondo de la caja de Petri. Seguidamente se depositan lampones de papel de

Filtro empapados en una suspensión de esporas a razón de 60.000 esporas por cm^3 .

5 Al cabo de 3 días, durante los cuales la prueba se mantiene a 16° C., se hace la lectura por evaluación de la superficie invadida por el hongo, con relación a un testigo tratado por una composición sin materia activa.

En estas condiciones, se observa que, a la dosis de 2 g/l. de materia activa, el compuesto 34 inhibe completamente al hongo.

10 Ejemplo 3. Test in vivo sobre el parásito de la judía. *Uromyces phaseoli*, perteneciente a la familia de las Pasidiomycetas, sobre plantas de judías.

15 Unas plantas de judías (variedad Contender) cultivadas en macetas, de unos 10 días, se tratan por pulverización a pistola sobre la cara inferior de las hojas, con una solución acetónica ó una suspensión acuosa de materia a verificar de igual composición que en el ejemplo 2.

20 Al cabo de 48 horas, se trata la cara inferior de las hojas por pulverización de una suspensión de esporas a razón de 80.000 sp/ cm^3 . Las macetas se ponen seguidamente en célula de incubación a 20° C. y 100% de humedad relativa durante 48 horas.

25 Unos 10 días después de la infección se hace el control con relación a plantas testigos que deben infectarse al 75 % por lo menos.

En estas condiciones, se comprueba, que a la dosis de 2 g/l. el compuesto 34 protege completamente las plantas de judías.

Ejemplo 4. Test in vivo sobre Plasmopara viticola (familia de las phycomycetas) sobre plantas de viña.

a) Tratamiento preventivo.

Mediante pulverización a pistola se tratan unas plantas de viña (cepa Gamay) cultivadas en macetas, sobre la cara inferior de las hojas, con una suspensión acuosa de un polvo humectable con la siguiente composición ponderal:

- materia activa a verificar..... 20 %
- defloculante (lignosulfato cálcico)..... 5 %
- humectante (alquilarilsulfonato sódico).... 1 %
- carga (silicato de aluminio)..... 74 %

en una dilución deseada, conteniendo la materia activa a verificar en la dosis considerada, siendo cada prueba objeto de tres repeticiones.

Al cabo de 48 horas, la contaminación se hace por pulverización sobre la cara inferior de las hojas de una suspensión acuosa de 80.000 unidades/cm³ aproximadamente de esporas del hongo.

Seguidamente, las macetas se colocan durante 48 horas en cámara de incubación a 100 % de humedad relativa y a 20° C.

El control de las plantas se hace 9 días después de la infección.

En estas condiciones, se observa que a la dosis de 0,5 g/l los compuestos 1 a 3, 8 a 11, 18 a 21 y 24 a 31 ejercen una protección total, y los compuestos 4 a 6, 16, 17 y 33 una buena protección, y que a la dosis de 1 g/l, los compuestos 12, 14, 15, 22, 23 y 32 ejercen una buena protección.

Además, conviene hacer constar que ninguno de los productos probados ha mostrado la menor fitotoxicidad.

b) Tratamiento después de contaminación.

Se actúa como se indica en el párrafo a), con la diferencia de que primeramente se hace la contaminación, luego el tratamiento con la materia activa a verificar, haciéndose la observación 9 días después de la contaminación.

En estas condiciones, se observa que a la dosis de 1 g/l los compuestos 16, 17, 19 y 20 provocan una parada completa del desarrollo del mildiú sobre las plantas de viña.

c) Prueba de sistema por absorción por raíz sobre el mildiú de la viña.

Se riegan varios pies de viña (cepa Gamay); cada uno está en una pequeña maceta que contiene vermiculita y una solución nutritiva; se riegan con 40 cm³ de una solución a 0,5 g/l de la materia a verificar. Al cabo de 2 días se contamina la viña con una suspensión acuosa que contiene 100.000 esporas por cm³ de Plasmopara viticola. Durante 48 horas se deja incubar en una cámara a 20° C. y a 100 % de humedad relativa. Unos 9 días después se hace la observación del grado de infección con relación a un testigo infectado que ha sido regado con 40 cm³ de agua destilada.

En estas condiciones, se observa que a esta dosis de 0,5 g/l, los compuestos 1 a 34, absorbidos por las raíces, ejercen una protección total de las hojas de la viña contra el mildiú, lo que demuestra el carácter sistemático de estos compuestos.

Ejemplo 5. Prueba sobre tabaco.

El 15 de Junio, unas parcelas de 5 plantas de tabaco (PO 91) se tratan con ayuda de un polvo humectable que contiene una materia activa constituida respectivamente de 80 %

por manebo a 160 g/l, e 50 % de etil-tiofosfite sódico a 300 g/l, y de etilfosfite de magnesio a 300 g/l. Se deja una parcela sin tratar, como testigo.

5 Al cabo de 48 horas, las plantas se contaminan artificialmente (infectación por Peronospora tabacina), luego se someten a brumización. Los tratamientos se repiten seguidamente una vez por semana.

10 El 12 de Agosto se efectúa el control contando el número de manchas de mildiu por parcela. Los resultados se consignan en el cuadro siguiente:

<u>Producto</u>	<u>número de manchas por parcela</u>
Testigo	48
Manebo	4
Etil-tiofosfite Na	2
15 Etil-tiofosfite Mg	1

Otras pruebas han mostrado que los dos compuestos según la invención son igualmente activos sobre el mismo hongo en tratamiento curativo y poseen una acción sistemática.

Ejemplo 6. Prueba sobre aguacate.

20 En un suelo infectado de Phytophthora cinnamomi se plantan unos plántones de aguacate; luego la tierra se riega con una solución que contenga 3 g/l de etiltiofosfite de amonio. Algunos plántones se dejan sin tratamiento, como testigos.

25 En estas condiciones, se observa al cabo de 20 días que las raíces de los testigos están completamente destruidas, mientras que el 86 % de las raíces de los plántones tratados están sanas.

Ejemplo 7. Prueba sobre ananas (piñas).

Se contaminan unos plantones de ananas por Phytophthora parasitica; luego se tratan a las 48 horas por riego con una solución a 0,5 g/l de estilbiofosfito cálcico. Al cabo de 30 días, se observa una inhibición total del hongo sobre los plantones tratados, mientras que los testigos están infectados.

Ejemplo 8. Prueba sobre fresa.

Diez plantas de fresa (variedad Sorpresa de los Males), se tratan mediante remojo durante una hora en una solución acuosa que contenga 0,2 % de isopropil-tiofosfito cálcico; luego se secan y, el 14 de Junio, se trasplantan a un mantillo contaminado artificialmente con Phytophthora cactorum, inmediatamente después, y luego, a razón de una vez cada 8 días, hasta el 18 de Julio, las plantas se riegan con la misma solución, lo que corresponde a un aporte total de 0,5 g. de materia activa por planta.

Algunas plantas se tratan mediante remojo y riego con agua para servir de testigos.

En estas condiciones, el 24 de Julio se comprueba que la protección de las fresas es total; mientras que el 76% de las plantas testigo han muerto.

Ejemplo 9. Prueba sobre pimiento.

El 27 de Junio se trasplantan diez plantas de pimiento (variedad Yolo Monder) a unas macetas de mantillo contaminado artificialmente con Phytophthora capsici. Se riegan entonces las plantas, y después cada ocho días hasta el 18 de Julio con una solución acuosa que contenga 1-metil, 2-hi-

Droxietil-tiofosfite cálcico, de manera que se aporte 0,5 g. por tratamiento y planta.

Algunas plantas se riegan con agua para servir de testigos.

5 En estas condiciones, se observa que las diez plantas están intactas a fines de Agosto mientras que las plantas testigos han muerto todas a partir del 25 de Julio.

10 Todos estos ejemplos muestran con claridad la notable actividad fungicida de los compuestos según la invención sobre hongos pertenecientes a familias tan variadas como las Ascomycetes, las Basidiomycetes, los Fungi Imperfecti y las Phycomycetas y, sobre todo, una actividad anti mildiou sistemática que se ejerce tanto para prevenir como para parar el desarrollo del hongo de la viña, y sobre ciertas phytophthora.

15 Pero, también se han revelado muy eficaces sobre otros tipos de hongos parásitos tales como: Guignardia bidwellii sobre viña; Pseudoperonospora humuli, Bremia lactucae, Phytophthora infestans, Paraspora sp., Phytophthora palmivora, Phytophthora phaseoli, Phytophthora megasperma, Phytophthora drechteri y otras Phytophthora sp. sobre cultivos templados y, sobre todo, fresa, pimiento, cebolla, tomate, judía, sobre plantas ornamentales, sobre ananas (piña), soja, aguacate, cocotero, caucho.

20 Estos compuestos convienen, pues, particularmente para ser utilizados en tratamiento preventivo ó curativo contra las enfermedades fúngicas de las plantas, en particular contra las debidas a las phycomycetas, ascomycetas, basidiomycetas y Fungi Imperfecti sobre las especies vegetales ya citadas.

30 Igualmente, la solicitante ha comprobado que estos

compuestos pueden mezclarse con otros derivados fosforados fungicidas anti-mildiou, sobre todo los 2-hidroxi-1,3,2-dioxafosfolanos, los β -hidroxietilfosfitos, los diésteres fosfónicos, los compuestos difosforados cíclicos, los aminofosfitos, los 2-hidroxi-1,3,2-dioxafosforinanos y los γ -hidroxipropilfosfitos, los trialquilimidados fosforados y los 2H 2 tio 1,3,2 dioxafosfolanos y fosforinanos, que son, respectivamente, objeto de las solicitudes de patente francesas núm. 73-01.803, 73-37.994, 73-081, 73-45.627, 71-08.995. 74-10.923, 74-13.246, 74-34.529, 74-34.530 y 75-04.394, depositadas por la Sociedad Peppo.

Las dosis de empleo pueden variar dentro de amplios límites según la virulencia del hongo y las condiciones climáticas. De manera general, composiciones entre 0,01 y 5 g/l de materia activa son convenientes.

Para su empleo práctico, los compuestos según la invención raramente se utilizan solos. Lo mas frecuente es que formen parte de formulaciones que comprenden, en general, además de la materia activa según la invención, un soporte y/o un agente tensioactivo.

El término "soporte" en el sentido de la presente descripción, designa una materia, orgánica ó mineral, natural ó sintética con la cual se asocia la materia activa para facilitar su aplicación sobre la planta, sobre granos ó sobre el suelo, ó su transporte, ó su manipulación. El soporte puede ser sólido (arcillas, silicatos naturales ó sintéticos, resinas, ceras, abonos sólidos), ó fluido (agua, alcoholes, cetonas, fracción de petróleo, hidrocarburos clorados, gas licuado).

El agente tensioactivo puede ser un agente emulsio-

nante, dispersante ó humectante, que puede ser iónico ó no iónico. Por ejemplo, pueden citarse sales de ácidos poliacrílicos, de ácidos lignino sulfónicos, condensados de óxido de etileno sobre alcoholes grasos, ácidos grasos ó aminas grasas.

Las composiciones según la invención pueden prepararse bajo la forma de polvos humectables, de polvos solubles, de polvos para pulverizar, granulados, de soluciones, de concentrados emulsionables, de emulsiones, de concentrados en suspensión y de aerosoles.

Los polvos humectables se preparan habitualmente de manera que contengan de 20 a 95 % en peso de materia y, habitualmente, contienen además de un soporte sólido, de 0 a 5 % en peso de agente humectante, de 3 a 10 % en peso de un agente dispersante y, cuando es necesario, de 0 a 10 % en peso de un ó de estabilizantes y/ó de otros aditivos como agentes de penetración, adhesivos ó agentes anti-mottantes, colorantes, etc. A título de ejemplo, he aquí la composición de un polvo humectable:

- materia activa	50 %
- lignosulfato cálcico (defloculante) ...	5 %
- agente humectante aniónico	1 %
- sílice anti-aterronante	5 %
- caolín (carga)	39 %

Los polvos solubles en agua se obtienen por mezcla de 20 a 95 % en peso de materia activa, de 0 a 10 % de una carga anti-aterronante y de 0 a 1 % de un agente humectante; el resto queda constituido por una carga hidrosoluble principalmente una sal.

Seguidamente, un ejemplo de un polvo hidrosoluble:

- materia activa	70 %
- agente humectante aniónico	0,5 %
- sílice anti-aterronante	5 %
- sulfato sódico (carga soluble)	24,5 %

5

Dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo composiciones obtenidas diluyendo con ayuda de agua un polvo, humectable ó un concentrado emulsionable según la invención, están comprendidas en el cuadro general de la presente invención. Estas emulsiones pueden ser del tipo agua-en-aceite ó del tipo aceite-en-agua, y pueden tener una consistencia espesa como la de una mayonesa.

10

15

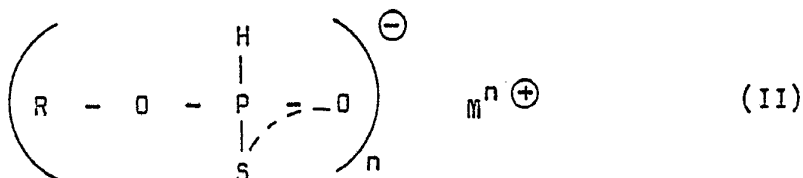
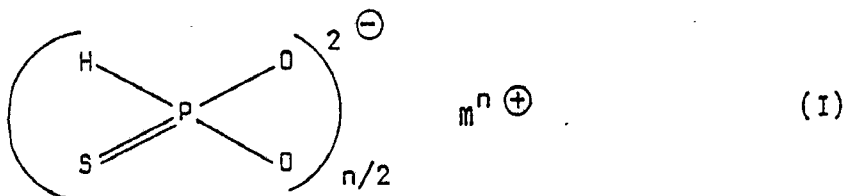
Las composiciones según la invención pueden contener otros ingredientes, por ejemplo, coloides protectores, adhesivos ó espesantes, agentes tixótopos, estabilizantes ó secuestrantes, así como otras materias activas bien conocidas de propiedades pesticidas, en particular acaricidas ó insecticidas.

20

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de tiofosfitos de fórmula general



5 en la que: R representa un átomo de hidrógeno, un radical alqui-
lo, hidroxialquilo, halógenoalquilo, nitroalquilo, que, cada uno,
contiene de 1 a 18 átomos de carbono, un radical alcenilo, haló-
10 genoalcenilo, alcinilo, halógenoalcinilo, alcoxialquilo y alceno-
xialquilo, conteniendo la parte hidrocarbonada de estos radicales
de 1 a 8 átomos de carbono; el radical ciclohexilo; un radical
15 arilo, arilo sustituido, aralquilo, aralquilo sustituido; ó un
radical heterocíclico ligado al átomo de oxígeno por mediación de
una cadena alifática; M representa un número entero igual a la
valencia de M; caracterizado porque comprende hidrolizar ó sapo-
nificar parcial o totalmente un 2-tio-1,3,2-dioxafosfolano ó fos-
forinano, eventualmente sustituido, por adición progresiva bajo
20 agitación de al menos 1 ó 2 moles de agua o de una base mineral
a temperatura ordinaria y a continuación mezclar una cantidad
eficaz de esta materia activa con al menos un soporte inerte y
un agente tensio activo.

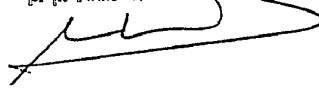
2.- Procedimiento de preparación de tiofosfitos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 18 JUN. 1977

PHILAGRO, S.A.

J. ~~ALONSO~~ ~~Y POMBO~~
p. p. Firmado: J. ~~Alonso~~ Díaz



4