

307.805



PATENTE DE INVENCION

Le A 8186- Span.

Memoria Descriptiva
sobre

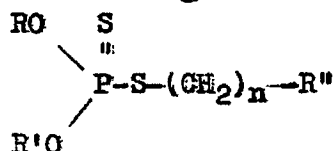
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTERES
ASIMETRICOS DEL ACIDO TIONOTIOL-FOSFORICO".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

=====

Objeto de la presente invención es un
procedimiento para la fabricación de ésteres asimé-
tricos del ácido tionotiólico fosfórico de la fór-
mula general

307805



5. donde R está por un resto alquílico de cadena recta y R' por un resto alquílico ramificado o un resto cicloalquílico, mientras que R'' representa un resto alquilmercapto, arilmercapto, arilmercapto halógeno, N-alquilaminocarbonílico o N,N-dialquilaminocarbonílico, y el índice n tiene el valor 1 o 2.

10. El símbolo R significa preferentemente grupos alquílicos inferiores de cadena recta con 1 a 4 átomos de carbono, como el resto metílico o etílico; R' está por restos alquílicos ramificados, preferentemente con 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo por el resto isopropílico, butílico secundario y terciario y pinacolílico así como el resto ciclohexílico. La radical R'' representa ante todo grupos inferiores alquilmercapto, mencionándose como ejemplos: el resto metílico, etílico, propílico y butilmercapto; además R'' puede significar también un resto fenilmercapto o fenilmercapto halógeno (preferentemente cloruro) así como un grupo inferior N-alquilaminocarbonílico, por ejemplo el resto N-metílico; N-etílico, N-isopropílico, N-aliloaminocarbonílico o los correspondientes restos N,N-dialquilaminocarbonílicos.

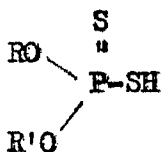
15.

20.

25. Se comprobó que composiciones de la fórmula general arriba indicada se obtienen fácilmente y con buenos rendimientos, si se transforman ácidos fosfó-



ricos O-cicloalquiltionotiólicos O,O-dialquílicos o O-alquílicos asimétricos de la constitución general



bién en forma de sus sales o en presencia de agentes combinadores con el ácido, con composiciones que contienen grupos alquilhaloideos de la estructura

5.



En las fórmulas precitadas los símbolos R, R' y R'' y n tienen el significado más arriba indicado, mientras que Hal está por un átomo de halógenos:

10.

La transformación según invención se efectúa preferentemente en presencia de disolventes inertes orgánicos, habiendo demostrado su eficacia para este fin especialmente cetonas y nitrilos, como acetona, cetona metilática, metilisoporpílica y metilisobutílica así como nitrilo acetónico y propiónico, pero también hidrocarburos, por ejemplo benceno, tolueno o xileno.

15.

También se ha demostrado que es conveniente ejecutar el procedimiento según invención a temperaturas bajas hasta moderadamente elevadas (30 a 100°C, preferentemente 40 a 80°C) y seguir mezclando además la mezcla de reacción después de la unión de las componentes de partida durante algún tiempo (1 a 3 horas),

20.

calentando eventualmente a las temperaturas arriba

25.

307805



mencionadas. En este caso se obtienen los productos según procedimiento con una pureza sobresaliente así como con rendimientos especialmente buenos.

- Los ácidos fosfóricos O,O-dialquil o O-alkuil-
5. -O-cicloalquiltiomotiólicos asimétricos a utilizar como materias de partida para la transformación según invención, pueden obtenerse según métodos conocidos (véase como ejemplo G.Schrader: "Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester", 3. edición, Editorial Chemie, 1963, pág. 112 o la patente USA 2 983 644) de
10. la siguiente manera:

- Se remueve una mezcla de sendos 2 mol de un alcohol alipático o cicloalipático de cadena recta uno y ramificado el otro a temperatura ambiente o ligeramente elevada con 1 mol de pentasulfuro de fósforo.
15. La mezcla formada en el transcurso de 5 a 10 horas del ácido fosfórico tiomotiólico deseado y de los dos homólogos simétricos correspondientes, se separa a continuación por lavado fraccionado de las partes solubles en agua y extrayendo mediante una interyección de ál-
20. cali la componente de reacción ácida mas fuerte. Las sales - fácilmente accesibles según este método también en escala industrial - de los ácidos fosfóricos O,O-
- dialquil- o O-alkuil-O-cicloalquiltiomotiólicos asi-
25. métricos, son suficientemente puras para la reacción ulterior según invención presente. Preferentemente, se aplican las correspondientes sales alcalinas y amónicas.

- 5 - 307805



- Los productos según procedimiento representan, en su mayoría, aceites viscosos, parcialmente destilables, ligeramente amarillos, insolubles en agua. Cuando tampoco puedan destilarse en alto vacío sin descomposición, las sustancias pueden librarse de las últimas partes volátiles por calentamiento a temperatura aumentada (50 a 80°C) bajo presión fuertemente reducida (1 a 2 Torr) y obtenerse de esta manera en forma pura.
5. En parte, sin embargo, las composiciones producibles según invención también se obtienen en forma cristalina. En este caso, se les puede seguir purificando por recristalización de los disolventes o mezclas de disolventes usuales.
- 10.

- Los ésteres de ácido fosfórico tionotiólico asimétricos obtenibles según la presente invención, se caracterizan por unas sobresalientes propiedades biológicas, especialmente insecticidas y acaricidas. Son eficaces, indistintamente, contra insectos dañinos de las más variadas clases, como ácaros, pulgones, escarabajos y orugas. Además, los productos según procedimiento poseen una reducida solubilidad en agua, lo que implica una reducción de la fitotoxicidad. Finalmente, demuestran una estabilidad térmica notable. Un máximo de eficiencia biológica se consigue con las
- 15.
- 20.
- 25.
- composiciones O-metil-O-ramificado-alquilinas y, entre estas, con los derivados O-metil-O-isopropílicos.

Dado sus propiedades sobresalientes pesticidas,

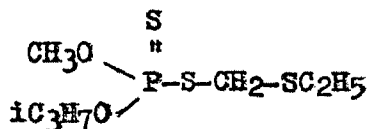


Los productos según procedimiento encuentran aplicación como insecticidas y agentes protectores de las plantas.

Los ejemplos siguientes proporcionan un resumen del procedimiento reivindicado:

5.

Ejemplo 1:



- 105 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-metil-O-isopropil-tionotiólico se disuelven en 400 cm³ de nitrilo de acetona. A esta solución se añaden 55 g de éter clormetiltioetilico a 40 - 50°C, se agita la mezcla de reacción durante una hora, se enfría a temperatura ambiente y se vierte el sedimento en 400 cm³ de agua helada. El aceite separado se absorbe en 300 cm³ de bencol, la solución benzoica se lava con agua hasta la reacción neutra y se seca sobre sulfato sódico. En la subsiguiente destilación fraccionada y después de evaporar el disolvente, se obtienen 87 g (67 % de la teoría) del éster O-metil-O-isopropil-S-(etilmercapto-metil)-tionotiólico de ácido fosfórico del Kp. 0,01 79°C.

20

La toxicidad media (DL₅₀) de la composición es en la rata per os de 5 mg por kilo de animal.

Con soluciones del 0,0001 %, los ácaros se destruyen aún hasta un 70%.



separado en 300 cm³ de benzol, se lava la solución benzoica en agua hasta la reacción neutra y se seca sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente, se calienta el residuo bajo la presión de 1 Torr

5. durante breve tiempo a una temperatura de baño de 70°C.

De esta forma, el éster de ácido fosfórico O-metil-O-ciclohexil-S-(etil-mercaptop-metil)-tionotiólico se obtiene en forma de un aceite ligeramente amarillo, insoluble en agua. El rendimiento es de 118 g (79% de la teoría).

10.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 300: S 32,0 %;

P 10,3 %;

Comprobado: S 31,0 %;

P 10,7 %.

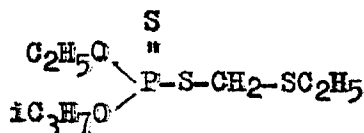
15.

La toxicidad media (DL₅₀) de la composición es en la rata per os 25 mg por kilo de animal.

Acaros son destruidos con soluciones al 0,0001 % del producto en un 40%.

20.

Ejemplo 4:



112 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-etil-O-isopropil-tionotiólico se disuelven en 400 cm³ de nitrilo de acetona. A la solución obtenida se añaden, agitando a 40°C, 56 g de éter clormetiltioetilico, se sigue agitando la

25.

mezcla durante una hora a 40°C y se prepara según des-

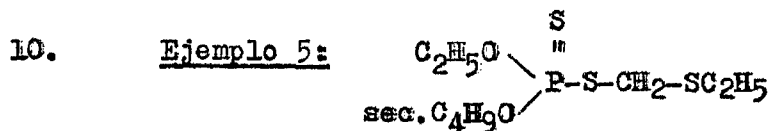


crito en los ejemplos anteriores. Se obtienen 108 g (79% de la teoría) del éster O-etil-O-isopropil-S-(etilmercapto-metil)-tionotiólico de ácido fosfórico del K_p . 0,01 87°C.

4 ENE 1965

5. La toxicidad media (DL₅₀) de la composición es en la rata per os 5 mg por kilo de animal.

Acaros son destruídos con soluciones al 0,001% en un 100%.



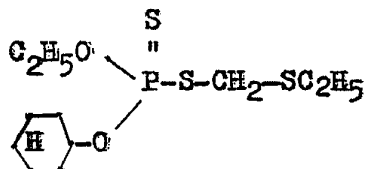
Una solución de 120 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-etil-O-sec.butil-tionotiólico en 400 cm³ de nitrilo de acetona se disuelve, agitando a 40°C, con 55 g de éter clormetilietílico. Después se agita la mezcla durante una hora a la temperatura indicada, se prepara según anteriormente descrito y se obtienen 108 g (75% de la teoría) del éster de ácido fosfórico O-etil-O-sec.butil-S-(etilmercapto-metil)tionotiólico del K_p 0,01 94°C.

20. En la rata per os, el producto demuestra una toxicidad media (DL₅₀) de 5 mg por kilo de animal.

Con soluciones al 0,001% de la composición, los ácaros se destruyen hasta un 100% y los pulgones hasta un 80%.

25.

Ejemplo 6:



- 135 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-etil-O-ciclohexil-tionotiólico se disuelven en 400 cm³ de nitrilo de acetona. A esta solución se añaden, agitando a 40°C, 55 g de éter clormetilético, se agita la mezcla durante una hora a la temperatura indicada, se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se vierte en 400 cm³ de agua helada. El aceite separado se absorbe en 300 cm³ de benzol, la solución benzoica se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y se destila el disolvente en vacío. El residuo se calienta durante breve tiempo bajo una presión de 1 Torr a una temperatura de baño de 65°C y se obtiene así el éster de ácido fosfórico O-etil-O-ciclohexil-S-(etilmercaptometil)-tionotiólico en forma de aceite amarillo insoluble en agua. El rendimiento es de 128 g (82% de la teoría).

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 314:
 P 9,9%; S 30,6%

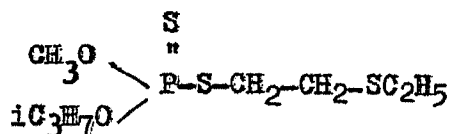
Comprobado: P 10,4%; S 30,3%

20. La toxicidad media (DL₅₀) de la composición en la rata per os es de 5 mg por kilo de animal.
- Orugas se destruyen por soluciones del 0,01% del preparado hasta un 100%.

307805



Ejemplo 7:



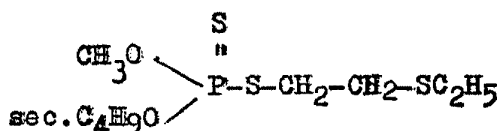
5. Se disuelven 105 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-metil-O-isopropil-tionotiólico en 400 cm³ de nitrilo de acetona, se añade a la solución obtenida, agitando a 70 - 80°C, 63 g de éter 2-cloro-etil-tioetilico, se sigue agitando la mezcla durante una hora a 80°C y se enfría luego a temperatura ambiente. Luego se vierte la mezcla de reacción en 400 cm³ de agua helada, se absorbe el aceite separado en 300 cm³ de benzol, se lava la solución benzoica con agua y se seca sobre sulfato sódico. En la subsiguiente destilación fraccionada de la fase orgánica se obtienen después de evaporar el disolvente 89 g (65% de la teoría) del éster de ácido fosfórico O-metil-O-isopropil-S-(2-etil-mercapto-etil)-tionotiólico del Kp. 0,01 88°C.

15. La toxicidad media (DL₅₀) de la composición es en la rata per os de 20 mg por kilo de animal.

Acoras se destruyen con soluciones al 0,001% del preparado hasta un 90% y orugas con soluciones al 0,01% hasta un 100%.

20.

Ejemplo 8:



Se disuelven 111 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-metil-O-sec. butil-thionotiofosfato de sodio en 400 cm³ de nitrilo



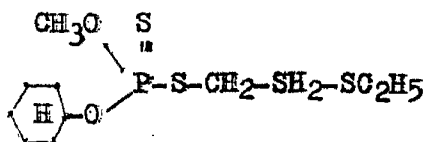
de acetato. Agitando se añade, a 70°C, a esta solución 63 g de éter de 2-cloro-etil-tioetílico se sigue agitando esta mezcla durante una hora, a 80°C y se la trata a continuación como descrito en el ejemplo 7.

- 5. Se obtienen del Kp. C, 01 92°C, 113 g (78% de la teoría) del éster de ácido O-metil-O-sec. butil-S-(2-etil-mercapto-etil) tionotiofosfórico.

La toxicidad media (DL50) de la composición es per os 20 mg en la rata por kilogramo de cada animal.

10.

Ejemplo 9:



A una solución de 124 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-metil-O-ciclohexil-tionotiólico en 400 cm³ de nitrilo de acetato se añaden, agitando a 75°C, 63 g de éter 2-cloroetil-tioetílico, se calienta la mezcla durante una hora a 80°C, se enfría luego a temperatura ambiente y se diluye la mezcla de reacción con 400 cm³ de agua helada. Después se absorbe el aceite separado en 300 cm³ de bencol, se lava la solución benzoica con agua, se seca sobre sulfato sódico y se destila el disolvente en vacío. El residuo se calienta durante breve tiempo bajo una presión de 1 Torr a una temperatura de baño de 70°C y se obtiene así el éster de ácido fosfórico O-metil-O-ciclohexil-S-(2-etilmercapto-etil)-tionotiólico en forma de un aceite amarillo insoluble en agua. El rendimiento es de 120 g (76% de la teoría).

15.

20.

25.



Análisis:

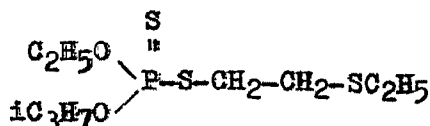
Calculado para un peso molecular de 314:
S 30,6 %; P 9,9 %

Comprobado: S 30,2 %; P 10,6 %

La toxicidad media (DL 50) de la composición
5. en la rata per os es de aprox. 60 mg por kilo de animal.

Acoras se destruyen al 100% con soluciones al
0,01% del producto.

Ejemplo 10:

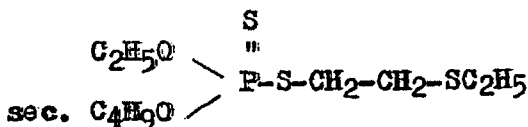


112 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-etil-O-
10. isopropil-tionotiólico se disuelven en 400 cm³ de nitrilo de acetona. A esta solución se añaden agitando a 75°C, 63 g de éter 2-cloro-etiltioetilico, se calienta la mezcla de reacción durante una hora a 75°C y se prepara como descrito en los ejemplos anteriores. Se obtienen así 121 g (84% de la teoría) del éster de ácido fosfórico O-etil-O-isopropil-S-(2-etilmercapto-etil)-tionotiólico del -
15. Kp. 0,01 92°C.

La toxicidad media (DL50) del producto en la rata per os es de 10 mg por kilo de animal.

20. Pulgones se destruyen en un 50% de soluciones al 0,001% de la composición, ácoras en un 80%.

Ejemplo 11:



307805



esta forma se obtiene el éster de ácido fosfórico O-etil-O-ciclohexil-S-(2-etilmercapto-~~etil~~)-tionotiólico en forma de aceite amarillo insoluble en agua. El rendimiento es de 128 g (78% de la teoría).

5. Análisis:

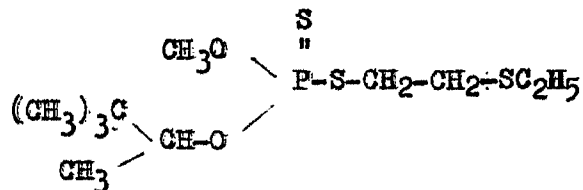
Calculado para un peso molecular de 328:
P 9,5 %; S 29,3 %

Comprobado P 10,1 %; S 28,9 %

La toxicidad media (DL₅₀) de la composición en la rata per os es de 50 mg por kilo de animal.

10. Con soluciones al 0,01 % del preparado se destruyen pulgones en un 100%.

Ejemplo 13:



A una solución de 75 g (0,3 mol) de fosfato de sodio O-metil-O-pinacolil-tionotiólico en 200 cm³ de nitrilo de acetona se añaden a 60°C 38 g de éter 2-cloroetil-tioetílico, se calienta la mezcla durante una hora a 70 - 80°C, se enfría luego a temperatura ambiente y se vierte la mezcla de reacción en 200 cm³ de agua helada. El aceite separado se absorbe en 200 cm³ de benzol, la solución benzoica se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se destila en vacío. El residuo se calienta durante breve tiempo bajo una presión de 1 Torr a una temperatura de baño de 70°C y se obtienen así 83 g (87% de la teoría) del éster de ácido fosfórico



O-metil-O-pinacolil-S-(2-etilmercapto-etil)-tionotiólico en forma de un aceite amarillo insoluble en agua.

Análisis:

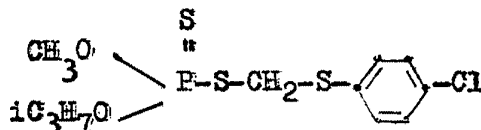
Calculado para un peso molecular de 316:

P 9,8%; S 30,4%

5. Comprobado

P 10,0%; S 30,2%

Ejemplo 14:



- 105 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-metil-O-isopropil-tionotiólico se disuelven en 400 cm³ de nitrilo de acetona. A esta solución se añaden, agitando a 50 -
10. 70°C, 96 g de éter clorometil-(4-clorofenil)-tíolico - disuelto en 50 cm³ de nitrilo de acetona - se calienta la mezcla durante una hora a 70°C, se enfría a temperatura ambiente y se vierte la mezcla de reacción en 400 cm³ de agua helada. El aceite separado se absorbe en
15. 300 cm³ de benzol, la solución benzoica se lava en agua y se seca sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente en vacío, el residuo se calienta durante breve tiempo bajo una presión de 2 Torr a una temperatura de baño de 60°C. De esta forma se obtienen 129 g (75%
20. de la teoría) del éster de ácido fosfórico O-metil-O-isopropil-S-(4-clorofenilmercapto-metil)-tionotiólico en forma de aceite amarillo insoluble en agua.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 343:

Cl 10,3%; S 28,0% P 9,1%

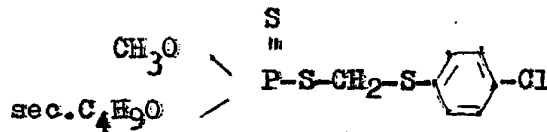


Comprobado: Cl:10,0%; S 28,1%; P 10,2%

La toxicidad media (DL₅₀) de la composición es en la rata per os de 25 mg por kilo de animal.

5. Acaros son destruidos por soluciones al 0,001% del producto hasta un 95%.

Ejemplo 15:



10. Una solución de 112 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-metil-O-sec.butil-tionotiólico en 400 cm³ de nitrilo de acetona se hace reaccionar, agitando a 50 - 60°C, con 97 g de tioéter clorometil-(4-clorofenil). A continuación se calienta la mezcla durante una hora a 80°C, se enfría luego a temperatura ambiente y se prepara como descrito en los ejemplos anteriores. El éster de ácido fosfático O-metil-O-sec.-butil-S-(4-clorofenil-mercapto-metil)-tionotiólico se obtiene en forma de un aceite amarillo insoluble en agua. El rendimiento es de 127 g (71% de la teoría).

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 357: P 8,7%; S 26,9%; Cl 9,9%

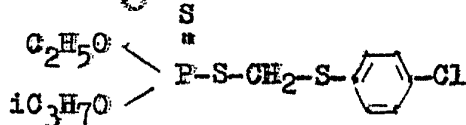
20. Comprobado: P 8,8%; S 26,4%; Cl 9,8%

La toxicidad media (DL₅₀) de la composición es de 25 mg por kilo de rata en la aplicación oral.

Acaros son destruidos por soluciones al 0,001% del preparado hasta un 80%.

Ejemplo 16:

307805-46105



- Se disuelven 112 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-etil-O-isopropil-tionotiólico en 400 cm³ de nitrilo de acetona, se añaden a esta solución a 50 - 60°C 97 g
5. de tioéter-clorometil-(4-clorofenílico), se calienta la mezcla de reacción durante una hora a la temperatura indicada y se prepara según descrito repetidamente. Se obtienen así 170 g (95% de la teoría) del éster de ácido fosfórico O-etil-O-isopropil-S-(4-clorofenilmercapto-
10. metil)tionotiólico en forma de aceite de amarillo flojo, insoluble en agua.

Análisis:

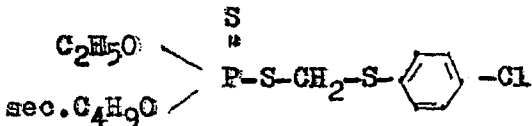
Calculado para un peso molecular de 357:
Cl 10,0%; S 26,9%; P 8,8%

15. Comprobado: Cl 10,1%; S 26,4%; P 9,1%

En la rata per os demuestra el producto una toxicidad media (DL₅₀) de 20 mg por kilo de animal.

Acaros son destruidos por soluciones al 0,001% de la composición hasta un 100%.

20. Ejemplo 17:



120 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-etil-O-sec.butil-tionotiólico se disuelven en 400 cm³ de nitrilo



307805

insoluble en agua.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 397:

Cl 9,0%; S 24,2%; P 7,8%

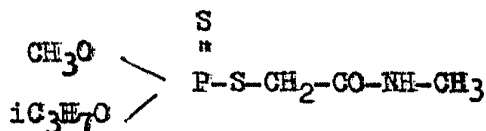
5. Comprobado:

Cl 9,0%; S 23,9%; P 8,3%

La toxicidad media (DL₅₀) de la composición es de 50 mg por kilo de rata per os.

Acaros son destruidos por soluciones al 0,001% del preparado hasta un 40%.

10. Ejemplo 19:

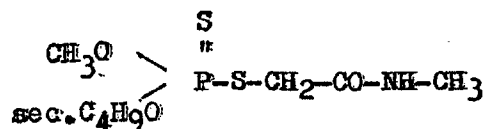


15. Se hace reaccionar una solución de 104 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-metil-O-isopropil-tionotiólico en 200 cm³ de nitrilo de acetona, agitando a 50-60°C, con 54 g de ácido acético monocloruro-N-metilamida y se calienta la mezcla durante una hora a 80°C. Luego se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se diluye con 200 cm³ de agua helada. El aceite separado se absorbe en 150 cm³ de bencol, se lava la solución benzoica con agua y se seca sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente, el residuo se solidifica en forma cristalina. Mediante recristalización de ligroina se obtiene el éster de ácido fosfórico O-metil-O-isopropil-S-(N-metilcarbamil-metil-tionotiólico en forma de agujas blancas del punto de fusión 56-58°C. El ren-



dimiento es de 63 g (49% de la teoría).

Ejemplo 20:



- Se disuelven 111 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-metil-O-sec.butil-tionotiólico en 400 cm³ de nitrilo de acetona, se añade a esta solución agitando a 65°C
5. 54 g de ácido acético monocloruro-N-metilamida -disuelto en 50 cm³ de nitrilo de acetona - se calienta la mezcla de reacción durante una hora a 80°C y se prepara luego como descrito en el ejemplo 19. El residuo aceitoso se
10. calienta durante breve tiempo bajo una presión de 1 Torr a una temperatura de baño de 70°C. De esta forma se obtienen 72 g (72% de la teoría) del éster de ácido fosfórico O-metil-O-sec.butil-S-(N-metilcarbamimid-metil-) tionotiólico en forma de un aceite viscoso e insoluble
15. en agua.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 271:

N 5,1%; P 11,5%; S 23,6%

Comprobado:

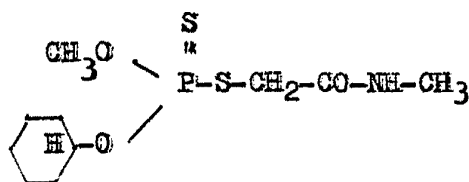
N 4,9%; P 12,0%; S 23,6%

20. La toxicidad media (DL₅₀) de la composición es en la rata per os de 10 mg por kilo de animal. Acaros son destruidos por soluciones al 0,001% del preparado hasta un 85%.

307805



Ejemplo 21:



- Una solución de 124 g (0,5 mol) de fosfato de sodio O-metil-O-ciclohexil-tionotiólico en 300 cm³ de nitrilo de acetona se hace reaccionar, agitando, con
5. 54 g de ácido acético monocloruro-N-metilamida - disuelto en 100 cm³ de nitrilo de acetona -. A continuación se calienta la mezcla de reacción durante una hora a 60°C y se diluye luego con 300 cm³ de agua helada. El aceite separado se absorbe en 200 cm³ de bencol, la solu
 10. ción benzoica se lava con agua y se seca sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente, se cristaliza el residuo. Mediante recristalización de éster etílico de ácido acético se obtienen 81 g (55% de la teoría) de éster de ácido fosfórico O-metil-O-ciclohexil-
 15. S-(N-metilcarbaminil-metil)tionotiólico en forma de agujas blancas del punto de fusión 122°C.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
20. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha
 25. y número siguientes: 4 de enero de 1963, nº F 41.675

307.805

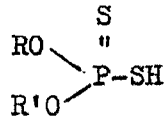
307805



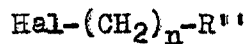
IVb/12, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años

5. en España sobre : PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTERES ASIMETRICOS DEL ACIDO TIONOTIOL-FOSFORICO"; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la fabricación de ésteres asimétricos del ácido tionotiol-fosfórico, caracterizado porque se transforman ácidos fosfóricos O,O-dialquil- o O-alkil-O-cicloalquiltionotiólicos de la fórmula general



15. bién en forma de sus sales o en presencia de agentes combinadores con el ácido con composiciones que contienen grupos alquilhaloideos de la fórmula



20. donde en las fórmulas antedichas P está por un resto alquílico de cadena recta y R' por un resto alquílico ramificado o un resto cicloalquílico, mientras R'' representa un resto alquilmercapto, arilmercapto, arilmercapto halógeno, N-alkilaminocarbonílico o N,N-dialquilaminocarbonílico, el índice n tiene el valor 1 o 2 y Hal está por un átomo de halógeno.



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la transformación se efectúa preferentemente en presencia de disolventes inertes orgánicos.
5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura más conveniente de trabajo está comprendida entre 40 y 80°C.
10. 4. Procedimiento para la fabricación de ésteres asimétricos del ácido tionotiol-fosfórico; tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ALADO Y MODE,
S. S.