

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

10 ES

11

21

22

NUMERO

462484

10 A 1

FECHA DE PRESENTACION

20 SET. 1977

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
Sho 51-111745	20 de septiembre de 1.976	Japón

47 FECHA DE PUBLICIDAD	31 CLASIFICACION INTERNACIONAL	42 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F A01N	

64 TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para la obtención de amidas-ésteres del ácido fosfórico.

71 SOLICITANTE (S)

NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO, K.K.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

No. 8, 2-chome, Nihonbashi Muromachi, Chuo-ku, Tokyo
Japón.

73 INVENTOR (ES)

Junichi Saito, Akio Kudamatsu, Kozo Shiohara, Yoshio Kurahashi, Shinichi Tsuboi.

72 TITULAR (ES)

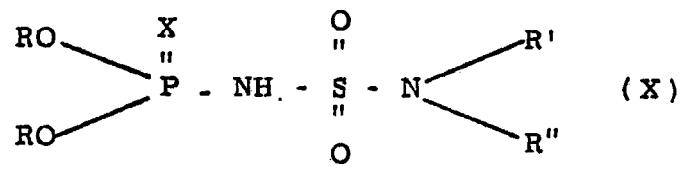
74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

20 JUN 1978
Concedido en el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

La invención se refiere a nuevos amidas-
ésteres del ácido fosfórico, a procedimientos para su producción y a
su empleo como insecticidas, acaricidas, nematodocidas y fungicidas:

En la Solicitud de patente japonesa publi-
cada No. 6199/63 se describe que compuestos orgánicos del fósforo de
5 fórmula general

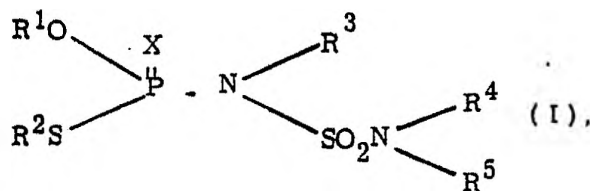


en la cual R es alquilo de bajo peso molecular, R' y R'' que pueden
ser iguales o diferentes, representan hidrógeno o alquilo de bajo peso
10 molecular y X significa oxígeno o azufre, tienen efecto insecticida.

Además se ha demostrado que, debido al
empleo prolongado de grandes cantidades de derivados orgánicos del
fósforo, tales como por ejemplo Parathion, EPN, BAYCID y
Sumithion, de derivados orgánicos del cloro, tales como BHC y DDT y
15 de derivados de carbamatos, tales como por ejemplo Sevin, estos ani-
males dañinos llegaron a ser resistentes a los mencionados compues-
tos.

Por esto existe la necesidad de nuevos pa-
rasiticidas que muestren una baja toxicidad para animales de sangre
20 caliente, pero que son eficaces en la lucha contra aquellos parásitos
que llegaron a ser resistentes a los parasiticidas conocidos del estado
de la técnica.

La invención provee nuevos derivados de amidas del ácido fosfórico de fórmula general



en la cual significan

- 5 R^1 , alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;
 R^2 , alquilo o alquenido con hasta 6 átomos de carbono;
 R^3 , alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o arilb;
 R^4 , alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;
 R^5 , alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o arilo, y
10 X, oxígeno o azufre.

Fué encontrado que los compuestos de fórmula (I) tienen un efecto insecticida, acaricida, nematodcida y fungicida extraordinariamente fuerte y un frente de lucha más amplio que los compuestos de fórmula (X); particularmente tienen un efecto
15 excelente contra ácaros hiladores que llegaron a ser resistentes a diversos parasiticidas a base de compuestos de fósforo orgánicos.

De preferencia en la fórmula (I) significan:

- 20 R^1 , alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, a saber, metilo, etilo, n- ó isopropilo ó n-, sec-, ter- ó isobutilo;
 R^2 , alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o alquenido con 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo vinilo, alilo o butenilo,

R³, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo,

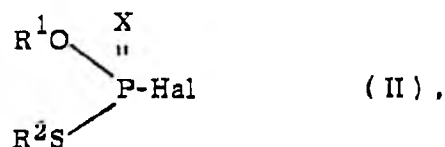
R⁴, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

R⁵, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo.

Constituyen también objeto de la presente

5 invención procedimientos para la producción de los compuestos de fórmula (I), que se caracterizan porque

a) un halogenuro de tio- ó ditiofosforilo de fórmula general

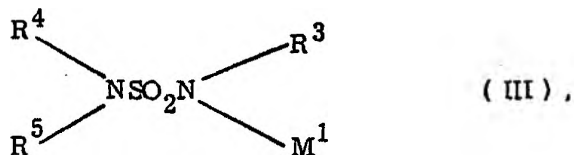


en la cual

10 R¹, R² y X tienen los significados arriba indicados y

Hal significa halógeno, preferiblemente cloro,

se hace reaccionar con una sal de sulfamida de fórmula general

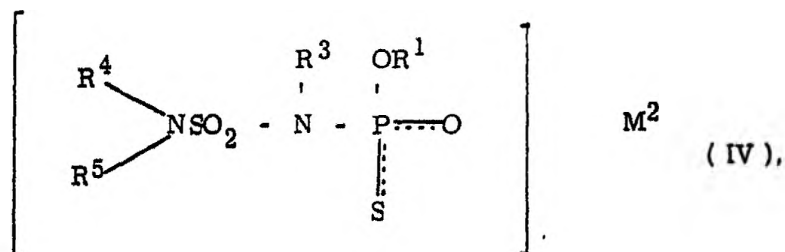


en la cual

15 R³, R⁴ y R⁵ tienen los significados arriba indicados y

M¹ significa un metal alcalino, preferiblemente sodio o potasio, o

b) con la condición de que X representa oxígeno, un fósforo amido-
tioato de fórmula general



en la cual

R^1 , R^3 , R^4 y R^5 tienen los significados arriba indicados y

M^2 significa un metal alcalino, preferiblemente sodio o potasio, o

5 un grupo amonio,

se hace reaccionar con un agente de alquilación o de alqunilación de

fórmula general



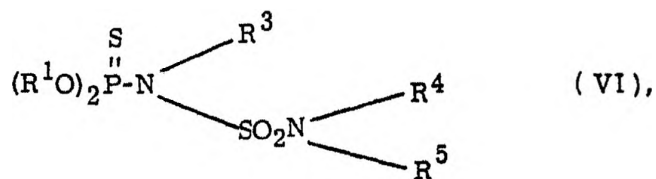
en la cual

10 R^2 tiene el significado arriba indicado e

Y significa halógeno o un grupo ácido sulfónico, tal como por ejemplo un grupo bencenosulfonato, p-toluenosulfonato o monopropil-sulfato.

El fósforo amidotioato de fórmula (IV)

15 a aplicar según la variante de procedimiento (b), puede ser preparado por reacción de un fósforo amidotioato de fórmula general



en la cual

R^1 , R^3 , R^4 y R^5 tienen los significados arriba indicados,
con un agente de desalquilación de fórmula general



en la cual

- 5 M^2 tiene el significado arriba indicado y
 Z significa hidrógeno, alquilo, preferiblemente con 1 a 4 átomos
de carbono, o alcoxitiocarbonilo, por ejemplo metoxitiocarboni-
lo o etoxitiocarbonilo.

Ejemplos específicos de los halogenuros

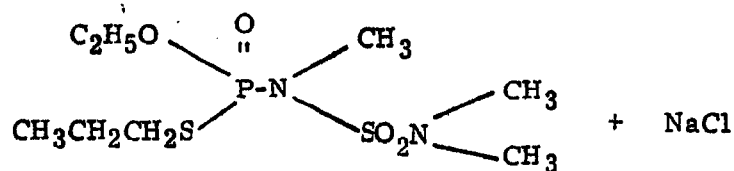
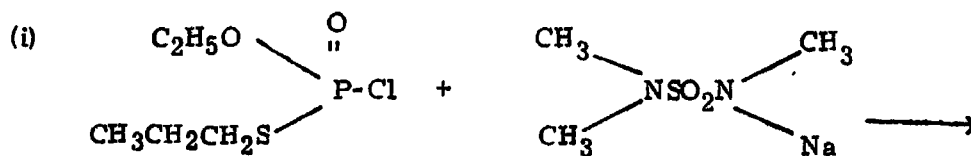
- 10 de tio- o ditiofosforilo de fórmula general (II) son:
cloruro de O-etil-S-etilfosforilo,
cloruro de O-etil-S-n-propiltiofosforilo,
cloruro de O-etil-S-n-butiltiofosforilo,
cloruro de O-etil-S-aliltiofosforilo y
15 cloruro de O-etil-S-n-propilditiofosforilo.

Como ejemplos de las sales de sulfamida

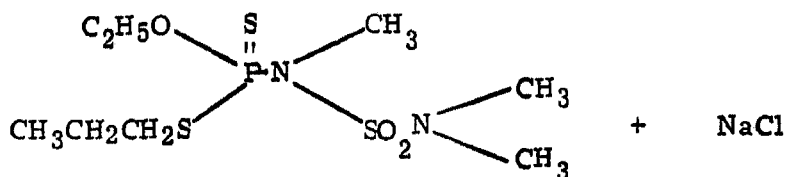
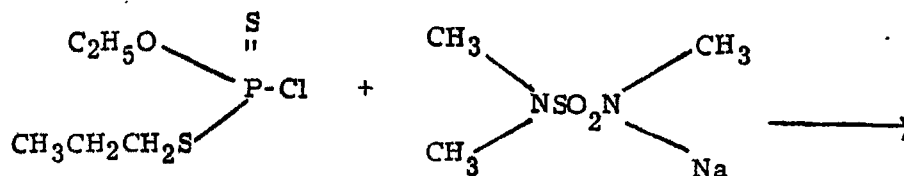
de fórmula general (III) sean mencionadas:

- N,N-dimetil-N'-metilsulfamida sódica,
N,N-dietyl-N'-metilsulfamida sódica,
20 N,N-dimetil-N'-isopropilsulfamida sódica,
N-metil-N-fenil-N'-metilsulfamida sódica y
N,N-dimetil-N'-fenilsulfamida sódica y
sus correspondientes sales potásicas.

- La variante de procedimiento (a) puede ser
25 representada por el siguiente esquema de reacción:



(ii)



5

La variante de procedimiento (a) según el invento es realizada preferiblemente en presencia de un disolvente o diluyente. Ejemplos de tales disolventes o diluyentes son: agua o disolventes orgánicos inertes del grupo de los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos, eventualmente clorados, tales co-

mo por ejemplo hexano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroína, benceno, tolueno, xileno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro de etileno, tricloroetileno y clorobenceno; éteres, tales como por ejemplo los éteres dietílico, metiletílico, diisopropílico, dibutílico, óxido de propileno, dioxano y tetrahidrofurano; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; nitrilos, tales como por ejemplo acetonitrilo, propionitrilo y acrilonitrilo; alcoholes, tales como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, ter-butanol y etilenglicol; ésteres, tales como por ejemplo acetato de etilo y acetato de amilo; amidas; sulfóxidos, tales como por ejemplo sulfóxido de dimetilo y dimetilsulfona, y bases, tales como por ejemplo piridina.

El procedimiento según la variante (a) de la presente invención puede ser realizado dentro de un amplio intervalo de temperaturas. Por lo general, la reacción procede a temperaturas entre -20°C y el punto de ebullición de la mezcla, preferiblemente dentro del rango de temperaturas de 0 a 100°C . La reacción es llevada a cabo preferiblemente a la presión atmosférica, aunque puede ser llevada a cabo también a una presión más elevada o más reducida.

Ejemplos típicos de los fosforoamidotoatos de fórmula general (IV) son: O-etil-N-metil-N-(dimetilsulfamil)-fosforoamidotoato de potasio,
O-etil-N-metil-N-(dietilsulfamil)-fosforoamidotoato de potasio,
O-etil-N-isopropil-N-(dimetilsulfamil)-fosforoamidotoato de potasio,
O-etil-N-metil-N-(N'-metil-N'-fenilsulfamil)-fosforoamidotoato de potasio,
O-etil-N-fenil-N-(dimetilsulfamil)-fosforoamidotoato de

potasio y

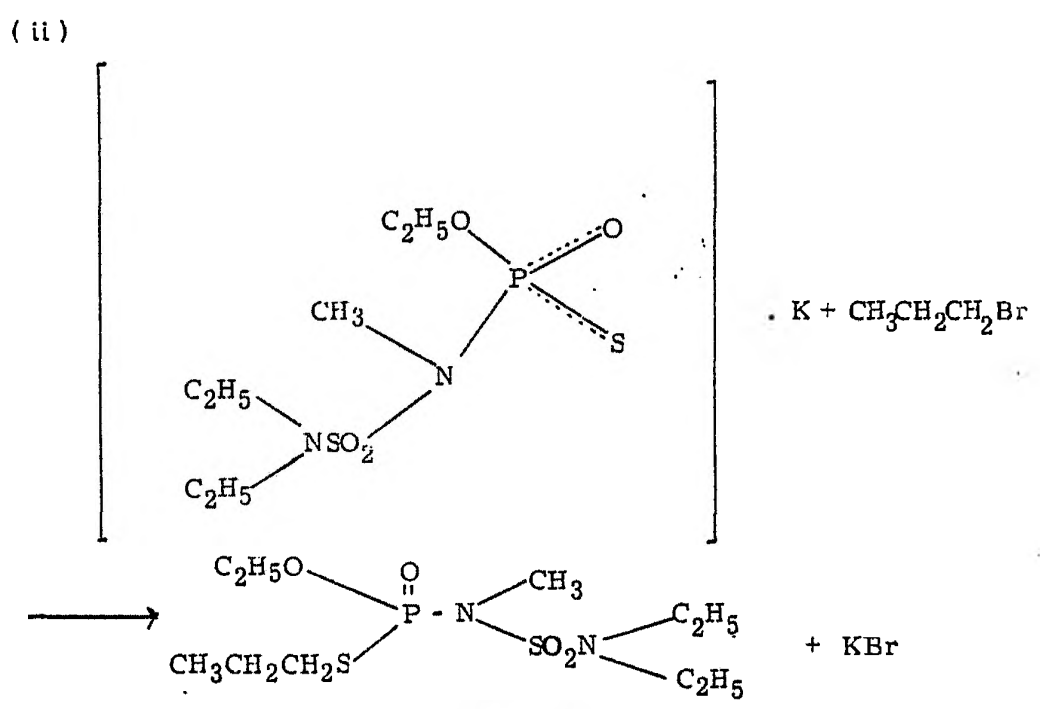
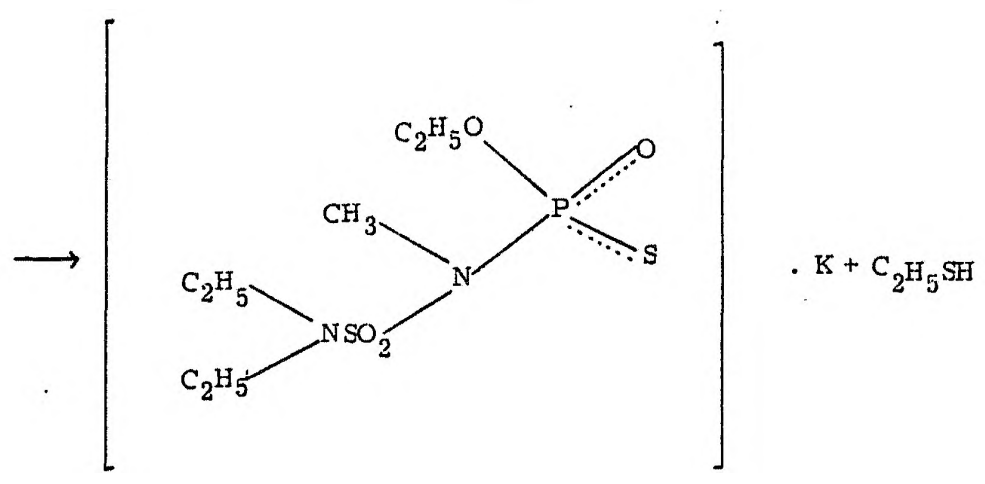
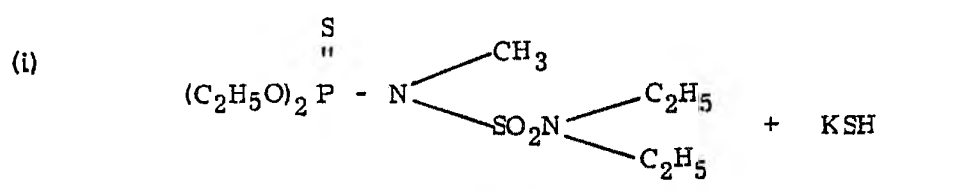
las correspondientes sales de sodio, trietilamonio, dimetilanilina y piridina.

5 Como ejemplos de los agentes de alquila-
ción y de alquenilación de fórmula general (V) sean mencionados:
los cloruros de etilo, n-propilo, n-butilo y alilo;
los bromuros de etilo, n-propilo, n-butilo y alilo;
los bencenosulfonatos de etilo, n-propilo, n-butilo y alilo,
los p-toluenosulfonatos de etilo-, n-propilo-, n-butilo- y alilo,
10 los sulfatos de dietilo, di-n-propilo, di-n-butilo y di-alilo y los sul-
fatos de monoetilo, de n-propilo, de n-butilo y de alilo.

Ejemplos de los fosforoamidotoatoos de
fórmula general (VI) son:
O, O-dietil-N-metil-N-(dimetilsulfamil)-fosforoamidotoato de O, O-dietilo,
15 O, O-dietil-N-metil-N-(dietilsulfamil)-fosforoamidotoato de O, O-dietilo,
O, O-dietil-N-isopropil-N-(dimetilsulfamil)-fosforoamidotoato de
O, O-dietilo,
O, O-dietil-N-metil-N-(N'-metil-N'-fenilsulfamil)-fosforoamidotoato de
O, O-dietilo y
20 O, O-dietil-N-fenil-N-(dimetilsulfamil)-fosforoamidotoato de O, O-dietilo.

Como ejemplos de los agentes de desalquil-
ación de fórmula general (VII) sean mencionados:
hidrosulfuro de sodio, hidrosulfuro de potasio, metanotiolato de sodio,
etanotiolato de potasio, 2-propanotiolato de sodio, metilxantogenato
25 de potasio, etilxantogenato de potasio y sulfuro de amonio.

La variante (b) del procedimiento según la invención puede ser representada por el siguiente esquema de reacción:



En el esquema puede ser aislado el O-etil-N-metil-N-(dietilsulfamil)-fosforoamidotiato de potasio obtenido en la primera etapa. Sin embargo, también puede hacerse reaccionar in situ, vale decir, sin aislarlo con el agente de alquilación, para obtener el N-metil-N-(dietilsulfamil)-fosforoamidotiolo de O-etil-S-n-propilo, con elevado grado de pureza y con buen rendimiento.

En la realización de la variante de procedimiento (b), preferiblemente se aplica un disolvente o diluyente inerte; pueden emplearse los disolventes citados precedentemente en relación con la variante de procedimiento (a) para obtener el producto deseado con alto grado de pureza y con buen rendimiento.

El procedimiento según la variante (b), puede ser realizado dentro de un intervalo amplio de temperaturas. Por lo general la reacción es llevada a cabo a temperaturas desde -20°C hasta el punto de ebullición de la mezcla, preferiblemente a temperaturas de 0 a 100°C . Aunque sea ventajoso realizar la reacción a la presión atmosférica, se la puede llevar a cabo también a una presión más elevada o más reducida.

Como ya se ha mencionado, los compuestos según la invención tienen un efecto insecticida, acaricida y nematocida excelente. Son eficaces contra parásitos de plantas, insectos anti-higiénicos, ácaros y nematodos y contra parásitos que atacan productos almacenados, y combinan una baja fitotoxicidad con una buena eficacia contra insectos chupadores y picadores y contra ácaros.

Por este motivo los compuestos de acuerdo con la invención pueden emplearse con buen éxito como plaguicidas para la protección de plantas, en el sector de la higiene y para la protección de productos almacenados.

5 Los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser aplicados también en el sector de la medicina veterinaria, dado que son eficaces también contra parásitos de animales, particularmente ectoparásitos, tales como larvas parasitarias de moscas, arácnidos, garrapatas y nematodos.

10 Las sustancias activas de acuerdo con el invento son bien tolerables por las plantas, muestran una baja toxicidad para seres de sangre caliente y pueden ser aplicadas para combatir parásitos pertenecientes al género de los artrópodos, tales como por ejemplo insectos y acáridos, y parásitos de la silvicultura pertenecientes al género de los nematodos (oxiuros), para proteger productos y materiales almacenados y en el sector de la higiene. Son eficaces contra especies normalmente sensibles, pero también contra especies resistentes en todas sus fases de desarrollo o por lo menos en ciertas fases del mismo. Entre tales parásitos arriba citados han de contarse:

15 del orden de los tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*;
del orden de Collembola, por ejemplo *Onychiurus armatus*;
del orden de los ortópteros, por ejemplo *Batta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis* y *Schistocerca gregaria*;

20
25

- del orden de los dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*;
- del orden de los isópteros, por ejemplo *Reticulitermes* spp.;
- del orden de Anoplura, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., y *Linognathus* spp.;
- 5 del orden de Mallophaga, por ejemplo *Trichodectes* spp. y *Damalinea* spp.;
- del orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis* y *Thrips tabaci*;
- 10 del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Plesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* y *Triatoma* spp.;
- del orden de los homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederæ*, *Pseudococcus* spp. y *Psylla* spp.;
- 15 del orden de los lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*,
- 20 *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earis*

- insulana, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*,
Panolis flammea, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*,
Carpocapsa pomonella, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*,
Ephestia kuehniella, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua*
5 *reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona*
magnanima y *Tortrix viridana*;
del orden de los coleópteros, por ejemplo *Anobium punctatum*, *Rhizo-*
pertha dominica, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hy-*
lotrupes bajulus, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon*
10 *cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna*
varivestis, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus*
spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulctus*, *Cosmopolites sordidus*,
Ceuthorrhynchus assimilis, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogo-*
derma spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Melige-*
15 *thes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tri-*
bolium spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Me-*
lolontha melolontha, *Amphimallon solstitialis* y *Costelytra zealandica*;
del orden de los himenópteros, por ejemplo *Diprion* spp., *Hoplocampa*
spp., *Lastus* spp., *Monomorium pharaonis* y *Vespa* spp. ;
20 del orden de los dípteros, por ejemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp.,
Culex spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp.,
Calliphora erythrocephala, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra*
spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus*
spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*,
25 *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*,

Dacus oleae y *Tipula paludosa*;

del orden de los sifonápteros, por ejemplo *Xenopsylla cheopis* y

Ceratophylus spp.;

del grupo de los arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus* y *Latrodectus*

5 *mactans*;

del orden de los ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas* spp.,

Ornithodoros spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllo-*

coptruta oleivora, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma*

spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp.,

10 *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus*

spp. y *Tetranychus* spp.

A los nematodos dañinos para las plantas

pertenece: *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*,

Tylenchulus semipenetrans, *Heterodera* spp., *Meloidogyne* spp.,

15 *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., y *Trichodorus*

spp.

Las sustancias activas de acuerdo con el

invento tienen también un efecto fungitóxico muy fuerte. En las con-

centraciones necesarias para la lucha contra hongos parásitos, son

20 inocuos para productos agrícolas. Los agentes fungitóxicos son aplica-

dos en la protección de plantas para combatir *Plasmodiophoromycetes*,

Oomycetes, *Chytridiomycetes*, *Zygomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidio-*

mycetes y *Deuteromycetes*.

Los compuestos según la invención son ex-

25 traordinariamente eficaces, particularmente contra *Piricularia oryzae*

fivas; en microcapsulaciones en sustancias polímeras y en envolturas para semillas; además, en formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, latas, espirales y similares de fumigación, así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

Estas formulaciones son producidas según procedimientos conocidos, por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulgentes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos; los hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o parafinas por ejemplo fracciones de petróleo, los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua.

Bajo diluyentes o vehículos gaseosos licuados han de entenderse líquidos que son gaseosos a la temperatura nor-

mal y a la presión normal, tales como por ejemplo los gases impelentes de aerosoles, tales como diclorodifluometano o triclorofluometano.

5 Como vehículos sólidos son aplicados preferiblemente minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita y tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como por ejemplo ácido silícico altamente disperso, tierra arcillosa (alúmina) y silicatos.

10 Ejemplos preferidos de emulgentes y agentes espumantes son los emulgentes no iónicos y aniónicos, tales como por ejemplo ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, tales como por ejemplo éteres alquil-arilpoliglicólicos, alquilosulfonatos, sulfatos de alquilo y arilsulfonatos, así como productos de hidrólisis de albúmina; ejemplos preferidos
15 de agentes dispersantes son, por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

También pueden ser aplicados en las formulaciones agentes adherentes o ligadores, tales como por ejemplo
20 carboximetilcelulosa, y polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, granulados o látices, tales como por ejemplo goma arábica, alcohol polivinílico y acetato de polivinilo.

Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio,
25 azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos, tales como alizarina, co-

lorantes azóicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.;

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0, 1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0, 5 y 90 %.

La aplicación de las sustancias activas según el invento se efectúa en forma de sus formulaciones comerciales y/o de las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones.

El contenido de sustancia activa de los preparados producidos a partir de las formulaciones corrientes en el comercio puede variar entre márgenes amplios. La concentración de sustancia activa en las preparaciones aplicadas asciende a 0, 001 a 20 % en peso, preferiblemente a 0, 005 a 10 % en peso.

Las sustancias activas según el invento pueden ser aplicadas según cualquier procedimiento usual, tal como por ejemplo riego, rociada, pulverización, esparcido, espolvoreo, espumación y gasificación. También pueden ser empleadas según el llamado procedimiento de volumen ultrabajo, que consiste en que el preparado de sustancia activa o la sustancia activa como tal se aplican a las plantas o a partes de las mismas, o en que la sustancia activa es inyectada en el suelo. También las semillas de las plantas pueden ser tratadas con la sustancia activa.

Por lo general la sustancia activa es aplicada en cantidades de dosificación de 0, 03 a 10 kg, preferiblemente de 0, 3 a 6 kg por hectárea de superficie de suelo. Según necesidad, sin

embargo estas cantidades pueden excederse o no alcanzarse.

En la aplicación contra parásitos antihi-
giénicos y de provisiones, las sustancias activas se distinguen por un
efecto residual sobresaliente sobre madera y arcilla, así como por una
5 buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

De acuerdo con la invención se proveen tam-
bién composiciones artropodocidas, nematodocidas o fungicidas que con-
tienen como sustancia activa un compuesto según la invención mezclado
con un diluyente o vehículo sólido, líquido, o gaseoso licuado, mezclado
10 con un diluyente o vehículo líquido que contiene un agente tensioactivo.

De acuerdo con la presente invención se pro-
vee también un procedimiento para combatir artrópodos (particularmen-
te insectos y ácaros), nematodos u hongos, que consiste en que a los
artrópodos, nematodos y hongos y/o su ambiente de vida se aplica un
15 compuesto según la invención solo o en forma de una composición que
contiene como sustancia activa un compuesto según la invención mezcla-
do con un diluyente o vehículo.

Son objeto de la presente invención productos
agrícolas protegidos contra el ataque por artrópodos, nematodos u hon-
20 gos de tal manera que son cultivados sobre áreas de agricultura, a las
cuales, inmediatamente antes del crecimiento y/o durante el crecimiento
fué aplicado un compuesto según la invención, solo o mezclado con un
diluyente o vehículo.

Los procedimientos tradicionales para lograr
25 un resultado de cosecha de productos de agricultura, pueden ser mejora-

dos, por la presente invención.

En los ejemplos que siguen se describen diversas composiciones parasiticidas según el invento. Los compuestos según la invención son identificados cada vez con el número del correspondiente ejemplo de preparación. Como "partes" han de entenderse partes en peso.

Ejemplo (i)

Un polvo mojable fué preparado reduciendo a polvo 15 partes del compuesto No. 1, mezclándolo con 80 partes de una mezcla (1 : 5) de tierra de diatomeas y caolín, y 5 partes de emulgente (éter polioxietilen-alkuilfenílico). Este polvo mojable puede ser diluído, antes de la rociada, a una concentración del 0,05 %.

Ejemplo(ii)

Un concentrado emulsionable fué preparado mezclando y agitando 30 partes del compuesto No. 4, 30 partes de xileno, 30 partes de metilnaftaleno y 10 partes de éter polioxietilen-alkuilfenílico. Antes de la rociada, puede ser diluído con agua a una concentración del 0,05 %.

Ejemplo (iii)

Un polvo seco fué preparado reduciendo a polvo 2 partes del compuesto No. 2, mezclándolo con 98 partes de una mezcla (1 : 3) de talco y arcilla, y espolvoreado.

Ejemplo (iv)

Un polvo seco fué preparado reduciendo a polvo 1,5 partes del compuesto No. 7, mezclándolo con 0,5 partes de

fosfato de isopropilo e hidrógeno (PAP) y con 98 partes de una mezcla (1 : 3) de talco y arcilla.

Ejemplo (v)

5 10 partes del compuesto No. 10, 10 partes de bentonita, 78 partes de una mezcla (1 : 3) de talco y arcilla y 2 partes de ligninsulfonato fueron mezcladas y distribuídas en 25 partes de agua. La mezcla fué mezclada íntimamente y entonces transformada, mediante una granuladora de extrusión, en un granulado con un tamaño de partículas de 350 a 700 μ (abertura de malla de 0, 83 a 0, 37 mm), que fué secado a 40-50°C.

Ejemplo (vi)

15 95 partes de polvo de arcilla con un tamaño de partículas de 0, 2 a 2 mm fueron introducidas en una mezcladora rotatoria y mojadas uniformemente durante la rotación con 5 partes de una solución del compuesto No. 11 en un disolvente orgánico. El granulado obtenido fué secado a 40-50°C.

Ejemplo (vii)

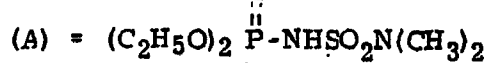
20 Un preparado aceitoso fué producido mezclando y agitando 0, 5 partes del compuesto No. 5 con 20 partes de un compuesto aromático de elevado punto de ebullición y 79, 5 partes de kerosene.

El efecto parasiticida de los compuestos según la invención surge de los siguientes ejemplos de ensayos biológicos.

25 En estos ejemplos los compuestos según la

invención están designados en cada caso con un número entre paréntesis que corresponde a los ejemplos de preparación dados subsiguientemente en la descripción.

Los siguientes compuestos conocidos son empleados como comparación:



(dado a conocer en la solicitud de patente japonesa No. 6199/63)

(B) = tiosfato O, O-diisopropil-S-bencílico

(producto comercial, en venta bajo la denominación de KITAZIN P).

10 Ejemplo A.

Ensayo de eficacia contra larvas de Prodenia litura.

Disolvente: 3 partes en peso de xileno

Emulgente: 1 parte en peso de éter polioxietileno-alquilfenílico

15 Para transformar la sustancia activa en un preparado adecuado, se mezcló 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada arriba de disolvente, que contenía la cantidad arriba indicada de emulgente; la mezcla fue diluída con agua hasta una concentración predeterminada.

20 Unas hojas de batata fueron sumergidas en una preparación acuosa de concentración de sustancia activa predeterminada. Después del secado al aire, las hojas fueron colocadas en un platillo de Petri de 9 cm de diámetro. Entonces fueron colocadas en el platillo de Petri 10 larvas de Prodenia litura Fabricius en el tercer estado de desarrollo y el platillo guardado a 28°C en una cámara climatizada. Al cabo de 24 horas fué determinado el número de larvas muertas

25

para calcular el grado de destrucción. Los resultados se aprecian en la Tabla A.

Tabla A.

Compuesto No.	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa en ppm de			
	1000	300	100	50
5	1	100	100	
	2	100	100	100
	3	100	100	100
	4	100		
	5	100		
10	6	100	100	
	7	100	100	
	8	100	100	100
	9	100	100	
	10	100		
15	11	100		
	A	0	0	0

Ejemplo B.

Ensayo de eficacia contra *Callosobruchus chinensis*.

20 El fondo de un platillo de Petri de 9 cm de diámetro fué cubierto con papel para filtrar, sobre éste aplicado 1 ml de una preparación acuosa de una concentración de la sustancia activa determinada, preparada según el ejemplo A, Entonces fueron introducidos en el platillo 20 escarabajos de la especie *Callosobruchus chinensis* y

el mismo fué guardado durante 24 horas a 28°C en una cámara climatizada. Transcurrido este lapso, fue determinado el número de escarabajos muertos, para calcular el grado de destrucción. Los resultados son visibles de la Tabla B.

5

Tabla B.

Compuesto No.	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa en ppm de		
	1000	100	10
1	100		
10 2	100	100	
3	100		
4	100		
5	100		
6	100		
15 7	100	100	
8	100	100	100
9	100	100	
10	100	100	100
11	100	100	100
20 A	0	0	0

Ejemplo C.

Ensayo de eficacia contra el ácaro *Tetranychus cinnabarinus* (ensayo de rociada)

25 Las hojas de plantas de haba de España en el estado de desarrollo de 2 hojas, fueron inoculadas con 50 a 60 larvas de *Tetranychus cinnabarinus*. Las plantas de haba de España fue-

ron plantadas en macetas de 9 cm de diámetro cada una. A los 2 días de la inoculación fué rociada sobre las hojas una preparación acuosa con predeterminada concentración de la sustancia activa, producida según el ejemplo A, en cantidades de 20 ml por maceta. Luego las macetas fueron guardadas durante 10 días en un invernáculo; transcurrido este lapso fué calculada la eficacia acaricida que fué evaluada según la siguiente escala:

- 3: un 0 % de ácaros sobrevivientes
- 2: no más de un 5 % de ácaros sobrevivientes
- 10 1: entre un 5 y un 50 % de ácaros sobrevivientes
- 0: más de un 50 % de ácaros sobrevivientes

Los resultados se observan en la tabla C.

Tabla C.

15	Compuesto No.	efecto del tratamiento a una concentración de la sustancia activa en ppm de		
		1000	300	100
	1	3	3	3
	2	3	3	3
20	3	3	3	3
	4	3	3	3
	5	3	3	3
	6	3		
	7	3	3	
25	8	3	3	
	9	3		

T a b l a C. (continuación)

Compuesto No.	efecto del tratamiento a una concentración de la sustancia activa en ppm de		
	1000	300	100
5 10	3		
11	3		
A	0	0	0

Ejemplo D.

10 Ensayo de eficacia contra el ácaro *Tetranychus cinnabarinus* (ensayo de riego).

Las hojas de las plantas de haba de España en el estado de desarrollo de 2 hojas fueron infestadas con 50 a 100 imagos del *Tetranychus cinnabarinus*. Al cabo de 2 días, una preparación acuosa con la concentración de la sustancia activa prede-

15 terminada producida según el ejemplo A, fué suministrada por riego a las raíces de las plantas de haba de España en cantidades de 20 ml por maceta. Subsiguientemente, las macetas fueron guardadas durante 10 días en invernáculo; transcurrido este lapso fué determinado el efecto acaricida, que fue evaluado según la siguiente escala:

- 20
- 3: un 0 % de ácaros sobrevivientes
 - 2: no más de un 5 % de ácaros sobrevivientes
 - 1: entre un 5 y un 50 % de ácaros sobrevivientes
 - 0: más de un 50 % de ácaros sobrevivientes

Los resultados se observan en la Tabla

Tabla D.

Compuesto No.	efecto del tratamiento a una concentración de la sustancia activa en ppm de		
	1000	300	100
1	3	3	3
5 2	3	3	
3	3	3	3
4	3	3	
5	3	3	3
6	3	3	
10 9	3	3	
10	3	3	
A	0	0	0

Ejemplo E.

Ensayo de eficacia contra *Meloidogyne incognita* acrita.

15 Un preparado de sustancia activa fue producido reduciendo a polvo 2 partes en peso de sustancia activa que se mezclaron con 98 partes en peso de talco. La sustancia activa preparada como precedentemente se ha descrito, fué introducida en tierra inoculada con *Meloidogyne incognita* acrita, de tal modo que resultaran

20 concentraciones de 50, 25, 10 y 5 ppm, respectivamente. La mezcla fué agitada y mezclada uniformemente y luego introducida en macetas con una superficie de 0,0002 áreas cada una. En la tierra así tratada fueron sembradas cada vez unas 20 semillas de tomate, variedad

Kurihara, por maceta, Las semillas de tomate fueron cultivadas en un

25 invernáculo. Transcurridas cuatro semanas, las plantas fueron sacadas

de las macetas, sin dañar las raíces; el grado de ataque de 10 raíces elegidas arbitrariamente fué evaluado en base a la siguiente escala para determinar el índice de nudos de las raíces:

Grado de ataque:

- 5 0 - ninguna formación de nudos en las raíces (eficacia del tratamiento perfecta)
- 1 - ligera formación de nudos en raíces,
- 3 - formación fuerte de nudos en las raíces,
- 4 - formación muy fuerte de nudos en las raíces (correspondiente a aquella en la superficie testigo no tratada)

$$10 \text{ Índice de nudos en las raíces} = \frac{\sum (\text{evaluación} \times \text{número de raíces})}{(\text{número total de raíces examinadas}) \times 4} \times 100$$

Según la ecuación precedente fué determinada

la siguiente eficacia del tratamiento.

$$15 \text{ Eficacia del tratamiento} =$$

$$\frac{(\text{índice de nudos en las raíces de las macetas no tratadas}) - (\text{índice de nudos en las raíces de las macetas tratadas})}{(\text{índice de nudos en las raíces de las macetas no tratadas})} \times 100$$

$$20 \text{ } \frac{(\text{índice de nudos en las raíces de las macetas no tratadas})}{(\text{índice de nudos en las raíces de las macetas no tratadas})}$$

Una eficacia del tratamiento del 100 % significa una eficacia perfecta. Los resultados se observan en la tabla E.

Tabla E.

Compuesto No.	eficacia del tratamiento en % a una concentra- ción de la sustancia activa en ppm de			
	50	25	10	5
1	100	100		
5	2	100	100	
	3	100	100	100
	4	100	100	
	6	100	100	
	7	100		
10	8	100	100	
	9	100	100	
	11	100		
	A	0	0	0

Ejemplo F.

15 Ensayo de eficacia contra *Piricularia oryzae* por riego (ensayo en una cámara de vidrio)

Disolvente: 3,6 partes en peso de dimetilformamida

Emulgente: 0,15 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico

Agua: 96,25 partes en peso.

20 Una solución concentrada fué preparada mezclando la cantidad de sustancia activa necesaria para la concentración predeterminada con las cantidades arriba indicadas de disolvente y emulgente; esta solución fué diluída con la cantidad de agua arriba indicada.

25 Unas plantas de arroz acuático, variedad Asahi, fueron cultivadas en tierra de arrozal en macetas de cerámica

de una superficie de 0,01 m². Cada maceta contenía 5 plantas que fueron mantenidas bajo 1 a 2 cm de agua. En el estado de desarrollo de 4 a 5 hojas, una solución al 0,08 % de sustancia activa preparada de la manera precedentemente descripta, fué aplicada mediante una pipeta 5 directamente a la superficie del agua en cantidades de 10 ml por maceta, de tal modo que las plantas de arroz no entraron en contacto directo con la solución. Esta cantidad de dosificación corresponde a 8 kg de sustancia activa por hectárea.

Al cabo de 4 días, las plantas de arroz fueron inoculadas por pulverización de una suspensión de esporos de 10 *Piricularia oryzae*. Las plantas fueron guardadas durante 24 horas en una cámara de inoculación a 23-25°C y a 100 % de humedad relativa del aire, y luego en una cámara de vidrio a 20-28°C. A los 8 días de la inoculación, la extensión de la superficie de las partes de las hojas atacadas por *Piricularia oryzae* fue comparada con la extensión del ataque 15 en las plantas de arroz inoculadas pero no tratadas, y la relación preventiva de enfermedad fué calculada en %. Al mismo tiempo fué evaluado visualmente el daño atribuible a la fitotoxicidad de la sustancia activa. El símbolo " - " significa una ausencia total de daños fitotóxicos.

20 Los resultados se observan en la Tabla F.

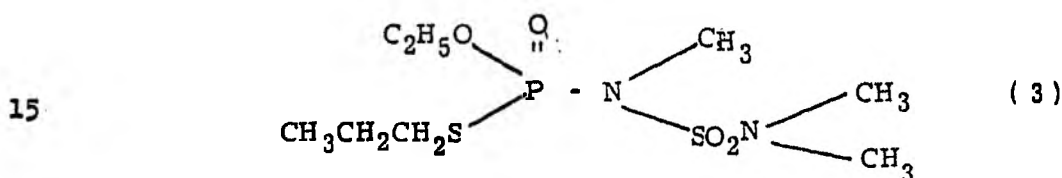
Tabla F.;

Resultados del ensayo de riego. Efecto contra *Piricularia oryzae*.

Com- puesto No.	número de puntos de ataque por hoja	relación preventiva de la enfermedad en %	daño
25 3	0	100	-
B	3,3	84	-
testigo no tratado	20,5	0	-

lica de hidrosulfuro de potasio. La solución formada fué mezclada con 32 g de N-metil-N-(dietilsulfamil)-fosforoamidotioloato de O, O-di-
5 etilo y la mezcla fué agitada durante 4 a 5 horas a 70-75°C. Después de bajar la temperatura interna hasta aproximadamente 40°C, el producto fué mezclado con 14 g de bromuro de n-propilo. La mezcla fué agitada entonces durante otras 3 horas a 65-70°C para completar la
10 reacción. El componente volátil fué eliminado de la mezcla de reacción por evaporación bajo presión reducida. El residuo fué mezclado con tolueno y la mezcla lavada con agua y con una solución acuosa al 1 % de hidróxido de sodio. Después de la deshidratación con sulfato de sodio anhidro, el tolueno fué eliminado por evaporación, y se obtuvieron 20 g de N-metil-N-(dietilsulfamil)-fosforoamidotioloato de O-etil-S-n-propilo en forma de aceite incoloro, $n_D^{20} = 1,4805$.

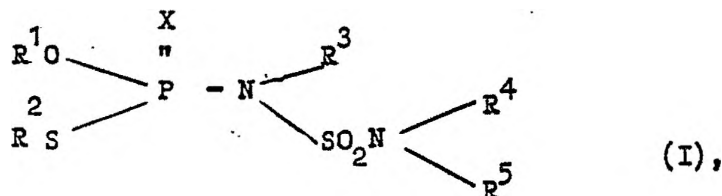
Ejemplo 3.



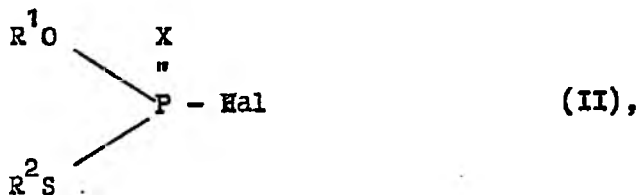
30 g de O-etil-N-metil-N-(dimetilsulfamil)-
fosforoamidotioloato de potasio fueron disueltos en 150 ml de metiletilcetona y la solución mezclada con 14 g de bromuro de n-propilo. La
mezcla fué calentada durante 3 horas a 60-70°C para completar la
20 reacción. Después de la eliminación de la metiletilcetona por destilación, el residuo fué mezclado con tolueno y luego lavado con agua y con una solución al 1 % de hidróxido de sodio. Después de la deshidratación con sulfato de sodio anhidro, el tolueno fué eliminado por evapo-

REIVINDICACIONES

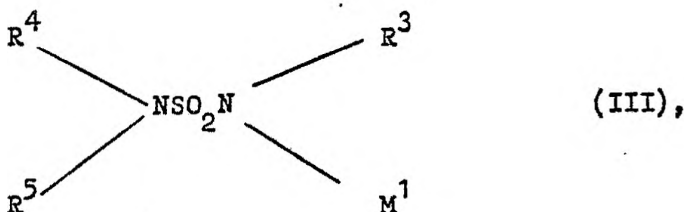
1.- Procedimiento para la obtención de amidas-
-ésteres del ácido fosfórico, de fórmula general:




5 en la cual significan :
 R^1 alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; R^2 alquilo o alqueni-
lo con hasta 6 átomos de carbono; R^3 alquilo con 1 a 6 áto-
mos de carbono o arilo; R^4 alquilo con 1 a 6 átomos de car-
bono; R^5 alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o arilo, y X
10 oxígeno o azufre, caracterizado porque a) halogenuros de
tio- o ditiofosforilo de fórmula general:

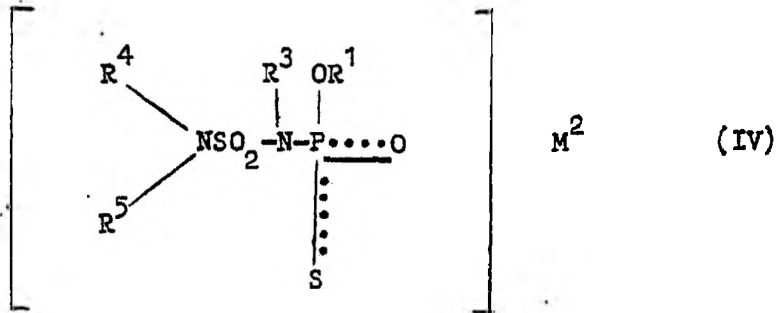


en la cual R^1 , R^2 y X tienen los significados indicados an-
teriormente y Hal significa halógeno, se hace reaccionar
15 con una sal de sulfamida de fórmula general:

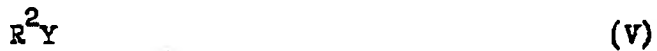


 en la cual R^3 , R^4 y R^5 tienen los significados indicados
anteriormente, y M^1 significa un metal alcalino, o b) con

la condición de que X significa oxígeno, un fosforoamido-
tioato de fórmula general:



5 en la cual R¹, R³, R⁴ y R⁵ tienen los significados indicados
anteriormente y M² significa un metal alcalino o un grupo
amonio, se hace reaccionar con un agente de alquilación o
de alquenilación de fórmula general:



10 en la cual R² tiene el significado indicado anteriormente,
e Y significa halógeno o un grupo ácido sulfónico.

2.- Procedimiento para la obtención de
amidas-ésteres del ácido fosfórico, tal y como queda sus-
tancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 20 SET. 1977

NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO, K.K.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz