



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101982900000686
Data Deposito	09/03/1982
Data Pubblicazione	09/09/1983

Priorità	33295/81
Nazione Priorità	JP
Data Deposito Priorità	09-MAR-81

Titolo

NUOVI DERIVATI DI ESTERE ANIDRIDE DI ACIDO ORGANOFOSFORICO
--

DOCUMENTAZIONE RILEGATA

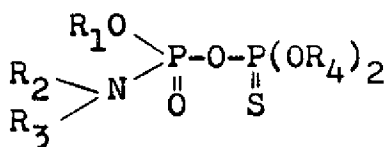
9349 A/82

Descrizione dell'Invenzione Industriale dal titolo:

"NUOVI DERIVATI DI ESTERE ANIDRIDE DI ACIDO ORGANOFO-
SFORICO" di HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., una
società giapponese, a CHUO-KU, Tokyo (Giappone); de-
positata il 9 MAR. 1982 N° Prot.

RIASSUNTO

Vengono ora forniti nuovi derivati di estere a-
 nidride di acido organofosforico, più particolarmen-
 te la nuova P,P,P'-trialchilestere-P'-dialchilammide
 dell'acido tiopirofosforico di formula



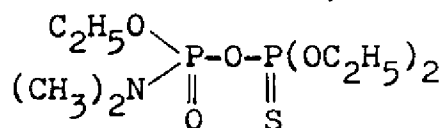
in cui R_1 è un gruppo alchile di 3 a 6 atomi di car-
 bonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diver-
 si l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile
 di 1 a 6 atomi di carbonio. Questi nuovi derivati di
 estere anidride di acido organofosforico hanno eleva-
 te attività insetticide, acaricide e nematocide e so-
 no utili come agente insetticida, acaricida, nematocida.

DESCRIZIONE

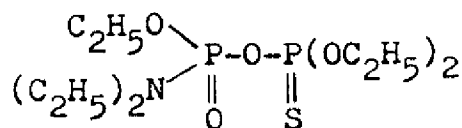
Questa invenzione riguarda nuovi derivati di este-
 re anidride di acido organofosforico e, più particolar-
 mente, la nuova P,P,P'-trialchilestere-P'-dialchilammi

de dell'acido tiopirofosforico avente un'elevata attività insetticida, un'elevata attività acaricida ed un'elevata attività nematocida in combinazione. Questa invenzione riguarda anche un processo per la produzione di questi nuovi derivati di estere anidride di acido organofosforico come anche una composizione insetticida, acaricida e nematocida contenente il summenzionato nuovo composto come ingrediente attivo.

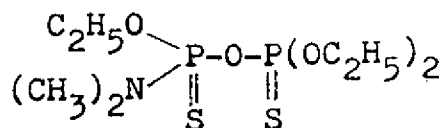
Sono noti molti tipi di composti di organo-fosforo aventi attività insetticida, attività acaricida e/o attività nematocida. Per esempio la P,P,P'-trietilestere-P'-dimetilammide dell'acido tiopirofosforico di formula

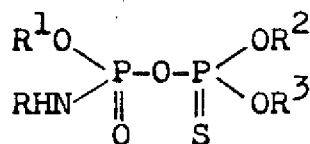


la P,P,P'-trietilestere-P'-dietilammide dell'acido tiopirofosforico di formula



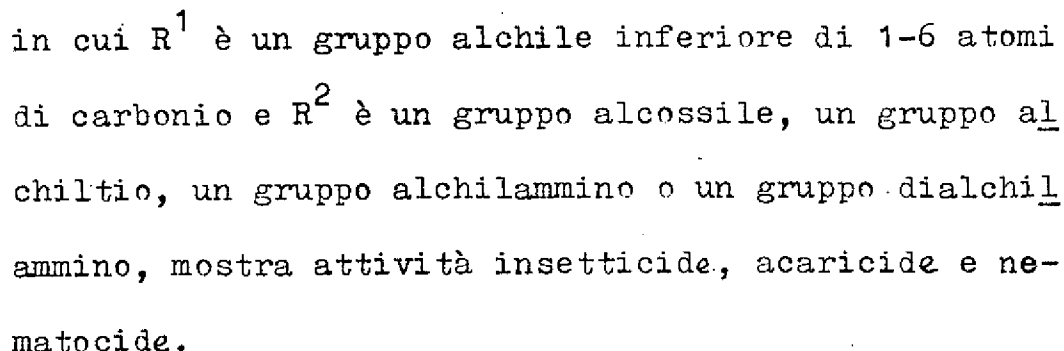
e la P,P,P'-trietilestere-P'-dimetilammide dell'acido ditipirofosforico di formula





- 3 -

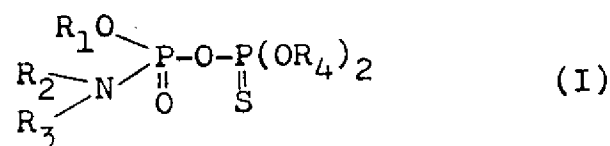
UFF. TECN. ING. A. MANUCCI



- 4 -

Uno scopo di questa invenzione è fornire un nuovo insetticida di tipo composto di organo-fosforo verso il quale non è stata ancora acquistata la resistenza da parte dei principali insetti nocivi dei campi coltivati. Un altro scopo di questa invenzione è fornire un nuovo insetticida di tipo composto di organo-fosforo che presenta una maggiore attività insetticida di quella degli insetticidi di organo-fosforo convenzionalmente usati nei campi coltivati. Altri scopi di questa invenzione risulteranno dalle seguenti descrizioni.

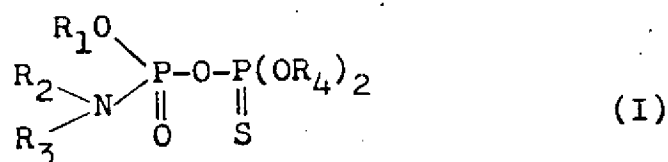
E' stata sintetizzata dai presenti inventori una quantità di nuovi esteri di acido organofosforico e sono state studiate le proprietà fisiologiche di essi. Come risultato è stato trovato che, fra i nuovi esteri di acido organofosforico sintetizzati dagli inventori, il composto di formula generale



in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile inferiore, mostra un'elevata attività insetticida, un'elevata attività acaricida ed un'eleva-

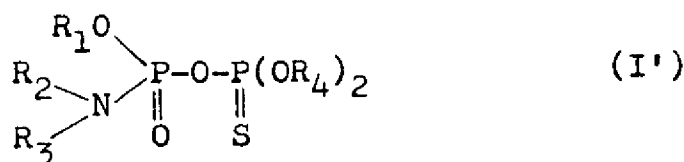
ta attività nematocida in combinazione, e che il nuovo composto di formula (I) di cui sopra mostra un'attività insetticida notevolmente alta contro i ceppi "resistenti" di insetti nocivi come la cicadella del riso verde, che hanno sviluppato la resistenza ai vari generi degli insetticidi noti di tipo organo-fosforo e degli insetticidi noti di tipo carbammato.

Secondo un primo aspetto di questa invenzione viene fornito come nuovo composto un derivato di estere anidride di acido organofosforico di formula generale



in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile inferiore.

Secondo una forma di attuazione preferenziale del primo aspetto di questa invenzione, viene fornito un nuovo composto di formula generale



in cui R_1 è un gruppo alchile contenente 3 o 4 atomi

di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile contenente da 1 a 4 atomi di carbonio. In questa descrizione, il termine "un gruppo alchile inferiore" significa "un gruppo alchile contenente da 1 a 6 atomi di carbonio", eccetto quando diversamente specificato. Il termine "derivato di estere anidride di acido organofosforico" usato per rappresentare il nuovo composto di formula generale (I) o (I') può anche essere definito come "P,P,P'-trialchilestere-P'-dialchilammide dell'acido tiopirofosforico".

Secondo un'altra forma di attuazione preferenziale di questo primo aspetto dell'invenzione, viene fornito il nuovo composto di formula (I) o (I') in cui R_1 è n-propile, isopropile, n-butile o isobutile, R_2 è metile, etile o n-propile, R_3 è metile, etile, n-propile, isopropile o n-butile, e R_4 è metile, etile, n-propile, isopropile o n-butile.

Secondo un'ulteriore forma di attuazione preferenziale del primo aspetto dell'invenzione, viene fornito il nuovo composto di formula (I) o (I') in cui R_1 è n-propile o isopropile, R_2 è metile o etile, R_3 è metile o etile, e R_4 è etile.

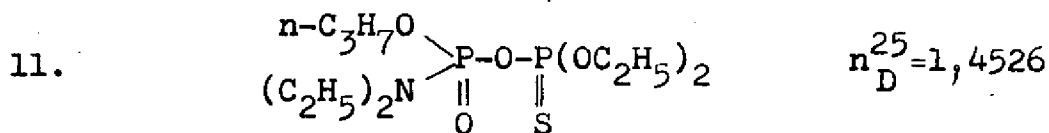
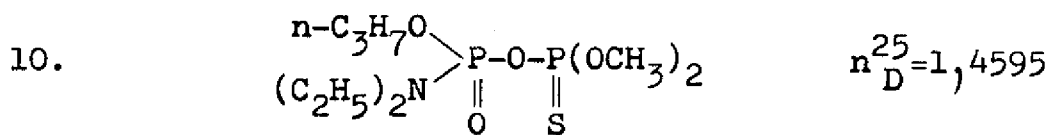
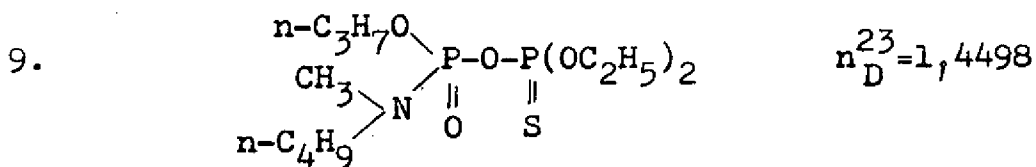
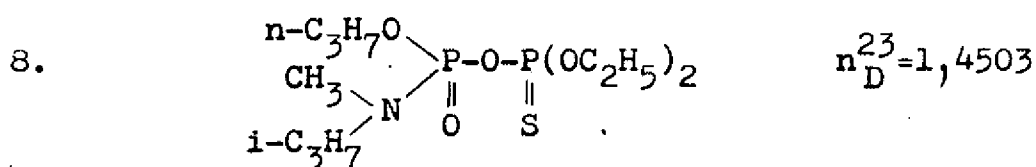
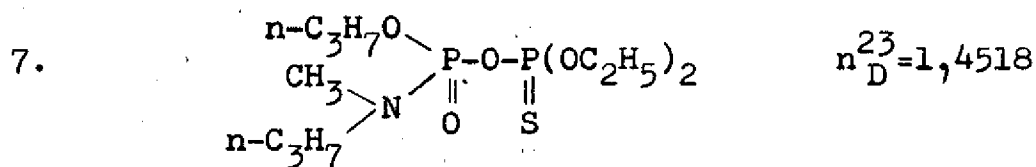
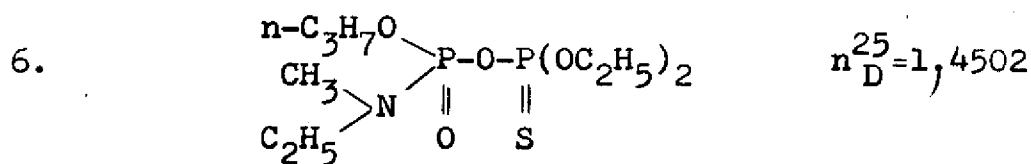
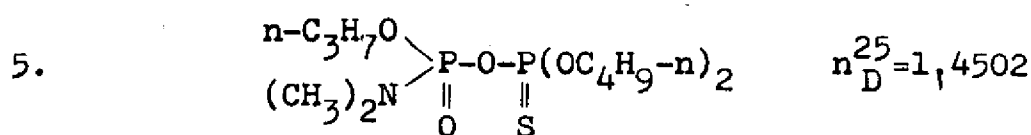
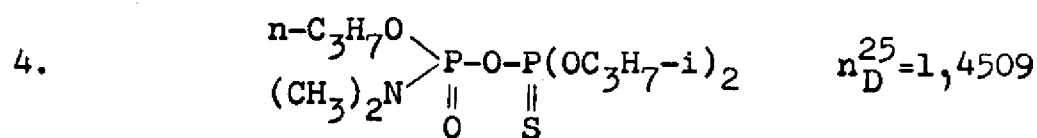
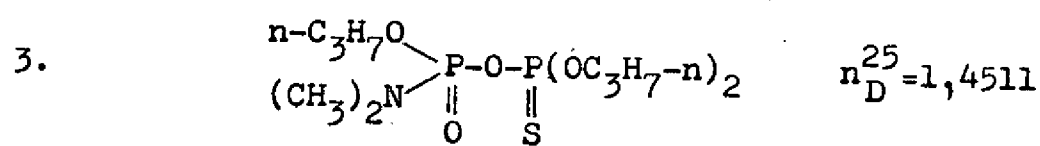
Sebbene il nuovo composto di formula generale (I) o (I') secondo questa invenzione ha una struttura chimi

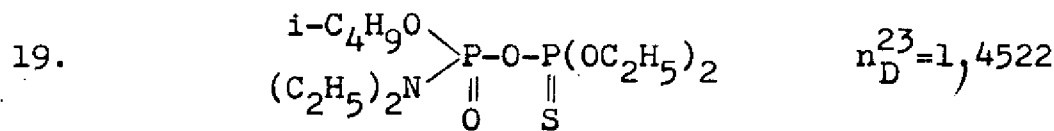
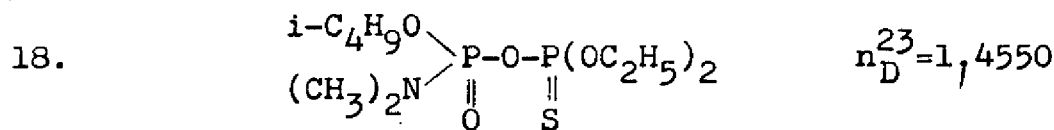
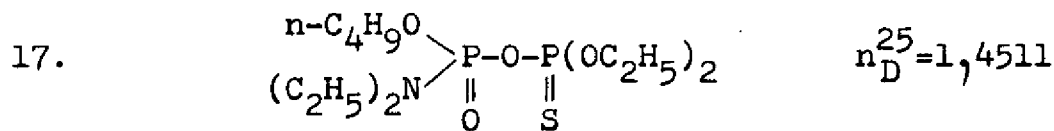
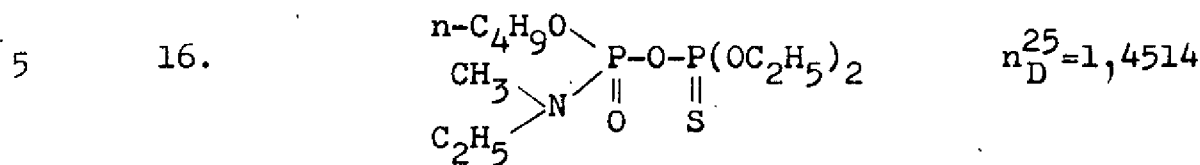
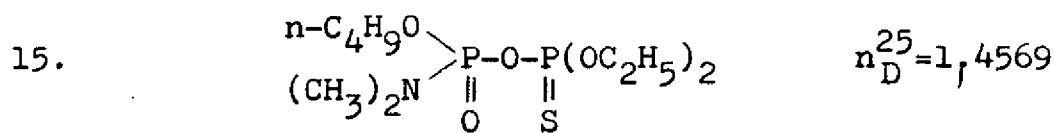
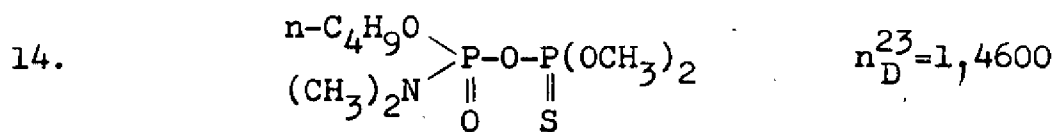
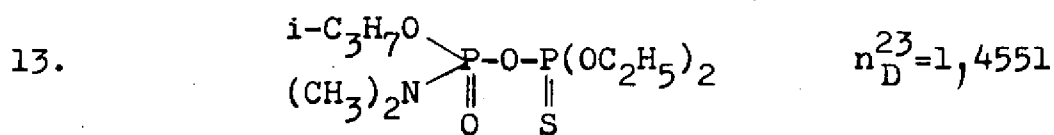
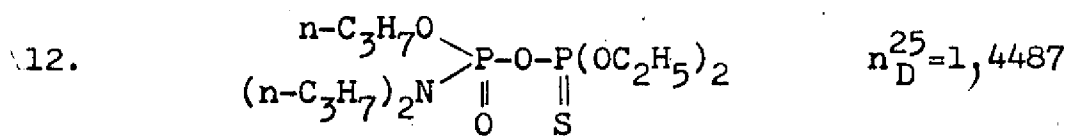
ca simile a quella delle P,P,P'-trialchilestere-P'-alchilammidi note dell'acido pirofosforico delle letterature chimiche fin qui menzionate, è stato trovato che il nuovo composto di questa invenzione è notevolmente superiore ai composti noti similari nell'attività insetticida, nell'attività acaricida e nell'attività nematocida. Inoltre, si è osservato che le attività antiparassitarie del nuovo composto di questa invenzione sono molto più rapide e durevoli di quelle dei composti noti similari delle summenzionate letterature. Oltre al fatto che il nuovo composto di questa invenzione presenta le eccellenti attività nematocide, acaricide e insetticide, il nuovo composto di questa invenzione non presenta nessuna o poca tossicità verso gli animali mammiferi e non mostra alcuna fitotossicità verso le piante coltivate.

Esempi rappresentativi dei nuovi composti di formula (I) o (I') secondo questa invenzione sono elencati nella Tabella 1 seguente, insieme con le formule strutturali e l'indice di rifrazione ottica di essi.

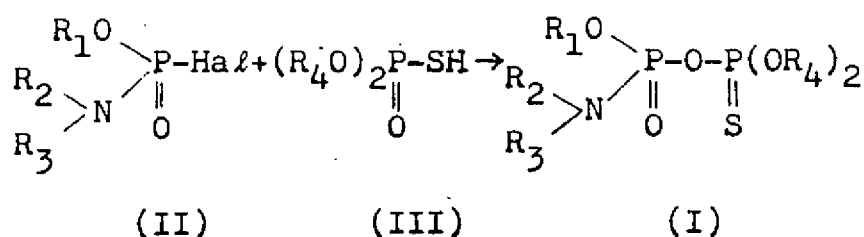
Tabella 1

<u>Composto N°</u>	<u>Formula di struttura</u>	<u>Indice di rifrazione</u>
1.	$\begin{array}{c} \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \diagup \text{P} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O-P} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{S} \end{array} (\text{OCH}_3)_2 \end{array}$	$n_D^{23} = 1,4623$
2.	$\begin{array}{c} \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \diagup \text{P} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O-P} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{S} \end{array} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	$n_D^{25} = 1,4557$



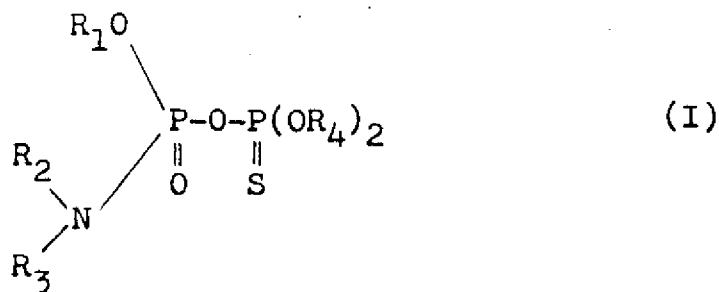


Il nuovo composto di formula generale (I) o (I') secondo questa invenzione può essere prodotto per mezzo di un procedimento che è mostrato dalla seguente equazione di reazione:-



in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 sono ciascuno un gruppo alchile inferiore e Hal indica un atomo di alogeno come cloro o bromo.

Secondo un secondo aspetto di questa invenzione, perciò, viene fornito un procedimento per la produzione di un derivato di estere anidride di acido organofosforico di formula generale



in cui R_1 è un gruppo alchile ^{inferiore} contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o

scopo include un idrossido di metallo alcalino, carbonato o idrogeno carbonato; un alcoolato di metallo alcalino come metossido di sodio o etossido di sodio; un'ammina terziaria come trietilammina, dietilammina, piridina e simili, che sono stati impiegati convenzionalmente come agenti leganti acidi.

La reazione è condotta preferibilmente in un solvente organico inerte che può essere per esempio, un idrocarburo alifatico o aromatico come benzene, toluene, xilene, cherosene; idrocarburo alifatico o aromatico clorurato come cloruro di metilene, cloroformio, tetracloruro di carbonio, clorobenzene; eteri come dietil-etere, dibutil-etere, diossano; chetoni come acetone, metil-etil chetone, metil-isopropil chetone, metil-isobutil chetone; o nitrili come acetonitrile e propionitrile. La temperatura di reazione può variare entro una larga gamma ed è compresa usualmente fra 0°C e 120°C e preferibilmente in una gamma da 20°C a 80°C. La reazione può procedere sotto pressione atmosferica, sebbene la reazione possa essere condotta ad una pressione elevata, se desiderato. I reagenti delle formule (II) e (III) possono essere preferibilmente presenti nella miscela di reazione in una proporzione equimolare o sostanzialmente equimolare.

I nuovi composti di questa invenzione sono efficaci

per combattere una grande varietà di insetti nocivi come gli insetti che succhiano il succo del corpo di piante o animali; e gli insetti che masticano una porzione di piante o animali o un materiale di origine vegetale o animale, come anche gli acari **nocivi** e i **nematodi**.
Gli insetti e gli acari nocivi che possono essere combattuti con i nuovi composti di questa invenzione comprendono quelli associati con l'agricoltura (comprendendo le colture di prodotti per cibo e fibra, orticoltura e zootecnia), come gli insetti e gli acari nocivi infestanti le coltivazioni, quelli associati con la silvicoltura, con la conservazione dei prodotti di origine vegetale, come granaglie, frutta e legno, ed anche gli insetti nocivi associati con la trasmissione di malattie dell'uomo e degli animali, come mosche domestiche e zanzare. I nuovi composti di questa invenzione sono utili per combattere una larga varietà di insetti ed acari **nocivi** come qui sotto menzionato.

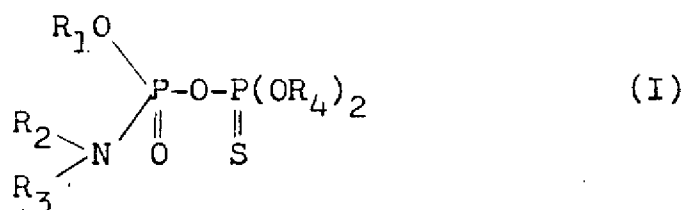
Quindi, i **parassiti** che possono essere combattuti con i nuovi composti di questa invenzione comprendono:- insetti nocivi Coleoptera come la curculionide del fagiolo azuki (Callosobruchus chinensis), la curculionide del mais (Sitophilus zeamais), il coleottero rosso della farina (Tribolium castaneum), la coccinella a ventotto macchie (Henosepilachna vigintiocto-

punctata) e l'elaterio dell'orzo (Agriotes fuscicollis);
 insetti nocivi Lepidopterous come la limantria dispari
 (Lymantria dispar), la comune rapaiola (Pieris rapae),
 il comune agrotide (Spodoptera litura), il punteruolo del-
lo stelo del riso (Chilo suppressalis), la tortrice
 della frutta estiva (Adoxophyes orana fasciata) ed il
 lepidottero della mandorla (Ephestia cautella); inset-
 ti nocivi Hemipterous come la cicadella verde del riso
 (Nephotettix cinoticeps), la fulgoride bruna del riso
 (Nilaparvata lugens), lo pseudococco comstock (Pseudococcus
comstocki), l'afide verde della pesca (Myzus persicae),
 e l'afide della mela (Aphis pomonella); insetti nocivi
Orthopterous come lo scarafaggio tedesco (Blattella ger-
manica), lo scarafaggio americano (Periplaneta americana),
 e il grillotalpa africano (Gryllotalpa africana); inset-
 ti nocivi Dipterous come la mosca domestica (Musca dome-
stica), la zanzara della febbre gialla (Aedes aegypti),
 la mosca del grano da semina (Hylemya platura), e la
 zanzara domestica più piccola (Culex tritaeniorhynchus).
 Gli acari nocivi che possono essere combattuti con i nuo-
 vi composti di questa invenzione comprendono:- il ragno
 rosso (Tetranychus cinnabarinus), il ragno bimacolato
 (Tetranychus urticae), il ragno rosso degli agrumi
 (Panonychus citri) e l'acaro rosa della ruggine degli
 agrumi (Aculops plekassi) e simili. I nematodi che pos-

sono essere combattuti con il nuovo composto di questa invenzione comprendono:- l'anguillula australe delle radici (Meloidogyne incognita), l'anguillula del riso a punta bianca (Aphelenchoides besseyi), l'anguillula della soia (Heterodera glycines) ed altri.

Nell'uso, i nuovi composti di questa invenzione possono essere applicati **ai parassiti**, **al luogo dei parassiti**, **all'habitat dei parassiti**, od alle piante coltivate esposte all'infestazione da **parassiti**, per mezzo di uno qualunque dei mezzi noti di applicazione dei composti antiparassitari, per esempio, con **spolveratura o** **spruzzo**. I nuovi composti di questa invenzione possono essere formulati nelle convenzionali formulazioni o preparazioni per uso antiparassitario, mescolando il composto attivo di questa invenzione con un materiale noto accettabile per veicolo o diluente.

Secondo un terzo aspetto di questa invenzione, viene fornita una composizione insetticida, acaricida e nematocida, comprendente una quantità efficace come insetticida, acaricida, e/o nematocida del derivato di estere anidride di acido organofosforico di formula generale



in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile inferiore, come ingrediente attivo, in combinazione con un diluente o veicolo accettabile. Il composto di formula (I) che è usato nella composizione di questa invenzione può essere preferibilmente il nuovo composto di formula generale (I') indicato in precedenza.

La composizione antiparassitaria (insetticida, acaricida e nematocida) di questa invenzione può essere preparata formulando il nuovo composto di formula generale (I) nella forma di concentrato emulsionabile, polvere bagnabile, polvere fluida, polvere per spruzzare, polvere esente da sedimento (tipo DL), piccoli granuli o granuli ecc. secondo la convenzionale tecnica di formulazione. Il materiale per veicolo che può essere mescolato con il composto attivo di questa invenzione può essere uno qualunque dei solidi o dei liquidi che sono stati usati convenzionalmente nelle preparazioni per usi di agricoltura e orticoltura. Il veicolo utilizzabile nella composizione di questa invenzione non è limitato a qualcuno in particolare. Il veicolo solido utilizzabile comprende, per esempio, talco, argilla, caolino, silice, terra da diatomea, bentonite

e simili. Il veicolo liquido comprende, per esempio, xilene, metilnaftalene, cicloesano ed altri solventi organici adatti. Naturalmente, questa invenzione non è limitata all'uso di questi particolari materiali per veicolo.

Più particolarmente, la composizione di questa invenzione può essere nella forma di polvere da spruzzare, in cui il composto attivo è mescolato con un veicolo solido come caolino, bentonite, o può essere nella forma di granuli, in cui il composto attivo è assorbito in un materiale granulare poroso come pomice.

La composizione di questa invenzione può anche essere nella forma di preparazioni liquide da usarsi come bagni o "spray" cioè spruzzi, che sono usualmente dispersione acquosa od emulsione del composto ingrediente attivo di questa invenzione insieme con uno o più degli agenti bagnanti, agenti disperdenti o agenti emulsionanti noti.

Gli agenti bagnanti, gli agenti disperdenti e gli agenti emulsionanti possono essere del tipo cationico, anionico o non-ionico. Opportuni agenti del tipo cationico possono essere, per esempio, composti quaternari di ammonio, per esempio bromuro di cetiltrimetilammonio. Agenti adatti del tipo anionico possono essere, per esempio, saponi, sali di monoesteri alifatici di acido sol-

forico, per esempio laurilsolfato di sodio, sali di composti aromatici solfonati, per esempio dodecilbenzenesolfonato di sodio, lignosolfonato di sodio, di calcio o di ammonio, solfonato di butilnaftalene, e i sali di sodio di diisopropil- o triisopropilnaftalene solfonati. Opportuni agenti del tipo non-ionico possono essere per esempio i prodotti di condensazione dell'ossido di etilene con alcoli grassi come alcool oleilico o alcool cetilico, o con fenoli alchilici come octil-fenolo, nonil-fenolo e octil-cresolo. Altri agenti non-ionici sono gli esteri parziali di acidi grassi a catena lunga ed esitolo anidridi ed i prodotti di condensazione dei detti esteri parziali con ossido di etilene.

Le composizioni da usare a spruzzo possono essere anche in forma di aerosol, in cui la formulazione viene caricata in un contenitore sotto pressione in presenza di un propellente come fluorotriclorometano o diclorodifluorometano. Le composizioni da usare in forma di dispersione acquosa o emulsione sono generalmente fornite in forma di un concentrato contenente una elevata proporzione del composto ingrediente attivo, e detto concentrato può essere diluito con acqua prima dell'uso. Questi concentrati sono spesso richiesti per sopportare un magazzinaggio per periodi prolungati e dopo

tale magazzinaggio, essere idonei alla diluizione con acqua per formare preparazioni acquose che rimangono omogenee per un tempo sufficiente da poter essere applicate per mezzo di un convenzionale equipaggiamento a spruzzo. I concentrati possono contenere 0,5-90% in peso del composto ingrediente attivo. Una volta diluite per formare preparazioni acquose, tali preparazioni possono contenere quantità varianti dell'ingrediente attivo dipendentemente dallo scopo per il quale devono essere usate.

Per scopi di orticoltura e agricoltura è particolarmente utile una preparazione acquosa contenente fra 0,0005% e 0,1% in peso del composto attivo di questa invenzione.

Generalmente, la composizione di questa invenzione può comprendere uno qualunque degli additivi che sono impiegati convenzionalmente nelle formulazioni per usi di agricoltura e orticoltura, come agenti emulsionanti, agenti bagnanti, agenti diluenti, agenti di dispersione ed ostacolanti la degradazione, per mezzo dei quali gli effetti della composizione applicata possono essere assicurati per gli scopi antiparassitari voluti. La composizione di questa invenzione può essere addizionalmente mescolata con un ulteriore insetticida, acaricida, nematocida, fungicida e/o erbicida, se desiderato.

Un vantaggio del nuovo composto o composizione di questa invenzione è quello di fornire un controllo sostanzialmente completo degli acari e degli insetti nocivi con tassi di applicazione del composto attivo di formula (I) inferiori a quelli che sono richiesti quando sono applicate le P,P,P'-trialchilestere-P'-alchilammidi note dell'acido pirofosforico delle letterature in precedenza menzionate. Particolarmente, ciò si applica quando la composizione di questa invenzione è usata per controllare un ceppo "resistente" di insetti che non sono sostanzialmente influenzati dall'applicazione degli insetticidi noti del tipo di composto di organo-fosforo, poichè tale ceppo "resistente" degli insetti ha sviluppato una capacità di detossificare gli insetticidi di organo-fosforo noti attraverso il metabolismo.

Un ulteriore vantaggio del nuovo composto o composizione di questa invenzione risiede nel fatto che esso è ulteriormente capace di fornire un controllo completo o sostanzialmente completo degli acari nocivi delle piante. Accade di frequente che una pianta coltivata è infestata sia da insetti nocivi sia da acari nocivi, per esempio. bruchi ed acari in vegetali come il pomodoro, e quindi si deve usare sia un insetticida sia un acaricida per avere un controllo adeguato di questi pa-

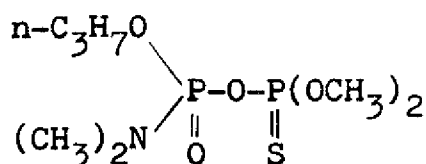
rassiti di famiglie diverse. Comunque, non è richiesto alcun acaricida quando viene usato il nuovo composto o composizione di questa invenzione, poichè il nuovo composto o composizione di questa invenzione ha un largo spettro di attività estendentesi non solo alle proprietà insetticide ma anche alle proprietà acaricide.

Secondo un ulteriore aspetto di questa invenzione, viene fornito un metodo per combattere insetti nocivi, acari nocivi e/o nematodi nocivi nel punto di infestazione, che comprende il trattamento dei parassiti o del luogo dell'infestazione con una quantità efficace dal punto di vista insetticida, acaricida o nematocida del composto di formula generale (I) o (I').

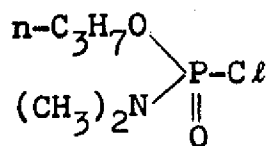
L'invenzione verrà ora illustrata con riferimento ai seguenti Esempi. Gli Esempi 1 e 2 sono illustrativi della produzione dei nuovi composti di questa invenzione; gli Esempi 3-6 sono illustrativi delle formulazioni comprendenti il nuovo composto di questa invenzione; e gli Esempi 7-14 sono illustrativi delle proprietà antiparassitarie dei nuovi composti di questa invenzione.

Esempio 1

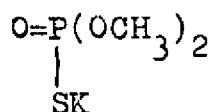
Produzione del composto No. 1 di formula



Cloruro di O-n-Propil-N,N-dimetilammidofosfori-
le (18,6 g) di formula



e sale di O,O-dimetil tiofosfato potassio (18,0 g) di
formula

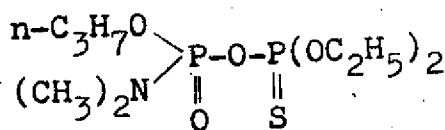


sono stati mescolati con 50 ml di acetone, e la misce-
la risultante è stata sottoposta a riflusso per 2 ore
con agitazione. La soluzione di reazione ottenuta è
stata versata in 300 ml di acqua e la miscela acquosa
risultante estratta con 100 ml di benzene. L'estratto
in benzene è stato lavato con carbonato di sodio acqua-
so al 5% e quindi con acqua e sottoposto ad essiccazio-
ne su solfato di sodio anidro, seguita da distillazio-
ne per rimuovere il benzene da questo. E' stata prodot-
ta la P,P-dimetil-P'-n-propil-P'-dimetilammide dell'a-
cido tiopirofosforico della formula di cui sopra come
un olio colorato di giallo in una resa di 27,3 g (74%
di resa). Questo olio è stato isolato e purificato in
una cromatografia a colonna su gel di silice per dare
il composto del titolo di cui sopra come un olio leg-
germente colorato di giallo presentante un indice di

rifrazione di $n_D^{23} = 1,4623$.

Esempio 2

Produzione del composto No. 2 di formula



Cloruro di O-n-Propil-N,N-dimetilamminofosforile (18,6 g) e sale di O,O-dietiltiofosfato ammonio (18,7 g) sono stati mescolati con 50 ml di acetone e la miscela è stata sottoposta a riflusso per la reazione e quindi trattata nello stesso modo come nell'Esempio 1 per dare P,P-dietil-P'-n-propil-P'-dimetilammide dell'acido tiopirofosforico in una resa di 30,4 g (95% di resa) come un olio colorato giallo. Questo olio è stato purificato e isolato per mezzo di una cromatografia a colonna su gel di silice, per dare il composto del titolo come un olio colorato giallo che mostrava un indice di rifrazione di $n_D^{25} = 1,4557$.

Esempio 3

Concentrato emulsionabile

40 parti (in peso) del composto No. 2 preparato nell'Esempio 2, 20 parti (in peso) di un agente emulsionante consistente del prodotto di condensazione di ossido di etilene con alcoli grassi (disponibile sotto il nome di fabbrica "Solpol 700H", un prodotto della Toho

Chemical Industry Company, Japan) e 40 parti (in peso) di xilene sono state mescolate insieme uniformemente per dare un concentrato emulsionabile che in uso può essere diluito con acqua per dare un'emulsione spruzzabile.

Esempio 4

Polvere bagnabile

25 parti (in peso) del composto No. 14 elencato nella Tabella 1, 15 parti (in peso) di carbone bianco (silice divisa finemente), 3 parti (in peso) di ligni-na-solfonato di calcio, 2 parti (in peso) di un poliossietilene-nomilfenilettere come emulsionante non-ionico, 5 parti (in peso) di terra da diatomee e 50 parti (in peso) di argilla sono state macinate insieme e miscelate uniformemente tra loro in un miscelatore per dare una polvere bagnabile che può essere dispersa in acqua per l'uso.

Esempio 5

Polvere da cospargere

1,5 parti (in peso) del composto No. 1 preparato nell'Esempio 1, sono state ben mescolate con 98,5 parti (in peso) di argilla, facendo seguire una macinazione fino ad ottenere particelle di piccola dimensione. E' stata ottenuta una polvere da cospargere da applicare direttamente per mezzo di un dispositivo spolveriz-

zatore noto.

Esempio 6

Granuli

5 parti (in peso) del composto No. 2, 1,5 parti (in peso) di solfato di laurile, 1,5 parti di lignina solfonato di calcio e 67 parti di caolino sono state mescolate con 15 parti (in peso) di acqua, facendo seguire impasto in un'impastatrice e granulazione in un granulatore. I granuli così formati sono stati quindi essiccati in un essiccatore fluidificante per dare granuli che possono essere direttamente applicati al terreno.

Esempio 7

Questo Esempio illustra la prova di valutazione dell'attività insetticida dei composti in prova contro il punteruolo dello stelo del riso.

Piante di riso acquatiche di altezza media di circa 50 cm che erano state coltivate in un vaso avente una superficie di 1/10000 di ara alla superficie del terreno, sono state infestate con 30 larve di punteruolo dello stelo del riso (Chilo suppressalis) da poco uscite dalle uova. 5 giorni dopo l'infestazione, le piante di riso e le larve sono state spruzzate con la composizione in prova che era stata preparata diluendo la polvere bagnabile di questa invenzione ottenuta secondo il precedente Esempio 4 alla concentrazione del composto

attivo come indicato nella Tabella 2 seguente. La composizione è stata spruzzata per mezzo di una pistola a spruzzo ed applicata ad un tasso di applicazione di 50 ml per tre vasi. 5 giorni dopo la spruzzatura, le piante di riso sono state sezionate ed è stato contato il numero delle larve morte e delle larve sopravvissute, rispettivamente, ed accertata la percentuale di mortalità. Le prove sono state condotte in tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità percentuale. I risultati (espressi come mortalità percentuale media) sono indicati nella Tabella 2 seguente

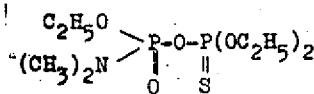
Tabella 2

		<u>Mortalità (%)</u>	
		<u>Concentrazione del composto attivo spruzzato (ppm)</u>	
<u>Composti in prova</u>		<u>100</u>	<u>50</u>
Composto	No. 1	100	100
"	2	100	100
"	3	100	100
"	4	100	95
"	5	100	93
"	6	100	100
"	7	100	100
"	8	100	95
"	9	100	93
"	10	100	95

"	11	100	100
"	12	100	93
"	13	100	100
"	14	100	95
"	15	100	100
"	16	100	95
"	17	100	93
"	18	100	95
"	19	100	93
Composto Comparativo A		78	35
"	B	100	60
"	C	60	27
"	D	100	55
"	E	100	56
"	F	100	60
"	G	100	63
"	H	80	30
"	I	100	44
"	J	100	67
"	K	100	57
"	L	100	47
"	M	100	63
Nessun trattamento (controllo)		0	

I composti Ni. 1 a 19 come sopra sono identici a quelli elencati nella precedente Tabella 1. Lo stesso riferimento è fatto nelle Tabelle seguenti in questa descrizione.

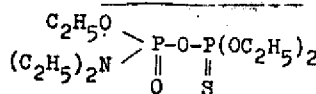
Composto comparativo A:



(vedi "Izvestiya Akademii Nauk SSSR" pp. 1038-1041

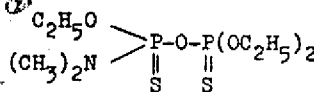
(1954) menzionata in precedenza)

Composto comparativo B:



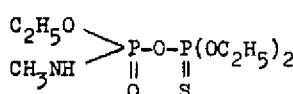
(lo stesso)

Composto comparativo C:



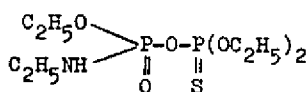
(lo stesso)

Composto comparativo D:



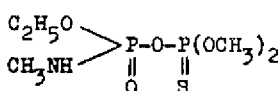
(vedi DT-OS tedesco 2054189)

Composto comparativo E:



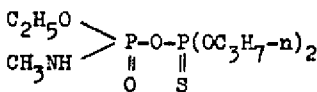
(lo stesso)

Composto comparativo F:



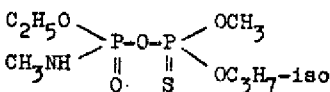
(lo stesso)

Composto comparativo G:



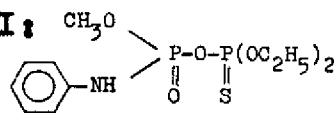
(lo stesso)

Composto comparativo H:



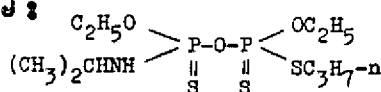
(lo stesso)

Composto comparativo I:



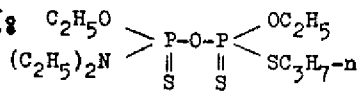
(lo stesso)

Composto comparativo J:



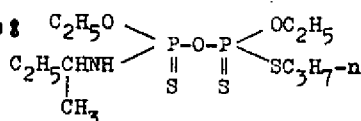
(vedi Brevetto USA N°4.110.440)

Composto comparativo K:



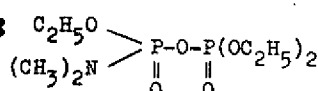
(lo stesso)

Composto comparativo L:



(lo stesso)

Composto comparativo M:



(vedi Aspirantsk Roboty Nauchn pp.66-69 (1963)

Esempio 8

Questo esempio illustra la prova di valutazione dell'attività insetticida dei composti in prova contro il coleottero rosso della farina.

Un foglio di carta da filtro piazzato sul fondo di una scatola Petri di vetro di 9 cm di diametro è stata spruzzata con 1 ml della composizione in prova preparata diluendo con acqua il concentrato emulsionabile di questa invenzione ottenuto nell'Esempio 3, alla concentrazione del composto attivo indicato in Tabella 3 seguente. Venti coleotteri rossi della farina (Tribolium castaneum) sono quindi stati piazzati nella scatola e la scatola tenuta in un ambiente a temperatura costante a 25°C. 24 ore più tardi, è stato contato il numero degli insetti morti ed accertata la mortalità percentuale. Le prove sono state condotte in tre repliche per un valore particolare della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità percentuale. I risultati (espressi come mortalità percentuale media) sono dati nella Tabella 3 seguente.

U.S. Pat. 1,661,461

U.S. Pat. 1,666,461

Composto comparativo	A	100	60
"	B	100	67
"	C	73	40
"	D	100	60
"	E	100	57
"	F	97	40
"	G	100	58
"	H	77	43
"	I	83	40
"	J	100	50
"	K	100	65
"	L	100	53
"	M	100	50
Nessun trattamento (controllo)		0	

Esempio 9

Questo Esempio illustra la prova di valutazione dell'effetto dei composti in prova per controllare i ceppi "resistenti" della cicadella verde del riso.

Piante di riso acquatiche di un'altezza media di circa 40 cm sono state piantate in un vaso di sezione trasversale quadrata (6 cm X 6 cm) e fatto di cloruro di polivinile colorato in nero. Queste piante di riso acquatiche sono state trattate spruzzando sopra di esse la polvere spruzzabile di questa invenzione ottenuta nell'Esempio 5, ad un tasso di applicazione del composto attivo come indicato nella Tabella 4 seguente.

Dopo l'applicazione della polvere, le piante di riso trattate sono state coperte con una scatola cilindrica di 11 cm di diametro nella sezione trasversale e fatta di cloruro di polivinile. Venti cicadelle verdi del riso femmine adulte (Nephotettix cincticeps) di 3 giorni di età dopo la comparsa di tale ceppo "resistente" che mostrava la resistenza contro gli insetticidi noti di tipo organo-fosforo e contro gli insetticidi noti di tipo carbammato, sono state liberate e confinate nella scatola cilindrica contenente le piante di riso acquatiche trattate. Il vaso di coltivazione delle piante di riso, insieme con la copertura a scatola cilindrica di cloruro di polivinile, è stato tenuto in un ambiente a temperatura costante a 25°C. 48 ore dopo la liberazione degli insetti è stata accertata la percentuale della mortalità. Le prove sono state condotte in tre repliche per un valore particolare della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la mortalità percentuale media. I risultati (espressi come mortalità percentuale media) sono indicati nella Tabella 4 seguente

Tabella 4

		Mortalità (%)	
		Tasso di applicazione del composto attivo (g/10 are)	
<u>Composti in prova</u>		<u>15</u>	<u>7.5</u>
Composte	No. 1	100	97
"	2	100	100
"	3	100	100
"	4	100	98
"	5	100	95
"	6	100	100
"	7	100	100
"	8	100	97
"	9	100	93
"	10	100	97
"	11	100	100
"	12	100	98
"	13	100	100
"	14	100	97
"	15	100	100
"	16	100	98
"	17	100	93
"	18	100	95
"	19	100	93
<u>Composto comparativo A</u>		90	50
"	B	73	47

Composto comparativo C	60	13
" D	67	33
" E	57	20
" F	60	43
" G	30	0
" H	57	23
" I	43	10
" J	87	20
" K	93	33
" L	90	37
" M	67	20
Nessun trattamento (controllo)	0	

Esempio 10

Questo Esempio illustra la prova di valutazione dell'effetto dei composti in prova per controllare l'affide verde della pesca.

Pianticelle giovani di melanzane sono state coltivate in un vaso di sezione trasversale quadrata (6 cm x 6 cm), e queste melanzane giovani sono state infestate con 20 afidi verdi della pesca senza ali (Myzus persicae) che erano stati allevati da alcune generazioni successive. La melanzana infestata è stata tenuta in un ambiente a temperatura costante per 24 ore. Dopo che gli afidi sulla melanzana hanno cominciato a riprodursi, la melanzana con gli afidi verdi del-

la pesca infestanti è stata spruzzata con la composizione in prova preparata diluendo con acqua il concentrato emulsionabile di questa invenzione ottenuto nell'Esempio 3 alla concentrazione del composto attivo come indicato nella Tabella 5 seguente. La composizione è stata applicata ad un tasso di 30 ml per vaso. Il vaso successivamente è stato tenuto in un ambiente a temperatura costante a 25°C. 5 giorni dopo la spruzzatura è stato contato il numero degli afidi verdi della pesca che infestavano la melanzana, e calcolata la percentuale di mortalità. Le prove sono state condotte in tre repliche per un valore particolare della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità percentuale.

I risultati (espressi come media della mortalità percentuale) sono dati nella Tabella 5 seguente.

Tabella 5

Mortalità (%)

Concentrazione del composto attivo
spruzzato (ppm)

<u>Composto in prova</u>	<u>100</u>	<u>50</u>
Composto N° . 1	100	100
" 2	100	100
" 3	100	98
" 4	100	94
" 5	100	90
" 6	100	100
" 7	100	98

Composto	N° 8	100	94
"	9	100	90
"	10	100	93
"	11	100	100
"	12	100	94
"	13	100	100
"	14	100	94
"	15	100	100
"	16	100	98
"	17	100	93
"	18	100	94
"	19	100	90
Composto comparativo	A	75	42
"	B	100	51
"	C	67	30
"	D	84	37
"	E	97	59
"	F	89	44
"	G	92	45
"	H	88	37
"	I	67	40
"	J	85	33
"	K	100	63
"	L	93	57
"	M	94	43
Nessun trattamento (controllo)		0	

Esempio 11

Questo Esempio illustra la prova di controllo della mosca domestica.

Un foglio di carta da filtro è stato piazzato sul fondo di una scatola Petri di vetro di 9 cm di diametro, e la carta da filtro è stata spruzzata con 1 ml di una composizione in prova preparata diluendo con acqua la polvere bagnabile di questa invenzione ottenuta nell'Esempio 4, ad una concentrazione del composto attivo come indicato nella Tabella 6 seguente. 10 mosche domestiche adulte (Musca domestica) di 4 giorni di età dopo la comparsa sono state liberate e rinchiusse nella capsula coperta. La capsula contenente le mosche domestiche è stata tenuta in un ambiente a temperatura costante a 25°C. 48 ore più tardi, è stato contato il numero degli insetti morti ed accertata la mortalità percentuale. Le prove sono state condotte in tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità percentuale. I risultati (espressi come media della mortalità percentuale) sono indicati nella Tabella 6 seguente.

Tabella 6

Composto in prova		Mortalità (%)	
		Concentrazione del composto attivo	
		apuzzato (ppm)	
		<u>300</u>	<u>100</u>
Composto	No. 1	100	100
"	2	100	100
"	3	100	100
"	4	100	97
"	5	100	93
"	6	100	100
"	7	100	100
"	8	100	97
"	9	100	93
"	10	100	97
"	11	100	100
"	12	100	93
"	13	100	100
"	14	100	97
"	15	100	100
"	16	100	93
"	17	100	90
"	18	100	90
"	19	100	90
Composto comparativo A		77	50
"	B	67	37

Composto comparativo	C	47	10
"	D	70	40
"	E	63	23
"	F	60	10
"	G	43	7
"	H	67	30
"	I	47	0
"	J	50	20
"	K	83	37
"	L	77	43
"	M	87	30
Nessun trattamento (controllo)		0	

Esempio 12

Questo Esempio illustra la prova di valutazione dell'effetto del nuovo composto per controllare il ragno bimaculato.

Piante di fagiolo allo stadio di singola vera foglia estesa, piantate in un vaso di sezione quadrata (6 cm x 6 cm), sono state infestate con acari ragni bimaculati adulti femmine (Tetranychus urticae) allevati per alcune generazioni successive. Il numero degli acari infestanti era di 20 per vaso. Gli acari infestanti sono stati lasciati a riprodurre le uova sulle piante di fagiolo. 24 ore dopo l'infestazione, le piante di fagiolo e gli acari sono stati spruzzati con 30 ml per

vaso della composizione in prova preparata diluendo con acqua la polvere bagnabile di questa invenzione ottenuta nell'Esempio 4 ad una concentrazione del composto attivo come indicato nella Tabella 7 seguente. Le piante trattate nel vaso sono state tenute in un ambiente a temperatura costante a 25°C. 3 giorni dopo la spruzzatura, sono stati contati i numeri degli acari morti e degli acari sopravvissuti ed accertata la mortalità percentuale nello stesso modo come nell'Esempio 10. Le prove sono state condotte in tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità percentuale. I risultati (espressi come media della mortalità percentuale) sono dati nella Tabella 7 seguente.

-TABELLA 7

		<u>Mortalità (%)</u>	
		<u>Concentrazione del composto attivo sprazzato (ppm)</u>	
<u>Composti in prova</u>		<u>100</u>	<u>50</u>
Composto	No. 1	100	100
"	2	100	100
"	3	100	99
"	4	100	95
"	5	100	90
"	6	100	100
"	7	100	100
"	8	100	95
"	9	100	92

Composto	N°		
	10	100	99
"	11	100	100
"	12	100	93
"	13	100	100
"	14	100	92
"	15	100	100
"	16	100	95
"	17	100	93
"	18	100	92
"	19	100	90
Composto			
comparative	A	87	33
"	B	78	30
"	C	63	23
"	D	82	63
"	E	75	53
"	F	60	25
"	G	76	27
"	H	73	38
"	I	85	44
"	J	66	37
"	K	78	29
"	L	82	50
"	M	77	23
Nessun trattamento			
(controllo)		0	

Esempio 13

Questo Esempio illustra la prova in condizione sommersa per la valutazione dell'effetto dei composti in prova per controllare lo "small brown planthopper".

Piante di riso acquatiche sono state trapiantate e coltivate in condizione sommersa in un vaso avente una superficie di 1/10000 di ara alla superficie del terreno. Quando le piante acquatiche così coltivate hanno raggiunto uno stadio di 4-fogliame, i granuli di questa invenzione preparati nell'Esempio 6 sono stati sparpagliati sulla superficie dell'acqua entro la quale era immerso il vaso. I granuli sono stati applicati al tasso di applicazione del composto attivo come indicato nella Tabella 8 seguente. Le zone di prova sono state classificate in due, la prima zona tale che erano passati due giorni fra l'applicazione dei granuli e la liberazione degli insetti nocivi in prova; e la seconda zona tale che erano passati 5 giorni fra l'applicazione dei granuli e la liberazione degli insetti nocivi. Dopo i predeterminati 2 o 5 giorni, il vaso è stato coperto con una scatola cilindrica fatta di un materiale di resina plastica ed avente 10 cm di diametro e 30 cm di altezza. All'interno della scatola di copertura del vaso sono stati liberati e rinchiusi 20 esemplari adulti di "small brown planthoppers"

(*Delphacodes striatella*). 48 ore dopo la liberazione dei "planthoppers" è stato contato il numero degli insetti morti ed accertata la mortalità percentuale. Le prove sono state condotte in tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità percentuale. I risultati (espressi come media della mortalità percentuale) sono indicati nella Tabella 8 seguente.

Tabella 8

		Mortalità (%)			
		Tasso di applicazione del composto attivo (g/10 are)			
		Zona dopo 2 giorni		Zona dopo 5 giorni	
Composti in prova		200	50	200	50
Composto N° 1		100	100	100	93
" 2		100	100	100	97
" 3		100	90	97	87
" 6		100	100	100	87
" 11		100	100	100	93
" 12		100	87	90	73
" 15		100	100	100	97
" 16		100	90	90	73
Composto comparativo A		100	37	43	10
" B		93	27	37	0
" C		67	30	23	17
" D		100	43	33	10
" E		87	0	13	0
" I		63	10	20	0
" J		80	10	33	0
Nessun trattamento (controllo)		0		0	

Esempio 14

Questo Esempio illustra la prova di valutazione dell'effetto dei composti in prova per controllare il nematodo o anguillula australe delle radici.

Una certa quantità di terreno infestato da anguillula australe delle radici (Meloidogyne incognita) è stata mescolata con un quantitativo predeterminato dei granuli di questa invenzione preparati nell'Esempio 6 alla concentrazione del composto attivo come indicato in Tabella 9. La miscela del terreno e dei granuli è stata agitata e mescolata uniformemente e quindi messa in un vaso avente una superficie di 1/5000 di ara. Nel terreno trattato posto nel vaso sono stati seminati 20 semi di pianta di pomodoro per vaso. I semi di pomodoro erano stati coltivati in una serra. 4 settimane dopo la seminazione dei semi, sono state tolte dal terreno le radici sviluppate della giovane pianta di pomodoro senza danneggiare le radici, ed è stato valutato il grado di danneggiamento delle radici secondo le seguenti classificazioni, per stimare l'indice di formazione del nodo cioè galla delle radici.

Classificazione del nodo delle radici (grado di danneggiamento):

0 --- Nessuna formazione di nodi delle radici (controllo perfetto).

- 1 --- E' stata osservata una leggera formazione di nodi delle radici sulla punta delle piccole radici laterali.
- 2 --- E' stata osservata la formazione di nodo delle radici nelle piccole radici laterali ma i nodi formati non erano ancora collegati l'uno con l'altro.
- 3 --- E' stata osservata la formazione di nodo delle radici lungo l'intera lunghezza delle piccole radici laterali con alcuni nodi collegati l'uno con l'altro.
- 4 --- E' stata osservata la formazione di nodo delle radici nella radice principale, per giunta con molti nodi nelle radici laterali collegati l'uno con l'altro.
- 5 --- Il numero di nodi delle radici formatisi era molto grande, con i nodi collegati l'uno all'altro nella radice principale ed anche nelle radici laterali (corrispondente alla zona di "controllo" in cui non è stato fatto alcun trattamento).

L'indice di nodi delle radici è stato valutato secondo la seguente equazione:-

$$\text{Indice di nodo delle radici (\%)} = \frac{\sum (\text{Valore di classificazione} \times \text{numero di radici con lo stesso valore di classificazione})}{(\text{Numero totale di piante in prova}) \times 5} \times 100$$

Le prove sono state condotte in tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto

attivo in prova, ed è stata calcolata la media degli in
dici di nodo delle radici valutati. I risultati (espres-
si come media dell'indice di nodo delle radici percen-
tuale) sono stati elencati nella Tabella 9 seguente

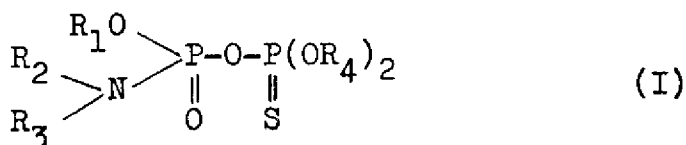
Tabella 9

Indice di nodo delle radici (%)
Tasso di applicazione del composto
attivo (Kg/10 are)

<u>Composti in prova</u>	<u>3</u>	<u>1</u>
Composto No. 1	0	9
" 2	0	8
" 6	0	11
" 7	0	14
" 11	0	9
" 15	0	8
" 18	2	21
<u>Composto comparativo_A</u>	<u>12</u>	<u>62</u>
" B	27	78
" I	20	63
" J	15	74
<u>Nessun trattamento</u> <u>(controllo)</u>	<u>98</u>	

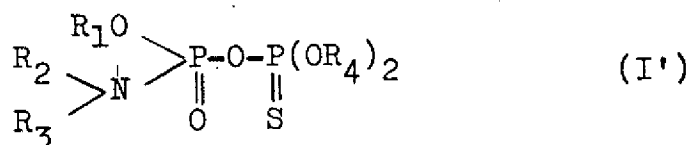
RIVENDICAZIONI

1. Il composto di formula



in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile inferiore.

2. Il composto come rivendicato nella rivendicazione 1, che è il composto di formula



in cui R_1 è un gruppo alchile contenente 3 o 4 atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile contenente da 1 a 4 atomi di carbonio.

3. Il composto come rivendicato nella rivendicazione 1, che è il composto di formula (I) in cui R_1 è n-propile, isopropile, n-butile o isobutile, R_2 è metile, etile o n-propile, R_3 è metile, etile, n-propile, isopropile o n-butile, e R_4 è metile, etile, n-propile, isopropile o n-butile.

4. Il composto come rivendicato nella rivendicazione 1, che è il composto di formula (I) in cui R_1 è n-propile o isopropile, R_2 è metile o etile, R_3 è metile o etile, e R_4 è etile.

5. Il composto come rivendicato nella rivendicazione 1, che è scelto da:

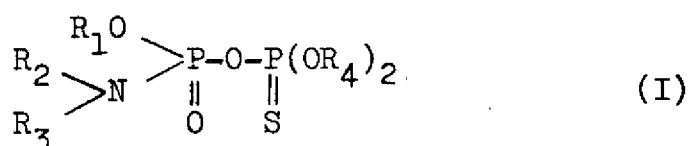
P,P-dietil-P'-n-propil-P'-dimetilammide dell'acido tiopirofosforico (composto No. 2);

P,P-dietil-P'-n-propil-P'-metiletilammide dell'acido tiopirofosforico (composto No. 6);

P,P-dietil-P'-n-propil-P'-dietilammide dell'acido tiopirofosforico (composto No. 11); e

P,P-dietil-P'-isopropil-P'-dietilammide dell'acido tiopirofosforico (composto No. 13).

6. Un procedimento per la produzione del composto rivendicato nella rivendicazione 1 di formula

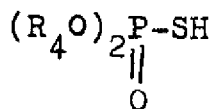


in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile inferiore, che comprende:

far reagire un alogenuro di ammidofosforile di formula generale



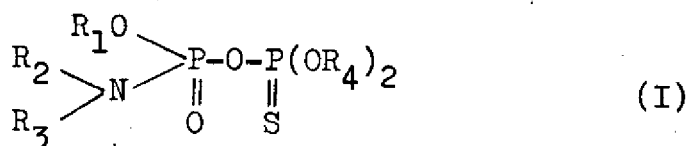
in cui R_1 , R_2 e R_3 sono come definiti sopra e Hal è un atomo di alogeno come cloro o bromo, con un sale di metallo alcalino o un sale di ammonio di un fosforotioato di formula generale



(III)

in cui R_4 è come definito sopra, in un solvente organico inerte ad una temperatura da 0 a 120°C.

7. La composizione antiparassitaria comprendente come ingrediente attivo una quantità efficace come insetticida, acaricida e/o nematocida del composto rivendicato nella rivendicazione 1 di formula



in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile inferiore, in combinazione con un veicolo accettabile per l'ingrediente attivo.

8. Un metodo per combattere insetti nocivi, acarri e/o nematodi nocivi nel luogo di infestazione, che comprende il trattare i parassiti o il luogo di infestazione con una quantità efficace come insetticida, acaricida e/o nematocida del composto rivendicato nella rivendicazione 1.

FIRENZE 8 MAR. 1982

UFFICIO TECNICO ING. A. MANNUCCI

PER INCARICO



L'UFFICIALE ROGANTE
Luigi

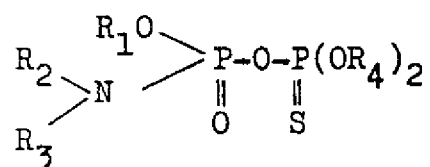
DESCRIZIONE

1. Titolo dell'invenzione:

Derivati di anidride di acido organofosforico.

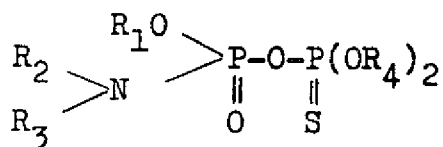
2. Rivendicazioni:

1) Un derivato di anidride di acido organofosforico rappresentato dalla formula generale



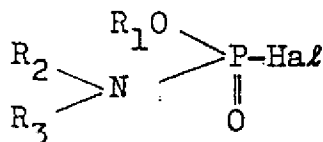
in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile inferiore.

2) Un procedimento per la produzione di un derivato di anidride di acido organofosforico rappresentato dalla formula generale

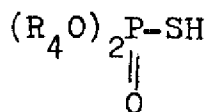


in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un

gruppo alchile inferiore, caratterizzato dal far reagire un alogenuro di ammidofosforile della formula generale

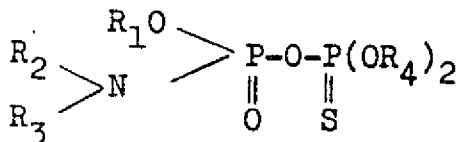


in cui R_1 , R_2 e R_3 sono come definiti sopra e Hal è un atomo di alogeno, con un sale di metallo alcalino o un sale di ammonio di un fosforotioato della formula generale



in cui R_4 è come definito sopra.

3) Una composizione insetticida acaricida e nematocida, caratterizzata dal fatto di comprendere come ingrediente attivo un derivato di anidride di acido organo fosforico rappresentato dalla formula

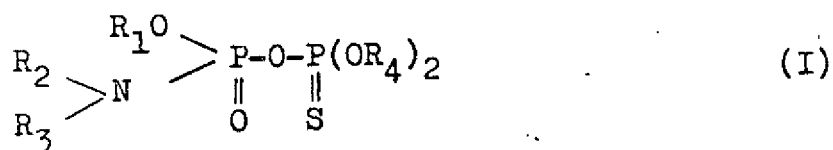


in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un

gruppo alchile inferiore.

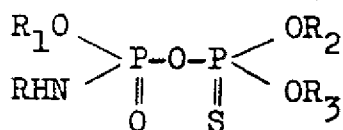
3. DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Questa invenzione riguarda nuovi derivati di anidride di acido organofosforico. Questa invenzione riguarda anche un processo per la produzione di questi nuovi derivati di anidride di acido organofosforico come anche una composizione insetticida, acaricida e nematocida. Il derivato di anidride di acido organofosforico secondo questa invenzione è rappresentato dalla formula generale (I)



in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile inferiore. [La P,P,P'-trietilestere-P'-dimetilammide dell'acido tiopirofosforico, la P,P,P'-trietilestere-P'-dietilammide dell'acido tiopirofosforico e la P,P,P'-trietilestere-P'-dimetilammide dell'acido ditipirofosforico sono note per avere l'attività insetticida, come descritto nella "Izvestiia Akademii Nauk SSSR" pp. 1038-1041 (1954) e nella "Khim i Primerenie" pp. 164-175 (1955). Inoltre, la P,P,P'-trietilestere-P'-

-dimetilammide dell'acido pirofosforico è nota per avere attività insetticida, come descritto nei "Chemical Abstracts" Vol. 61 (1964) 8832 g e in "Aspirantsk Roboty Nauchn" pp. 66-69 (1963). Nella prepubblicazione non esaminata della domanda di brevetto giapponese "Kokai" Sho 47-9600 (corrispondente al DT-OS tedesco 2054189), viene descritto che un composto di organo-fosforo di formula



in cui R_1 , R_2 e R_3 possono essere gli stessi o diversi l'uno dall'altro e sono ciascuno un gruppo alchile di 1-6 atomi di carbonio e R è un atomo di idrogeno, un gruppo alchile contenente fino a 6 atomi di carbonio o un gruppo fenile che può essere sostituito con un alogeno, un gruppo nitro e/o un gruppo alchile mostra una attività insetticida. Inoltre, la prepubblicazione non esaminata della domanda di brevetto giapponese "Kokai" Sho 53-59627 (corrispondente al Brevetto USA No. 4.110.440) rivela che un'anidride di acido organofosforico di formula generale

risultato è stato trovato che il composto della suddetta formula generale (I) mostra un'elevata attività insetticida, un'elevata attività acaricida ed un'elevata attività nematocida e che il nuovo composto della formula (I) suddetta mostra un'attività insetticida notevolmente alta contro i ceppi "resistenti" di insetti nocivi come la cicadella del riso verde, che hanno sviluppato la resistenza ai vari generi degli insetticidi noti di tipo organo-fosforo e degli insetticidi noti di tipo carbammato.

Sebbene il nuovo composto di formula generale (I) secondo questa invenzione abbia una struttura chimica simile a quella dei composti noti delle letterature chimiche fin qui menzionate, è stato trovato che il nuovo composto di questa invenzione è notevolmente superiore ai composti noti similari nelle attività antiparassitarie. Inoltre, si è osservato che le attività antiparassitarie del nuovo composto di questa invenzione sono molto più rapide e durevoli di quelle dei composti noti similari delle summenzionate letterature. Oltre al fatto che il nuovo composto di questa invenzione presenta le eccellenti attività nematocide, acaricide e insetticide, il nuovo composto di questa invenzione presenta una bassa tossicità verso gli animali mammiferi e non presenta alcuna fitotossicità verso le piante coltivate.

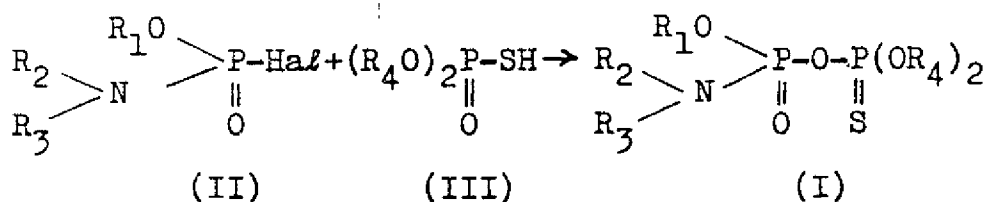
I nuovi composti di questa invenzione sono efficaci per combattere una grande varietà di insetti nocivi come gli insetti che succhiano il succo del corpo di piante o animali; e gli insetti che masticano una porzione di piante o animali o un materiale di origine vegetale o animale, come anche gli acari nocivi e i nematodi. Gli insetti e gli acari nocivi che possono essere combattuti con i nuovi composti di questa invenzione comprendono gli insetti e gli acari nocivi infestanti le coltivazioni, quelli associati con la conservazione di granaglie, ed anche i nocivi associati con la trasmissione di malattie dell'uomo e degli animali. I nuovi composti di questa invenzione sono utili per combattere una larga varietà di insetti ed acari nocivi come qui sotto menzionato.

Quindi, i parassiti che possono essere combattuti con i nuovi composti di questa invenzione comprendono: insetti nocivi Coleoptera come la curculionide del fagiolo azuki (Callosobruchus chinensis), la curculionide del mais (Sitophilus zeamais), il coleottero rosso della farina (Tribolium castaneum), la coccinella a ventotto macchie (Epilachna vigintimaculata) e l'elaterio dell'orzo (Agriotes fuscicollis); insetti nocivi Lepidopterous come la limantria dispari (Lymantria dispar), la comune rapaiola (Pieris rapae), il comune agrotide (Spodoptera

litura), il punteruolo dello stelo del riso (Chilo suppressalis), la tortrice della frutta estiva (Adoxophyes orana) ed il lepidottero della mandorla (Ephestia cautella); insetti nocivi Hemipterous come la cicadella verde del riso (Nephotettix cinoticeps), la fulgoride bruna del riso (Nilaparvata lugens), lo pseudococco comstock (Pseudococcus comstocki), l'afide verde della pesca (Myzus persicae), e l'afide della mela (Aphis pomi); insetti nocivi Orthopterous come lo scarafaggio tedesco (Blattella germanica), lo scarafaggio americano (Periplaneta americana), e il grillotalpa africano (Gryllotalpa africana); insetti nocivi Dipterous come la mosca domestica (Musca domestica), la zanzara della febbre gialla (Aedes aegypti), la mosca del grano da semina (Hylemya platura), e la zanzara domestica più piccola (Culex tritaeniorhynchus), ecc. Gli acari nocivi che possono essere combattuti con i nuovi composti di questa invenzione comprendono:- il ragno rosso (Tetranychus cinnabarinus), il ragno bimacolato (Tetranychus urticae), il ragno rosso degli agrumi (Panonychus citri) e l'acaro rosa della ruggine degli agrumi (Aculops pækassi) e simili. I nematodi che possono essere combattuti con il nuovo composto di questa invenzione comprendono:- l'anguillula australe delle radici (Meloidogyne incognita acrita), l'anguillula del riso a punta bianca (Aphelenchoides

besseyi), l'anguillula della soia (Heterodera glycines) ed altri.

Il nuovo composto di formula generale (I) secondo questa invenzione può essere prodotto per mezzo del procedimento seguente:



in cui R_1 è un gruppo alchile inferiore contenente 3 o più atomi di carbonio e R_2 , R_3 e R_4 sono ciascuno un gruppo alchile inferiore e Hal indica un atomo di alogeno.

I derivati di acido fosforico della formula generale (II) e (III) usati come il materiale di partenza sono i composti noti e possono essere preparati per mezzo di metodi noti descritti in certe letterature chimiche. La reazione può essere condotta usando il derivato di acido fosforico della formula generale (III) nella forma di un sale di metallo alcalino o nella forma di un sale di ammonio. Nel procedimento di questa invenzione, la reazione può essere condotta in presenza di un agente legante acido, se richiesto. L'agente legante acido utilizzabile per que

sto scopo include un idrossido di metallo alcalino, carbonato o idrogeno carbonato; un alcoolato di metallo alcalino; un'ammina terziaria come trietilammina, dietilammina, piridina e simili, che sono stati impiegati convenzionalmente come agenti leganti acidi.

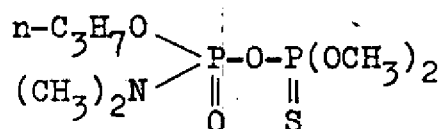
La reazione è condotta preferibilmente in un solvente organico inerte che può essere, per esempio, un idrocarburo alifatico o aromatico come benzene, toluene, xilene, cherosene; idrocarburo alifatico o aromatico clorurato come cloruro di metilene, cloroformio, tetracloruro di carbonio, clorobenzene; eteri come dietil etere, dibutilettere, diossano; chetoni come acetone, metil-etil chetone, metil-isopropil chetone, metil-isobutil chetone; o nitrili come acetonitrile e propionitrile.

La temperatura di reazione può variare entro una larga gamma ed è compresa usualmente fra 0°C e 120°C e preferibilmente in una gamma da 20°C a 80°C. La reazione può procedere sotto pressione atmosferica, sebbene la reazione possa essere condotta ad una pressione elevata, se desiderato.

Esempi sono dati qui sotto per illustrare la produzione di composti di questa invenzione.

Esempio 1

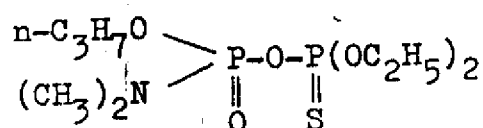
Produzione del composto No. 1 della formula



Cloruro di O-n-Propil-N,N-dimetilammidofosforile (18,6 g) e sale di O,O-dimetil tiofosfato potassio (18,0 g) sono stati mescolati con 50 ml di acetone, e la miscela risultante è stata sottoposta a riflusso per 2 ore con agitazione. La soluzione di reazione ottenuta è stata versata in 300 ml di acqua e la miscela acquosa risultante estratta con 100 ml di benzene. L'estratto in benzene è stato lavato con carbonato di sodio acquoso al 5% e quindi con acqua e sottoposto ad essiccazione su solfato di sodio anidro, seguita da distillazione per rimuovere il benzene da questo. E' stata prodotta la P,P-dimetil-P'-n-propil-P'-dimetilammide dell'acido tiopirofosforico come un olio colorato di giallo in una resa di 27,3 g (94% di resa). Questo olio è stato isolato con una cromatografia a colonna su gel di silice per dare il composto del titolo di cui sopra come un olio leggermente colorato di giallo presentante un indice di rifrazione di $n_D^{23} = 1,4623$.

Esempio 2

Produzione del composto No. 2 della formula

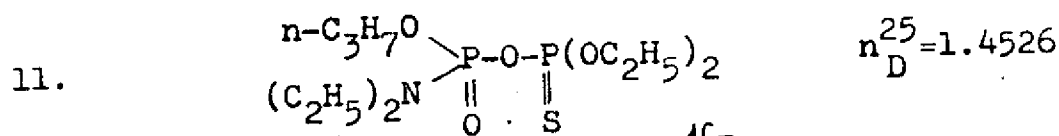
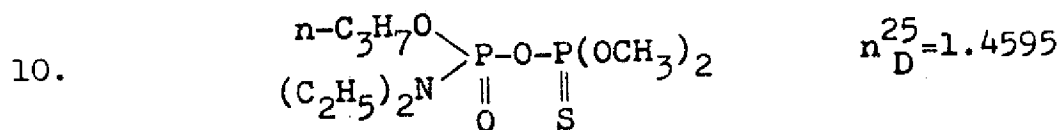
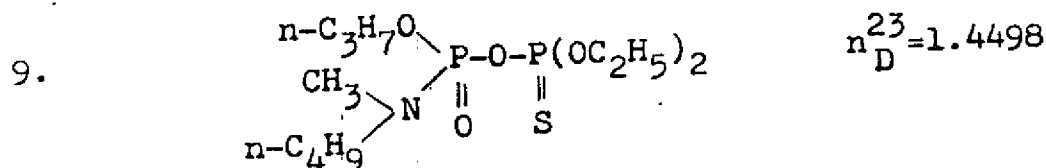
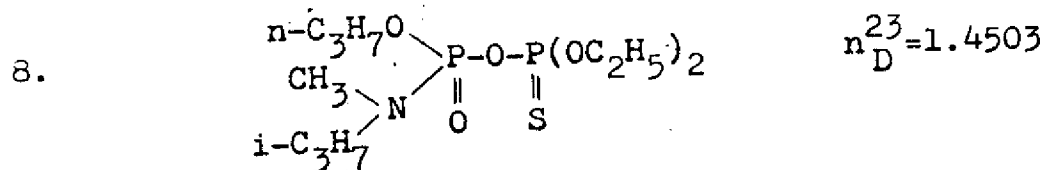
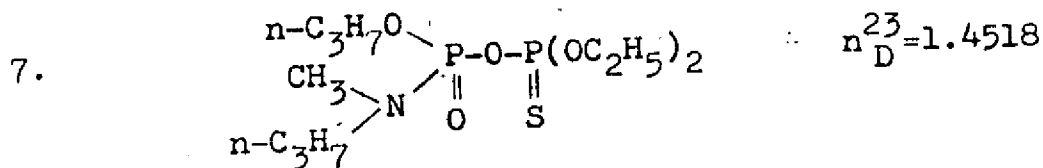
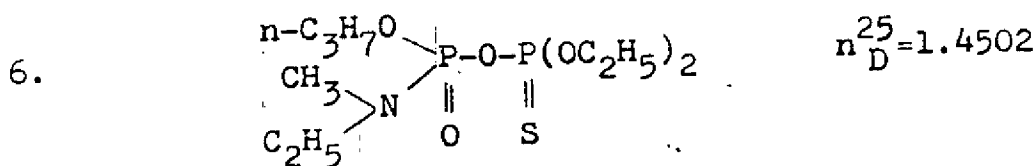
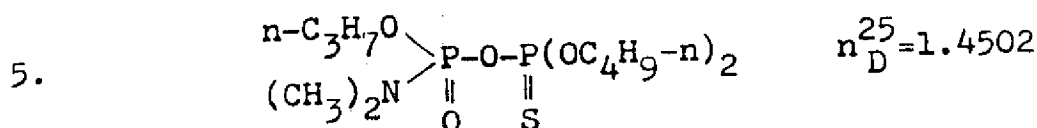
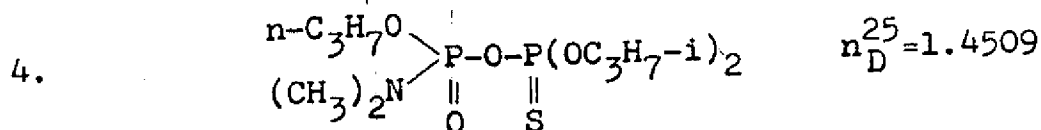
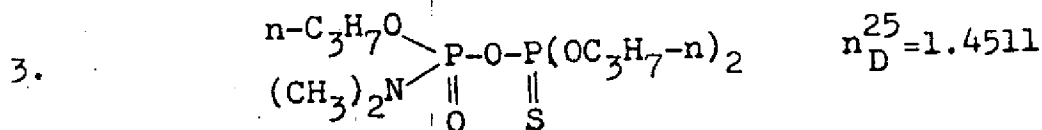
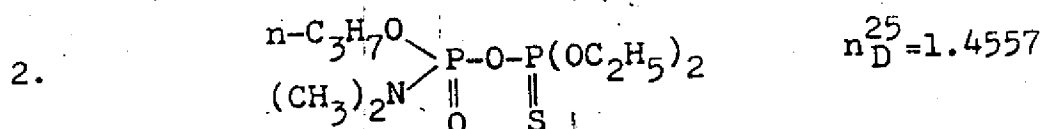


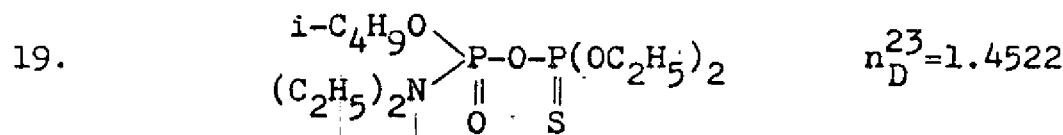
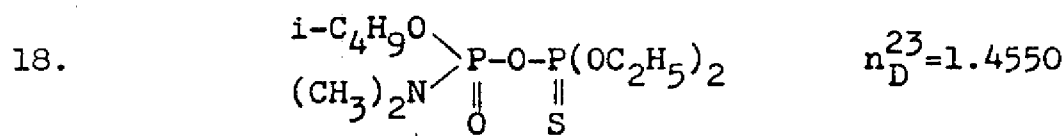
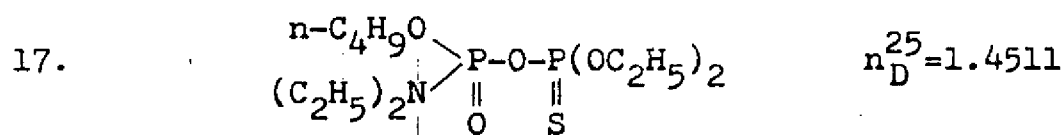
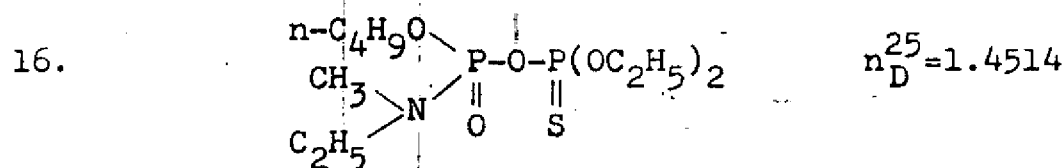
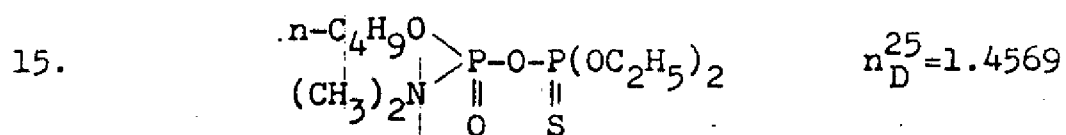
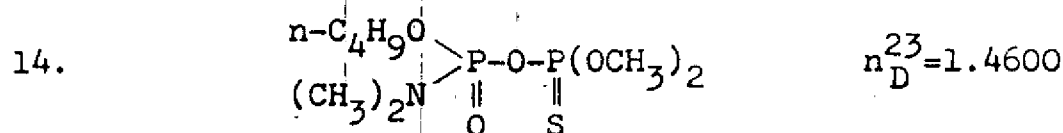
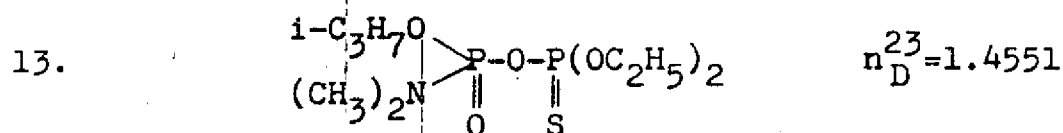
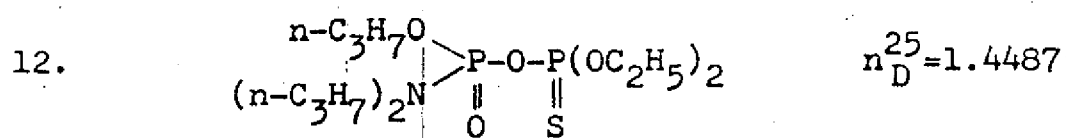
Cloruro di O-n-Propil-N,N-dimetilamminofosforile (18,6 g) e sale di O,O-dietiltiofosfato ammonio (18,7 g) sono stati mescolati con 50 ml di acetone e la miscela è stata sottoposta a riflusso per la reazione e quindi trattata nello stesso modo come nell'Esempio 1 per dare P,P-dietil-P'-n-propil-P'-dimetilammide dell'acido tiopirofosforico in una resa di 30,4 g (95% di resa) come un olio colorato giallo. Questo olio è stato isolato per mezzo di una cromatografia a colonna su gel di silice, per dare il composto del titolo come un olio colorato giallo che mostrava un indice di rifrazione di $n_D^{25} = 1,4557$.

Esempi rappresentativi dei composti ottenuti con il procedimento secondo questa invenzione sono elencati nella Tabella 1 seguente. I numeri dei composti sono riportati agli esempi e prove dati successivamente.

TABELLA 1

<u>Composto N°</u>	<u>Formula di struttura</u>	<u>Indice di rifrazione</u>
1.	$\begin{array}{c} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{-O-} \begin{array}{c} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} (\text{OCH}_3)_2$	$n_D^{23} = 1.4623$





La composizione insetticida, acaricida e nematocida di questa invenzione può essere preparata formulando il nuovo composto di formula generale (I) nella forma di concentrato emulsionabile, polvere bagnabile, polvere fluida, polvere per spruzzare, polvere esente da sedimento (tipo DL), piccoli granuli o granuli ecc. secondo la convenzionale tecnica di formulazione. Il materiale per veicolo può essere uno qualunque dei solidi o dei liquidi che sono stati usati convenzionalmente nelle preparazioni per usi di agricoltura e orticoltura. Il veicolo utilizzabile nella composizione di questa invenzione non è limitato a qualcuno in particolare. Il veicolo solido utilizzabile comprende, per esempio, talco, argilla, caolino, silice, terra da diatomea, bentonite e simili. Il veicolo liquido comprende, per esempio, xilene, metilnaftalene, cicloesano ed altri solventi. Naturalmente, questa invenzione non è limitata all'uso di questi particolari materiali per veicolo. Inoltre la composizione di questa invenzione può comprendere uno qualunque degli additivi che sono impiegati convenzionalmente nelle formulazioni per usi di agricoltura e orticoltura, come agenti emulsionanti, agenti bagnanti, agenti diluenti, agenti di dispersione ed ostacolanti la degradazione, per mezzo dei quali gli effetti della composizione applicata possono essere assicurati od intensificati. La composizione di questa in

venzione può essere addizionalmente mescolata con un ulteriore insetticida, acaricida, nematocida, fungicida e/o erbicida ecc., se desiderato.

I procedimenti per formulare il composto rappresentato dalla formula generale (I) menzionata sopra sono ora illustrati con riferimento agli Esempi seguenti. Questa invenzione non è limitata agli Esempi seguenti, ed è possibile che il composto di questa invenzione sia mescolato con altri diversi additivi in qualsiasi proporzione facoltativa. Negli Esempi, le parti sono tutte date in peso.

Esempio 3

(Concentrato emulsionabile)

40 parti del Composto No. 2, 20 parti di un agente emulsionante "Solpol 700H" (un prodotto della Toho Chemical Industry Company) e 40 parti di xilene sono state mescolate insieme uniformemente per dare un concentrato emulsionabile.

Esempio 4

(Polvere bagnabile)

25 parti del Composto No. 14, 15 parti di carbone bianco, 3 parti di lignina-solfonato di calcio, 2 parti di un poliossietilene-nonilfenilettere, 5 parti di terra da diatomee e 50 parti di argilla sono state macinate insieme e miscelate uniformemente tra loro in un miscela-

tore per dare una polvere bagnabile.

Esempio 5

(Polvere da cospargere)

1,5 parti del Composto No. 1 sono state ben mescolate con 98,5 parti di argilla, facendo seguire una macinazione per ottenere una polvere da cospargere.

Esempio 6

(Granuli)

5 parti del Composto No. 2, 1,5 parti di solfato di laurile, 1,5 parti di ligninasolfonato di calcio e 67 parti di caolino sono state mescolate con 15 parti di acqua, facendo seguire impasto in un'impastatrice e granulazione in un granulatore. I granuli così formati sono stati quindi essiccati in un essiccatore fluidificante per dare granuli.

Esempio prova 1

La prova di valutazione dell'attività insetticida dei composti in prova contro il punteruolo dello stelo del riso.

Piante di riso acquatiche di altezza media di circa 50 cm che erano state coltivate in un vaso avente una superficie di 1/10000 di ara sono state infestate con 30 larve di punteruolo dello stelo del riso da poco uscite dalle uova. 5 giorni dopo l'infestazione, le piante di riso e le larve sono state spruzzate con la composizione in

prova che era stata preparata diluendo la polvere bagnabile di questa invenzione ottenuta secondo il precedente Esempio 4 alla concentrazione del composto attivo come indicato in seguito. La composizione è stata spruzzata per mezzo di una pistola a spruzzo ed applicata ad un tasso di applicazione di 50 ml per tre vasi. 5 giorni dopo la spruzzatura, le piante di riso sono state sezionate ed è stato contato il numero delle larve morte e delle larve sopravvissute, rispettivamente, ed accertata la percentuale di mortalità. Le prove sono state condotte in tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità percentuale. I risultati sono indicati nella Tabella 2 seguente

Tabella 2

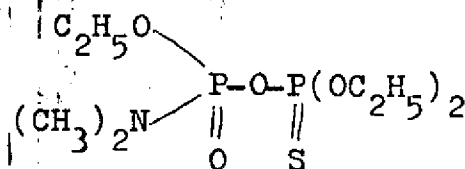
<u>Composti in prova</u>	<u>Mortalità (%)</u>	
	<u>Concentrazione del composto attivo spruzzato (ppm)</u>	
	<u>100</u>	<u>50</u>
Composto No. 1	100	100
" 2	100	100
" 3	100	100
" 4	100	95
" 5	100	93
" 6	100	100
" 7	100	100

Composto No.	8	100	95
"	9	100	93
"	10	100	95
"	11	100	100
"	12	100	93
"	13	100	93
"	14	100	95
"	15	100	100
"	16	100	95
"	17	100	93
"	18	100	95
"	19	100	93

Composto Comparativo	A	78	35
"	B	100	60
"	C	60	27
"	D	100	55
"	E	100	56
"	F	100	60
"	G	100	63
"	H	80	30
"	I	100	44
"	J	100	67
"	K	100	57
"	L	100	47
"	M	100	63

Nessun trattamento	0
--------------------	---

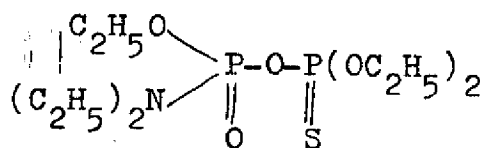
Composto Comparativo A:



(vedi "Izvestiia Akademii Nauk SSSR" pp.1038-1041

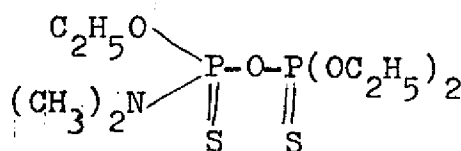
(1954) menzionata in precedenza)

Composto Comparativo B:



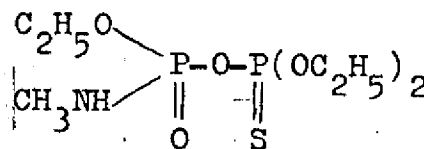
(lo stesso)

Composto Comparativo C:



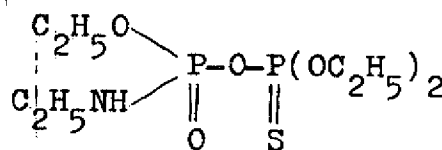
(lo stesso)

Composto Comparativo D:



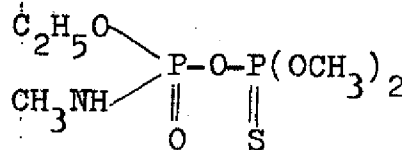
(vedi prepubblicazione domanda brevetto giapponese
"Kokai" Sho 47-9600)

Composto Comparativo E:



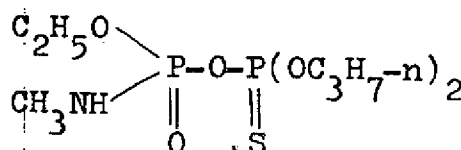
(lo stesso)

Composto Comparativo F:



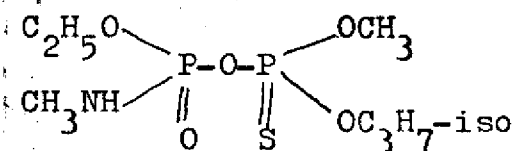
(lo stesso)

Composto Comparativo G:



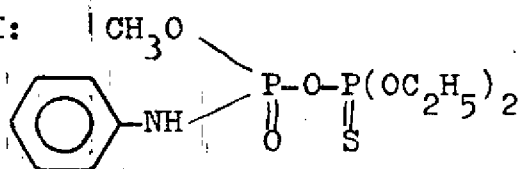
(lo stesso)

Composto Comparativo H:



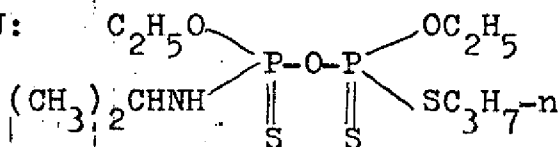
(lo stesso)

Composto Comparativo I:



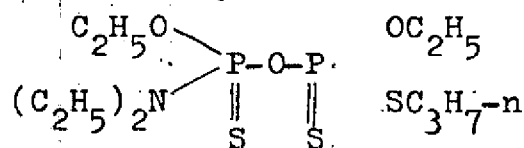
(lo stesso)

Composto Comparativo J:



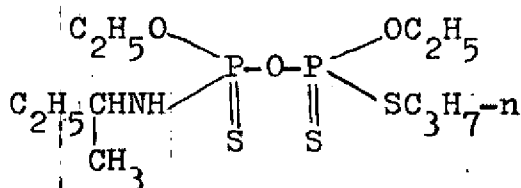
(vedi prepubblicazione domanda brevetto giapponese
"Kokai" Sho 53-59627)

Composto Comparativo K:



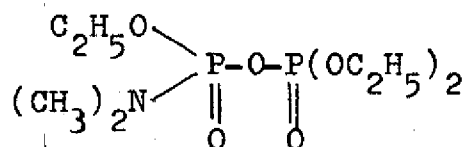
(lo stesso)

Composto Comparativo L:



(lo stesso)

Composto Comparativo M:



(vedi "Aspirantsk Roboty Nauchn" pp.66-69 (1963))

Esempio prova 2

La prova di valutazione dell'attività insetticida dei composti in prova contro il coleottero rosso della farina.

Un foglio di carta da filtro piazzato sul fondo di una scatola Petri di vetro di 9 cm di diametro è stata spruzzata con 1 ml della composizione in prova preparata diluendo con acqua il concentrato emulsionabile di questa invenzione ottenuto nell'Esempio 3, alla concentrazione del composto attivo indicato in Tabella 3 seguente. Venti coleotteri rossi della farina sono quindi stati piazzati nella scatola e la scatola tenuta in un ambiente a temperatura costante a 25°C. 48 ore più tardi, è stato contato il numero degli insetti morti ed accertata la mortalità percentuale. Le prove sono state condotte in tre repliche per un valore particolare della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità percentuale. I risultati sono dati nella Tabella 3 seguente.

Tabella 3

		Mortalità (%)	
		Concentrazione del composto attivo spruzzato (ppm)	
<u>Composti in prova</u>		<u>300</u>	<u>100</u>
Composto No. 1		100	100
"	2	100	100
"	3	100	100
"	4	100	97
"	5	100	97
"	6	100	100
"	7	100	100
"	8	100	97
"	9	100	90
"	10	100	97
"	11	100	100
"	12	100	90
"	13	100	97
"	14	100	97
"	15	100	100
"	16	100	97
"	17	100	90
"	18	100	97
"	19	100	90

Composto			
Comparativo	A	100	60
"	B	100	67
"	C	73	40
"	D	100	60
"	E	100	57
"	F	97	40.
"	G	100	58
"	H	77	43
"	I	83	40
"	J	100	50
"	K	100	65
"	L	100	53
"	M	100	50

Nessun trattamento	0
--------------------	---

Esempio prova 3

La prova di valutazione dell'effetto dei composti in prova per controllare i ceppi "resistenti" della cicadella verde del riso.

Piante di riso acquatiche di un'altezza media di circa 40 cm sono state piantate in un vaso di sezione trasversale quadrata (6 cm x 6 cm) e fatto di resina vinilica, colorata in nero. Queste piante di riso acquatiche sono state trattate spruzzando sopra di esse la poli

vere spruzzabile di questa invenzione ottenuta nell'Esempio 5, e contenente 1,5% del composto di questa invenzione, mediante spruzzatore Mijet. La polvere è stata applicata ai tassi di 1 Kg/10 are e 0,5 Kg/10 are che sono rispettivamente corrispondenti a 15 g e 5 g come composto attivo. Dopo l'applicazione della polvere, le piante di riso trattate sono state coperte con una scatola cilindrica di 11 cm di diametro nella sezione trasversale e fatta di cloruro di polivinile. Venti cicadelle verdi del riso femmine adulte di 3 giorni di età dopo la comparsa di tale ceppo "resistente" che mostrava la resistenza contro gli insetticidi noti di tipo organo-fosforo e contro gli insetticidi noti di tipo carbammato, sono state liberate e confinate nella scatola cilindrica contenente le piante di riso acquatiche trattate. Il vaso di coltivazione delle piante di riso, insieme con la copertura a scatola cilindrica di cloruro di polivinile, è stato tenuto in un ambiente a temperatura costante a 25°C. 48 ore dopo la liberazione degli insetti è stata accertata la percentuale della mortalità. Le prove sono state condotte in tre repliche per un valore particolare della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la mortalità percentuale media. I risultati sono indicati nella Tabella 4 seguente.

Tabella 4

		Mortalità (%)	
		Tasso di applicazione del composto attivo (g/10 are)	
<u>Composti in prova</u>		<u>15</u>	<u>5</u>
Composto No. 1		100	97
"	2	100	100
"	3	100	100
"	4	100	98
"	5	100	95
"	6	100	100
"	7	100	100
"	8	100	97
"	9	100	93
"	10	100	97
"	11	100	100
"	12	100	98
"	13	100	95
"	14	100	97
"	15	100	100
"	16	100	98
"	17	100	93
"	18	100	95
"	19	100	93

Composto Comparativo	A	90	50
"	B	73	47
"	C	60	13
"	D	67	33
"	E	57	20
"	F	60	43
"	G	30	0
"	H	57	23
"	I	43	10
"	J	87	20
"	K	93	33
"	L	90	37
"	M	67	20
Nessun trattamento		0	

Esempio prova 4

La prova di valutazione dell'effetto dei composti in prova per controllare l'afide verde della pesca.

Pianticelle giovani di melanzane sono state coltivate in un vaso di sezione trasversale quadrata (6 cm x 6 cm) e fatto di resina vinilica colorata in nero, e queste melanzane giovani sono state infestate con 20 afidi verdi della pesca adulti senza ali che erano stati allevati da alcune generazioni successive. La melanzana infestata è stata tenuta in un ambiente a temperatura costante per

24 ore. Dopo che gli afidi sulla melanzana hanno cominciato a riprodursi, la melanzana con gli afidi verdi della pesca infestanti è stata spruzzata con la composizione in prova preparata diluendo con acqua il concentrato emulsionabile di questa invenzione ottenuto nell'Esempio 3 alla concentrazione del composto attivo come indicato sotto. La composizione è stata applicata ad un tasso di 30 ml per vaso. Il vaso successivamente è stato tenuto in un ambiente a temperatura costante a 25°C. 5 giorni dopo la spruzzatura è stato contato il numero degli afidi verdi della pesca che infestavano la melanzana, e calcolata la percentuale di mortalità. Le prove sono state condotte in tre repliche per un valore particolare della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità percentuale.

I risultati sono dati nella Tabella 5 seguente.

Tabella 5

		Mortalità (%)	
		Concentrazione del composto attivo spruzzato (ppm)	
<u>Composto in prova</u>		<u>100</u>	<u>50</u>
Composto No. 1		100	100
" 2		100	100
" 3		100	98
" 4		100	94

Composto No. 5	100	90
" 6	100	100
" 7	100	98
" 8	100	94
" 9	100	90
" 10	100	93
" 11	100	100
" 12	100	94
" 13	100	93
" 14	100	94
" 15	100	100
" 16	100	98
" 17	100	93
" 18	100	94
" 19	100	90

Composto Comparativo A	75	42
" B	100	51
" C	67	30
" D	84	37
" E	97	59
" F	89	44
" G	92	45
" H	88	37
" I	67	40

Composto Comparativo J	85	33
" K	100	63
" L	93	57
" M	94	43
Nessun trattamento	0	

Esempio prova 5

La prova di controllo della mosca domestica.

Un foglio di carta da filtro è stato piazzato sul fondo di una scatola Petri di vetro di 9 cm di diametro, e la carta da filtro è stata spruzzata con 1 ml di una composizione in prova preparata diluendo con acqua la polvere bagnabile di questa invenzione ottenuta nell'Esempio 4, ad una concentrazione del composto attivo come indicato sotto. 10 mosche domestiche adulte di 4 giorni di età dopo la comparsa sono state liberate e confinate nella capsula coperta. La capsula contenente le mosche domestiche è stata tenuta in un ambiente a temperatura costante a 25°C. 48 ore più tardi è stato contato il numero degli insetti morti ed accertata la mortalità percentuale. Le prove sono state condotte in tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità percentuale. I risultati sono indicati nella Tabella 6 seguente.

Tabella 6

		Mortalità (%)	
		Concentrazione del composto attivo spruzzato (ppm)	
Composto in prova		300	100
Composto No. 1		100	100
"	2	100	100
"	3	100	100
"	4	100	97
"	5	100	93
"	6	100	100
"	7	100	100
"	8	100	97
"	9	100	93
"	10	100	97
"	11	100	100
"	12	100	93
"	13	100	97
"	14	100	97
"	15	100	100
"	16	100	93
"	17	100	90
"	18	100	90
"	19	100	90

Composto Comparativo	A	77	50
"	B	67	37
"	C	47	10
"	D	70	40
"	E	63	23
"	F	60	10
"	G	43	7
"	H	67	30
"	I	47	0
"	J	50	20
"	K	83	37
"	L	77	43
"	M	87	30

Nessun trattamento

0

Esempio prova 6

La prova di valutazione dell'effetto del nuovo composto per controllare il ragno bimaculato.

Piante di fagiolo allo stadio di singola vera foglia estesa, piantate in un vaso di sezione quadrata (6 cm x 6 cm) e fatto di resina vinilica colorato in nero sono state infestate con acari ragni bimaculati adulti femmine allevati per alcune generazioni successive. Il numero degli acari infestanti era di 20 per vaso. Gli acari infestanti sono stati lasciati a riprodurre le uova sulle piante

di fagiolo. 24 ore dopo l'infestazione, le piante di fagiolo e gli acari sono stati spruzzati con 30 ml per vaso della composizione in prova preparata diluendo con acqua la polvere bagnabile di questa invenzione ottenuta nell'Esempio 4 ad una concentrazione del composto attivo come indicato sotto. Le piante trattate nel vaso sono state tenute in un ambiente a temperatura costante a 25°C. 3 giorni dopo la spruzzatura, sono stati contati i numeri degli acari morti e degli acari sopravvissuti ed è stata accertata la mortalità percentuale. Le prove sono state condotte in tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità (%). I risultati sono dati nella Tabella 7 seguente.

Tabella 7

<u>Composti in prova</u>	Mortalità (%)	
	<u>Concentrazione del composto attivo spruzzato (ppm)</u>	
	<u>100</u>	<u>50</u>
Composto No. 1	100	100
" 2	100	100
" 3	100	99
" 4	100	95
" 5	100	90

Composto No.	6	100	100
"	7	100	100
"	8	100	95
"	9	100	92
"	10	100	99
"	11	100	100
"	12	100	93
"	13	100	92
"	14	100	92
"	15	100	100
"	16	100	95
"	17	100	93
"	18	100	92
"	19	100	90

Composto Comparativo	A	87	33
"	B	78	30
"	C	63	23
"	D	82	63
"	E	75	53
"	F	60	25
"	G	76	27
"	H	73	38
"	I	85	44
"	J	66	37

Composto			
Comparativo K		78	29
"	L	82	50
"	M	77	23
Nessun trattamento			0

Esempio prova 7

La prova (in condizione sommersa) di valutazione dell'effetto dei composti in prova per controllare lo "small brown planthopper".

Piante di riso acquatiche sono state trapiantate e coltivate in condizione sommersa in un vaso avente una superficie di 1/10000 di ara. Quando le piante di riso acquatiche così coltivate hanno raggiunto uno stadio di 4-fogliame, i granuli di questa invenzione preparati nel l'Esempio 6 sono stati sparpagliati sulla superficie dell'acqua entro la quale era immerso il vaso. I granuli sono stati applicati al tasso di applicazione del composto attivo come indicato sotto. Le zone di prova sono state classificate in due, la prima zona tale che erano passati due giorni fra l'applicazione dei granuli e la liberazione degli insetti nocivi in prova; e la seconda zona tale che erano passati 5 giorni fra l'applicazione dei granuli e la liberazione degli insetti nocivi. Dopo i predeterminati 2 o 5 giorni, il vaso è stato coperto con una scatola cilindrica fatta di un materiale di re-

sina plastica ed avente 10 cm di diametro e 30 cm di altezza. All'interno della scatola di copertura del vaso sono stati liberati e confinati 20 esemplari adulti di "small brown planthoppers". 48 ore dopo la liberazione dei "planthoppers" è stato contato il numero degli insetti morti ed accertata la mortalità percentuale. Le prove sono state condotte in tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media della mortalità percentuale. I risultati sono indicati nella Tabella 8 seguente.

Tabella 8

		Mortalità (%)			
		Tasso di applicazione del composto attivo (g/10 are)			
		<u>Zona dopo 2 giorni</u>		<u>Zona dopo 5 giorni</u>	
<u>Composti in prova</u>		<u>200</u>	<u>50</u>	<u>200</u>	<u>50</u>
Composto No. 1		100	100	100	93
"	2	100	100	100	97
"	3	100	90	97	87
"	6	100	100	100	87
"	11	100	100	100	93
"	12	100	87	90	73
"	15	100	100	100	97
"	16	100	90	90	73

Composto Comparativo A	100	37	43	10
" B	93	27	37	0
" C	67	30	23	17
" D	100	43	33	10
" E	87	0	13	0
" I	63	10	20	0
" J	80	10	33	0

Nessun trattamento	0	0
--------------------	---	---

Esempio prova 8

La prova di valutazione dell'effetto dei composti in prova per controllare il nematodo o anguillula australe delle radici.

Una certa quantità di terreno infestato da anguillula australe delle radici è stata mescolata con un quantitativo predeterminato dei granuli di questa invenzione preparati nell'Esempio 6, alla concentrazione del composto attivo come indicato sotto. La miscela del terreno e dei granuli è stata agitata e mescolata uniformemente e quindi messa in un vaso avente una superficie di 1/5000 di ara. Nel terreno trattato posto nel vaso sono stati seminati 20 semi di pianta di pomodoro per vaso. I semi di pomodoro erano stati coltivati in una serra. 4 settimane dopo la seminazione dei semi, sono state tolte dal terreno le radici sviluppate della giovane pianta di pomodoro

senza danneggiare le radici, ed è stato valutato il grado di danneggiamento delle radici secondo le seguenti classificazioni, per stimare l'indice di formazione del nodo cioè galla delle radici.

Classificazioni del nodo delle radici (grado di danneggiamento):

- 0 --- Nessuna formazione di nodo delle radici.
- 1 --- E' stata osservata una leggera formazione di nodo delle radici sulla punta delle piccole radici laterali.
- 2 --- E' stata osservata la formazione di nodo delle radici nelle piccole radici laterali, ma i nodi formati non erano ancora collegati l'uno con l'altro.
- 3 --- E' stata osservata la formazione di nodo delle radici lungo l'intera lunghezza delle piccole radici laterali con alcuni nodi collegati l'uno con l'altro.
- 4 --- E' stata osservata la formazione di nodo delle radici nella radice principale, per giunta con molti nodi nelle radici laterali collegati l'uno con l'altro.
- 5 --- Il numero di nodi delle radici formatisi era molto grande, con i nodi collegati l'uno all'altro nella radice principale ed anche nelle radici laterali.

L'indice di nodo delle radici è stato valutato seconu

do la seguente equazione:-

$$\text{Indice di nodo delle radici (\%)} = \frac{\left(\begin{array}{l} \text{Valore di classificazione x nu} \\ \text{mero di radici con lo stesso va} \\ \text{lore di classificazione} \end{array} \right)}{(\text{Numero totale di piante in pro} \\ \text{va}) \times 5} \times 100$$

Le prove sono state condotte in tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto attivo in prova, ed è stata calcolata la media degli indici di nodo delle radici valutati. I risultati sono stati elencati nella Tabella 9 seguente.

Tabella 9

		Indice di nodo delle radici (%)	
		Tasso di applicazione del composto attivo (Kg/10 are)	
<u>Composti in prova</u>		<u>3</u>	<u>1</u>
Composto No. 1		0	9
" 2		0	8
" 6		0	11
" 7		0	14
" 11		0	9
" 15		0	8
" 18		2	21
Composto Comparativo A		12	62
" B		27	78
" I		20	63
" J		15	74
Nessun trattamento		98	

Richiedente: Hokko Chemical Industry Co., Ltd.

Agente: Patent Attorney, Kiyoshi YAMASHITA

Il testo italiano qui sopra steso è la fedele traduzione dell'annessa Copia Autentica.-

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI



L'UFFICIALE ROGANTE

Mannucci