

221370

PATENTE DE INVENCION

221370

I.C.I. Case D. 11534.

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de fabricación de nuevos esteres básicos
pesticidas, de ácido fosforotiotiónico".

=====

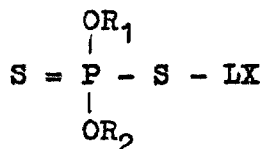
Solicitantes : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
entidad inglesa, residente en Imperial
Chemical House, Millbank, Londres,
Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a nuevos esteres básicos de ácido fosforotiotiónico y a su fabricación.

Más particularmente, se refiere a nuevos esteres básicos de ácido fosforotiotiónico, de la fórmula

5. general siguiente:



en la que R_1 y R_2 representan radicales alquílicos iguales

221370

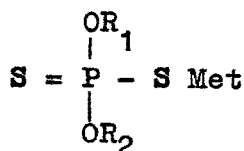


2

o distintos; L, un radical hidrocarburo alifático saturado, de cadena lineal -o ramificada-, o un radical de esta naturaleza en el que los átomos de carbono están interrumpidos por un átomo de oxígeno o de azufre, o por un átomo de nitrógeno que lleva un substituyente alkílico, y X representa el residuo de una amina secundaria alifática o heterocíclica, o de las sales de estas aminas, unido a L a través del átomo de nitrógeno de la amina, no estando este átomo de nitrógeno unido al mismo átomo de carbono del radical hidrocarburado mencionado a que está unido el átomo de azufre correspondiente.

20. Los esteres que no contienen grupos alkilo o alkileno y que contienen más de 4 átomos de carbono, forman una clase preferida de los nuevos esteres, y en esta clase, aquellos en que R₁ y R₂ representan etilo o propilo, L significa -CH₂CH₂- y X representa dimetilamino o dietilamino, y las sales de/mismos, forman una subclase especial.

Los esteres pueden prepararse haciendo reaccionar una sal de metal alcalino de un fosforotiolotionato dialkílico de la fórmula general:



30. en la que R₁ y R₂ representan lo mismo que anteriormente y Met significa un metal alcalino, con un derivado aminoalkílico de la fórmula general: Y L X' en la que L representa lo mismo que se ha indicado, X' significa un residuo amínico secundario alifático o

221370

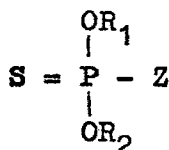
23



35. heterocíclico e Y es un sustituyente reactivo, por ejemplo cloro y bromo, y X' / ^{e Y}no están unidos al mismo átomo de carbono.

Los esterés pueden prepararse también haciendo reaccionar un fosforohalurotionato dialkílico de la fórmula

40. general:



en la que R₁ R₂ tienen la significación antes citada y Z es un sustituyente halógeno con una sal de un mercaptan aminoalkílico, de la fórmula general: Met S L X'

45. en la que Met, L y X' tienen los significados antes mencionados:

Los nuevos esterés tienen notabilísimas propiedades pesticidas y pueden aplicarse mezclados con los soportes o diluyentes usuales y, si se desea, pueden

50. usarse además agentes auxiliares y/o nutritivos para las plantas.

Aunque como se indicará mas detalladamente mas adelante, las composiciones mas sencillas de estos productos adecuadas para aplicar a las plantas están constituidas solamente por soluciones acuosas muy diluidas de los esterés o de sus sales y se adelanta que tales soluciones o ligeras modificaciones de las mismas encuentran gran aplicación, otra característica de este invento comprende composiciones que contiene soportes distintos del

60. agua, composiciones que contienen agentes auxiliares y composiciones que contienen dos o mas de estos componentes

221370



23 385

65. además de los esterres o sus sales. Los soportes agentes auxiliares y principios nutritivos para las plantas no forman categorías completamente independientes, ya que pueden utilizarse sustancias que actúan en dos de estas categorías.

Los soportes pueden ser líquidos o sólidos. Entre los líquidos pueden usarse el agua, como ya se ha dicho, y disolventes orgánicos no-fitocidas. Estos líquidos pueden usarse tanto para las composiciones de aplicación directa, como para las concentradas y adecuadas para utilizarlas despues de diluirlas. Los soportes sólidos comprenden los diluyentes inertes pulverulentos, tal como el talco, la tierra de infusorios, la bentonita y otras arcillas coloidales, y la greda pulverizada. Estos soportes se usan casi completamente para la obtención de preparaciones pulverulentas para la aplicación directa. Para preparaciones sólidas concentradas, pueden usarse otros soportes solidos y, mas especialmente, compuestos orgánicos e inorgánicos solubles en agua; con estos puede incorporarse el componente tóxico para formar una tableta o bloque moldeado de una preparación granular no-higroscópica que resbale facilmente. Los sólidos dotados de propiedades auxiliares o nutritivas para las plantas pueden usarse, en casos adecuados, como soportes.

Por agentes auxiliares, se indican sustancias distintas de los soportes que ayudan a la preparación y manejo de las composiciones, o a su aplicación, o que aumentan su efectividad. Estos agentes auxiliares comprenden una gran variedad de sustancias. Así, al preparar composiciones pulverulentas pueden usarse agentes de

221370



- trabazón o aglutinación del polvo, tales como aceite para usos, glicerol y grasa de lana o suarda. En las
95. preparaciones líquidas especialmente, pueden usarse agentes de mojado, distribución y dispersión tales como dinaftilmetano-disulfonato sódico, y lauril-sulfato sódico, y sustancias preparadas para favorecer la adherencia o los llamados agentes de pegadura, tales como
100. cola y resina. Los cuerpos nutritivos para las plantas, o sea sustancias nutritivas que se aplican directamente a las hojas u otras partes de la planta situadas sobre el suelo, a diferencia de los fertilizantes o abonos que se aplican directamente a la planta a través del
105. suelo (y que se usan cada día en mayor grado) comprenden sustancias tales como la urea y el sulfato magnésico.

- Se ha comprobado que las sustancias nutritivas para las plantas pueden incorporarse a las composiciones a que este invento se refiere, y que los productos resultan-
110. tes pueden aplicarse a las plantas, obteniendo de este modo, por medio de una sola aplicación, resultados que por otro procedimiento precisarían dos aplicaciones. Además, algunas sustancias nutritivas para las plantas, pueden desempeñar en algunas preparaciones el papel
115. de soporte. Así, pueden prepararse mezclas sólidas constituidas por urea y un ester, susceptibles de disolverse en agua para obtener soluciones que pueden aplicarse como lavados y pulverizaciones nutritivo-pesticidas.

- Al dar ejemplos de soportes específicos, agente,
120. auxiliares y sustancias nutritivas para las plantas y de tipos específicos de todos ellos así como de métodos especiales de incorporación, se hace por vía de ilustración

221370

23 ABR



solamente, y no para limitar este invento a ninguno ni a todos ellos.

125. Para muchos fines, las fórmulas acuosas no solamente son las de acción mas eficaz, sino también las de aplicación más fácil y de preparación mas sencillas. Además, las preparaciones acuosas, en casi todos los casos, pueden ser soluciones acuosas, ya que incluso con los esteres o sales menos solubles, la solubilidad es en muchos casos suficiente para proporcionar las soluciones muy diluidas, que es todo lo necesario para la acción eficaz contra ciertos gorgojos e insectos fitófagos.

130. Consiguientemente, la preparación de fórmulas no presenta dificultad alguna y en todo caso muy pequeña, en este invento.

135. La eficacia de los esteres puede demostrarse por ensayos que se realizaron con fosforotiolotionato de O:O' -dietil-S- β -dietilaminoetilo, fosforotiolotionato de O:O' -dietil-S-1-dietilaminoprop-2-ilo, y fosforotiolotionato de O:O' -dietil-S-1-dipropilaminoprop-2-ilo y sus oxalatos ácidos. Todos estos al aplicarse como pulverizaciones a la concentración de 0,05% fueron más tóxicos para las arañas rojas adultas, y mas persistentes que el parathión (fosforotionato de O:O' -dietil-O"-p-nitrofenilo) usado en alto grado para el control de esta plaga. Una sola aplicación del tolueno-p-sulfonato de la primera base mencionada, aplicado a manzanos a 80 partes por millón proporcionó un control completo de la araña roja de los frutales, para la estación.

140. En otra prueba, el p-toluenosulfonato de fosforotiolotionato de O:O' -dietil-S- β -dietilaminoetilo,

221370

23 AB



se pulverizó a la concentración de 0,2% sobre plantas cítricas infestadas con "escamas" rojas de California. 155. Las plantas se conservaron luego en invernáculos durante 4 semanas al final de las cuales los insectos habían desaparecido por completo.

Estos compuestos se ha comprobado que son también altamente tóxicos para los ácidos, por ejemplo, 160. el Macrosiphum pisi. Dado que las arañas rojas y los áfidos pueden presentarse juntos, es posible destruir los dos por el mismo preparado.

Además, los compuestos $S = P(OC_2H_5)_2SCH_2$. CH_2NR_2 en los que R = etilo-propilo o butilo, al regar 165. en forma de soluciones acuosas al 0,1% el terreno en el que crecían berzas todavía jóvenes, mataron las larvas de Plutella maculipennis (polilla de espalda diamante) que luego aparecieron en las hojas.

Este invento resulta de interés especial para 170. el control de Metatetranychus ulni y Tetranychus telarius (dos especies de Tetranychide comunes en Inglaterra como arañas rojas de los frutales y de los invernáculos respectivamente), y para el control de Aonidiella aurantii Mask comunmente denominada en Inglaterra escama 175. roja de California.

Durante los últimos años estos y otros gorgojos de arañas rojas han llegado a ser una plaga económica crecientemente serie en la horticultura y la agricultura, en una gran variedad de cultivos, tales como manzanas, 180. frutos cítricos y algodón. Se cree comunmente que esto se debe en parte en determinados efectos secundarios de los pesticidas especiales que se han empleado. Uno de

221370 23



185. estos, el di-p-clorofenil-tricloroetano, aunque ligeramente tóxico para los gorgojos de araña roja es mucho más tóxico para sus principales destructores que, en condiciones normales, ejercen a menudo un alto grado de control sobre los gorgojos de araña roja. El parathion tiene un efecto similar sobre los destructores, como algunos otros compuestos organo-fosfóricos, es altamente tóxico para los gorgojos de arañas rojas y se ha usado en alto grado para tratar cultivos infestados por estas plagas. Sin embargo, no es tóxico para los huevos de los gorgojos de la araña roja, ni su efecto tóxico persiste un tiempo suficiente, después de la aplicación, para matar las larvas durante la incubación de los huevos y, como resultado, es corriente el que se desarrolle una segunda invasión del cultivo, mucho peor que la primera.

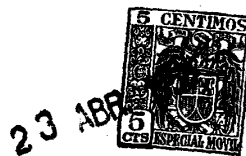
200. Los esteres de la fórmula general anterior, tiene la propiedad de que a la vez que son altamente tóxicos para los gorgojos de las arañas rojas, son también suficientemente persistentes para matar las larvas al salir de los huevos.

205. Los agentes siguientes, en los que las partes son ponderables, aclaran este invento sin limitarlo desde luego.

EJEMPLO 1.

210. A la sal sódica de fosforotiolotionato de O:O'-dietilo, que se prepara sometiendo a reflujo, durante 4 horas, una mezcla de 37,2 partes de fosforotiolotionato de O:O'-dietilo, 4,6 partes de sodio finamente dividido y 264 partes de benceno, se añaden 27,1 partes de cloruro de β -dietilaminoetilo, y la mezcla se somete luego a

221370



- reflujo, durante 6 horas, en una atmósfera de nitrógeno. A continuación se enfría, se lava con agua y la capa bencénica se seca en sulfato sódico anhidro y se fracciona a presión reducida. Se obtiene fosforotiolotionato de O:O'-dietil-S- β -dietilaminoetilo, en forma de un aceite amarillo pálido, punto de ebullición 104°C./0,124 mm. n_D^{19} 1.5075.
220. Si se desea, la base puede convertirse en sus sales, por reacción con ácidos adecuados. Así, una solución de la base (7 partes) en 105 partes de éter se satura con cloruro de hidrógeno seco a 0°C. y el cloruro precipitado, punto de fusión 116-117°C. se recoge por filtración. Análogamente, se disuelve dihidrato de ácido oxálico (126 partes) en 800 partes de acetona y se añade a una solución de 285 partes de la base en 400 partes de acetona; el oxalato ácido precipitado se recoge por filtración y, si se desea, puede cristalizarse en una mezcla de etanol y acetona para darle un punto de fusión de 126,5°C. Análogamente, 344 partes de ácido p-tolueno-sulfónico disueltas en 7000 partes de éter, se añaden a 570 partes de la base en 3500 partes de éter, y se recoge por filtración el p-toluenosulfonato que, si se desea, puede cristalizarse en una mezcla de benceno y éter de petróleo (punto de ebullición 80-100°C) para darle un punto de fusión de 81-82°C.

- Si se desea, la base o sus sales pueden combinarse con un soporte sólido. Así, se mezclan intimamente una parte del oxalato ácido de la base y 49 partes de urea. Una parte de esta mezcla se disuelve en 250 partes de agua para dar una pulverización combinada, acaricida y
- 240.

221370



245. nutritiva. Como variante, la mezcla puede comprimirse en forma de gránulos, tabletas o briquetas, para que sea mas conveniente en el manejo, embalaje, almacenamiento y medida.

EJEMPLO 2.

250. Se emplea el procedimiento del ejemplo 1, usando 4,6 partes de sodio, 37,2 partes de fosforotiolotionato de O:O'-dietilo, 35,3 partes de 2-cloro-1-di-n-propilamino-
255. propano y 264 partes de benceno. El producto, fosforotiolotionato de O:O'-dietil-S-1-di-n-propilaminoprop-2-ilo, se obtiene en forma de un aceite incoloro, punto de ebullición 106-107°C./0,094 mm.

La base puede transformarse en sus sales, por los métodos corrientes. Por ejemplo, el oxalato ácido, punto de fusión 124°C. puede prepararse por el procedimiento del ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

260. Se emplea el procedimiento del ejemplo 1, usando 2,3 partes de sodio 18,6 partes de fosforotiolotionato de O:O'-dietilo, 19,35 partes de 2-clor-1-dietilamino-3-etoxipropano y 264 partes de benceno. El producto,
265. fosforotiolotionato de O:O'-dietil-S-1-dietilamino-3-etoxiprop-2-ilo, se obtiene en forma de aceite incoloro, punto de ebullición 110°C./0,003 mm.

EJEMPLO 4.

270. A una solución alcohólica de etóxido de sodio (preparado partiendo de 4,6 partes de sodio y 118,4 partes de etanol) se añaden a 15-20°C., 18,6 partes de fosforotiolotionato de O:O'-dietilo. Durante la operación anterior y las subsiguientes, se mantiene en el aparato una

221370

23



atmósfera de nitrógeno. A la mezcla anterior se le añaden luego 20,0 partes de cloruro de cloruro de β -di-n-
275. propilaminoetilo, disueltas en 78,9 partes de etanol, mientras la temperatura de la mezcla de reacción se sigue manteniendo como antes.

La mezcla se agita luego durante dos horas en frío y luego a continuación se somete a reflujo durante
280. 2,5 horas. Luego se enfría y filtra. Al retirar el disolvente del filtrado, el residuo se trata con agua y se extrae con éter. El extracto etéreo se seca a continuación en sulfato sódico anhidro y se fracciona. Se obtiene fosforotiolotionato, de O:O'-dietil-S- β -di-
285. n-propilaminoetilo, en forma de un aceite, punto de ebullición 97°C/0,047 mm.

EJEMPLO 5.

Se emplea el procedimiento del ejemplo 4 utilizando 6,9 partes de sodio disueltas en 118,4 partes
290. de etanol, 27,9 partes de fosforotiolotionato de O:O'-dietilo y 27,9 partes de cloruro de 2-cloro-1-dietilamino-propano disueltas en 78,9 partes de etanol. Se obtiene fosforotiolotionato de O:O'-dietil-S-1-dietilaminoprop-2-ilo, en forma de un aceite, punto de ebullición 101-106°C/
295. 0,09 mm.

El oxalato ácido de esta base, punto de fusión 116-117°C., puede prepararse por el procedimiento del ejemplo 1.

EJEMPLO 6.

300. Se emplea el procedimiento del ejemplo 4, usando 4,6 partes de sodio disueltas en 118,4 partes de etanol, 18,6 partes de fosforotiolotionato de O:O'-dietilo, y

221370 23 ABR



- 22,8 partes de cloruro de cloruro de 2-di-n-butilaminoetilo, disueltas en 78,9 partes de alcohol. Se obtiene
305. fosforotiolotionato de O:O'-dietil-S- β -di-n-butilaminoetilo en forma de un aceite, punto de ebullición 124°C/0,12 mm.

El oxalato ácido de esta base, punto de fusión 112-113°C puede prepararse por el procedimiento del ejemplo 1.

310. EJEMPLO 7.

Se emplea el procedimiento del ejemplo 4 usando 4,6 partes de sodio disueltas en 118,4 partes de etanol, 18,6 partes de fosforotiolotionato de O:O'-dietilo, y 12,4 partes de cloruro de cloruro de 3-dietilaminopropilo

315. disueltas en 78,9 partes de etanol. Se obtiene fosforotiolotionato de O:O'-dietil-S-3-dietilaminopropilo en forma de un aceite, punto de ebullición 86°C/0,001 mm.

EJEMPLO 8.

Se emplea el procedimiento del ejemplo 4, usando

320. 4,6 partes de sodio disueltas en 118,4 partes de etanol 18,6 partes de fosforotiolotionato de O:O'-dietilo, y 18,4 partes de cloruro de cloruro de β -piperidinoetilo, disueltas ^{en} 78,9 partes de etanol. Se obtiene fosforotiolotionato de O:O'-dietil-S- β piperidinoetilo en forma de

325. un aceite, punto de ebullición 111°C/0,004 mm.

El oxalato ácido de esta base, punto de fusión 131-132°C puede prepararse por el procedimiento del ejemplo 1.

EJEMPLO 9.

330. Se disuelven 13,8 partes de sodio en 236,7 partes de etanol y la solución se enfría y trata gradualmente con 64,2 partes de fosforotiolotionato de O:O'-di-n-propilo, manteniendo la temperatura de la mezcla de

221370

23 ABR.



335. reacción a $0,6^{\circ}\text{C}$. Durante la operación anterior y las subsiguientes, se mantiene en el aparato una atmósfera de nitrógeno. A la solución anterior se le añaden, a $5-8^{\circ}\text{C}$. 51,6 partes de cloruro de cloruro de β -dietil-aminoetilo disueltas en 157,8 partes de etanol, y la mezcla se agita durante 2 horas y se deja reposar toda la noche. Luego se somete a reflujo durante 4 horas y el producto se aísla de acuerdo con el procedimiento empleado en el ejemplo 4. Se obtiene fosforotiolotionato de O:O'-di-n-propil-S- β -dietilaminoetilo, en forma de un aceite, punto de ebullición $104^{\circ}\text{C}/0,006$ mm.

345. EJEMPLO 10.

- Se sigue el procedimiento del ejemplo 9, empleando 4,6 partes de sodio disueltas en 118,4 partes de etanol 21,4 partes de fosforotiolotionato de O:O'-di-n-propilo, y 18,4 partes de cloruro de cloruro de β -piperidinoetilo disueltas en 78,9 partes de etanol. Se obtiene fosforotiolotionato de O:O'-di-n-propil-S- β -piperidinoetilo, en forma de un aceite, punto de ebullición $136^{\circ}\text{C}/0,015$ mm.

EJEMPLO 11.

355. Se suspenden 3,5 partes de sodio pulverizado en 174,8 partes de benceno y se tratan gradualmente con 30 partes de mercaptan β -dietilaminoetílico. Durante la operación anterior y las siguientes, se conserva en el aparato una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agita mecánicamente y se somete a reflujo suave hasta que desaparece todo el sodio. Luego se enfría, se trata con 28,3 partes de fosforoclorurotionato de O:O'-dietilo y la mezcla se agita y somete a reflujo durante 4 horas. Luego se enfría y la solución bencénica se lava con agua y se seca

221370



365. en sulfato sódico anhidro. Al eliminar el benceno, se destila el residuo a presión reducida. Se obtiene fosforotiolotionato de O:O'-dietil-S- β dietilaminoetilo en forma de un aceite, punto de ebullición 101°C/0,09 mm.

EJEMPLO 12.

370. Se sigue el procedimiento del ejemplo 11, empleando 2-3 partes de sodio, 262,2 partes de benceno 20 partes de mercaptan β -dietilaminoetílico y 20,25 partes de fosforoclorurotionato de O-etil-O'-n-propilo. Se obtiene fosforotiolotionato de O-etil-O'-n-propil-S- β -dietilaminoetilo, en forma de un aceite, punto de ebullición 108-115°C/0,005 mm.

EJEMPLO 13.

380. Se sigue el procedimiento del ejemplo 4, empleando 46 partes de sodio disueltas en 631,2 partes de etanol, 186 partes de fosforotiolotionato de O:O'-dietilo y 172 partes de cloruro de cloruro de β -dietilaminoetilo disueltas en 710 partes de etanol. Se obtiene fosforotiolotionato de O:O'-dietil-S- β -dietilaminoetilo, en forma de un aceite.

N O T A

385. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

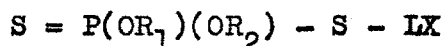
390. También se hace constar que el invento, corresponde a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 10 de agosto de 1954, nº 23,212 acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en

221370



vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido
395. invento, y por lo que se solicita Patente de Invención
por 20 años en España: "Procedimiento de fabricación de
nuevos esteres básicos, pesticidas, de ácido fosforo-
tiolotiónico"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de fabricación de nuevos
400. esteres básicos, pesticidas, de ácido fosforotiolotiónico,
caracterizado porque se parte de ésteres de la fórmula
general



en la que R_1 y R_2 representan radicales alifáticos; L un
405. radical hidrocarburado alifático saturado, en el que los
átomos de carbono pueden estar interrumpidos por un
enlace escogido del grupo constituido por un átomo de
oxígeno, un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno que
lleve un substituyente alifático, y X representa un radical

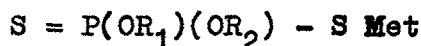
410. elegido del grupo constituido por una amina secundaria,
una sal de amina secundaria, una amina secundaria
heterocíclica y una sal de amina heterocíclica, estando
el radical citado unido a L a través del átomo de
nitrógeno amínico, y no estando unido este átomo de
415. nitrógeno al mismo átomo de carbono que el átomo de
azufre correspondiente; ningún radical hidrocarburado
tiene mas de 4 átomos de carbono.

2ª.- Procedimiento, según lo especificado en
la reivindicación 1ª, caracterizado porque se obtiene
420. los ésteres básicos de un radical R_1 y R_2 , elegido del
grupo constituido por etilo y propilo; representando



L, -CH₂.CH₂- y X representa el radical elegido del grupo constituido por dimetilamino, sal de dimetilamino, dietilamino y sal de dietilamino.

425. 3^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado por comprender el hacer reaccionar entre si una sal de metal alcalino de un fosforotiolotionato dialkílico de la fórmula general:



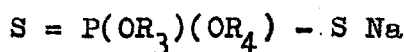
430. en la que R₁ y R₂ representan radicales alquílicos y Met representa un metal alcalino, con ^{un} derivado aminoalquílico de la fórmula general:



435. en la que L representa un radical hidrocarburado alifático saturado, en el que los átomos de carbono pueden estar interrumpidos por un enlace escogido del grupo constituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno, que lleve un sustituyente alquílico, y

440. X' representa un radical escogido del grupo constituido por un amino alifático secundario y un amino heterocíclico estando el radical citado unido a L a través del átomo de nitrógeno amínico, e Y representa un sustituyente reactivo, y X' e Y no están enlazados al mismo átomo de carbono.

445. 4^a.- Procedimiento de fabricación de nuevos esteres básicos, pesticidas, de ácido fosforotiotiánico caracterizado por comprender el hacer reaccionar entre si un compuesto de la fórmula general:

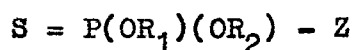


450. en la que R₃ y R₄ representan, cada una, un radical



alkílico escogido del grupo constituido por etilo, n-propilo e isopropilo, con un cloruro aminoalkílico elegido del grupo constituido por cloruro de β -dimetilaminoetilo y cloruro de β -dietilaminoetilo.

455. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por comprender el hacer reaccionar entre sí un fósforo-halurotionato dialkílico de la fórmula general:

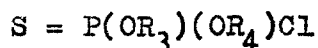


460. en la que R_1 y R_2 representan radicales alkílicos y Z representa un átomo halógeno, con una sal de un aminoalkilmercaptan de la fórmula general:



465. en la que Met representa un metal alcalino; L, un radical hidrocarburado alifático saturado en el que los átomos de carbono pueden estar interrumpidos por un enlace escogido del grupo constituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno que lleve un sustituyente alkílico, y X' representa un radical elegido del grupo constituido por un aminoalifático secundario y un aminoheterocíclico secundario, estando el radical citado unido a L a través del átomo de nitrógeno amínico y no estando este átomo de nitrógeno enlazado al mismo átomo de carbono que el átomo de azufre correspondiente.

475. 6ª.- Procedimiento, de fabricación de nuevos esteres básicos, pesticidas, de ácido fosforotiolotiónico caracterizado, por comprender el hacer reaccionar entre sí un compuesto de la fórmula general:





480. en la cual R_3 y R_4 representan, cada uno, un radical alquílico escogido del grupo constituido por etilo, n-propilo e isopropilo, con un compuesto elegido del grupo constituido por $\text{NaS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ y $\text{NaS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
485. 7ª.- Procedimiento, de fabricación de nuevos esteres básicos, pesticidas, de ácido fosforotiolotiónico, caracterizado porque se emplea un ester básico según lo especificado en la reivindicación 1ª, y un soporte o un agente auxiliar y/o un cuerpo nutritivo para las plantas.
490. 8ª.- Procedimiento de fabricación de nuevos esteres básicos, pesticidas, de ácido fosforotiolotiónico, caracterizado porque se emplea un ester básico según lo especificado en la reivindicación 1ª, y un soporte o un agente auxiliar y/o un cuerpo nutritivo para las plantas.
495. 9ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque se emplea un ester básico y un soporte o un agente auxiliar y/o un cuerpo nutritivo para las plantas.
500. 10ª.- Procedimiento de fabricación de nuevos esteres básicos, pesticidas, de ácido fosforotiolotiónico, caracterizado porque se emplea una sal de fosforotiolotionato de O:O'-dietil-S- β -dietilaminoetilo.
505. 11ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizado porque el soporte es un líquido, tal como agua, pudiendo emplearse también en soporte sólido.
- 12ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizado porque el soporte



510. es un diluyente pulverulento inerte tal como talco, tierra de infusorios, bentonita y greda pulverizada, y las preparaciones pueden contener además agentes de trabazón del polvo, agentes de dispersión y substancias adecuadas para favorecer la adherencia.

515. 13ª.- Procedimiento de fabricación de nuevos esteres básicos, pesticidas, de ácido fosforotiolotónico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 Abril de 1955.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

