

346343

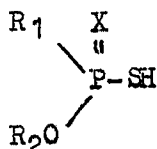


que tienen propiedades insecticidas y acaricidas, así como a un procedimiento para su obtención.

5. En la fórmula de arriba R_1 significa un resto de alquilo inferior, alcoxi o el resto fenilo y R_2 un radical alquilo inferior, pudiendo R_1 y R_2 ser iguales o distintos entre sí, mientras que R_3 significa un resto de alquilo inferior y X un átomo de oxígeno o de azufre.

10. En la patente alemana nº 1.047.776 ya se han descrito tionofosfatos de efecto insecticida, que se obtienen por reacción de α -oxicarboxilonitrilos con monocloruros del ácido O,O-dialquiltionofosfóricos en presencia de aceptores de ácido. Además, la patente alemana nº 1.056.117 tiene por objeto un procedimiento para la obtención de O,O-dialquil(tiono)fosfatos de S-(γ -cianalilo) mediante reacción de los ácidos dialquil(tiono)tiolfosfóricos correspondientes con γ -clorocrotononitrilo. También los productos que se obtienen según la patente mencionada en último lugar poseen un buen efecto insecticida y acaricida.

20. Se ha descubierto ahora que los tiolfosfatos (-fosfonatos) o bien tionotiolfosfatos (-fosfonatos) de fórmula (I) se obtienen si los ácidos tiolfosfóricos (-fosfónicos) o bien tionotiolfosfóricos (-fosfónicos) de fórmula general

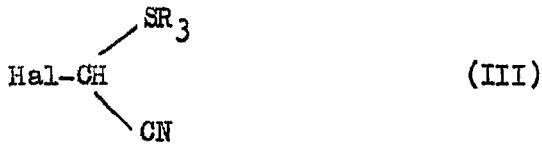


(II)



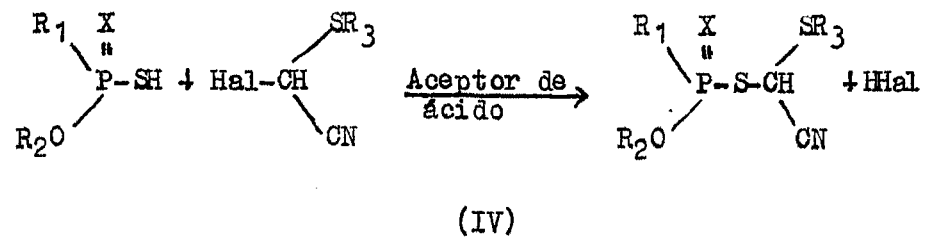
- 3 -
346343

se hacen reaccionar en forma de las correspondientes sales alcalinas o amónicas o bien en presencia de aceptores de ácido con alquilmercapto-haloacetnitrilos de fórmula general



5. Como se ha podido descubrir además, los productos del presente procedimiento se caracterizan por excelentes propiedades insecticidas y acaricidas. En este aspecto son sorprendentemente superiores a los compuestos de constitución análoga propuestos para la misma finalidad y representan por lo tanto un verdadero enriquecimiento de la técnica.
- 10.

El desarrollo del procedimiento según la presente invención se puede explicar a base del siguiente esquema de reacción:



15. En las fórmulas de arriba los símbolos R₁, R₂, R₃ y X tienen el significado indicado más arriba, mien-



346343 23 OCT. 1967

tras que Hal significa un átomo de halógeno.

5. Preferentemente R_1 significa, un radical alquilo o alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo el resto metilo, etilo, n- e iso-propilo, n-, iso-, sec-butilo- además un resto metoxi, etoxi, n- e iso-propoxi así como n-, iso- y sec-butoxi, mientras que R_3 significa preferentemente un resto alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, ante todo metilo y Hal un átomo de cloro o de bromo.

10. Los productos necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento según la presente invención, de fórmula general (III) son en parte conocidos por la literatura.

15. Se pueden obtener también en escala industrial fácilmente de los correspondientes haloacetoniros mediante reacción con los correspondientes alquilmecaptanos así como ulterior halogenación de los alquilmecapto-acetonitros formados como productos intermedios mediante agentes de halogenación usuales, preferentemente cloro elemental o bromo, o bien pentacloruro de fósforo o cloruro o bien bromuro tionílicos, en caso dado en presencia de los disolventes usuales, tales como cloruro metilénico, cloroformo o tetracloruro de carbono.

20. También el procedimiento según la presente invención se realiza preferentemente en presencia de disolventes o diluyentes. Como tales entran prácticamente en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. Entre estos se encuentran los hidrocarburos, tales como la bencina, el benceno, el tolueno, el xileno y el clorobenceno, éteres, por ejemplo el dietiléter y el

25.

30.

346343



20 OCT. 1967

5. dibutiléter, el dioxano y el tetrahidrofurano, además los alcoholes y las cetonas, por ejemplo el metanol, etanol, n- e iso-propanol- acetona, metiletil-, metiliso butil- y metilisopropil-cetona. Para esta finalidad se han acreditado, sin embargo, especialmente los nitrilos alifáticos de bajo punto de ebullición, tales como el aceto- y propionitrilo.

10. Como más arriba se ha mencionado se emplean los ácidos tiolfosfóricos (-fosfónicos) o bien tionotiofosfóricos (-fosfónicos) a reaccionar según la presente invención, de fórmula general (II) en forma de sus sales. Entran aquí especialmente en consideración la sal potásica, sódica y amónica. En lugar de esto es sin embargo igualmente posible partir de los ácidos libres correspondientes y reaccionar estos en el sentido de la presente invención en presencia de agentes aceptores de ácido. Como aceptores de ácido entran aquí especialmente en consideración: los hidróxidos, carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como el hidróxido, carbonato, metilato y etilato potásico o sódico, así como las bases orgánicas terciarias, por ejemplo la trietilamina, la dimetilammina, bencildietilamina y piridina.

20. La realización de la reacción según el presente procedimiento se puede realizar dentro de un amplio intervalo de temperaturas. Por lo general se trabaja entre temperatura ambiente y los 80°C o bien el punto de ebullición de la mezcla, preferentemente a 40 hasta 70°C.

25. Como se desprende de la ecuación (IV), arriba indicada, se necesitan para la reacción según la presente invención cantidades equimolares de los materiales de

30.

346343

23 OCT. 1957

- partida. Aquí ha demostrado ser conveniente presentar la solución o bien suspensión de la correspondiente sal tiofosfórica (-fosfónica) (o bien de una mezcla del correspondiente ácido libre y de un aceptor de ácido adecuado) en uno de los disolventes arriba indicados
5. y a esto gotear, a las temperaturas arriba indicadas, el alquilmercapto-haloacetoni-trilo bajo agitación. Terminada la adición se agita para completar la reacción
10. la mezcla de reacción aún durante 1 hasta 4 horas bajo calentamiento y después se enfría a temperatura ambiente. La elaboración de la mezcla se efectúa en la forma usual vertiendo el preparado en agua de hielo, recepción del producto de reacción precipitado en forma oleaginosa en uno de los hidrocarburos arriba mencionados,
15. preferentemente benceno, lavado y secado de las fase orgánica, evaporación del disolvente y en caso dado ulterior destilación fraccionada del residuo.

Los productos del presente procedimiento se obtienen en la mayoría de los casos como aceites incoloros hasta débilmente amarillos, insolubles en agua, que se pueden destilar sin descomponer a presión muy reducida.

20.

Como más arriba se ha indicado los tioletfosfatos (-fosfonatos), o bien tioletfosfatos (-fosfonatos), que se obtienen según la presente invención, poseen una toxicidad extremadamente reducida para los animales de sangre caliente, una eficacia insecticida y acaricida de rápida iniciación y larga duración. Los productos se emplean por lo tanto para la protección de plantas y provisiones, así como en el sector higiénico con éxito para

25.

30.



combatir los perjudiciales insectos chupadores y masticadores, dípteros y ácaros.

- Entre los insectos chupadores se encuentran principalmente los pulgones (Aphidae) tales como el
- 5. *Myzus persicae*, *Doralis fabae*, *Rhopalosiphum padi.*, *Macrosiphum pisi* y *Macrosiphum solanifolii*, además el *Cryptomyzus korschelti*, *Sappaphis mali*, *Hyalopterus arundinis* y *Myzus cerasi*, además los Coccina, por ejemplo el *Aspidiotus hederæ* y *Lecanium hesperidum*, así
 - 10. como el *Pseudococcus maritimus*; los tisanópteros tales como *Hercinothrips femoralis* y las chinches, por ejemplo la *Piesma quadrata*, *Dysdercus intermedius*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* y *Triatoma infestans*, además los cicadios, tales como *Euscelis bilobatus* y
 - 15. *Nephotettix bipunctatus*.

- Entre los insectos masticadores son de mencionar especialmente las orugas de lepidópteros, tales como la *Plutella maculipennis*, *Lymantria dispar*, *Euproctis chrysorrehea* y *Malacosoma neustria*, además la *Mamestra brassicae*, y *Agrotis segetum*, *Pieris brassicae*, *Cheimatobia brumata*, *Tortrix viridana*, *Laphygma frugiperda* y *Prodenia litura*, además el *Huponomeuta padella*, *Ephestia Kühniella* y *Galleria mellonella*.
- 20.

- Cuentan además entre los insectos masticadores los coleópteros, por ejemplo *Sitophilus granarius* = *Calandria granaria*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Castrophysa viridula*, *Phaedon cochleariae*. *Meligethes aeneus*. *Byturus tomentosus*, *Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*, *Dermestes frischii*, *Trogoderma granarius*, *Tribolium castaneum*, *Calandra* ó *Sitophilus zeamais*, *Stegobium*
- 25.
 - 30.

346343⁸

- paniceum, *Tenebrio molitor* y *Oxizaeohilus surinamensis*, pero también las clases que viven en el suelo, por ejemplo los *Agriotes spec.* y *Melolontha melolontha*; las cucarachas tales como *Blatella germanica*, *Periplaneta americana*. *Laucophaea* o *Rhyparobia madeirae*, *Blatella orientalis*, *Blaberus giganteus* y *Blaberus fuscus*, así como la *Heschoutedenia flexivitta*; además los ortópteros por ejemplo la *Acheta domesticus*; las termitas tales como *Reticulitermes flavipes* y los himenópteros tales como las hormigas, por ejemplo *Lasius niger*.

- Los dípteros comprenden principalmente las moscas, tales como la *Drosophila melanogaster*, *Ceratitis capitata*, *Musca domestica*, *Fennia canicularis*, *Phormia aegina* y *Calliphora erythrocephala* así como la *Stomoxys calcitrans*, además los mosquitos, tales como *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* y *Anopheles stephensi*.

- Entre los ácaros se encuentran especialmente los *Tetranychidae*, tales como *Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o *Tetranychus urticae* y el *Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*, los ácaros de agallas, por ejemplo *Eriophyes ribis* y los tarsonémidos, por ejemplo, el *Hemitarsonemus latus* y *Tarsonemus pallidus*; finalmente las garrapatas tales como *Ornithodoros moubata*.

- Al emplearse contra los insectos para efectos de higiene y proteger las provisiones, especialmente contra moscas y mosquitos, se destacan los productos del presente procedimiento además por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla así como por una buena estabilidad alcalina sobre bases encaladas.

- Según su finalidad de empleo se pueden transformar



346343 23 OCT. 1961

- mar los nuevos compuestos activos en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estos se preparan en la forma usual por ejemplo alargando las sustancias activas con materiales de carga, es decir disolventes líquidos y/o excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, así como agentes de emulsión y/o dispersión, empleándose en el caso de utilizar agua como agente de carga en caso dado disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos (por ejemplo el xileno, benceno), los aromatos clorados (por ejemplo los clorobencenos), las parafinas (por ejemplo las fracciones del petróleo crudo), los alcoholes (por ejemplo el metanol, el butanol), los disolventes fuertemente polares tales como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido así como el agua, como vehículos sólidos: las harinas minerales naturales (por ejemplo las caolinas, arcillas, el talco y creta) y las harinas de minerales sintéticos (por ejemplo el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); como agentes de emulsión: los emulsionadores no ionógenos y aniónicos, tales como el éster polioxietilénico del ácido graso, el éster polioxietilénico del alcohol graso, por ejemplo en alquilaril-poliglicoléter, los sulfonatos alquílicos y arílicos), como agentes de dispersión por ejemplo la lignina, las desliviaciones sulfíticas y la metilcelulosa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los compuestos activos de la presente invención pueden presentarse en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas.

30.

10 -
346343



Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre 0,5 y 90 %.

5. Las concentraciones de la sustancia activa pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se emplean concentraciones de 0,00001 % hasta un 20 %, preferentemente de 0,01 % hasta 5 %.

10. Las sustancias activas se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de ellos, tales como soluciones listas para su empleo, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos para rociar, pastas, polvos solubles, medios espolvoreables y granulador. La aplicación se efectúa en la forma usual, por ejemplo mediante riego, aspersion, nebulación, gasificación, fumigación, esparción, espolvoreado, etc.

15. Sorprendentemente se destacan los productos del presente procedimiento en comparación con las sustancias activas conocidas por la literatura de constitución análoga e igual tipo de eficacia, por una eficacia considerablemente mejor con una toxicidad para los animales de sangre caliente considerablemente inferior. Representan por lo tanto un verdadero enriquecimiento de la técnica. Esta superioridad inesperada, así como el excelente efecto de los compuestos obtenidos según la presente invención al aplicarse contra un gran número de insectos perjudiciales y parásitos, se desprende de los siguientes resultados de ensayos:

Ejemplo A

30. Ensayo con *Drosophila*



346343¹¹

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-éter.

5. Para la obtención de un preparado de sustancia activa adecuado se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, que contiene la cantidad de emulsionador mencionada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10. 1 cm³ del preparado de sustancia activa se aplica con una pipeta sobre un disco de papel filtrante de 7 cm de diámetro. Se coloca húmedo sobre un vaso en el que se encuentran 50 moscas *Drosophila melanogaster* y se cubre con una placa de cristal.

15. Después de los tiempos señalados se determina el grado de muertes en %.

Aquí significa 100 % que se mataron todas las moscas. 0 % significa que no se mató ninguna mosca.

20. Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y el grado de muertes se desprenden de la tabla a continuación

- 12 -
346343

23 OCT. 1961

T A B L A 1

Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustancia ac- tiva en %	Grado de muer- tes en % des- pués de 24 horas
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1 0,01	100 0
(Preparado comparativo conocido)		
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH} \\ \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH} \\ \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 90
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CN} \\ \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH} \\ \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	0,1 0,01	100 90
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{S} \quad \text{CN} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{P}-\text{S}-\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \quad \text{SCH}_3 \end{array}$	0,1 0,01 0,001 0,0001	100 100 100 90

Ejemplo B

346343

Ensayo LD100

Animales de ensayo: Cucarachas (*Blatta orientalis*).

Disolvente: Acetona

5. 2 partes en peso de sustancia activa se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con más disolvente a la concentración deseada.
10. 2,5 cc de solución de material activo se aplica con una pipeta en un cuenco Petri. En el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel filtrante con un diámetro de unos 9,5 cm. El cuenco Petri se deja abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa será distinta la cantidad de sustancia activa que se encuentra por m² de papel filtrante. A continuación se introducen 10 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.
15. El estado de los animales de ensayo se determina después de 1 y de 3 días de haberse iniciado el ensayo. Se determina el efecto "knock-down" en %.
20. Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los animales de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

346343



T A B L A 2

Ensayo LD100

Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustancia activa en %	Efecto knock- -down en %
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH} \\ \begin{array}{l} \diagup \text{SCH}_3 \\ \diagdown \text{CN} \end{array} \end{array} $	0,2 0,02	100 80
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} $	0,2 0,02	80 0

(Preparado comparativo conocido de la patente alemana 847897)

Ejemplo C

Ensayo LD100

Animales de ensayo: Chinchas (*Cimex lectularius*).

Disolvente: acetona.

5. 2 partes en peso de sustancia activa se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con más disolvente a la concentración deseada.

10. 2.5 cc de solución de material activo se aplica con una pipeta en un cuenco Petri. En el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel filtrante con un diámetro de unos 9,5 cm. El cuenco Petri se deja abierto hasta

346343



que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa se rá distinta la cantidad de sustancia activa que se encuentra por m² de papel filtrante. A continuación se introducen 10 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.

5.

El estado de los animales de ensayo se determina después de 1 y de 3 días de haberse iniciado el ensayo. Se determina el efecto "knock-down" en %.

10.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los animales de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

T A B L A 3

Ensayo LD100

Sustancia activa (concentración)	Concentración de la sustancia acti va en %	Efecto Knock-down" en %
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH} \\ \begin{array}{l} \diagup \text{SCH}_3 \\ \diagdown \text{CN} \end{array} \end{array} $	0,2	100
	0,02	100
	0,002	60

Ejemplo D

Ensayo LD100

15.

Animales de ensayo: Dermestes frischii.

Disolvente: Acetona.

2 partes en peso de sustancia activa se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con más disolvente a la concentración deseada.

20.

346343



23 OCT. 1967

2,5 cc de solución de material activo se aplica con una pipeta en un cuenco Petri. En el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel filtrante con un diámetro de unos 9,5 cm. El cuenco Petri se deja abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa será distinta la cantidad de sustancia activa que se encuentra por m² de papel filtrante. A continuación se introducen 10 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.

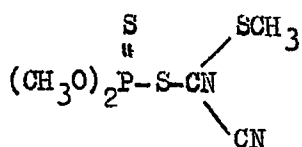
El estado de los animales de ensayo se determina después de 1 y de 3 días de haberse iniciado el ensayo. Se determina el efecto "knock-down" en %.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los animales de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

T A B L A 4

Ensayo LD100

Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustancia activa en %	Efecto Knock-down en %
---------------------------------	---	------------------------



0,2	100
0,02	100
0,002	90

Ejemplo E

Ensayo LD100

Animales de ensayo: *Sitophilus zeamais*.

Disolvente: Acetona.

17
346343



23 OCT. 1967

2 partes en peso de sustancia activa se reciben en 1000 partes en volúmen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con más disolvente a la concentración deseada.

5. 2,5 cc de solución de material activo se aplica con una pipeta en un cuenco Petri. En el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel filtrante con un diámetro de unos 9,5 cm. El cuenco Petri se deja abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa será distinta la cantidad de sustancia activa que se encuentra por m² de papel filtrante. A continuación se introducen 10 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.
10. El estado de los animales de ensayo se determina después de 1 y de 3 días de haberse iniciado el ensayo. Se determina el efecto "knock-down" en %.
15. Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los animales de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:
- 20.

T A B L A 5

Ensayo LD₁₀₀

Sustancia activa (Constitución)	Concentración de la sustancia activa en %	Efecto Knock-down en %
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SCH}_3 \quad \text{CN} \end{array} $	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
	0,0002	20

Ejemplo F

346343



Ensayo LD100

Animales de ensayo: *Acanthoscelides abtectus*.

Disolvente: Acetona.

5. 2 partes en peso de sustancia activa se reciben en 1000 partes en volúmen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con más disolvente a la concentración deseada.

10. 2.5 cc de solución de material activo se aplica con una pipeta en un cuenco Petri. En el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel filtrante con un diámetro de unos 9,5 cm. El cuenco Petri se deja abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa será distinta la cantidad de sustancia activa que se encuentra por m² de papel filtrante. A continuación se introducen 15. 10 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.

20. El estado de los animales de ensayo se determina después de 1 y de 3 días de haberse iniciado el ensayo. Se determina el efecto "knock-down" en %.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los animales de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

346343



T A B L A 6

Ensayo LD100

Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustancia ac- tiva en %	Efecto Knock-down en %
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SCH}_3 \quad \text{CN} \end{array} $	0,2	100
	0,02	100
	0,002	90

Ejemplo G

Ensayo LD100

Animales de ensayo: Grillos (Acheta domestica).

Disolvente: Acetona.

5. 2 partes en peso de sustancia activa se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con más disolvente a la concentración deseada.
10. 2,5 cc de solución de material activo se aplica con una pipeta en un cuenco Petri. En el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel filtrante con un diámetro de unos 9,5 cm. El cuenco Petri se deja abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa será
15. distinta la cantidad de sustancia activa que se encuentra por m² de papel filtrante. A continuación se introducen 10 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.



- 20 -
346343

23 OCT. 1961

El estado de los animales de ensayo se determina después de 1 y de 3 días de haberse iniciado el ensayo. Se determina el efecto "knock-down" en %.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los animales de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

T A B L A 7

Ensayo LD100

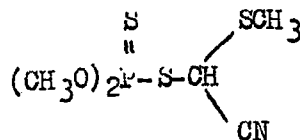
Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustancia activa en %	Efecto Knock-down en %
------------------------------------	---	---------------------------

$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{SCH}_3 \quad \text{CN} \end{array}$	0,2	100
	0,02	100
	0,002	20

$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,2	100
	0,02	40

(Preparado comperativo conocido de la patente alemana 847897)

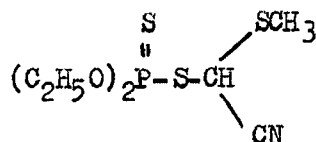
Ejemplo 1



87 g (0,5 moles) de O,O-dimetiltionotiofosfato

- amónico se suspenden en 300 cc de acetonitrilo. A esta suspensión se agregan a 50 hasta 60°C agitando 61 g (0,5 moles) de metilmercapto-cloroacetonitrilo (P.eb. 50°C/1 Torr) y la mezcla se calienta durante 3 horas a las temperaturas arriba indicadas. Después se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se mezcla con 300 cc de agua de hielo, el aceite precipitado se recoge en 200 cc de benceno, la solución benecónica se lava con agua hasta reacción neutra y a continuación se seca. En la destilación fraccionada a continuación se obtiene después de evaporar el disolvente 55 g (45 % de la teoría) del O,O-dimetil-tionotiofosfato de S-(metilmercapto-cian-metilo) en forma de un aceite incoloro insoluble en agua del p.eb. 94°C/0,01 Torr.
15. La toxicidad media (DL₅₀) del compuesto asciende en la rata, per os, a 500 hasta 100 mg/kg.

Ejemplo 2



20. Se disuelven 112 g de O,O-dietiltionotiofosfato potásico en 300 cc de acetonitrilo, a esta solución se agregan agitando 61 g (0,5 moles) de metilmercapto-cloroacetonitrilo, la mezcla se agita a continuación durante dos horas a 50°C y se elabora entonces como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtienen así 117 g (87 % de la teoría) del O,O-dietiltionotiofosfato de

346343

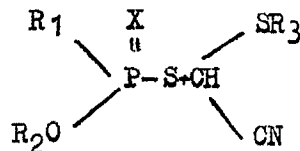
20 OCT. 1966



95 g (75 % de la teoría) del O,O-dietiltiolfosfato de S-(metilmercapto-cian-metilo) como aceite incoloro insoluble en agua que hierve a 98°C/0,01 Torr.

- N O T A -

5. 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.
10. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 25 de octubre de 1966, y bajo el número F 50 537 IVb/12 o ; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TIOLFOSFATOS Y -FOSFONATOS DE EFECTOS INSECTICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
20. 1a.- "Procedimiento para la obtención de tiolfosfatos y -fosfonatos de efectos insecticidas", de fórmula general

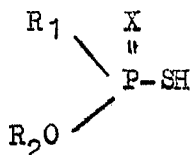


en la que R₁ significa un resto de alquilo inferior, alcoxi o el resto fenilo, R₂ un radical alquilo inferior,

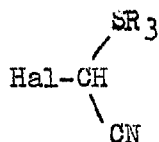


346343

5. pudiendo R₁ y R₂ ser iguales o distintos entre si, mientras R₃ significa un resto de alquilo inferior, X un átomo de oxígeno o de azufre y Hal un átomo de halógeno, caracterizado porque los ácidos tiolfosfóricos ó -fosfónicos, o bien tionotiolfosfóricos ó -fosfónicos, de fórmula general



se hacen reaccionar, en forma de las correspondientes sales alcalinas o amónicas, con alquilmercapto-haloacetoneitrilos de fórmula general



10. en las que R₁, R₂, R₃, X y Hal tienen el significado arriba indicado, en presencia de disolventes orgánicos inertes a temperaturas entre 0 y 100°C.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como disolventes orgánicos se emplean benceno, tolueno o xileno.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un aceptor de ácido

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3,

346343

23 OCT. 1967



caracterizado porque como aceptor de ácido se emplea hidróxido sódico o potásico, carbonato sódico o potásico.

5. 5a.- "Procedimiento para la obtención de tiol-fosfatos y -fosfonatos de efectos insecticidas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid

23 OCT. 1967

FARBENFABRIKEN BAYER AG TRIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ ACEBO Y MODESTO

D. D. Firmado: F. Hernández Ruiz