

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



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

ES

11	NUMERO	10	A1
21			
22	FECHA DE PRESENTACION		

462.836

1.10.77

PATENTE DE INVENCION

ESPAÑA

A1 462.836 78 1201 A01N 9/36

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	729.029		4.10.76		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07F 1 A01N		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN METODO PARA PREPARAR COMPOSICIONES INSECTICIDAS Y OVICIDAS"

71	SOLICITANTE (S)
	M&T CHEMICALS INC.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	American Lane, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
	Edwin Louis Sukman

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.898)

1

Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a la represión de insectos. Se refiere además a composiciones para combatir insectos y acáridos, que pueden aplicarse directamente a estos organismos, a sus huevos o a sustratos, particularmente plantas, que están infestados con estos organismos.

5

10

Se han descrito numerosos compuestos de fósforo como agentes eficaces de represión de insectos y ácaros. Por ejemplo, en la patente de los EE.UU. n.º 2.754.242 se describe el uso de bis(halofenil)fosfinatos de alcohol para exterminar ácaros de dos motas. Muchos de estos compuestos no son prácticos para uso comercial, ya que tienen que estar presentes en niveles de concentración relativamente altos (500 partes por millón o más) para ser eficaces. Por lo tanto, el coste de uso de estos materiales de la técnica anterior puede ser tan alto que los excluye de su uso en aplicaciones a gran escala.

15

20

Se ha encontrado ahora que ciertas bis(halofenil)fosfinas terciarias, ciertos óxidos de fosfina y sulfuros de fosfina, son insecticidas y acaricidas notablemente eficaces que pueden emplearse a niveles de concentración inferiores a los posibles hasta ahora usando muchos materiales de la técnica anterior relacionados estructuralmente, incluyendo los descritos en la patente de los EE.UU. antes citada n.º 2.754.242.

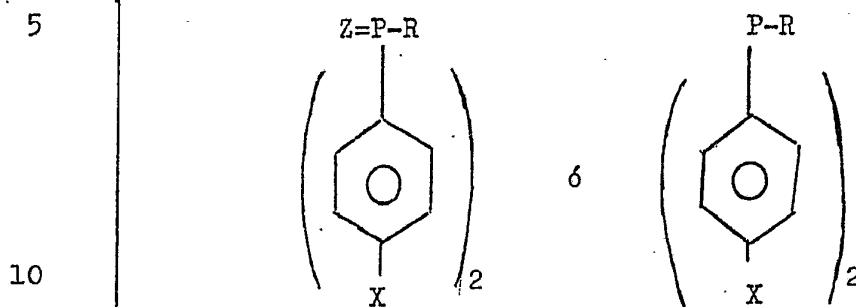
25

Resumen de la invención

Esta invención proporciona un método para matar insectos y esterilizar huevos de insectos y ácaros, aplicando a dichos insectos, dichos huevos, o a sustratos susceptibles de infestación con dichos insectos o ácaros, una

30

1 cantidad eficaz, desde un punto de vista insecticida y --  
 ovicida, de un compuesto de fósforo que tiene la fórmula:



15 donde R está seleccionado del grupo que consta de radica-  
 les alochilo que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono,  
 radicales alqueno y alquino que contienen entre 2 y -  
 12 átomos de carbono, radicales cicloalcoholo, arilo, al-  
 carilo, aralcoholo y haloalcoholo, X representa un átomo  
 20 de halógeno seleccionado del grupo que consta de átomos -  
 de flúor, cloro, bromo y yodo, y Z representa oxígeno o -  
 azufre.

#### Descripción detallada de la invención

25 Los presentes insecticidas y ovicidas son bis(p-halo  
 fenil)fosfinas terciarias, óxidos de fosfina y sulfuros -  
 de fosfina. Cuando R en la fórmula anterior representa -  
 un radical alcoholo, puede contener uno o más átomos de -  
 halógeno como sustituyentes. Estos compuestos combaten -  
 de modo eficaz a los insectos a concentraciones considera-  
 30 blemente menores que las que pueden conseguirse usando --

1 -compuestos estructuralmente afines, tales como los bis(ha  
lofenil)fosfinatos antes citados, que se describen en la  
bibliografía química y de patentes. La eficacia compara-  
da de los presentes compuestos y la criticidad de los sus-  
5 tituyentes, tanto sobre los radicales fenilo como sobre -  
el átomo de fósforo, se demuestra en los ejemplos que se  
acompañan. Además de matar las fases de crisálida y adul-  
to de los insectos, los presentes compuestos inhiben tam-  
bién el desarrollo de los huevos, tanto de insectos como  
10 de ácaros. A menores concentraciones, los compuestos pre-  
sentes actúan como esterilizantes químicos.

Aunque muchos insecticidas y ovicidas son eficaces -  
cuando se pulverizan sobre hojas de plantas infestadas, -  
los compuestos de la presente invención son únicos porque  
15 pueden aplicarse también al suelo que rodea las raíces de  
la planta, y son transportados por la planta hasta las ho-  
jas, donde son muertos los insectos y huevos.

Muchas de las bis(halofenil)fosfinas terciarias de la  
presente invención se describen en la bibliografía quími-  
ca. Las fosfinas se preparan convenientemente haciendo -  
reaccionar el adecuado halogenuro de halofenilmagnesio y  
dicloroorganofosfina. Las dicloroorganofosfinas, o bien  
pueden obtenerse de suministradores comerciales, o pueden  
20 sintetizarse usando métodos de preparación conocidos, por  
ejemplo los descritos en "Compuestos Organofosforados", -  
por G. M. Kosolapoff, publicado por John Wiley and Sons,  
Inc. La bis(halofenil)organofosfina resultante se convier-  
te fácilmente en el correspondiente óxido de fosfina, o -  
sulfuro de fosfina, haciendo reaccionar la fosfina con pe-  
25 róxido de hidrógeno o azufre elemental, respectivamente.  
30

1 Alternativamente, los óxidos de fosfina pueden prepa  
rarse directamente a partir de un halogenuro de halofenil  
magnesio haciéndolo reaccionar con el dicloruro organofos  
fónico apropiado,  $\text{R}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{PCl}_2$ .

5

Los ejemplos siguientes dan métodos específicos para  
preparar y usar compuestos representativos abarcados por  
las reivindicaciones que se acompañan. Todas las partes  
y los tantos por ciento son en peso.

10

Ejemplo 1 - Óxido de bis(p-clorofenil)metilfosfina.

A 900 cc de una disolución que contenía 1,143 moles  
de bromuro de p-clorofenilmagnesio disueltos en tetrahi--  
drofurano se les añadieron 73 g (0,55 moles) de dicloruro

15

metilfosfónico,  $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{PCl}_2$ , disueltos en 400 cc de tetrahidro  
furano. La adición requirió dos horas, tiempo durante el  
cual la mezcla de reacción se agitó y la temperatura se -  
mantuvo entre 30 y 40°C. Después de completar la adición,  
la mezcla de reacción se calentó hasta la temperatura de  
20 ebullición durante una hora, se enfrió y después se some-  
tió a extracción usando 2 litros de cloroformo. La capa  
de cloroformo se secó después usando sulfato de magnesio  
anhidro, y el disolvente se separó bajo presión reducida.  
El residuo sólido se recristalizó una vez a partir de ben  
25 ceno, dando 90 g de un sólido blanco que fundía entre 167  
y 169°C. El análisis del producto recristalizado reveló  
que tenía un contenido de fósforo de 10,9% y un contenido  
de cloro de 22,3%. El contenido calculado de fósforo y -  
cloro del óxido de bis(p-clorofenil)metilfosfina es de --  
30 10,9 y 24,9%, respectivamente. La estructura del compues

1 -to se confirmó por resonancia magnética nuclear.

Ejemplo 2 - Oxido de bis(p-clorofenil)clorometilfosfina.

5 A una disolución que contenía 69 g (0,39 moles) de -  
dicloruro clorometilfosfónico y 400 cc de tetrahidrofurano  
se le añadieron 285 cc de una disolución en tetrahidrofurano  
que contenía 0,789 moles de bromuro de p-clorofenilmagnesio. La adición se hizo gota a gota y requirió dos  
horas, y durante este tiempo la temperatura de la mezcla  
de reacción se mantuvo en 30°C. Una vez completada la --  
10 adición, la mezcla se agitó durante dos horas, mientras -  
que la temperatura se mantuvo en 60°C. Una vez enfriada  
la mezcla a temperatura ambiente, se añadieron gradualmen  
te 400 cc de agua, y después 1200 cc de cloruro de metile  
no. Después, la capa orgánica se separó, se secó usando  
15 sulfato de magnesio anhidro, y el cloruro de metileno se  
separó bajo presión reducida. El residuo se hizo pasar a  
través de una columna de alúmina neutra usando acetato de  
etilo como eluyente. El sólido obtenido después de la se  
paración del eluyente y de una recristalización del resi  
20 duo a partir de benceno, pesaba 90 g, fundía a entre 114  
y 117°C, y daba el análisis siguiente: cloro 32,8%, fósfo  
ro 9,89%. Los valores calculados para el óxido de bis(p-  
-clorofenil)clorometilfosfina son 33,3 y 9,70%, respecti  
vamente. El espectro de resonancia magnética nuclear era  
25 concordante con la estructura deseada.

Ejemplo 3 - Bis(p-clorofenil)metilfosfina.

A 12,6 g de virutas de magnesio se les añadió gradual  
mente una disolución que contenía 96 g (0,50 moles) de p-  
-clorobromobenceno y 180 cc de tetrahidrofurano. La mez  
30 cla de reacción se agitó y se mantuvo bajo una atmósfera

1 de nitrógeno durante la adición, tras lo cual el contenido  
del recipiente se calentó a temperatura de reflujo duran-  
te dos horas. Cuando se hubo enfriado la mezcla de reac-  
ción, se añadió gradualmente una disolución de metildiclo-  
5 rofosfina (29,3 g, 0,25 moles) en 25 cc de tetrahidrofura  
no. Una vez completada esta adición, la mezcla de reac-  
ción se calentó a temperatura de reflujo durante dos ho-  
ras. Cuando la mezcla se hubo enfriado, se vertió lenta-  
mente en 500 cc de agua fría y después se acidificó a un  
10 pH de 5 usando ácido clorhídrico acuoso. La disolución -  
acuosa resultante se sometió a extracción usando clorofo-  
mo. La capa orgánica se secó después sobre sulfato de ---  
magnesio anhidro, y el cloroformo se separó bajo presión  
reducida. El residuo que quedó después de la separación  
15 del cloroformo pesaba 64 g y se destiló, recogándose la  
fracción que hervía a entre 155 y 160 bajo una presión de  
0,5 mm Hg. Este producto de destilación se convirtió en  
un sólido blanco por enfriamiento. El material sólido pe-  
saba 34 g. y tenía el análisis siguiente:

	<u>Encontrado</u>	<u>Calculado</u>
Fósforo	10,9%	11,5%
Cloro	25,9%	26,4%

Ejemplo 4 - Sulfuro de bis(p-clorofenil)propilfosfina

25 Se preparó bis(p-clorofenil)propilfosfina haciendo -  
reaccionar 0,2 moles de propildiclorofosfina con 0,4 mo-  
les de bromuro de p-clorofenilmagnesio. El producto se -  
aisló por extracción con cloroformo y destilación como se  
ha descrito antes. Se recogió la porción que hervía en-  
30 tre 160 y 165°C. El análisis correspondía a la bis(p-clo-  
rofenil)propilfosfina.

1           Una porción de 18 g (0,061 moles) de la fosfina se -  
combinó con 150 cc de benceno, y después con 2,1 g (0,065  
moles) de azufre. La mezcla resultante se agitó una hora,  
y el disolvente se separó bajo presión reducida. Después  
5 de una recristalización a partir de éter dietílico, el --  
producto sólido pesó 16 g y fundía a entre 102 y 107°C. -  
Se encontró que este producto contenía 9,21% de fósforo,  
22,2% de cloro y 8,33% de azufre. Los valores calculados  
de sulfuro de bis(p-clorofenil)propilfosfina son de 9,42,  
10 21,6 y 9,73% , respectivamente.

          Cuando se emplean las fosfinas de la presente inven-  
ción para combatir insectos y ácaros, los óxidos de fosfi-  
na y los sulfuros de fosfina pueden aplicarse directamente  
sobre insectos, huevos, plantas infestadas, o a plantas y  
15 otros sustratos que son susceptibles de infestación por -  
insectos y ácaros. La actividad residual a largo plazo -  
y la baja fitotoxicidad que caracterizan a los presentes  
agentes tóxicos hacen posible aplicar estos compuestos a  
plantas varios días, y en algunos casos varias semanas, -  
20 antes del momento en que la planta se verá expuesta a los  
insectos o ácaros.

          Los compuestos de la presente invención se aplican -  
convencionalmente a plantas en forma de una pulverización  
líquida, un polvo sólido o un polvo humectable.

25           Las composiciones adecuadas para pulverización se --  
preparan usualmente diluyendo concentrados líquidos o pol-  
vos humectables que contienen entre 10 y 90% del agente -  
tóxico activo. Para evitar el gasto de transportar formu-  
laciones que contienen grandes cantidades de diluyentes -  
30 inertes, la dilución final se efectúa finalmente en el lu

1 -gar en que ha de aplicarse la composición. La concentra-  
ción de agente tóxico en una pulverización para aplicacio-  
nes en gran escala está entre 10 y 1000 partes por millón  
(ppm), y preferiblemente entre 100 y 500 partes por millón.

5 Las composiciones sólidas en polvo, que generalmente  
se aplican a un área relativamente pequeña, contienen en-  
tre 1 y 50% en peso de agente tóxico activo, y preferible-  
mente entre 1 y 10% .

10 La concentración de agente tóxico requerida en una -  
formulación dada dependerá de varios parámetros, que in-  
cluyen el método de aplicación, es decir si es al nivel -  
del suelo o desde un aeroplano, de la actividad del agen-  
te tóxico particular contra un insecto o ácaro dado, y de  
las condiciones climáticas de la zona tratada.

15 En la preparación de composiciones en polvo o polvos  
humectables, los agentes tóxicos presentes pueden mezclar-  
se con muchos sólidos finamente divididos empleados co-  
rrientemente, tales como tierra de batán, atapulgita, ben-  
tonita, pirofilita, vermiculita, tierra de diatomeas, tal-  
20 co, tiza, yeso, serrín, y similares. El vehículo finamen-  
te dividido es molido o mezclado con el agente tóxico, o  
mojado con una dispersión del agente tóxico en un líquido  
volátil. Dependiendo de las composiciones de los ingre-  
dientes, estas composiciones pueden emplearse en forma de  
25 concentrados y diluirse después con más vehículos sólidos,  
para obtener la cantidad deseada de agente tóxico activo.  
Asimismo, tales composiciones en polvo concentradas pue-  
den incorporarse en mezcla íntima con agentes dispersan-  
tes tensioactivos, tales como agentes emulsionantes o dis-  
persantes iónicos o no iónicos, para formar concentrados  
30

1 para pulverización. Tales concentrados son fácilmente dis-  
persables en vehículos líquidos para formar composiciones  
para pulverización o formulaciones líquidas que contienen  
los agentes tóxicos en cualquier cantidad deseada. La ---  
5 elección del agente tensioactivo y la cantidad empleada --  
están determinadas por la capacidad del agente para facili-  
tar la dispersión del concentrado en el vehículo líquido y pro-  
ducir la composición líquida deseada. Los vehículos líqui-  
dos adecuados incluyen el agua, metanol, etanol, isopropa-  
10 nol, la metil-etil-cetona, acetona, cloruro de metileno, -  
clorobenceno, tolueno, xileno y destilados de petróleo. --  
Entre los destilados de petróleo preferidos se encuentran  
los que hierven casi enteramente por debajo de 205°C a ---  
presión atmosférica, y que tienen un punto de vaporización  
15 súbita superior a alrededor de 30°C.

Alternativamente, el agente tóxico puede mezclarse --  
con un líquido orgánico adecuado inmisible con el agua y  
un agente dispersante tensioactivo para producir concentra-  
dos emulsionables, que pueden diluirse después con agua y  
20 aceite para formar mezclas de pulverización en forma de ---  
emulsiones de aceite en agua. En tales composiciones, el  
vehículo comprende una emulsión acuosa, es decir, una mez-  
cla de disolvente inmisible con el agua, agente emulsio---  
nante, y agua. Agentes dispersantes preferidos que pueden  
25 emplearse en estas composiciones son solubles en aceite, e  
incluyen los productos de condensación de óxidos de alcohi-  
leno con fenoles y ácidos orgánicos o inorgánicos, deriva-  
dos de polioxietileno de ésteres de sorbitán, alcoholaril-  
sulfonatos, éter-alcoholes complejos, jabones de caoba, y  
30 similares. Líquidos orgánicos adecuados, a emplear en las

1 -- composiciones, incluyen los destilados de petróleo, el --  
hexanol, los hidrocarburos halogenados líquidos, y los --  
aceites orgánicos sintéticos. Los agentes dispersantes -  
tensioactivos se emplean usualmente en las dispersiones -  
5 líquidas y emulsiones acuosas en la cantidad de desde al-  
rededor de 1 a alrededor de 20 por ciento en peso, con re-  
lación al peso combinado del agente dispersante y el agen-  
te tóxico activo.

10 Los ejemplos siguientes demuestran la eficacia de los  
compuestos de la presente invención como insecticidas y -  
ovicidas. Se prepararon formulaciones disolviendo el com-  
puesto a ensayar en una mezcla de acetona y un tensioacti-  
vo líquido del tipo de alcohol-aril-poliéter-alcohol (Tri-  
ton <sup>®</sup> X-155) y diluyendo la composición resultante a la  
15 concentración deseada usando una mezcla de agua-acetona,  
de modo que la formulación final contenía 10% de acetona  
y 10 partes por millón (ppm) del agente tensioactivo.

#### Ejemplo 5

20 Se determinó la actividad de un compuesto dado como  
acaricida de contacto contra el ácaro de dos motas (*Tetra-  
nychus urticae*) transfiriendo ácaros adultos y en crisáli-  
da a las hojas de plantas de lima Sieva. Veinticuatro ho-  
ras después de esta transferencia, las hojas fueron, o --  
bien pulverizadas con la formulación antedicha, que conte-  
25 nía 200 ppm del compuesto a ensayar, o bien sumergidas en  
ella. Si el compuesto tenía que evaluarse como acaricida  
y ovicida endoterápico, 21 cc de una formulación que con-  
tenía 520 ppm del compuesto activo se vertieron en el sue-  
lo que circundaba a la planta infestada.

30 De nueve a doce días después de la aplicación de la

1 - formulación, las hojas de todas las plantas se examinaron  
usando un microscopio para determinar el número de ácaros  
y huevos muertos.

5 Se encontró que los compuestos que siguen eran acari-  
cidas eficaces de tipo de contacto a una concentración de  
200 ppm, ya que mataban al menos el 70% de los ácaros adul-  
tos, de las crisálidas y/o los huevos:

Oxido de bis(p-clorofenil)etilfosfina,  
bis(p-clorofenil)etilfosfina,  
10 óxido de bis(p-clorofenil)metilfosfina,  
óxido de bis(p-clorofenil)clorometilfosfina,  
óxido de bis(p-clorofenil)propilfosfina,  
sulfuro de bis(p-clorofenil)metilfosfina,  
bis(p-clorofenil)metilfosfina,  
15 bis(p-clorofenil)n-propilfosfina,  
óxido de bis(p-clorofenil)isopropilfosfina,  
óxido de bis(p-clorofenil)terc-butilfosfina,  
óxido de bis(p-bromofenil)metilfosfina,  
óxido de bis(p-fluorofenil)metilfosfina.

20 Los compuestos siguientes, relacionados estructural-  
mente con los acaricidas de la presente invención, eran -  
ineficaces para combatir los ácaros o sus huevos (menos -  
de 30% de ácaros o huevos muertos) a una concentración de  
200 ppm:

25 Oxido de difenilmetilfosfina,  
óxido de difenilclorometilfosfina,  
óxido de bis(p-clorofenil)triclorometilfosfina,  
óxido de bis(m-clorofenil)metilfosfina,  
óxido de tris(p-clorofenil)fosfina,  
30 óxido de bis(p-cloro-m-nitrofenil)metilfosfina,

1            óxido de bis(p-tolil)metilfosfina,  
               óxido de bis(m,p-diclorofenil)metilfosfina,  
               óxido de bis(p-clorofenil)hidroximetilfosfina,  
               óxido de bis(p-cloro-o-metilfenil)metilfosfina.

5            Dos de los acaricidas más eficaces, el óxido de bis(p-  
 -clorofenil)metilfosfina (A) y el óxido de bis(p-clorofe-  
 nil)clorometilfosfina (B), se evaluaron además para averi-  
 guar la concentración más baja a la que estos compuestos -  
 eran eficaces. Los datos de este ensayo se resumen en la  
 10            tabla siguiente, juntamente con los resultados obtenidos  
 usando N'(4-cloro-o-toluil)N,N-dimetilformamidina (Gale-  
 cron <sup>(R)</sup>), un acaricida y ovicida aceptado comercialmente.  
 Todas las plantas se valoraron doce días después de haber  
 sido pulverizadas con la formulación de ensayo.

15	COMPUESTO	CONCENTRACION (PPM)	% DE REPRESION DE ACAROS ADULTOS	Nº DE HUEVOS MUERTOS
	A	400	100	525
	o	100	68	545
		25	53	-
20	B	400	100	605
		100	90	670
		25	94	-
	Galecron <sup>(R)</sup> (testigo)	400	65	135
		100	0	-
25		25	0	-

30            Una formulación que contenía 100 ppm de óxido de - -  
 bis(p-clorofenil)clorometilfosfina se vertió sobre el sue-  
 lo que rodeaba a las raíces de una planta de lima Sieva -  
 que estaba infestada con ácaros y huevos. Seis días des-  
 pués, el 97% de los ácaros adultos y el 90% de los huevos  
 habían muerto sobre una hoja. El examen de una segunda -

1 hoja reveló que había muerto el 100% de los huevos.

Ejemplo 6

5 Este ejemplo demuestra la eficacia del óxido de bis(p-  
-clorofenil)metilfosfina como insecticida y ovicida para -  
el escarabajo de la habichuela mejicana.

Unos escarabajos de habichuela mejicana recién naci--  
dos se confinaron en una caja durante dos días, juntamente  
con varias plantas de habichuela no tratadas. Al tercer -  
día, los escarabajos se clasificaron según su sexo. Siete  
10 escarabajos hembras y cinco machos se confinaron en una ca  
ja juntamente con seis plantas de habichuelas que se había  
tratado previamente con una dispersión acuosa del compues-  
to de ensayo. La dispersión se preparó disolviendo la can  
tidad requerida de compuestos en una pequeña cantidad de -  
15 acetona, juntamente con 1000 partes por millón (ppm) de un  
tensioactivo no iónico, un alcohol-aril-poliéter-alcohol  
obtenible como Triton <sup>(R)</sup> X-155 de la Rohm and Haas Compa-  
ny. La cantidad de acetona empleada se calculó de tal mo  
do que la dispersión final obtenida tras la adición de la  
20 cantidad requerida de agua contenía 100 ppm del tensioac-  
tivo. La dispersión resultante, que contenía una concen-  
tración especificada del compuesto de ensayo, se pulveri-  
zó sobre las hojas de las plantas de habichuela inmediata  
mente antes de la introducción de los escarabajos. Dos -  
25 días después de esta introducción se hizo un recuento de  
mortalidad. Al día siguiente, se recogieron todos los ra  
cimos de huevos que hubiera presentes, y seis plantas no  
tratadas se colocaron en la caja junto con los escaraba--  
jos. Los racimos de huevos, juntamente con el área de la  
30 hoja en la que estaban, se separaron y se colocaron en --

1 una bandeja petri que permaneció cinco días en un incuba-  
dor mantenido a una temperatura de 78°C y una humedad re-  
lativa de 90%. También se recogieron racimos de huevos -  
los dos días siguientes, tanto de las plantas tratadas co-  
5 mo de las no tratadas. Después de sacarlos del incubador,  
los racimos de huevos se colocaron en recipientes transpa-  
rentes, junto con hojas de planta de habichuela no trata-  
das. Se observó y se anotó el tanto por ciento de huevos  
de cada racimo que produjeron larvas. Cualquier larva que  
10 salió se transfirió a plantas no tratadas de habichuela -  
para su observación.

Los compuestos sometidos a ensayo fueron óxido de --  
bis(p-clorofenil)metilfosfina (A) y óxido de bis(p-cloro-  
fenil)clorometilfosfina (B). Aunque ninguno de los com-  
15 puestos mató a los escarabajos adultos de habichuela meji-  
cana, ambos compuestos eran ovicidas eficaces, como demues-  
tran los datos de la tabla anexa. Sólo una pequeña frac-  
ción de los huevos maduró formando larvas. El número de  
racimos de huevos depositados se redujo de modo importan-  
te con respecto a los escarabajos que sólo se alimentaren  
20 de hojas no tratadas. Los dos compuestos ensayados ejer-  
cen un control al reducir de modo significativo la pobla-  
ción de la segunda generación.

25

30

Com- puesto	Concentra- ción, ppm	Nº de adultos vivos	Número de racimos de nuevos evaluados	% de viabilidad de los nuevos <sup>1</sup>	
				Hojas no tratadas	Hojas tra- tadas
A	260	12	6 (sin tratar) 6 (tratados)	0,0,0,0,10,10	0,0,0,0,0,0
A	130	12	9 (sin tratar) 3 (tratados)	0,0,0,0,0,0,0,0, 100	0,0,0
B	260	10	4 (sin tratar) 7 (tratados)	0,0,0,0	0,0,0,0,0,75,50
B	130	12	3 (sin tratar) 5 (tratados)	0,0,50	0,100,100,25,0
Testigo	-	13	12	100	-

1 - Valores se dan para cada racimo evaluado

1 - Ejemplo 7

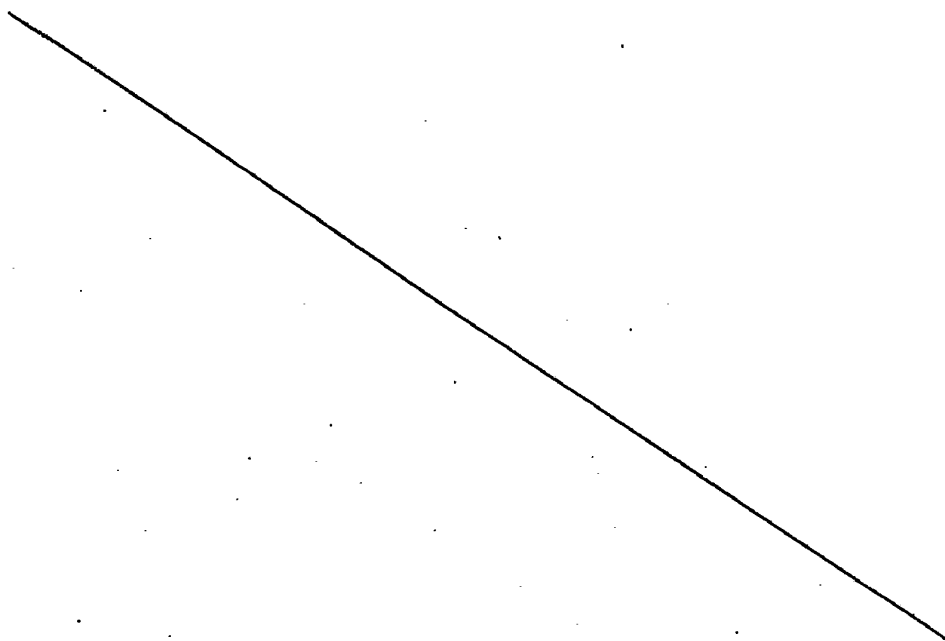
5 Cuatro pares de escarabajos adultos de habichuela me  
jicana se dejaron libres para alimentarse sobre plantas -  
de habichuela no tratadas durante varios días, y después  
se llevaron a una caja que contenía plantas de habichuela  
que se había pulverizado previamente, hasta el grado de -  
escurrir el líquido, con una dispersión acuosa que conte-  
nía 260 ppm de, o bien óxido de bis(p-clorofenil)isopro--  
pilosfina, u óxido de bis(p-clorofenil)terc-butilosfina.  
10 Todos los escarabajos murieron después de alimentarse con  
las hojas tratadas. Un grupo testigo del mismo tamaño que  
se había alimentado sobre plantas no tratadas no mostró -  
efecto adverso alguno.

15 La dispersión empleada para pulverizar las plantas -  
de habichuela se preparó como se ha descrito en el ejem--  
plo 6 anterior.

20

25

30



REIVINDICACIONES

1

5

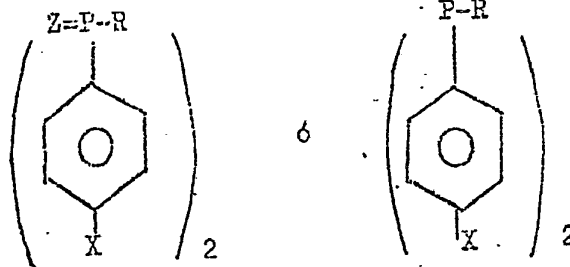
10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un método para preparar composiciones insecticidas y ovicidas que contienen como ingrediente activo un compuesto de la fórmula

20




25

donde R está seleccionado del grupo que consta de radicales alcoholo y haloalcoholo que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono, radicales alqueno y alquino que contienen entre 2 y 12 átomos de carbono, y radicales cicloalcoholo, arilo, alcarilo y aralcoholo, X representa flúor, cloro, bromo o yodo, y Z es oxígeno o azufre, consistien-

30

1 do dicho método en la secuencia de operaciones siguientes:

5 a) hacer reaccionar X  MgX', en donde X' es cloro, bromo o yodo, con  $\text{RPCl}_2$  para formar la fosfina  $(\text{X} - \text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PR}$ ; b) hacer reaccionar opcionalmente dicha fosfina con peróxido de hidrógeno o azufre elemental para formar el correspondiente óxido de fosfina o sulfuro de fosfina; y c) combinar una cantidad insecticida u ovicida-

10 mente efectiva de dicha fosfina, dicho óxido de fosfina o dicho sulfuro de fosfina con un diluyente inerte sólido o líquido para formar una composición insecticida homogénea.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto de fósforo se combina con el diluyente líquido o sólido en una concentración de entre 1 y alrededor de 500 partes por millón.

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que X es cloro.

4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que R representa un radical alcohilo que contiene entre 1 y 12 átomos de carbono.

5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que R es un radical metilo, clorometilo, etilo, isopropilo ó terc-butilo.

25 6ª.- UN METODO PARA PREPARAR COMPOSICIONES INSECTICIDAS Y OVICIDAS.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

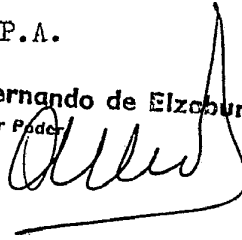
1

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

Madrid, 01.SEI.1978

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder



5

10

15

20

25

30

29088

JMS