

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NÚMERO 465545	(10) AI
(22) FECHA DE PRESENTACION		

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

5 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

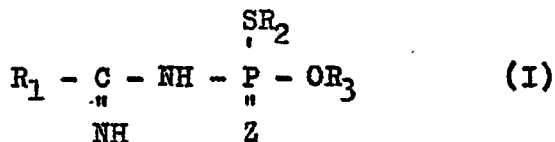
(50) PRIORIDADES: (51) NÚMERO 16473/76 2721/77	(52) FECHA 30 Diciembre 1976 4 Marzo de 1977	(53) PAIS Suiza Suiza
(43) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F, A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES TIOLICOS DEL ACIDO AMIDINO-FOSFORICO"		
(71) SOLICITANTE (S) CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE BASILEA (Suiza)		
(72) INVENTOR (ES) Dr. Elmar Sturm		
(73) TITULAR (ES) CIBA-GEIGY AG		
(74) REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

=====

5. Este invento se refiere a ésteres tiólicicos de ácido amidino-fosfórico, a un procedimiento para sintetizarlos, a los agentes antiparasitarios con estos compuestos como materias activas y asimismo al empleo de los nuevos compuestos para combatir a los insectos, los acáridos y especialmente los nemátodos.

10. Los nuevos ésteres tiólicicos de ácido amidino-fosfórico constituyen un grupo estructuralmente limitado de compuestos muy eficaces y corresponden a la fórmula I



15. en la que

R₁ significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₄ o ciclopropilo,

R₂ significa alquilo de C₃-C₅,

R₃ significa metilo o etilo y

20. Z representa oxígeno o azufre.

Se prefieren los compuestos de esta índole

en los que

R₁ es hidrógeno o metilo,

R₂ es n-propilo y

25. R₃ es etilo.

Un subgrupo importante de compuestos lo constituyen los de la fórmula I en los que Z significa oxígeno. Otro subgrupo importante de compuestos de la fórmula I comprende aquellos en los que Z significa azufre y R₃ significa etilo.

5. Por radicales alquílicos según se ha indicado deben entenderse, a tenor de la definición dada para R₁ y R₂, metilo, etilo, propilo, isopropilo y asimismo los grupos de butilo y amilo isómeros.

10. Por la DT-OS 2.312.738 y la DT-OS 2.451.911 se han dado a conocer ya formamidas fosforiladas. La acción nematocida de ellas es muy insatisfactoria, sin embargo. Además, carecen de estabilidad suficiente en el suelo, lo cual es indispensable para la utilización contra los parásitos del terreno.

15. Ahora se ha demostrado que los compuestos de la fórmula I conformes a este invento satisfacen en gran medida ambas exigencias. Esto es extraordinariamente sorprendente porque compuestos directamente homólogos sólo manifiestan estas propiedades en forma poco marcada, o sea que son inútiles para la práctica.

20. Los compuestos de la fórmula se sintetizan de acuerdo con este invento según uno de los procedimientos 1 ó 2 siguientes:

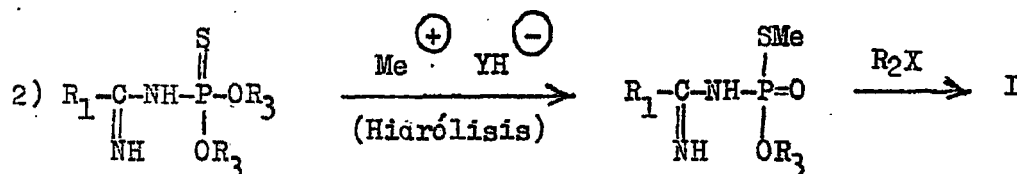


donde

Z, R₁, R₂ y R₃

5. tienen el mismo significado que se les ha asignado para la fórmula I y la sal de la amidina se halla en representación de otras sales posibles de ácidos inorgánicos usuales (ácidos halohídricos, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, etc.) cuya presencia en el curso de la reacción no es esencial.

10. Siempre que Z signifique oxígeno, pueden sintetizarse también compuestos de la fórmula I según



15.

sal tiólica

donde

X representa halógeno (de preferencia, cloro, bromo o yodo) o un radical de sulfato,

20.

Me es metal alcalino, metal alcalinotérreo o NH_4 e

Y significa oxígeno o azufre.

25.

En el procedimiento 1 de la amidación de un cloruro de éster tiofosfórico se emplean temperaturas de reacción de 0° a 100°C y preferentemente de 10 a 45°C .

La reacción 1 se realiza en disolventes o diluentes inertes para los componentes de la reacción. A título de ejemplos entran en cuenta: hidrocar-

- buros alifáticos o aromáticos, como el benceno, el tolueno, los xilenos y el éter de petróleo; hidrocarburos halogenados, como el clorobenceno, el cloruro de metileno, el cloruro de etileno y el cloroforno; éteres y compuestos etéreos, como el éter dialquílico, el dioxano y el tetrahidrofurano; nitrilos, como el acetonitrilo; amidas N,N-dialquiladas, como la dimetilformamida; el agua; cetonas, como la metiletilcetona; el sulfóxido de dimetilo y mezclas de tales disolventes entre sí. Se prefieren en particular los medios de reacción bifásicos, como cloruro de metileno / agua.
- 5.
- 10.

- La reacción se desarrolla en presencia de un agente aceptor de ácido o respectivamente de un agente de condensación. Como tales entran en cuenta aminas terciarias como las trialquilaminas (por ejemplo, la trietilamina), la piridina y las bases piridínicas, o bases inorgánicas, como los óxidos e hidróxidos, los hidrocarbonatos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, lo mismo que el acetato sódico. (Véase la DT-OS 2.451.911).
- 15.
- 20.

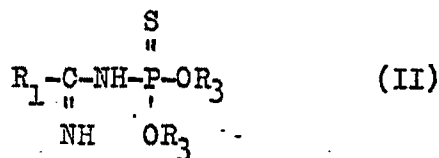
- El procedimiento 2 de transesterificación de un tionoéster de ácido amidino-fosfórico se realiza en el intervalo de temperatura de 20° a 100° C. La etapa de hidrólisis transcurre en presencia del hidróxido definido antes o respectivamente de sulfhidrato MeYH. Pero también entran en cuenta como medio de reacción mezclas de agua y un disolvente no miscible,
- 25.

como un hidrocarburo (por ejemplo, benceno) o un hidrocarburo clorado (por ejemplo, cloroformo) en el sentido de un método de transferencia de fases. Para ello es ventajosa la utilización simultánea de sales amónicas cuaternarias, como el bromuro de tetrabutilamonio.

5. En el segundo paso de reacción de la alquilación de la sal tiólica formada se emplean disolventes polares no acuosos, por ejemplo acetonitrilo o dimetilformamida. (Véase la patente norteamericana 3.896.193).

10. Las vías de reacción 1) y 2) expuestas antes son las que para los compuestos de la fórmula I substituídos asimétricamente por R₂S-/R₃O-alquilo son factibles para el logro de productos finales puros.

15. Los compuestos de la fórmula I resultan estables en condiciones neutras y tienen en el suelo eficacia muy duradera contra los nemátodos. Esto es muy sorprendente porque los compuestos de la fórmula II:



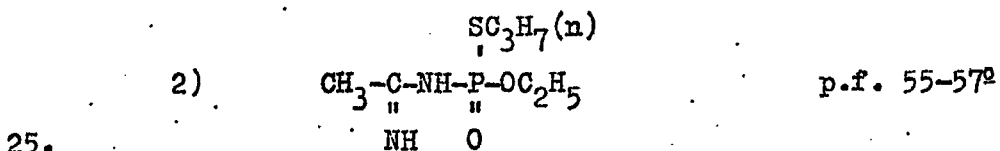
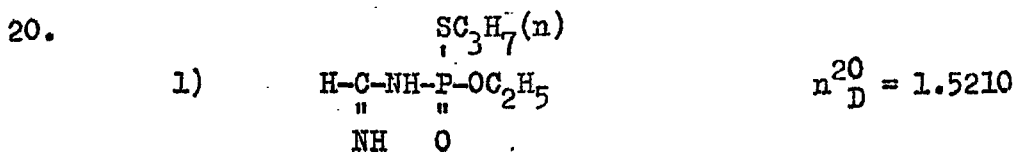
20. (R₁ tiene aquí el significado que se le ha asignado para la fórmula I y R₃ representa metilo o etilo) son ineficaces en el aspecto nematicida.

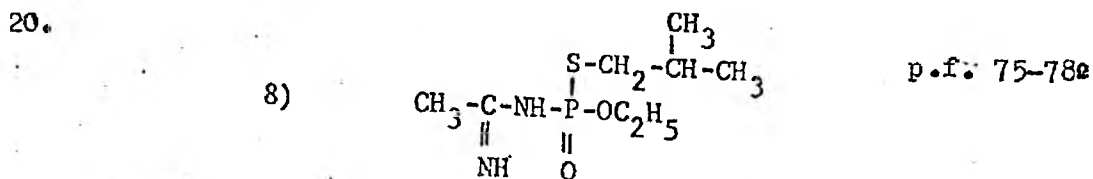
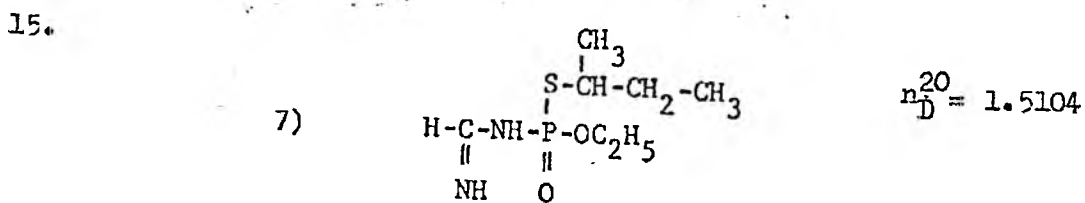
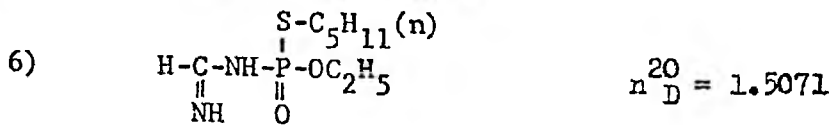
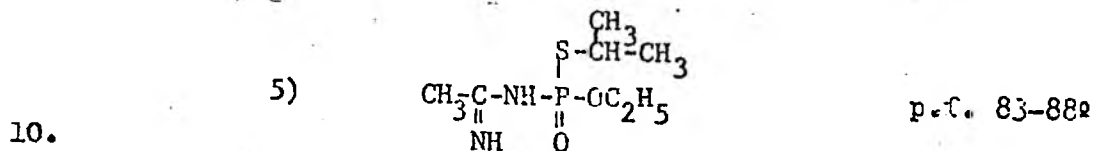
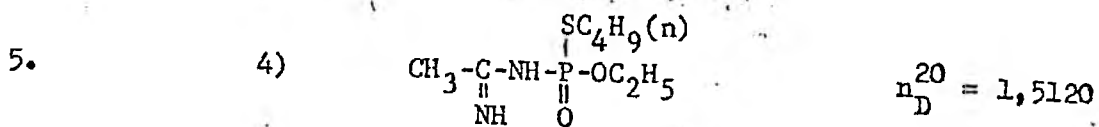
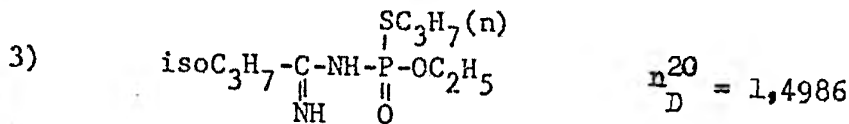
25. Los ejemplos que siguen ilustran la síntesis de las materias activas conformes al invento. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

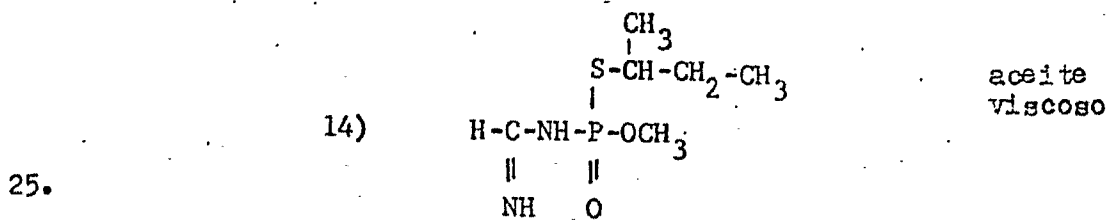
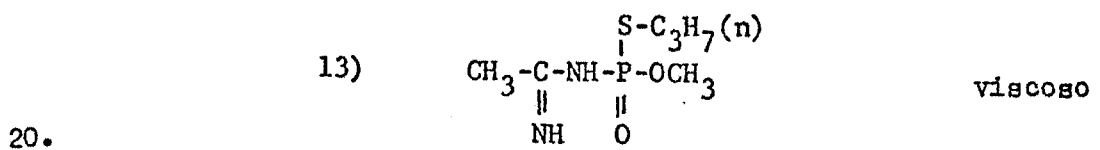
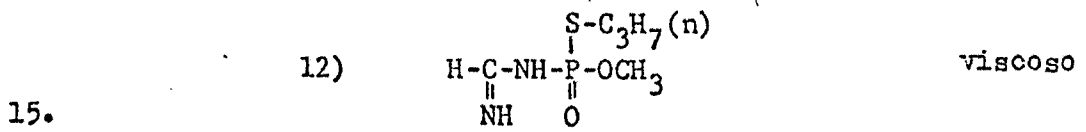
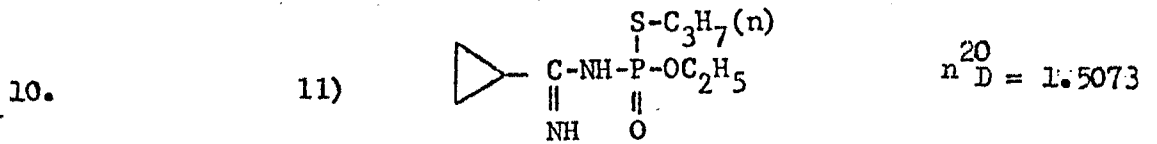
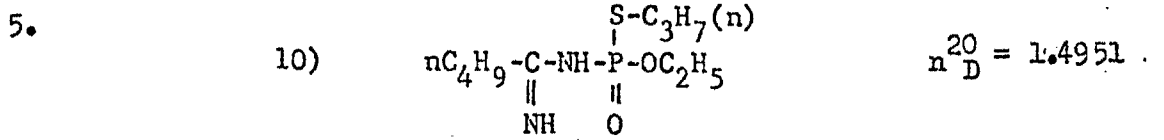
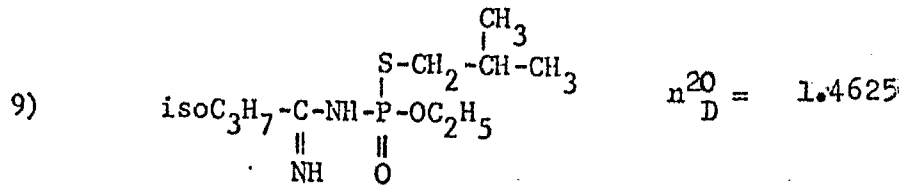
Ejemplo 1

Se disuelven en 100 cc de agua 20 g (0,21 moles) de clorhidrato de acetamidina. Con fuerte agitación se añade en porciones una solución de 40 g (0,2 moles) de cloruro de ácido O-etil-S-n-propil-tiofosfórico en 400 cc de cloruro de metileno. Luego se trata a gotas la mezcla reaccional con una solución 0,4 molar de NaOH, la cual corresponde a 16 g de NaOH sólido. La temperatura sube entonces hasta unos 30°. Terminada la reacción, se agita a la temperatura del ambiente por unas 4 horas todavía, se decanta la capa de cloruro de metileno, se la seca sobre sulfato sódico y se la evapora. Se obtienen 38 g de N-(O-etil-S-n-propil)tiofosforil)-acetamidina en forma de aceite tenaz, que al cabo de breve tiempo se solidifica en cristales incoloros, de punto de fusión 48-50°. (Compuesto n° 2).

De este modo o por uno de los métodos indicados antes se sintetizan también los compuestos siguientes:







- 15)
$$\begin{array}{c} \text{S-C}_4\text{H}_9 \text{ (n)} \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C-NH-P-OCH}_3 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{O} \end{array}$$
 resina
5. 16)
$$\begin{array}{c} \text{S-C}_4\text{H}_9 \text{ (sec.)} \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C-NH-P-OC}_2\text{H}_5 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{O} \end{array}$$
 aceite viscoso
10. 17)
$$\begin{array}{c} \text{S-C}_4\text{H}_9 \text{ (sec.)} \\ | \\ \text{CH}_3\text{-CH-C-NH-P-OC}_2\text{H}_5 \\ | \quad || \quad || \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH} \quad \text{O} \end{array}$$
 aceite viscoso
- 18)
$$\begin{array}{c} \text{SCH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ | \\ \text{H-C-NH-P-OC}_2\text{H}_5 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{O} \end{array}$$
 $n_D^{20} \text{ 1.5091}$
15. 19)
$$\begin{array}{c} \text{SC}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-C-NH-P-OC}_2\text{H}_5 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{O} \end{array}$$
 $n_D^{20} \text{ 1.5069}$
20. 20)
$$\begin{array}{c} \text{S-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-C-NH-P-OC}_2\text{H}_5 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{O} \end{array}$$
 $n_D^{20} \text{ 1.4978}$
- 21)
$$\begin{array}{c} \text{SC}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{-C-NH-P-OC}_2\text{H}_5 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{O} \end{array}$$
 $n_D^{20} \text{ 1.5035}$

Ejemplo 2

a) Síntesis del producto intermedio

Se disuelven en 100 cc de agua 20 g (0,21 moles) de clorhidrato de acetamidina. Se depositan
5. debajo de esta solución 300 cc de cloruro de metileno y se añaden, agitando, 38 g (0,2 moles) de cloruro de ácido O,O-dietiltiofosfórico. En la mezcla reaccional agitada se instila una solución de 16 g (0,4 moles) de NaOH en unos 200 cc de agua. Al cabo de 4 horas de
10. agitación a la temperatura del ambiente se separan las fases. La fase de cloruro de metileno, secada, da después de la evaporación en vacío 40 g de N-(O,O-di-
etil-tiofosforil)-acetamidina en forma de aceite viscoso, que se solidifica despacio en cristales incoloros
15. de punto de fusión 34-35° C.

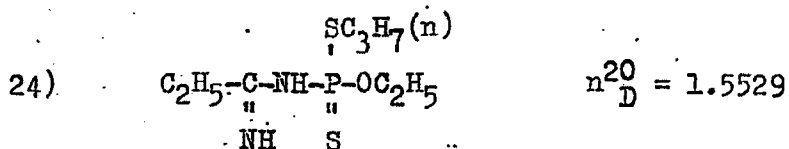
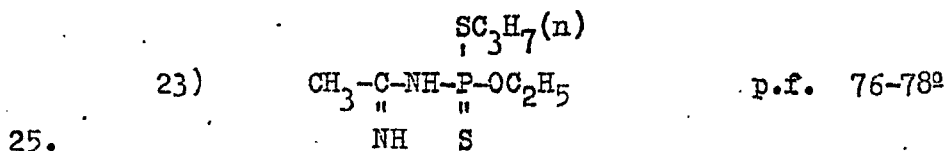
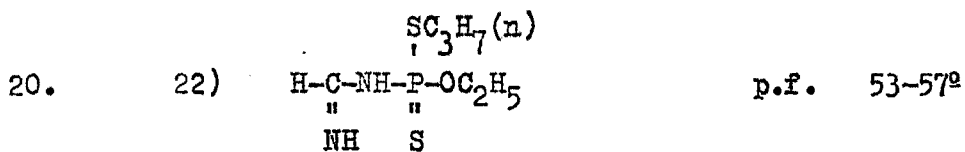
b) Hidrólisis parcial y S-alquilación

21 g (0,1 mol) del producto intermedio obtenido en a) se calientan a 100° C, durante 5 horas,
20. con 6 g (0,12 moles) de NaHS en 200 cc de metilcellosolve. Se trata con 15 g de bromuro de n-propilo la solución enturbiada y se la agita durante 2 horas a 80° C. Luego se evapora en vacío, hasta sequedad, la mezcla reaccional. Se sacude con agua y cloruro de metileno
25. el residuo oleoso-cristalino y se concentra hasta sequedad la fase orgánica. Se obtienen 18 g de una masa cristalina, que es recrystalizada de éter-éter de petróleo. La N-(O-etil-S-n-propiltiofosforil)-acetamidina pura que se obtiene funde a 55-57° C. (Compuesto n° 2).

Ejemplo 3

Se disuelven en 100 cc de agua 20 g (0,21 moles) de clorhidrato de acetamidina. Con fuerte agitación, se añade en porciones una solución de 44 g (0,2 moles) de cloruro de ácido O-etil-S-n-propil-tiono-tiol-fosfórico en 400 cc de cloruro de metileno. Luego se trata a gotas la mezcla reaccional con una solución 0,4 molar de NaOH que corresponde a 16 g de NaOH sólido. La temperatura sube entonces hasta unos 30°. Terminada la reacción, se agita por unas 4 horas todavía a la temperatura del ambiente, se decanta la capa de cloruro de metileno, se la seca sobre sulfato sódico y se la evapora. Se obtienen 40 g de N-(O-etil-S-n-propil-tiono-tiol-fosforil)-acetamidina, en forma de cristales incoloros de punto de fusión 76-78° (Compuesto n° 23).

A la manera del Ejemplo 3 se sintetizan también los compuestos siguientes:



- 25)
$$\begin{array}{c} \text{SC}_3\text{H}_7(n) \\ | \\ (\text{n})\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}-\text{NH}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{S} \end{array} \quad n_D^{20} = 1.5445$$
5. 26)
$$\begin{array}{c} \text{SC}_3\text{H}_7(n) \\ | \\ (\text{n})\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}-\text{NH}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{S} \end{array} \quad n_D^{20} = 1.5369$$
10. 27)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ / \quad || \quad || \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH} \quad \text{S} \end{array} \quad \text{Oel}$$
- 28)
$$\begin{array}{c} \text{SC}_3\text{H}_7(n) \\ | \\ \triangle-\text{C}-\text{NH}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{S} \end{array} \quad n_D^{20} = 1.5659$$
15. 29)
$$\begin{array}{c} \text{SC}_3\text{H}_7(n) \\ | \\ \text{isoC}_3\text{H}_7-\text{C}-\text{NH}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{S} \end{array} \quad n_D^{20} = 1.5406$$
20. 30)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{S}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{S} \end{array} \quad \text{aceite viscoso}$$
- 31)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ || \quad || \\ \text{NH} \quad \text{S} \end{array} \quad \text{aceite viscoso}$$

el llamado "período de carencia". Asimismo es posible tratar con los nuevos agentes cultivos vegetales ya existentes. Por otra parte, para el acrecentamiento de ciertas partes de los vegetales, como semillas, trozos de tallo (caña de azúcar) o bulbos, lo mismo que raíces y plantas jóvenes, es posible desinsectar también con dispersiones o soluciones de las materias activas.

Además de extraordinaria acción nematocida, los compuestos de la fórmula I tienen también acción insecticida, acaricida y ectoparasiticida manifiesta y en parte asimismo acción fungicida y bactericida.

Pueden emplearse por sí solos o junto con vehículos y/o otros suplementos apropiados. Los vehículos y los suplementos apropiados pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias que son usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias minerales naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglutinantes o abonos. Los compuestos de la fórmula I, para ensanchar el espectro de acción, pueden combinarse también con otros insecticidas, acaricidas y nematocidas conocidos, lo mismo que con fungicidas, herbicidas, molusquicidas o, respectivamente, rodenticidas.

El contenido de materia activa en los agentes listos para el comercio se halla entre 0,1 y 90 %.

Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I pueden hallarse en las formas de presentación siguientes (los porcentajes en peso indicados entre paréntesis expresan las cantidades ventajosas de materia activa):

5.

Formas de presentación
sólidas:

Agentes para espolvoreo y
agentes para esparcimiento
(hasta 10 %)

10.

Granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos (1 a 80 %)

Formas de presentación
líquidas:

15.

a) Concentrados de materia activa dispersables en
agua:

Polvos para aspersiones (povos humectables)
y pastas (25-90 % en envase comercial, 0,01
a 15 % en solución lista para el uso)

20.

Concentrados de emulsión y de solución (10 a
50 %; 0,01 a 15 % en solución lista para el
uso)

b) Soluciones (0,1 a 20 %).

25.

Las materias activas de la fórmula I a que se refiere este invento pueden formularse de la manera siguiente, por ejemplo:

Agentes de espolvoreo:

Para preparar: a) un agente de espolvoreo al 5 % y b) un agente de espolvoreo al 2 %, se emplean las materias siguientes:

5. a) partes de materia activa y
5
95 partes de talco;
- b) 2 partes de materia activa,
1 parte de ácido silícico ultradisperso y
10. 97 partes de talco.

Se mezclan las materias activas con las materias de vehículo y se muele. En esta forma se las puede usar en espolvoreo.

Granulado:

15. Para preparar un granulado al 5 % se usan las materias siguientes:

- 5 partes de materia activa,
0,25 partes de epiclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
20. 3,50 partes de polietilenglicol y
91 partes de caolín (de tamaño granular
0,3 a 0,8 mm).

- Se mezcla la substancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve con 6 partes de acetona.
25. Se añaden luego el polietilenglicol y el éter cetilpo-

liglicólico y se rocía sobre el caolín la solución así obtenida. A continuación se evapora en vacío la acetona. Un microgranulado de este tipo se utiliza con ventaja para combatir a los parásitos del suelo.

5. Polvos para aspersiones:

Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 70 %, b) un polvo para aspersiones al 40 %, c) y d) polvos para aspersiones al 25 % y e) un polvo para aspersiones al 10 %, se emplean los ingredientes siguientes:

10.

- a) 70 partes de materia activa,
- 5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
- 3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalinsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído,
- 10 partes de caolín y
- 12 partes de creta de Champagne;

15.

- b) 40 partes de materia activa,
- 5 partes de ácido ligninsulfónico, sal sódica,
- 1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico, sal sódica, y
- 54 partes de ácido silícico;

20.

- c) 25 partes de materia activa,
- 4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
- 1,9 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,

25.

- 1,5 partes de dibutilnaftalinsulfonato sódico,
 - 19,5 partes de ácido silícico,
 - 19,5 partes de creta de Champagne y
 - 28,1 partes de caolín;
5. d) 25 partes de materia activa,
- 2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxi-etilen-etanol,
 - 1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
10. 8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
- 16,5 partes de kieselgur y
 - 46 partes de caolín;
- e) 10 partes de materia activa,
- 3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
15. 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído y
- 82 partes de caolín.

20. Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras adecuadas y se muele con molinos y rodillos correspondientes. Se obtienen polvos para aspersiones de excelente humectabilidad y cernibilidad, los cuales son diluibles con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee y pueden emplearse para la aplicación

25. al terreno y a las hojas.

Concentrado emulgible:

Para preparar un concentrado al 25 %, emulgible, se emplean las materias siguientes:

- 25 partes de materia activa,
- 5. 2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
- 10 partes de una mezcla de sulfonato de alquilarilo y éter poliglicólico de alcohol graso,
- 5 partes de dimetilformamida y
- 10. 57,5 partes de xileno.

De tales concentrados pueden prepararse por dilución con agua emulsiones de cualquier concentración que se desee.

Ejemplo 4

15. Prueba de la acción nematocida

Para comprobar la acción contra los nemátodos se agrega la substancia activa, en concentración de 10 y 2,5 ppm, a tierra, o respectivamente arena, infestada de nemátodos de las agallas radiculares (Meloidogyne incognita) y se mezcla íntimamente. En el terreno así preparado se plantan inmediatamente después plantones de tomate, de una parte, y plantones de tabaco, de otra parte.

25. Para juzgar la acción nematocida se cuentan, a los 28 días de la plantación, las agallas existentes en las raíces.

Los compuestos de la fórmula I manifestaron en esta prueba buena acción contra Meloidogyne incognita, como se desprende de los valores medios de tres ensayos paralelos. Para la evaluación se utilizó la escala de notas siguiente:

5.

- 0 = 0 - 5 % de ataque
- 1 = 5 - 25 % de ataque
- 2 = 25 - 80 % de ataque
- 3 = más de 80 % de ataque (ineficacia).

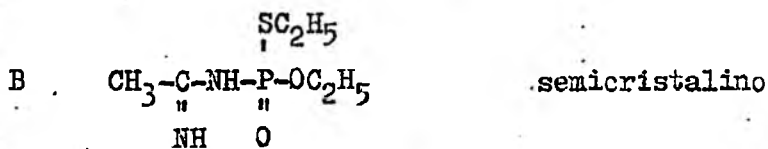
10.

Los compuestos de la fórmula I mostraron en concentración de 10 ppm de materia activa acción absolutamente completa (nota 0); en concentración de 2,5 ppm, acción casi completa, con reducción del ataque de 0 % a 25 % (notas 0 a 1). Los compuestos n° 1, 2, 3, 4; 8, 9, 10, 11, 16, 17, 20, 21, 23, 25, 26, 28, 29, 30 y 31 se revelaron también plenamente eficaces en esta concentración (nota 0).

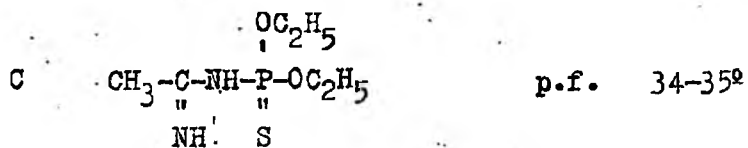
15.

Compuestos de estructura inmediatamente homóloga, como

20.



25.



no mostraron ninguna actividad nematocida, ni siquiera en altas dosificaciones de 25 ppm y 50 ppm.

Ejemplo 5

Acción insecticida: Dysdercus fasciatus

5. Se rociaron con una emulsión (obtenida de un concentrado al 10 %, emulgible) que contenía 0,05 % del compuesto en examen unas plantas de algodón. Una vez seca la empañadura, se poblaron las plantas con larvas de la especie Dysdercus fasciatus en el estadio
10. L-3. Para cada compuesto de ensayo se emplearon dos plantas y el coeficiente de exterminio logrado se comprobó al cabo de 2, 4, 8, 24 y 48 horas. El experimento se realizó a 24° C y con 60 % de humedad relativa del aire.
15. Los compuestos n° 2, 8, 19 y 23 produjeron al cabo de 8 horas el exterminio completo de las larvas.

Ejemplo 6

Acción insecticida sistémica: Aphis fabae

20. Para comprobar la acción sistémica se depositaron en una solución acuosa (obtenida de un concentrado al 10 %, emulgible) de 0,01 % de materia activa unas plantas de haba (Vicia faba) enraizadas. Al cabo de 24 horas se colocaron sobre las partes aéreas de las plantas pulgones de las hojas (Aphis fabae).
25. Mediante un dispositivo especial se resguardaron éstos de la acción por contacto y la acción gaseosa. La

prueba se realizó a 24° C y con 70 % de humedad relativa del aire.

5. Los compuestos n° 2, 3 y 8, transportados en la corriente de savia de las plantas, produjeron el exterminio completo de los pulgones de las hojas.

Ejemplo 7

Acción acaricida

10. Doce horas antes de la prueba se cubrieron con un trozo de hoja infestado, procedente de una cría en masa de Tetranychus urticae, unas plantas de haba (Phaseolus vulgaris). Con un pulverizador de cromatografía se rociaron los estadios móviles trasladados, empleando los preparados de ensayo, emulsionados, de manera que no se produjera goteo del caldo de aspersión. Después de 2 a 7 días a 25° C en el invernadero, se contaron bajo el binocular larvas, adultos y huevos para evaluar los individuos vivos y los muertos.

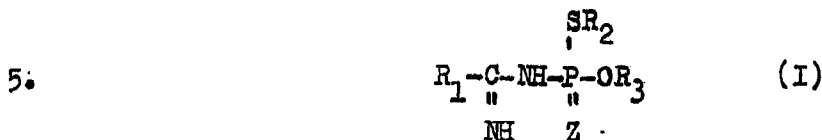
15. Los compuestos de la fórmula I produjeron, a lo más tardar al cabo de 7 días, la extinción completa tanto de las larvas como de los adultos de la especie Acarina.

-,-,-

N O T A

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para la preparación de ésteres tiólicos del ácido amidino-fosfórico de la fórmula general (I)



en la que

- R₁ significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₄ o ciclopropilo,
 - 10. R₂ significa alquilo de C₃-C₅ y
 - R₃ significa metilo o etilo,
- mientras que

Z representa oxígeno o azufre,

15. que constituyen la materia activa en la composición de agentes antiparasitarios, especialmente aptos para combatir nemátodos, caracterizado porque se hace reaccionar un cloruro de éster tiosfosfórico de la fórmula



en presencia de una base y a temperatura de 0° a 100° C, con la sal de una amidina de la fórmula



en cuyas fórmulas

R₁, R₂, R₃ y Z

tienen el mismo significado que se les ha atribuido anteriormente para la fórmula I.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una alternativa de su realización, cuando en la fórmula general Z significa oxígeno se efectúa la hidrólisis de un compuesto de la fórmula



en la que

R₁ y R₃ tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I de la reivindicación 1,

15. con un compuesto de la fórmula



donde

Me significa un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o NH₄ e

20. Y significa oxígeno o azufre,

y se alquila consecutivamente, en un disolvente polar no acuoso, el producto intermedio formado, de la fórmula



en la que

R_1 , R_3 y Me: tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

con un compuesto

5:



donde

R_2 significa un radical alquílico de C_3-C_5 y

X significa halógeno o sulfato

10. 3. Procedimiento para la preparación de ésteres tiólicos del ácido amidino-fosfórico:

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 Diciembre de 1977

p.a.

p.p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO