



ESPAÑA

FE 5 DIC. 1978

NUMERO 463860 (10) A1

Concedido el Registro de Patentes con los datos que figuran en esta descripción y en el formulario tenido de la Memoria adjunta.

FECHA DE PRESENTACION
- 4 NOV. 1977

PATENTE DE INVENCION

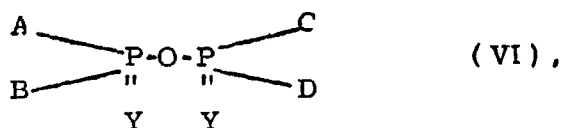
60 PRIORIDADES: 61 NUMERO Sho 51-132478		62 FECHA 5 de noviembre de 1.976	63 PAIS Japón
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
67 TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para preparar anhídridos de ácidos organofosfóricos.			
68 SOLICITANTE (S) NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE No. 8, 2-chome, Nihonbashi Muromachi, Chuo-ku, Tokyo, Japón.			
69 INVENTOR (ES) Junichi Saito, Akio Kudamatsu, Toyohiko Kume, Kozo Shiokawa, Shinichi Tsuboi.			
70 TITULAR (ES)			
71 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.			

La invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos anhídridos-ésteres de ácidos organofosfóricos, útiles como artropodocidas, particularmente insecticidas y como nematocidas.

5

En la patente francesa

No. 1.450.400 se halla descrito que compuestos orgánicos del fósforo de fórmula general



en la cual cada uno de los símbolos

10

A, B, C y D significan alquilo, alcoxi o alquiltio e

Y representa oxígeno, azufre o selenio,

tienen efecto insecticida.

El empleo por tiempo prolonga-

do de grandes cantidades de compuestos orgánicos del fósforo, tales

15

como por ejemplo Parathion, EPN, BAYCID y Sumithion, de compuestos

orgánicos del cloro, tales como por ejemplo BHC y DDT, y de compues-

tos de carbamato, tales como por ejemplo Sevin, está acompañado del

fenómeno secundario desventajoso de que las plagas llegan a hacerse

resistentes a estos productos químicos.

20

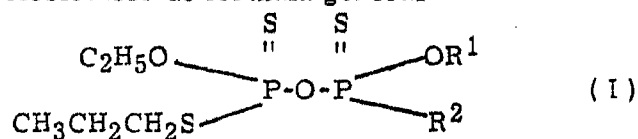
Por esto existe una demanda

de nuevos plaguicidas que sean solo poco tóxicos para animales de san-

gre caliente, pero eficaces contra aquellas plagas que son resistentes

a los plaguicidas conocidos del estado de la técnica.

De acuerdo con la presente invención se ofrecen como nuevos compuestos los anhídridos-ésteres de ácidos organofosfóricos de fórmula general



5 en la cual significan

R¹, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y

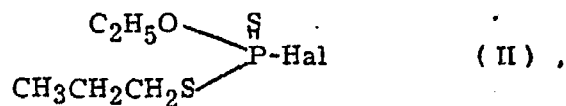
R², alcoxi, alquiltio, alquilamino y dialquilamino.

Se ha encontrado que los compuestos de fórmula (I) tienen un efecto insecticida, acaricida y nematocida extraordinariamente fuerte y que su efecto se extiende sobre un espectro más amplio que aquel de los compuestos de fórmula (VI). Los compuestos son particularmente eficaces contra ácaros hiladores destructores de hojas que llegaron a ser resistentes a diversos plaguicidas conocidos a base de compuestos orgánicos del fósforo.

15 De preferencia, R¹ significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono (particularmente metilo o etilo) y R² alcoxi, alquiltio, alquilamino o dialquilamino con 1 a 6 (particularmente 1 a 4) átomos de carbono en el grupo alquilo o en cada grupo alquilo. Los restos R² particularmente preferidos son aquellos en los
20 cuales el grupo o cada grupo alquilo significa los grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y sec-butilo.

De acuerdo con la invención se provee también un procedimiento para la producción de un compuesto de fórmula (I), según el cual

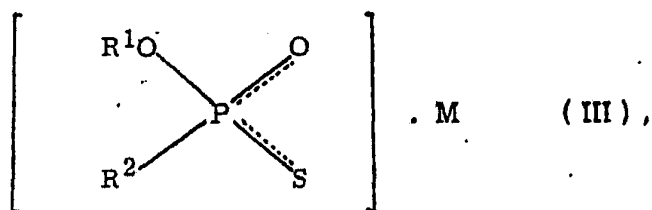
(a) un halogenuro de ditiofosforilo de fórmula general



en la cual

Hal significa halógeno, preferiblemente cloro,

5 se hace reaccionar con una sal de un éster de ácido organofosfórico de fórmula general

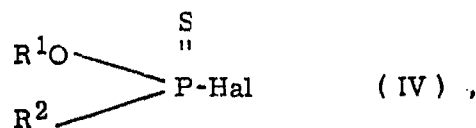


en la cual

R¹ y R² tienen los significados arriba indicados y

10 M significa un metal alcalino (preferiblemente sodio o potasio) o amonio, o

(b) un halogenuro de tio- o amidotiofosforilo de fórmula general



en la cual

15 R¹ y R² tienen los significados arriba indicados y

Hal significa halógeno, preferiblemente cloro,

se hace reaccionar con un fosforoditioato O-etil-S-n-propílico de fórmula general

de O-etil-S-n-propilditiofosforilo.

Ejemplos de las sales de los ésteres orgánicos de fósforo de fórmula general (III) son O,O-dietil-fosforotioato de sodio, el O-etil-S-propil-fosforoditioato de sodio, el O-etil-N-isopropil-fosforoamidotioato de sodio, el O-etil-N,N-dietilfosforo-amidotioato de sodio, el O-etil-N-sec-butil-fosforoamidotioato de sodio y el O,O-dimetil-fosforotioato de sodio, y las correspondientes sales potásicas y de amonio.

Como ejemplos de los halogenuros de fórmula general (IV) sean mencionados:

cloruro de O,O-dietiltiofosforilo,
cloruro de O-etil-S-n-propilditiofosforilo,
cloruro de O-etil-N-isopropilamidotiofosforilo,
cloruro de O-etil-N,N-dietilamidotiofosforilo,
cloruro de O-etil-N-sec-butilamidotiofosforilo y
cloruro de O,O-dimetiltiofosforilo.

Ejemplos de las sales de fórmula general (V) son:

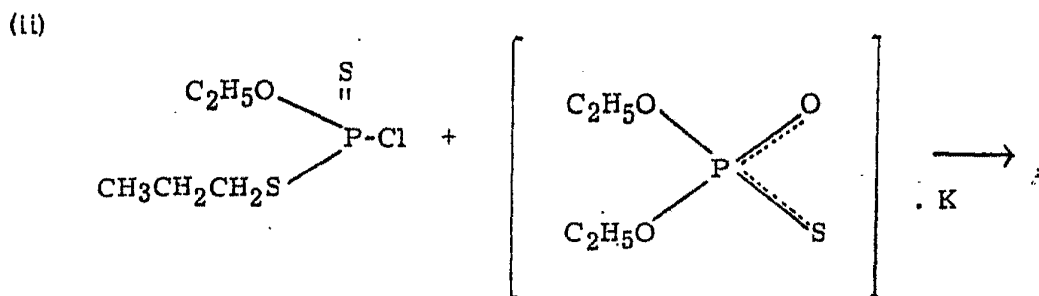
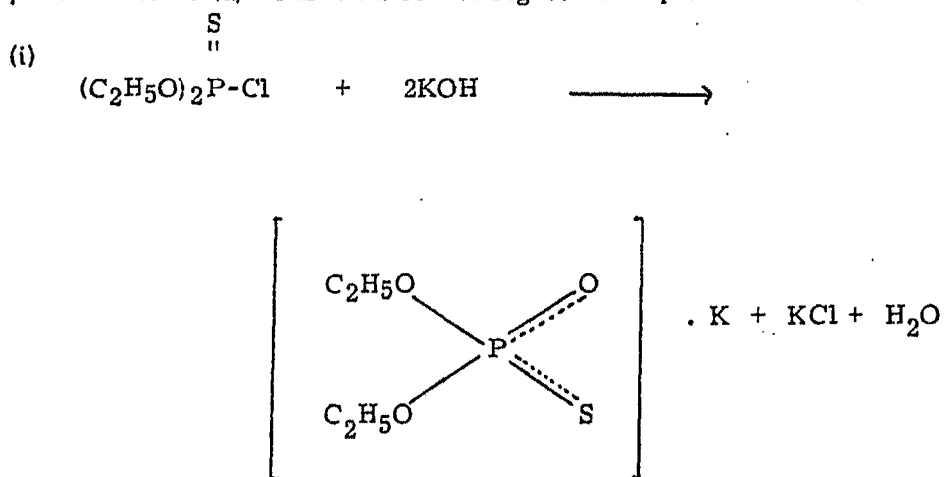
O-etil-S-n-propilditiofosfato de sodio,
O-etil-S-n-propilditiofosfato de potasio, y
O-etil-S-n-propilditiofosfato de amonio.

Como ejemplos de los compuestos de fórmula general (VII) pueden mencionarse:

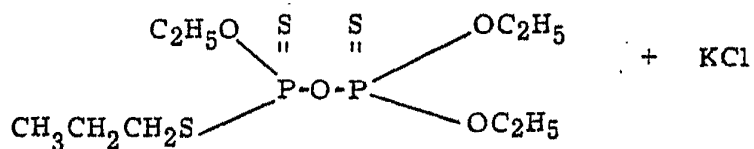
hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de amonio.

El desarrollo de la variante de

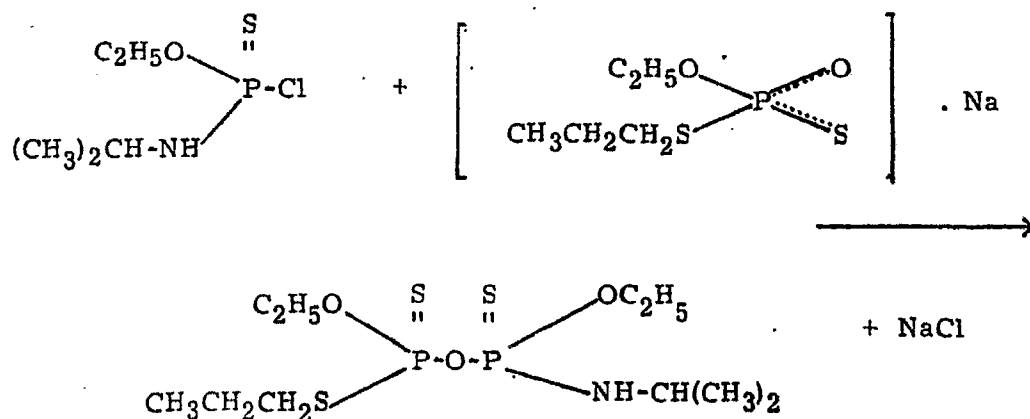
procedimiento (a) se ilustra con el siguiente esquema de reacción:



5



El desarrollo de la variante de procedimiento (b) puede ser representado por el siguiente esquema de reacción:



Las variantes de procedimien-

to (a) y (b) son realizadas preferiblemente en presencia de un disolven-
 te o de un diluyente. Ejemplos de tales disolventes o diluyentes son:
 5 agua y disolventes orgánicos inertes, tales como por ejemplo hidrocar-
 buros alifáticos, alicíclicos y aromáticos (que eventualmente pueden
 estar clorados), tales como por ejemplo: hexano, ciclohexano, éter de
 petróleo, ligroína, benceno, tolueno, xileno, cloruro de metileno, clo-
 10 roformo, tetracloruro de carbono, cloruro de etileno, tricloroetileno y
 clorobenceno; éteres, tales como éter dietílico, éter metiletílico, éter
 diisopropílico, éter dibutílico, óxido de propileno, dioxano y tetrahidro-
 furano; cetonas, tales como por ejemplo: acetona, metiletilcetona, me-
 tilisopropilcetona y metilisobutilcetona; nitrilos, tales como por ejem-
 15 plo: 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, tales como por ejemplo: dimetilformamida y dimetilacetamida;
 sulfonas y sulfóxidos, tales como por ejemplo: sulfóxido de dimetilo y

dimetilsulfona, y bases, tales como por ejemplo piridina.

Las variantes de procedimiento (a) y (b) según la invención pueden ser llevadas a cabo dentro de un intervalo amplio de temperaturas. Por lo general el procedimiento es
5 realizado a temperaturas de -20°C hasta el punto de ebullición de la mezcla, preferiblemente a temperaturas de 0 a 100°C . La reacción es llevada a cabo comúnmente a la presión atmosférica; sin embargo puede efectuarse a una presión más elevada o reducida.

La reacción según el procedimiento de producción del invento puede ser llevada a cabo en presencia
10 de un agente ligador de ácidos. Ejemplos de ligadores de ácidos apropiados son los habituales hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y alcoholatos de metales alcalinos y las aminas terciarias, tales como trietilamina, dietilanilina y piridina.

Como ya se ha mencionado, los
15 compuestos según la invención tienen un efecto insecticida, acaricida y nematodocida excelente. Por ello son eficaces contra parásitos de plantas, así como contra parásitos que son antihigiénicos o que atacan productos almacenados, y que combinan una baja fitotoxicidad con un
20 buen efecto contra insectos mordedores y chupadores y contra ácaros.

Los compuestos según la invención pueden ser aplicados también en el sector de la medicina veterinaria, ya que son eficaces contra parásitos de animales, particularmente ectoparásitos, tales como larvas parasitarias de moscas, arácnidos,
25 garrapatas y nematodos (oxiuros).

Las sustancias activas son

bien toleradas por las plantas, tienen una baja toxicidad para animales de sangre caliente y pueden ser aplicadas para combatir artrópodos parásitos, particularmente insectos y ácaros, y nematodos parásitos tales como los que aparecen en la agricultura y en la silvicultura, para la protección de productos almacenados y en el sector de la higiene. Son eficaces contra especies normalmente sensibles y contra especies resistentes, en todas o en algunas fases de su desarrollo.

5 A estos parásitos pertenecen:

10 En el orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*,

Del orden de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*.

En el orden de quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,

Scutigera spec.

15 En el orden de Symphyla, por ejemplo *Scutigera immaculata*.

En el orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*.

En el orden de Collembola, por ejemplo *Onychiuros armatus*.

En el orden de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*,

20 *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

En el orden de dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*,

En el orden de los isópteros, por ejemplo *Reticulitermes spp.*

En el orden de Anoplura, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*,

25 *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus*

spp.

En el orden de Mallophaga, por ejemplo *Trichodectes* spp., *Damalinea*

spp.

En el orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*,

5 *Thrips tabaci*.

En el orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster* spp., *Dys-*

dercus intermedius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius*

prolixus, *Triatoma* spp.

En el orden de los homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*,

10 *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevico-*

ryne 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*

15 *oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*,

Aspidiotus hederae, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

En el orden de los lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*,

Bupalus piniarius, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*,

Hyponomeuta padella, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*,

20 *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*,

Phyllocnistis citrella, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias*

insulana, *Haliotis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*,

Panolis flammea, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*,

Carpocapsa pomonella, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*,

25 *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua re-*

ticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

En el orden de los coleópteros, por ejemplo Anobium punctatum, Rhizophora dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus,

- 5 Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa deçemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrynychus assimilis, Hypero postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp.,
- 10 Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylliodes, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

- 15 En el orden de los himenópteros, por ejemplo Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

En el 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., Tannia spp., Stomoxys spp.,

20 Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyosciami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

- En el orden de los sifonápteros, por ejemplo Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.
- 25

En el orden de los arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

En el orden de los ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Amblyomma spp.*,
5 *Hyalomma spp.*, *Ixodes spp.*, *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Tarsonemus spp.*, *Bryobia praetiosa*, *Panonychus spp.*, *Tetranychus spp.*

A los nematodos parasitarios
10 de plantas pertenecen: *Pratylenchus spp.*, *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera spp.*, *Meloidogyne spp.*, *Aphelenchoides spp.*, *Longidorus spp.*, *Xiphinema spp.*, *Trichodorus spp.*

Las sustancias activas pueden
15 ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como por ejemplo soluciones, emulsiones, polvos mojables, suspensiones, polvos, polvos secos, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados para suspensiones y emulsiones, polvos para el tratamiento de semillas, materiales naturales y sintéticos impregnados con la
20 sustancia activa, microencapsulaciones en sustancias polímeras y en masas de envoltura para semillas y en formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como por ejemplo cartuchos, tarros y espirales de fumigación así como en formulaciones para nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

25 Las citadas formulaciones pue-

den ser producidas según procedimientos conocidos, tales como por ejemplo mezclado de la sustancia activa con diluyentes, vale decir, cargas o vehículos líquidos, sólidos o gaseosos licuados, eventualmente empleando agentes tensioactivos, vale decir, emulgentes y/o
5 agentes dispersantes y/o agentes espumógenos. En el caso de la utilización de agua como diluyente, pueden ser aplicados también, por ejemplo disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Como diluyentes o vehículos líquidos, particularmente como disolventes, son apropiados sobre todo
10 los hidrocarburos aromáticos, tales como por ejemplo xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, los hidrocarburos aromáticos clorados o alifáticos clorados, tales como por ejemplo clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos o alicíclicos, tales como por ejemplo ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones
15 de petróleo; los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres; las cetonas, tales como por ejemplo acetona, metil-etilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como por ejemplo dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como el agua.

20 Bajo diluyentes y vehículos gaseosos licuados se entienden líquidos que bajo condiciones normales de temperatura y de presión son gaseosos, por ejemplo gases impelentes de aerosoles, tales como diclorodifluometano o triclorofluometano.

Como vehículos sólidos son
25 empleados preferiblemente los minerales naturales molidos, tales como

por ejemplo caolines, arcilla, talco, creta, cuarzo, atapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y los minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos.

5 Ejemplos preferidos de emulgentes y agentes espumógenos son los emulgentes no iónicos y aniónicos, tales como por ejemplo ésteres de polioxietilenos con ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, tales como por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, alquilsulfonatos, sulfatos de alquilo y arilsulfonatos, así como productos de hidrólisis de proteínas. Como
10 ejemplos preferidos de agentes dispersantes sean mencionadas lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes, tales como por ejemplo: carboximetilcelulosa y polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, granula-
15 dos y látices, tales como por ejemplo, goma arábiga, alcohol polivinílico y acetato polivinílico.

Es posible agregar colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio y ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como colorantes
20 de alizarina, azóicos o de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales como por ejemplo sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Las sustancias activas según el
25 invento pueden ser empleadas en las formulaciones en mezcla con otras

sustancias activas, tales como por ejemplo fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematodocidas, herbicidas, agentes ahuyentadores de aves y pájaros, agentes reguladores del crecimiento de las plantas, sustancias nutritivas para las plantas y agentes para el mejoramiento de la estructura del suelo.

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

Las sustancias activas según el invento pueden ser aplicadas en forma de formulaciones comerciales, o de preparaciones producidas a partir de estas formulaciones.

El contenido de sustancia activa de las preparaciones hechas a partir de las formulaciones comerciales puede variar entre margenes amplios. La concentración de sustancia activa en las preparaciones aplicadas puede ser de 0,0001 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,005 a 10 % en peso de sustancia activa.

Las preparaciones conteniendo la sustancia activa según el invento pueden ser aplicadas según procedimientos usuales, tales como por ejemplo: riego, rociado, pulverización, esparcido, espolvoreo, espumación y gasificación. Además es posible; aplicar la sustancia activa según el procedimiento de volumen ultrabajo consistente en que la misma sustancia activa o el preparado que la contiene es aplicado a las plantas o a partes de las mismas o es introducida en el suelo. También pueden ser tratadas las semillas de las plantas.

Por lo general se aplican 0,03 a 10 kg, preferiblemente 0,3 a 6 kg de sustancia activa por área de superficie de suelo. Sin embargo, según necesidad, se pueden exceder estas cantidades o quedarse debajo de las mismas.

5 En el empleo contra parásitos antihigiénicos y parásitos de provisiones, las sustancias activas se distinguen por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla y por una buena resistencia a los álcalis sobre bases encaladas.

10 De acuerdo con el invento, está prevista también una composición artropodocida o nematocida que como sustancia activa contiene un compuesto según la invención, mezclado con un diluyente o vehículo sólido o gaseoso licuado o mezclado con un diluyente o vehículo líquido que contiene un agente tensioactivo.

15 La presente invención se refiere también a un procedimiento para combatir artrópodos (particularmente insectos o ácaros) o nematodos, el cual consiste en que a los artrópodos o nematodos o su ambiente de vida se les aplica un compuesto según la invención, solo o en forma de una composición que contiene como sustancia activa un compuesto según la invención, mezclado con
20 un diluyente o un vehículo.

Empleándose las composiciones según el invento, se cosechan productos agrícolas protegidos contra el ataque por artrópodos o nematodos debido a que fueron cultivados en lugares a los cuales, les fué aplicado un compuesto según la invención
25 solo o mezclado con un diluyente o vehículo, inmediatamente antes y/o

durante el crecimiento de las plantas.

En la siguiente descripción se aprecia que los procedimientos tradicionales pueden ser mejorados por la presente invención para obtener una cosecha de productos agrícolas.

5

En los siguientes ejemplos se describen diversas composiciones plaguicidas según el invento. Los compuestos según la invención son designados en cada caso con el número del correspondiente ejemplo de preparación. Las partes son partes en peso.

10

Ejemplo (i)

Un polvo mojable fué preparado reduciendo a polvo 15 partes del compuesto No. 1, que se mezcló con 80 partes de una mezcla (1 : 5) de tierra de diatomeas y caolín y 5 partes de un emulgente (un éter polioxietilentalquilfenílico). Antes de rociar el polvo obtenido fué diluido con agua hasta una concentración de 0,05 %.

15

Ejemplo (ii)

Un concentrado emulsionable fué preparado por mezcla y agitación de 30 partes del compuesto No. 2, 30 partes de xileno, 30 partes de metilnaftaleno y 10 partes de éter polioxietilentalquilfenílico. Antes de rociar este concentrado fué diluído con agua hasta una concentración de 0,05 %.

20

Ejemplo (iii)

Se preparó un polvo seco por

25

reducción a polvo de 2 partes del compuesto No. 2 que se mezcló con 98 partes de una mezcla (1 : 3) de talco y arcilla y luego fué esparcido.

Ejemplo (iv)

5 Se preparó un polvo seco por reducción a polvo de 1,5 partes del compuesto No. 4 y se mezcló con 0,5 partes de fosfato de isopropilo e hidrógeno y 98 partes de una mezcla (1 : 3) de talco y arcilla.

Ejemplo (v)

10 Se mezclaron 10 partes del compuesto No. 5, 10 partes de bentonita, 78 partes de una mezcla (1 : 3) de talco y arcilla y 2 partes de ligninsulfonato. Esto se revolvió con 25 partes de agua, se mezcló íntimamente, y mediante una granuladora de extrusión se transformó en un granulado con tamaño de partículas de 350 a 700 μ , que fué secado a 40-50°C.

15 Ejemplo (vi)

95 partes de arcilla en polvo con una granulometría de 0,2 a 2 mm fueron introducidas en una mezcladora rotativa. Durante la rotación fué rociada sobre las partículas una solución de 5 partes del compuesto No. 6 en un disolvente orgánico, como para mojarlos uniformemente; luego fué producido un granulado por secado de las partículas a 40-50°C.

Ejemplo (vii)

25 Un preparado aceitoso fue producido por mezcla y agitación de 0,5 partes del compuesto No. 6, 20 partes de un compuesto aromático de elevado punto de ebullición y

79,5 partes de kerosene.

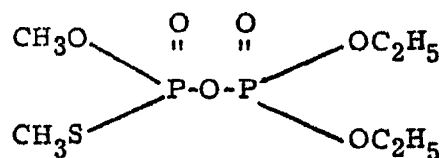
El efecto plaguicida de los compuestos según la invención se observa en los siguientes ejemplos de ensayos biológicos.

5

En los ejemplos, los compuestos según la invención son designados en cada caso con el número (entre paréntesis) del correspondiente ejemplo de preparación dado más adelante en la memoria.

10

Como compuesto conocido de comparación fué aplicado el compuesto dado a conocer en la patente francesa No. 1.450.400 de la siguiente fórmula



Ejemplo A.

Ensayo del efecto contra las larvas de la Prodenia Litura Fabricius

15

Disolvente: xileno, 3 partes en peso

Emulgente: éter polioxi-etilenoalquilfenílico, 1 parte en peso

20:

Para transformar la sustancia activa en un preparado adecuado fué mezclada 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad arriba indicada de disolvente que contenía la cantidad de emulgente arriba indicada, y la mezcla diluída con agua hasta una concentración predeterminada.

Unas hojas de batata fueron sumergidas en un preparado acuoso con una concentración predeterminada

de la sustancia activa. Después de secarlas al aire, las hojas fueron colocadas en un platillo de Petri de 9 cm de diámetro. Luego se colocaron en el platillo de Petri 10 larvas de *Prodenia litura* Fabricius en su tercer estado de desarrollo. El platillo fué guardado en una cámara climatizada a 28°C. Al cabo de 24 horas fué determinado el número de larvas muertas para calcular el grado de mortalidad. Los resultados se observan en la tabla A.

Tabla A.

Compuesto No.	Grado de mortalidad en % a una concentración de la sustancia activa de	
	1000 ppm	100 ppm
10	1	100
	2	100
	3	-
	4	-
	5	100
15	6	-
	A	0

Ejemplo B.

Ensayo del efecto contra *Callosobruchus chinensis*

El fondo de un platillo de Petri de un diámetro de 9 cm fué cubierto con papel de filtro. El papel de filtro fué impregnado con un preparado acuoso que contenía la sustancia activa en una concentración predeterminada. (Preparación según el ejemplo A.). Entonces se colocaron 20 coleópteros de la clase Caloso-

bruchus chinensis en el platillo y se lo guardó en una cámara climatizada a una temperatura de 28°C durante 24 horas. Transcurrido este lapso, se determinó el número de coleópteros muertos para calcular el grado de mortalidad. Los resultados se observan en la tabla B.

Tabla B.

Compuesto No.	Grado de mortalidad en % a una concentración de la sustancia activa de		
	1000	100	10 ppm
1	100	100	100
2	100	100	100
3	100	100	100
4	100	100	100
5	100	100	100
6	100	100	100
A	100	0	0

Ejemplo C.

Ensayo del efecto contra Nephotettix cincticeps (resistente a productos químicos a base de compuestos orgánicos del fósforo).

Unas plantas de arroz de aproximadamente 10 cm de altura de tallo fueron plantadas en macetas de 12 cm de diámetro cada una. A las plantas de arroz se les aplicó un preparado acuoso conteniendo una cantidad predeterminada de sustancia activa y preparado según el ejemplo A, en cantidades de 10 ml por maceta. Después de seco el preparado aplicado fueron colocadas sobre las macetas sendas jaulas de 7 cm de diámetro y de 14 cm de

altura de tejido de alambre. En cada jaula fueron introducidas 30
imago hembras del *Nephotettix cincticeps*. Las macetas fueron guar-
dadas entonces en una cámara climatizada. Al cabo de 24 horas fué
determinado el número de los insectos muertos, para calcular el gra-
5 do de mortalidad. Los resultados se observan en la tabla C.

T a b l a C.

Sustancia activa	Grado de mortalidad en % a una concentración de la sustancia activa de	
	1000 ppm	100 ppm
10 1	100	100
2	100	100
3	100	100
6	100	100
A	30	

15 Ejemplo D.

Ensayo del efecto contra larvas de *Culex pipiens pallens* Coquillett

100 ml de un preparado acuoso
que contenía la sustancia activa en una concentración predeterminada
fueron introducidos en un platillo de Petri hongo de 9 cm de diámetro.
20 En el platillo fueron colocadas 25 larvas del *Culex pipiens pallens*
Coquillett en el cuarto estado de desarrollo. El platillo fué guardado
en una cámara climatizada a 28°C. Al cabo de 24 horas se determinó
el número de insectos muertos para calcular el grado de mortalidad.
Los resultados se observan en la tabla D.

Tabla D.

Sustancia activa	grado de mortalidad en % a una concentración de la sustancia activa de			
	1 ppm	0,1 ppm	0,01 ppm	
5	1	100	100	100
	2	100	100	-
	3	100	100	-
	5	100	100	-
	6	100	100	-
10	A	20	0	0

Ejemplo E.

Ensayo del efecto contra Musca vicina.

Un filtro de papel fué colocado sobre el fondo de un platillo de Petri de 9 cm de diámetro e impregnado con 1 ml de un preparado acuoso hecho según el ejemplo A que contenía una concentración predeterminada de sustancia activa. Entonces se introdujeron en el platillo 10 imágos hembras de Musca vicina. El platillo fué mantenido durante 24 horas en una cámara climatizada a 28°C. Transcurrido este lapso fué determinado el número de imágos muertos para calcular el grado de mortalidad. Los resultados se observan en la tabla E.

Tabla E.

Sustancia activa	grado de mortalidad en % a una concentración de la sustancia activa de
	1000 ppm
1	100
5 2	100
3	100
4	100
6	100
A	0

10 Ejemplo F.

Ensayo del efecto contra Blatella germanica.

El fondo de un platillo de Petri de 9 cm de diámetro fué cubierto con papel para filtrar y sobre éste se aplicó 1 ml de un preparado acuoso obtenido segun el ejemplo A y que contenía una cantidad de sustancia activa correspondiente a una concentración predeterminada. En el platillo fueron colocados 10 imagos de Blatella germanica, El platillo se mantuvo durante 24 horas en una cámara climatizada a 28°C. Transcurrido este lapso fué determinado el número de imagos muertos para calcular el grado de mortalidad. Los resultados se observan en la tabla F.

Tabla F.

Sustancia activa	grado de mortalidad en % a una concentración de la sustancia activa de
	1000 ppm 100 ppm
25 1	100 100

T a b l a G.

	Compuesto No.	Efecto de destrucción a una concentración de la sustancia activa de		
		1000 ppm	300 ppm	100 ppm
5	1	3	3	3
	2	3	3	-
	3	3	3	-
	4	3	3	-
	5	3	3	3
10	6	3	3	3
	A	0	0	0

Ejemplo H.

Ensayo del efecto contra *Meloidogyne incognita* arita.

15 Se preparó una formulación de
sustancia activa por reducción a polvo de 2 partes de sustancia activa
y mezcla con 98 partes de talco.

20 La sustancia activa elaborada
como arriba se ha descrito, fué incorporada a tierra inoculada con
Meloidogyne incognita arita, en cantidades que correspondían a concen-
traciones de 50, 25, 10 y 5 ppm. La mezcla fué agitada y mezclada uni-
formemente y entonces introducida en macetas de 0,0002 a de superfi-
cie cada una. En la tierra así tratada de cada maceta fueron introduci-
das unas 20 semillas de tomate de la variedad Kurihara. Las semillas
de tomate fueron cultivadas en un invernáculo. Al cabo de 4 semanas
25 fueron extraídas las raíces sin dañarlas y se evaluó el grado de ataque

de 10 raíces según la escala a continuación para determinar un índice de nudos de raíz:

Grado de ataque:

- 0 - ninguna formación de nudos en la raíz (control total)
- 5 1 - ligera formación de nudos en la raíz
- 3 - fuerte formación de nudos en la raíz
- 4 - muy fuerte formación de nudos en la raíz (igual que el control sin tratar)

$$\text{Índice de nudos de raíz} = \frac{\text{(proporción x número de raíces)}}{\text{(número total de raíces comprobadas) x 4}} \times 100$$

De lo arriba expuesto se obtuvo el siguiente efecto de control:

$$\text{Efecto de control} = \frac{\text{(Índice de nudos de raíz de la superficie sin tratar)} - \text{(Índice de nudos de raíz de la superficie tratada)}}{\text{Índice de nudos de raíz de la superficie sin tratar}} \times 100$$

Un efecto de control de un 100 % significa un control total. Los resultados se desprenden de la tabla H.

20

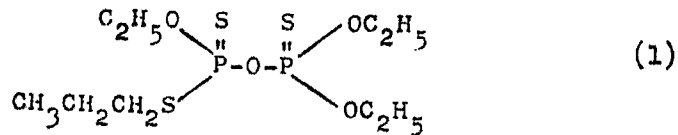
T a b l a H

Sustancia activa	Efecto de control en % con una concentración de sustancia activa en ppm de	
	50	25
1	100	-
3	100	100
6	100	-
25 A	0	0

El procedimiento de la presente invención se describe a base de los siguientes ejemplos de preparación:

Ejemplo 1

5



10

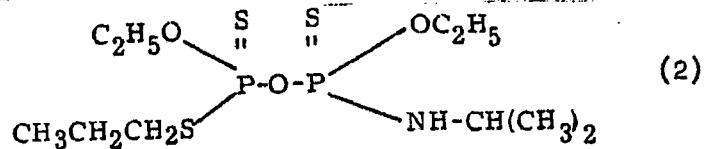
Se mezclan 50 cc de acetonitrilo con 26 g de O-etil-S-n-propilditiofosfato potásico y 18,9 g de cloruro de O,O-dietiltiofosforilo. Después de agitar durante 5 horas a 80°C se introdujo la mezcla en

15

300 cc de agua de hielo y se extrajo mediante adición de 100 cc de tolueno. El extracto se lavó con una solución acuosa al 2% de carbonato sódico y agua, se secó sobre sulfato sódico anhidro y se destiló para retirar el tolueno. Destilando a presión más reducida se obtuvieron 26,2 g del anhídrido mixto de O-etil-S-propilfosforo-ditioato y O,O-dietilfosforotioato como producto final.

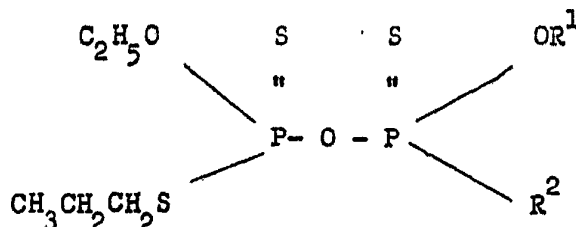
P.eb.= 150 - 142°C/0,5 mm Hg; $n_D^{20} = 1,5098$

Ejemplo 2.

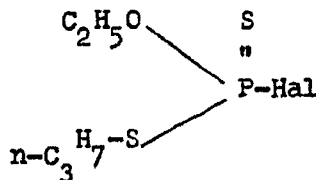


REIVINDICACIONES

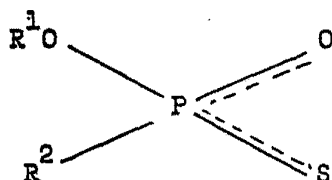
1.- Procedimiento para preparar anhídridos de ácidos organofosfóricos, de fórmula general:



5 en la cual R¹ representa alquilo inferior y R² representa alcoxi, alquiltio, alquilamino o dialquilamino; caracterizado porque halogenuros de ésteres O-etil-S-propílicos del ácido ditiofosfórico de fórmula:



10 en la cual Hal representa halógeno, se hacen reaccionar con una sal alcalina o de amonio de un éster de ácido organofosfórico de fórmula:



15 en la cual R¹ y R² tienen los significados arriba indicados y M representa un ión de metal alcalino o de amonio, preferiblemente en presencia de un disolvente orgánico inerte y de un agente aceptor de ácido, a temperaturas entre -20°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, con preferencia entre 0 y 100°C.

6

2.- Procedimiento para preparar anhídridos de ácidos organofosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

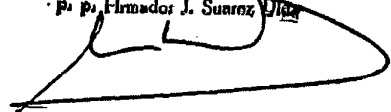
- 4 NOV. 1977

Madrid,

NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.

J. M. GOMEZ ABEJO K PUMBO

Pr. p. Firmados J. Suarez Viza



cp