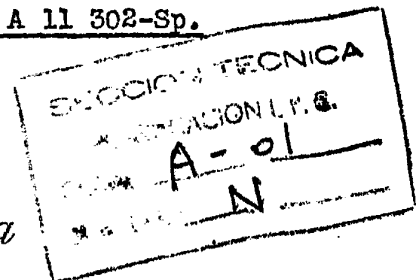


365217



PATENTE DE INVENCION

Le A 11 302-Sp.



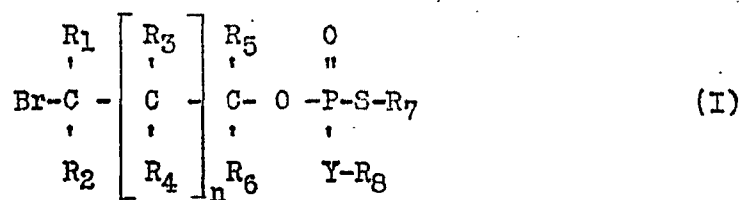
Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS
BROMOALQUIL-(DI)-TIOLFOSFORICOS".-

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a ésteres
de ácidos bromo-alquil-(di)-tiolfosfóricos de
fórmula general (I)



que tienen propiedades fungitóxicas, bactericidas, insecticidas y acaricidas, así como a un procedimiento para su preparación.

En la fórmula arriba indicada representan los símbolos

5. R_1 a R_6 átomos de hidrógeno o radicales alquilo o haloalquilo iguales o distintos con 1 a 2 átomos de carbono;
10. R_7 un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido por 1 a 4 átomos de halógenos, o un radical fenilo eventualmente una o varias veces sustituido, por átomos de halógenos o por grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular;
15. Y un átomo de oxígeno o de azufre, y
20. R_8 - en el caso de ser Y azufre - un radical fenilo eventualmente una o varias veces sustituido por halógeno, metoxilo o alquilo de bajo peso molecular, o un radical alquilo de cadena recta o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono que puede estar



1 sustituido por un grupo alquilmercapto, y si Y representa oxígeno,

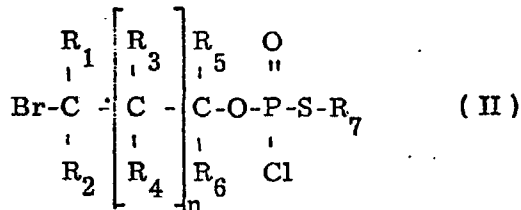
R_8 significa un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o alqueno, respectivamente ciclohexilo o ciclopentilo ramificado o no ramificado, con la limitación de que por lo menos uno de los radicales

R_7 y R_8 representa un radical fenilo no sustituido o sustituido en la forma arriba indicada, mientras que el índice

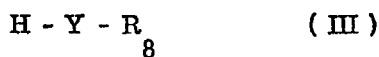
n tiene el valor cero o 1. -

10 En la Patente norte-americana No. 2.690.450, ya fueron descritos ésteres arílicos de ácido tiolfosfórico que tienen propiedades parasiticidas, particularmente insecticidas, pero también fungicidas. De esa publicación, sin embargo, tan solo surge que los precitados compuestos como fungicidas, se prestan bien para
15 combatir la podredumbre parda (*Sclerotinia fruticola*) y la enfermedad de manchas de desecamiento (*Alternaria solani*). Por otra parte, de la Patente norte-americana No. 2.690.450 no puede desprenderse si o no los productos ahí publicados tienen también una eficacia suficiente en la práctica para combatir hongos provocadores de enfermedades de plantas de arroz, particularmente para combatir las enfermedades producidas por el hongo *Piricularia oryzae*. -

20 Ahora se ha encontrado que se obtienen ésteres de ácidos bromo-alquil-(di)-tiofosfóricos de estructura arriba indicada (I), si cloruros de diésteres de ácidos bromo-alquil-S-alquil-
25 o -fenil-tiofosfóricos de fórmula general



5 se hacen reaccionar con los correspondientes alcoholes, mercaptanos o tiofenoles de la fórmula

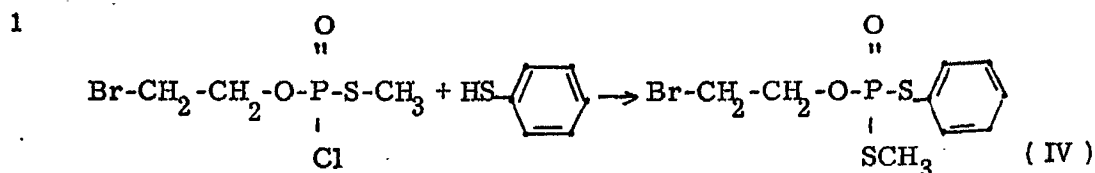


10 en cuyas fórmulas los símbolos R_1 a R_8 e Y tienen los significados arriba indicados. -

15 Como, además, se ha encontrado, estos nuevos ésteres de ácidos bromo-alquil-(di)-tiofosfóricos se distinguen por propiedades fungitóxicas sobresalientes, particularmente en cuanto a hongos provocadores de enfermedades en plantas de arroz. A ese respecto, son terminantemente superiores a las conocidas sustancias activas de una constitución análoga ya propuestas para el mismo fin. Además, tienen un buen efecto secundario bactericida, insecticida y acaricida. Por consiguiente, los productos del procedimiento constituyen un verdadero enriquecimiento de la técnica. -

20 Si se aplican, como materiales de partida, por ejemplo cloruro de diéster de ácido O-[2-bromoetil]-S-[metil]-tiofosfórico y tiofenol, el desarrollo del procedimiento según la invención puede ser ilustrado mediante el siguiente esquema de reacción:

25



5 Los cloruros de diésteres de ácidos bromo-
alquil-S-alquil- o -fenil-tiofosfóricos a aplicar como sustancias de
partida, así como los respectivos alcoholes, mercaptanos y tiofenoles
están en general terminantemente definidos por las fórmulas (II) y
(III) arriba indicadas. -

10 Los símbolos R_1 a R_6 en la fórmula (II), sin
embargo, representan preferiblemente átomos de hidrógeno, radica-
les metilo o clorometilo; R_7 significa preferiblemente metilo, etilo,
n-hexilo, clorometilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, fenilo, 2-, 3- y 4-
clorofenilo, 2-, 3- y 4-bromofenilo, 2, 4-, 3, 4- y 2, 5- diclorofenilo,
15 2, 4, 5- y 2, 4, 6-triclorofenilo, 2-, 3- y 4-metil-fenilo, 2-cloro-4-metil-
fenilo, 3-cloro-4-metil-fenilo, 3-metil-4-cloro-fenilo, 4-metoxi-fenilo. -

20 Para el caso de que Y es azufre, R_8 representa
preferiblemente fenilo, 2-, 3- y 4-clorofenilo, 2-, 3- y 4-bromofenilo,
2, 4-, 3, 4- y 2, 5-diclorofenilo, 2, 4, 5- y 2, 4, 6-triclorofenilo, 2-, 3- y
4-metil-fenilo, 2-cloro-4-metil-fenilo, 3-cloro-4-metil-fenilo, 3-metil-
4-cloro-fenilo, 4-metoxi-fenilo o un radical metilo, etilo, n-propilo,
isopropilo, n-butilo, n-hexilo o 2-etilmercaptoetilo. En el caso de que
Y representa un átomo de oxígeno, R_8 significa preferiblemente un ra-
dical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, isoamilo,
25 n-hexilo, alilo, ciclopentilo o ciclohexilo. -



1 Con el modo operativo descrito, sin embargo, las sustancias de
partida para el procedimiento reivindicado se forman ya de tal pureza
que su reacción ulterior es posible sin purificación. -

5 Según una forma de realización especial del proce-
dimiento reivindicado, se renuncia del todo a un aislamiento de los res-
pectivos cloruros de diésteres de ácidos bromo-alquil-S-alquil- o -fenil-
tolfosfóricos y, en su lugar, se hacen reaccionar los productos de reac-
ción de los precitados 2-clorofosfolanos o 2-clorofosforinanos y de los
10 correspondientes bromuros de ácidos sulfénicos, en un procedimiento de
una sola etapa, directamente con los respectivos alcoholes, mercaptanos
o tiofenoles de la fórmula (III). Por lo demás, también el procedimiento
según la invención, es llevado a cabo en presencia de disolventes o dilu-
yentes. Como tales entran en consideración prácticamente todos los
disolventes orgánicos inertes. Sin embargo, demostraron ser particular-
15 mente apropiados los hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente
clorados, tales como cloruro de metileno, dicloroetano, di-, tri- y tetra-
cloroetileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, nafta, benceno,
clorobenceno, tolueno y xileno, éteres, por ejemplo éter dietílico y
éter di-n-butílico, dioxano, tetrahidrofurano, cetonas alifáticas de bajo
20 peso molecular y nitrilos, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metil-
isopropilcetona y metilisobutilcetona, acetonitrilo y propionitrilo. -

Además, los alcoholes, mercaptanos y tiofenoles
a reaccionar según el procedimiento, pueden hacerse reaccionar en for-
ma de sus sales, preferiblemente de las correspondientes sales alcalinas
25 o de amonio. Finalmente, es posible trabajar, en lugar de ello, también



1 en presencia de agentes ligadores de ácidos. Como tales entran en
consideración los aceptores usuales de ácidos, tales como carbonatos,
alcoholatos e hidróxidos alcalinos, por ejemplo carbonato de potasio,
carbonato, metilato, etilato e hidróxido de sodio; además, también
5 bases alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, tales como trietilamina,
dimetilanilina, bencildimetilamina o piridina. -

En la reacción según el procedimiento, las tem-
peraturas pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general,
se trabaja entre 20° y 100° C (respectivamente el punto de ebullición
10 de la mezcla), preferiblemente entre 25° y 80° C. -

Para la realización del procedimiento según la
invención, - como surge de la ecuación (IV) arriba indicada - para ca-
da mol de cloruro de diéster de ácido bromo-alquil-S-alquil- o -fenil-
tiofosfónico teóricamente se necesita un mol de alcohol, mercaptano o
15 tiofenol. Usualmente se aplican cantidades equimolares de los materia-
les de partida, sin embargo, a veces puede ser ventajoso también un
exceso del segundo componente de reacción. En esto, ha demostrado ser
conveniente ya sea agregar el cloruro de diéster de ácido bromo-alquil-
S-alquil- o -feniltiofosfórico bajo agitación gota a gota a la solución o
20 suspensión del alcohol, mercaptano o tiofenol a reaccionar en uno de los
disolventes arriba mencionados o sea vice-versa agregar el respectivo
compuesto conteniendo grupos hidroxilo o sulfhidrilo de fórmula (III)
al cloruro de diéster (respectivamente al producto de reacción del corres-
pondiente derivado de 2-clorofosfolano o 2-clorofosforinano y del bromuro
25 de ácido sulfénico). -



1 tinguen por una eficacia substancialmente mejor particularmente fungi-
tóxica, pero también bactericida, insecticida y acaricida, así como por
un efecto de ahuyentar aves o pájaros nocivos, en combinación con tan
solo poca toxicidad para animales de sangre caliente y poca fitotoxici-
5 dad. Además, el efecto comienza rápidamente y es de larga duración.
Por consiguiente, el objeto de la invención constituye un enriquecimiento
esencial de la técnica. -

 Gracias a sus propiedades, arriba indicadas, los
productos del procedimiento pueden ser aplicados con éxito para la pro-
10 tección de las plantas. -

 Las substancias activas preparables de acuerdo con
el invento, tienen particularmente un fuerte efecto fungitóxico contra hon-
gos fitopatógenos. Con ellas pueden combatirse también enfermedades pro-
vocadas por bacterias. La buena compatibilidad con animales de sangre
15 caliente y con plantas altas permite su aplicación como agentes protecto-
res de plantas contra enfermedades provocadas por hongos. No perjudi-
can las plantas cultivadas en las concentraciones necesarias para comba-
tir hongos. Agentes fungitóxicos para la protección de las plantas son apli-
cados para combatir hongos de las más diversas clases de hongos, tales
20 como arquimicetos, ficomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y Fungi
imperfecti. -

 Las substancias activas obtenibles según el invento,
tienen un espectro de efecto muy amplio. Pueden ser aplicadas contra hon-
gos parasitarios que atacan las plantas en sus partes situadas encima del
25 suelo, hongos provocadores de traquemomicosis que atacan las plantas



1 desde el suelo, hongos transferibles por las semillas y hongos que
habitan en la tierra. -

Los productos del procedimiento demostraron ser
eficaces, sobre todo, para combatir enfermedades de las plantas de
5 arroz. Así muestran un efecto excelente contra los hongos *Piricularia*
oryzae y *Pellicularia sasakii*, gracias al cual pueden ser aplicados pa-
ra combatir estas dos enfermedades conjuntamente. Esto significa un
progreso esencial, en vista de que hasta ahora contra estos dos hongos
era necesario aplicar medios de distinta constitución química. Sorpren-
10 dentemente, las sustancias activas tienen un efecto no solamente pro-
tector sino también curativo. -

Los compuestos preparables según la invención,
sin embargo, actúan también contra otros hongos que atacan las plantas
de arroz y otras plantas cultivadas, tales como *Cochliobolus miyabeanus*,
15 *Mycosphaerella musicola*, *Cerospora personata*, *Botrytis cinerea* y espe-
cies de *Alternaria*, especies de *Fusarium*, *Verticillium alboatrium*,
Phialophora cinerescens. -

Según la finalidad de su aplicación, las nuevas
sustancias activas, pueden ser transformadas en las formulaciones usua-
20 les, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y
granulados. Estas formulaciones pueden ser preparadas en la forma usual,
por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, es de-
cir, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventual-
mente con el empleo de emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiéndose
25 emplear, por ejemplo en el caso de la utilización del agua como diluyente.

25 MAR 1954



1 eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. En-
tran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidro-
carburos aromáticos (por ejemplo xileno, benceno), hidrocarburos
aromáticos clorados (por ejemplo clorobencenos), parafinas (por
5 ejemplo fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo metanol, bu-
tanol), disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida
y dimetil sulfóxido, así como agua; como sustancias sólidas de
vehículo: polvos minerales naturales (por ejemplo caolines, arcillas,
talco, creta) y polvos minerales sintéticos (por ejemplo ácido silícico
10 altamente disperso; silicatos); como emulsivos: emulsivos no ionó-
genos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos gra-
sos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, (por ejemplo éteres
alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arflicos) como agentes
dispersantes; por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metil-
15 celulosa. -

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas. -

Por lo general, las formulaciones contienen
20 entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre
0,5 y 90 % en peso. -

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de composiciones de formulación o en forma de preparaciones de aplicación preparadas de las mismas, tales como
25 soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones,



1 suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, preparacio-
nes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en forma
usual, por ejemplo por rociada, pulverización, vaporización, espol-
voreo, distribución, fumigación, gasificación, riego, desinfección o
5 incrustación. -

Las concentraciones de las sustancias activas
en las preparaciones listas para el uso pueden variar dentro de límites
amplios. Por lo general, están entre 0,0001 % y 10 %, preferiblemente
entre 0,01 % y 1 %. -

10 Así, los productos del procedimiento pueden
ser aplicados también con buen éxito en el procedimiento de volumen
ultra-bajo (ULV - ultra low volume), donde es posible aplicar formula-
ciones de hasta 95 % o hasta de 100 % de sustancia activa sola. -

15 La superioridad inesperada, sí como el efecto
sobresaliente de los compuestos preparables según el procedimiento
en su aplicación contra un sinnúmero de los más diversos parásitos
vegetales y animales, tales como hongos, insectos chupadores y de-
voradores, dípteros y ácaros, surgen de los resultados de los siguien-
tes ensayos:

20

Ejemplo A.

Ensayo con Piricularia / preparación líquida de sustancia activa.

Disolvente: 4 partes en peso de acetona

agente dispersante: 0,05 partes en peso de oleato de sodio

otro aditivo: 0,2 partes en peso de gelatina

25

agua: 95,75 partes en peso



1

Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la deseada concentración de la substancia activa en el líquido a rociar, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene los aditivos mencionados. -

5

La preparación líquida es rociada sobre 30 plantas de arroz de una edad de aproximadamente 14 días, hasta su mojadura a tal grado que el líquido gotea de las mismas. Para su secamiento, las plantas permanecen en un invernadero a una temperatura de 22° a 24°C y a una humedad relativa del aire de aproximadamente 70 %. Entonces son inoculadas con una suspensión acuosa de 100 000 a 200 000 esporas/ml de *Piricularia oryzae* y colocadas en un ambiente a 24 - 26°C y a una humedad relativa del aire de 100 %. -

10

15

Al cabo de 5 días de la inoculación, se determina el ataque en todas las hojas existentes en el momento de la inoculación, en % del ataque de las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas, significando 0 % ningún ataque y 100 % un ataque igual a aquél de las plantas testigos. -

20

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas y los resultados se indican en la siguiente tabla 1:
Ensayo de efecto curativo.

25

En el ensayo precedentemente descrito con una preparación líquida de substancia activa, además del efecto protector, se determina también el efecto curativo de los productos del procedimiento. El ensayo en cuanto al efecto curativo, difiere en ciertos pun-

25 MAR 1944



1 :tos del procedimiento de ensayo arriba descrito que suministra tan
solo una indicación referente al efecto protector, a saber, en tal
sentido que las sustancias activas no son aplicadas antes de la inocu-
lación, sino después de 16 horas de la inoculación. Las sustan-
5 :cias que en esta forma de realización del ensayo muestran un efecto,
son capaces de destruir el hongo después de la infección y de así
ejercer un efecto curativo. -

10

15

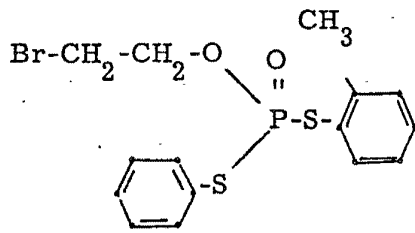
20

25

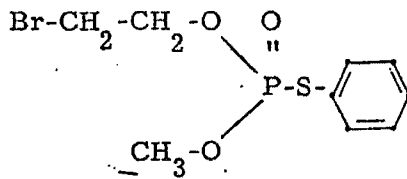


Sustancia activa
(constitución)

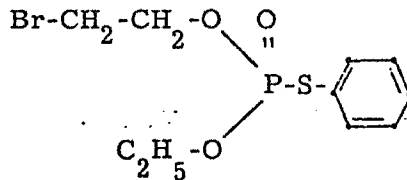
ataque en % del ataque de las plantas
testigos no tratadas a una concentración
de la sustancia activa (en %)
0,05



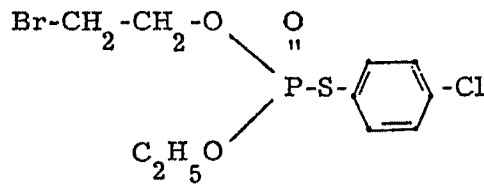
pr. 17



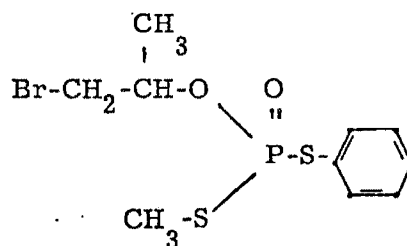
pr. 0



pr. 12



pr. 0



pr. 0

cur. 0

25 MAR 1950

Sustancia activa (constitución)	ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa (en %)
	0,05

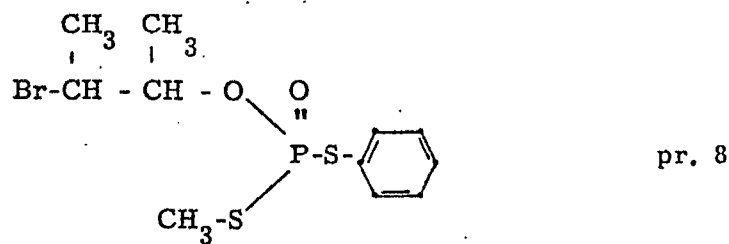
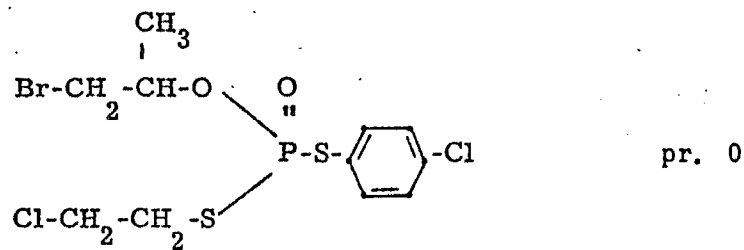
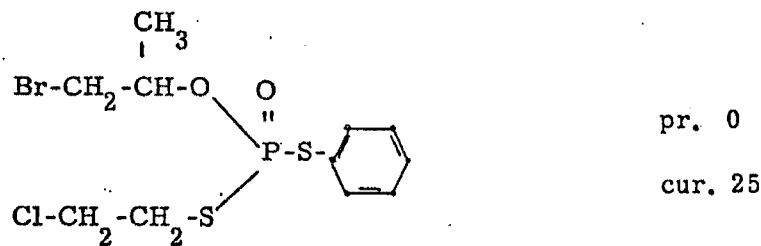
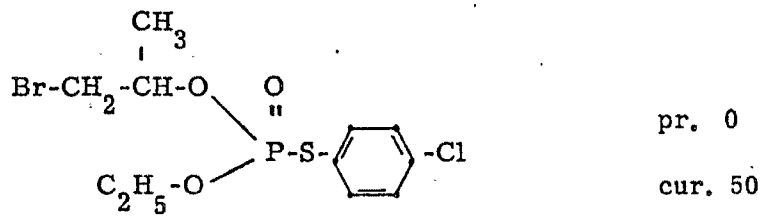




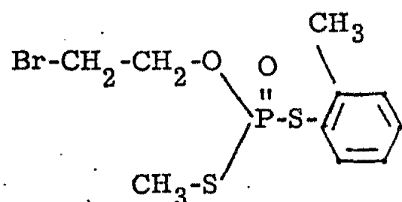
Tabla 2

(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa (constitución)	concentración de la sust., act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 24 horas
$\begin{array}{c} \text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P-S-} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	0,1 0,01	100 99
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Br-CH}_2\text{-CH-O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P-S-} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	0,1 0,01 0,001	100 100 20
$\begin{array}{c} \text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-S} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P-S-} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	0,1 0,01	100 20
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{Br-CH}_2\text{-CH-O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-S} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P-S-} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	0,1	95
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-S} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P-S-} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	0,1 0,01	100 20

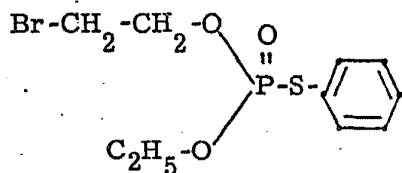
25 MAY 1951

Sustancia. activa (constitución)	concentración de la sust. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 24 horas
-------------------------------------	---	---



0,1

100

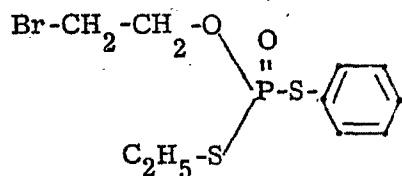


0,1

100

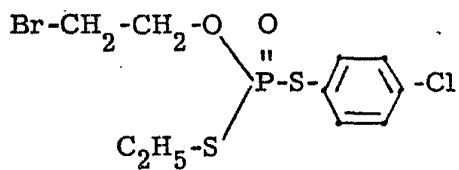
0,01

20



0,1

100



0,1

100

1 Ejemplo C.

2^r

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

emulsivo: 1 parte en peso de alquilaril-poliglicol éter

5 Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa, con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10 La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de chauchas (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm, hasta su mojadura a tal grado que el líquido gotea de las mismas. Las plantas están fuertemente atacadas por ácaros hiladores de chauchas (*Tetranychus telarius*) en
15 todos sus estados de desarrollo.

Al cabo del tiempo indicado, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los insectos muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros hiladores,
20 y 0 % que no fué matado ningún ácaro hilador.

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados se indican en la siguiente tabla 3:

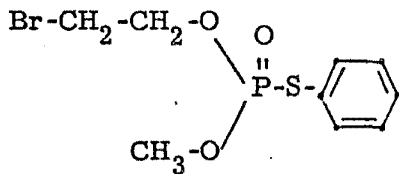
25



Tabla 3

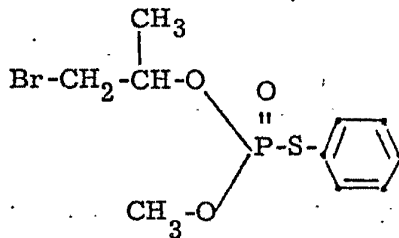
(Ensayo con Tetranychus)

Sustancia activa (constitución)	concentración de la sust. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 24 horas
------------------------------------	---	---



0,1

99



0,1

100



1 Ejemplo D.

Ensayo con Bombyx

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

emulsivo: 1 parte en peso de alquilaril-poliglicol éter

5 Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado así obtenido con agua hasta la concentración deseada.

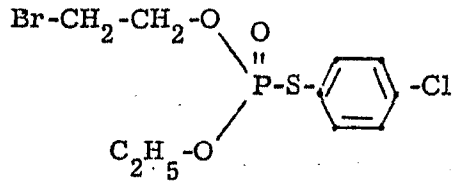
10 Esta preparación de sustancia activa es pulverizada sobre hojas de la morera blanca (*Morus alba*) hasta su mojadura al estado húmedo de rocío y subsiguientemente se colocan sobre las hojas orugas del bómbrice (*Bombyx mori*).

15 Al cabo del tiempo indicado, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, y 0 % que no fué matada ninguna oruga.

20 Las sustancias activas ensayadas, las concentraciones aplicadas, el tiempo de evaluación y los resultados obtenidos en los ensayos pueden apreciarse de la siguiente tabla 4.

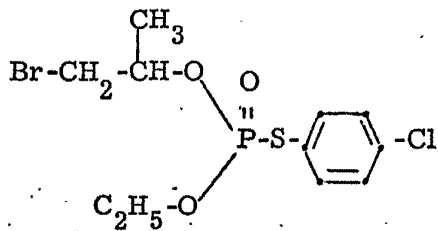


Sustancia activa (constitución)	concentración de la sust. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 3 días
------------------------------------	---	---



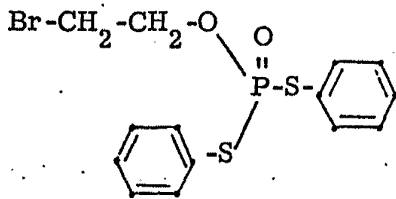
0,1
0,01

100
100



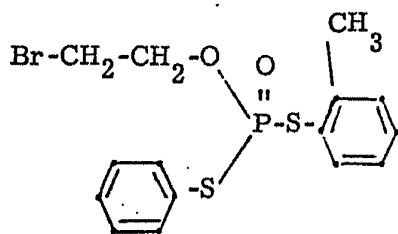
0,1
0,01
0,001

100
100
40



0,1

100



0,1

95

25 MAR



1

3 horas, luego lavada, secada y sometida a una destilación empezante.

El rendimiento asciende a 104 g (80 % de la teoría),

Indice de refracción $n_D^{23} = 1,6023$

5

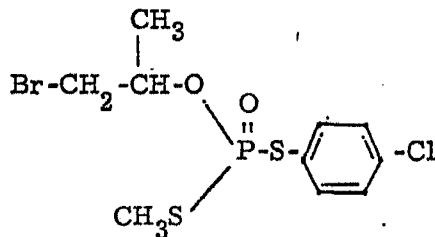
Análisis:

$C_9H_{12}BrO_2PS_2$ (peso molecular 327)

	P	S	Br
calculado:	9,5 %	19,6 %	24,6 %
encontrado:	9,4 %	19,15 %	23,18 %

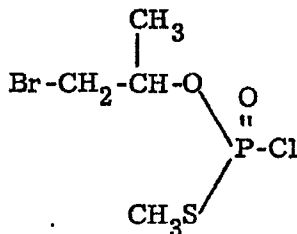
10

Ejemplo 2. -



15

a)



20

La preparación procede análogamente al Ejemplo 1a, pero con el empleo de 2-cloro-4-metildioxafosfolano-1,3,2.

El rendimiento asciende a un 87 % de la teoría.

25

25 MAR.



1 al Ejemplo 1a, pero mediante 2-cloro-4, 5-dimetil-dioxafosfolano-
1, 3, 2.

Rendimiento: 80 % de la teoría.

b)

5 Se mezclan 56 g de cloruro de diéster de
ácido O-[3-bromobutil-(2)]-S-metil-tiofosfórico en 300 ml de ben-
ceno a 20-30°C con 25 g de 4-tiocresol y 21 g de trietilamina - disuel-
tos en 100 ml de benceno. Subsiguientemente, la mezcla es agitada
durante 2 horas, luego lavada, secada y sometida a la destilación
10 empezante.

El rendimiento asciende a 84 % de la teoría,
el índice de refracción $n_D^{23} = 1,5747$.

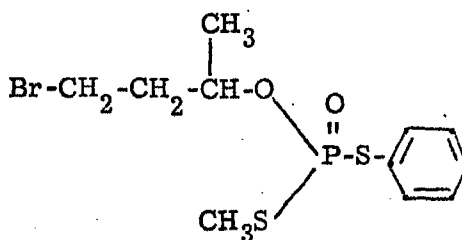
Análisis:

$C_{12}H_{18}BrO_2PS_2$ (peso molecular 369)

	S	P
calculado:	17,3 %	8,4 %
encontrado:	17,65 %	9,0 %

Ejemplo 4. -

20

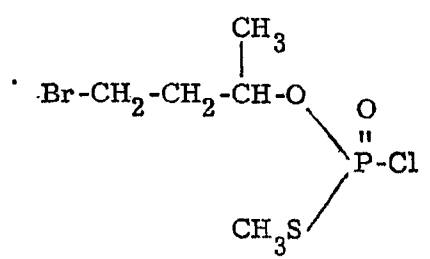


25



1

a)



5

La preparación procede en forma análoga al Ejemplo 1a, pero con la aplicación de 2-cloro-4-metil-1, 3, 2-dioxafosforinano.

Rendimiento: 81 % de la teoría.

10

b)

85 g de cloruro de diéster de O-[4-bromo-butyl-(2)]-S-metil-tiofosfórico en 300 ml de benceno son mezclados a 20-30°C con una mezcla de 33 g de tiofenol y 31 g de trietilamina en 100 ml de benceno. Subsiguientemente, la mezcla de reacción es agitada todavía durante 3 horas, luego es lavada, secada y sometida a una destilación emplezante.

15

El rendimiento asciende a 69 % de la teoría, el índice de refracción $n_D^{23} = 1,5798$

Análisis:

20

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BrO}_2\text{PS}_2$ (peso molecular 355)

	S	P
calculado:	18,0 %	8,7 %
encontrado:	17,1 %	9,6 %

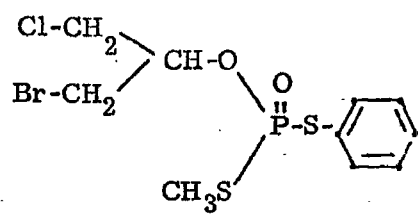
25



1

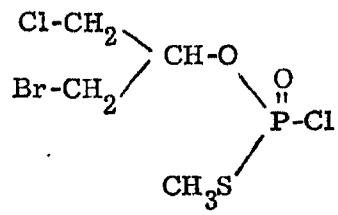
Ejemplo 5. -

5



10

a)



15

b)

20

La preparación procede como en el Ejemplo 1a, pero mediante 2-cloro-4-clorometil-1, 3, 2-dioxafosfolano.

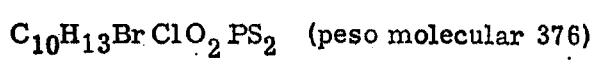
Rendimiento: 87 % de la teoría.

91 g de cloruro de diéster de ácido O-[1-cloro-3-bromopropano-(2)]-S-metil-tiofosfórico, disueltos en 300 ml de benceno, con 33 g de tiofenol y 31 g de trietilamina en 100 ml de benceno a 20-30°C. Subsiguientemente, la mezcla es agitada durante 3 horas, luego es lavada, secada y sometida a una destilación empizante.

El rendimiento asciende a 66 % de la teoría, el índice de refracción $n_D^{23} = 1,5958$

Análisis:

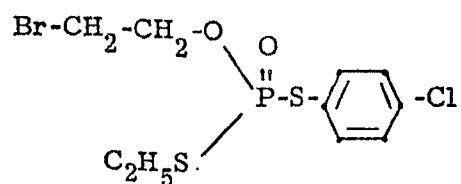
25



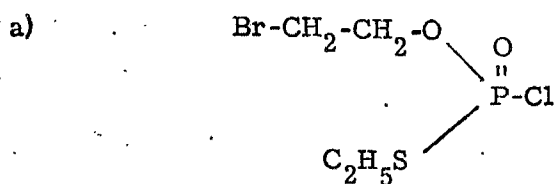


	Cl	S	P
calculado:	9,4 %	17,0 %	8,3 %
encontrado:	9,67 %	16,19 %	8,58 %

Ejemplo 6. -



10



La preparación procede en forma análoga

15

al Ejemplo 1a, pero con el empleo de bromuro de ácido etilsulfénico.

El rendimiento asciende a 89 % de la teoría.

b)

20

69 g de cloruro de diéster de ácido O-(2-bromoetil)-S-etil-tiofosfórico son mezclados a 30-35°C con 36 g de 4-clorotiofenol y 26 g de trietilamina en 100 ml de benceno. Subsiguientemente, la mezcla es agitada todavía durante 3 horas, luego es lavada, secada y sometida a una destilación empezante.

Rendimiento: 85 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,5966$.

Análisis:

25

$C_{10}H_{13}BrClO_2PS_2$ (peso molecular 376)

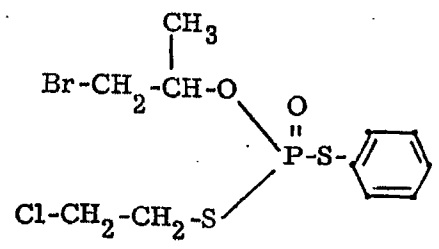
25 MAR 1954

1

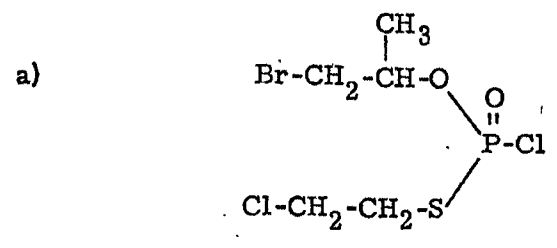
	Cl	S	P
calculado:	9,5 %	17,0 %	8,3 %
encontrado:	9,54 %	17,12 %	8,36 %

Ejemplo 7. -

5



10



15

La preparación procede en forma análoga al Ejemplo 1a, pero con bromuro de ácido 2-cloroetilsulfénico y 2-cloro-4-metil-dioxafosfolano-1, 3, 2.

b)

20

Una solución de cloruro de diéster de ácido O-[3-bromopropil-(2)]-S-(2'-cloroetil)-tiofosfórico en 300 ml de benceno es mezclada a 20-30°C con 22 g de tiofenol y 21 g de trietilamina en 100 ml de benceno, subsiguientemente, la mezcla de reacción es agitada durante 2 horas, luego es lavada, secada y sometida a una destilación empezante.

25

25 MAR 1952



1

El rendimiento asciende a 77 % de la teoría,
el índice de refracción $n_D^{22} = 1,5836$.

Análisis:

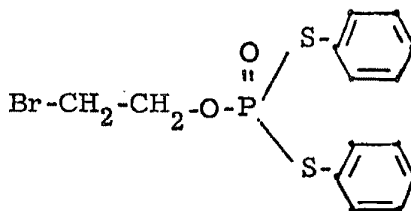
$C_{11}H_{15}BrClO_2PS_2$ (peso molecular 390)

5

	Cl	P
calculado:	9,1 %	7,95 %
encontrado:	8,44 %	7,87 %

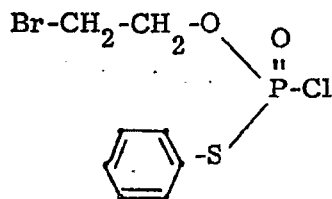
Ejemplo 8. -

10



15

A)



20

La preparación procede análogamente al
Ejemplo 1a, pero con el empleo de bromuro de ácido fenilsulfénico.

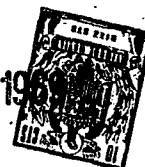
Rendimiento: 88 % de la teoría.

b)

63 g de cloruro de diéster de ácido O-(2-
bromoetil)-S-fenil-tiofosfórico son disueltos en 300 ml de benceno
y esta solución es mezclada a 20-25°C con una mezcla de 22 g de tio-
fenol y 21 g de trietilamina en 100 ml de benceno. Subsiguientemente,

25

25 MAR. 1968



1 la mezcla de reacción es agitada durante 3 horas, luego es lavada,
seca y sometida a una destilación empezante.

El rendimiento asciende a 75 % de la teoría,
el índice de refracción $n_D^{22} = 1,6140$.

5 Análisis:

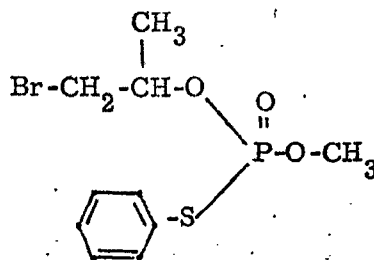
$C_{14}H_{14}BrO_2PS_2$ (peso molecular 389)

	S	P
calculado:	16,5 %	8,0 %
encontrado:	17,1 %	7,6 %

10

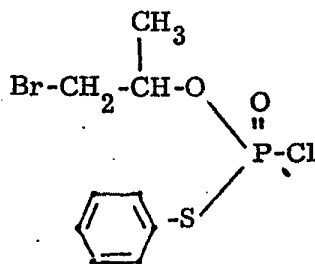
Ejemplo 9. -

15



a)

20



25

La preparación procede en forma análoga
al Ejemplo 1a, pero con bromuro de ácido fenilsulfénico y 2-cloro-4-
metil-1, 3, 2-dioxafosfolano.



1. Rendimiento: 94 % de la teoría.

b)

Una solución de 132 g de cloruro de diéster
de ácido O-[3-bromopropil-(2)]-S-fenil-tiofosfórico en 400 ml de
5 benceno es mezclada a 20-25°C con 13 g de metanol y 41 g de trietil-
amina en 100 ml de benceno, subsiguientemente, la mezcla de reac-
ción es agitada durante 3 horas, luego es lavada, secada y sometida
a una destilación empezante.

El rendimiento asciende a 72 % de la teoría,
10 el índice de refracción $n_D^{22} = 1,5717$.

Análisis:

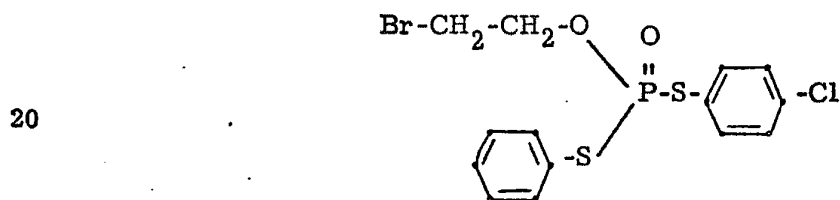
$C_{10}H_{14}BrO_3PS$ (peso molecular 325)

P

calculado: 9,55 %

15 encontrado: 8,90 %

En forma análoga pueden prepararse los
siguientes compuestos:



Rendimiento: 83 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,6278$

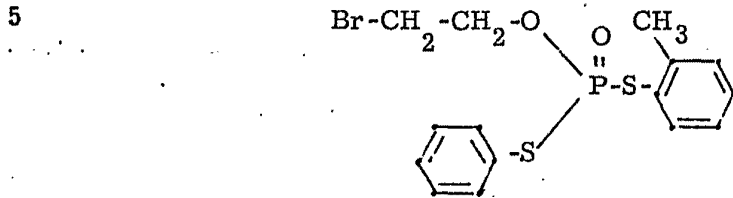
Análisis:

$C_{14}H_{13}BrClO_2PS_2$ (peso molecular 424)

25



1	S	P
calculado:	15,1 %	7,3 %
encontrado:	15,9 %	6,9 %



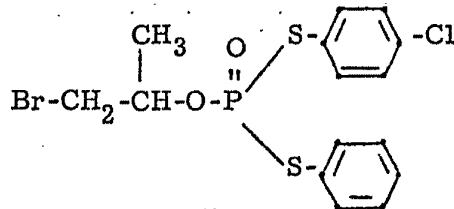
Rendimiento: 85 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,6180$

10 Análisis:

$C_{15}H_{16}BrO_2PS_2$ (peso molecular 403)

	S	P
calculado:	15,9 %	7,7 %
encontrado:	16,8 %	7,73 %

15



20 Rendimiento: 73 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{22} = 1,6342$

Análisis:

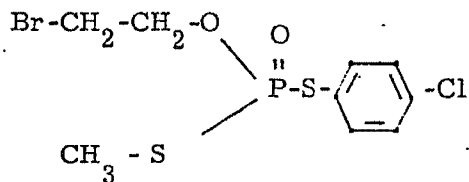
$C_{15}H_{15}BrClO_2PS_2$ (peso molecular 438)

	Cl	P
calculado:	8,1 %	7,1 %
25 encontrado:	8,12 %	6,6 %

25



1



5

Rendimiento: 80 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,6064$

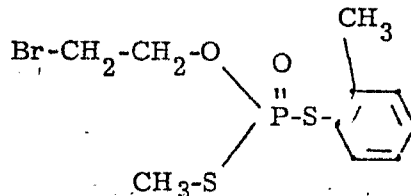
Análisis:

$C_9H_{11}BrClO_2PS_2$ (peso molecular 362)

	S	P
calculado:	17,7 %	8,6 %
encontrado:	17,4 %	8,6 %

10

15



Rendimiento: 75 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,5951$

Análisis:

$C_{10}H_{14}BrO_2PS_2$ (peso molecular 341)

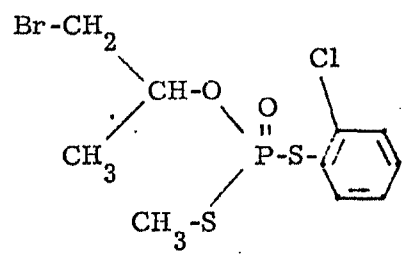
20

	S	P
calculado:	18,8 %	9,1 %
encontrado:	18,51 %	9,2 %

25



1.



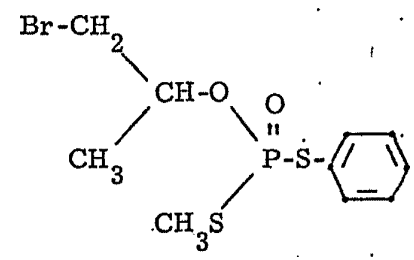
5 Rendimiento: 72 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{22} = 1,5888$

Análisis:

C₁₀H₁₃BrClO₂PS₂ (peso molecular 376)

	S	P
calculado:	17,0 %	8,25 %
10 encontrado:	16,4 %	7,96 %

15



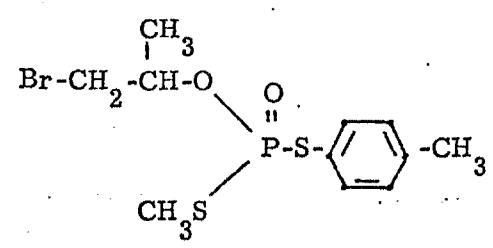
Rendimiento: 75 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,5870$

Análisis:

C₁₀H₁₄BrO₂PS₂ (peso molecular 341)

	P
20 calculado:	9,1 %
encontrado:	9,64 %

25





1 Rendimiento: 74 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,5823$

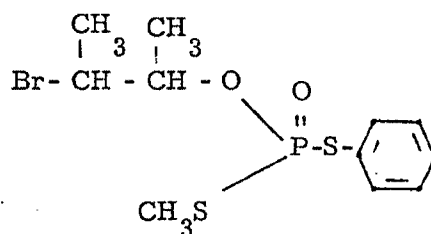
Análisis:

$C_{11}H_{16}BrClO_2PS_2$ (peso molecular 355)

P

5 calculado: 8,7 %

encontrado: 8,98 %



10

Rendimiento: 60 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{25} = 1,5656$

Análisis:

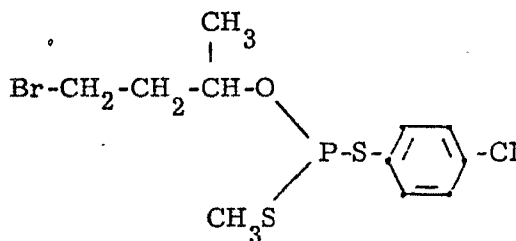
$C_{11}H_{16}BrO_2PS_2$ (peso molecular 355)

P

15

calculado: 8,75 %

encontrado: 9,5 %



20

Rendimiento: 82 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,5829$

25



1

Análisis:

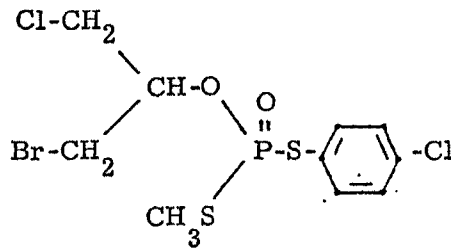
$C_{11}H_{15}BrCl_{10}PS_2$ (peso molecular 390)

P

calculado: 7,95 %

5

encontrado: 8,56 %



10

Rendimiento: 72 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,5993$

Análisis:

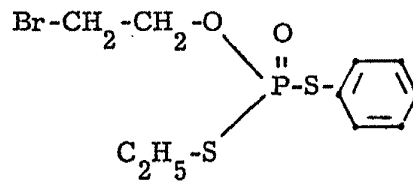
$C_{10}H_{12}BrCl_2O_2PS_2$ (peso molecular 410)

P

15

calculado: 7,6 %

encontrado: 7,55 %



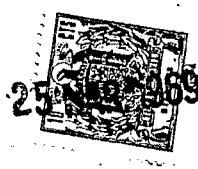
20

Rendimiento: 86 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,5880$

Análisis:

$C_{10}H_{14}BrO_2PS_2$ (peso molecular 341)

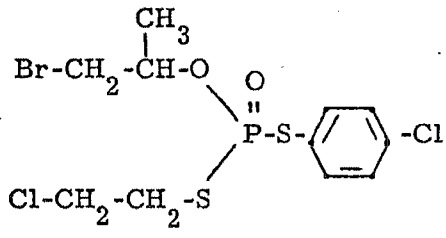
25



1

	S	P
calculado:	18,8 %	9,1 %
encontrado:	18,12 %	9,17 %

5



Rendimiento: 74 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,6000$

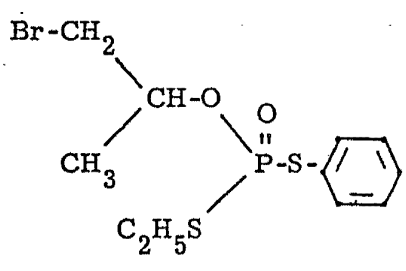
10

Análisis:

$C_{11}H_{14}BrCl_2O_2PS_2$ (peso molecular 424)

	Cl	S	P
calculado:	16,8 %	15,1 %	7,3 %
encontrado:	16,74 %	15,9 %	6,74 %

15



20

Rendimiento: 80 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{20} = 1,5777$

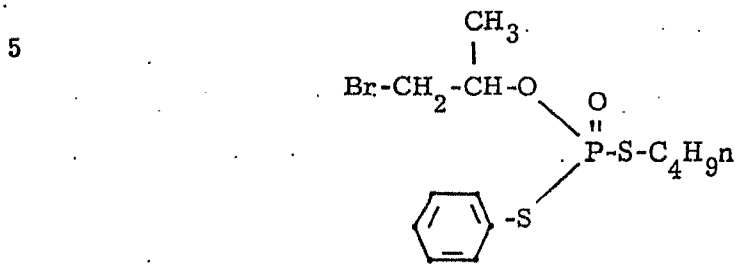
Análisis:

$C_{11}H_{16}BrO_2PS_2$ (peso molecular 355)

25

25 MAR 1950

1		S	P
	calculado:	18,0 %	8,75 %
	encontrado:	17,74 %	9,16 %



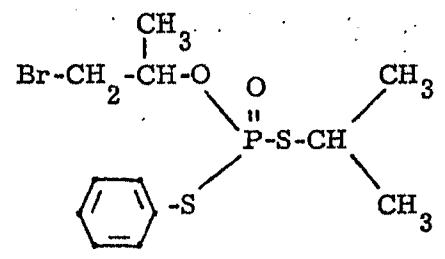
10 Rendimiento: 79 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{21} = 1,5670$

Análisis:

$C_{13}H_{20}BrO_2PS_2$ (peso molecular 383)

	S	P
calculado:	16,7 %	8,1 %
encontrado:	16,55 %	8,21 %

15

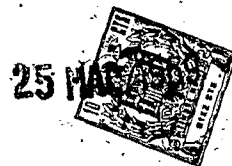


20 Rendimiento: 53 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{21} = 1,5691$

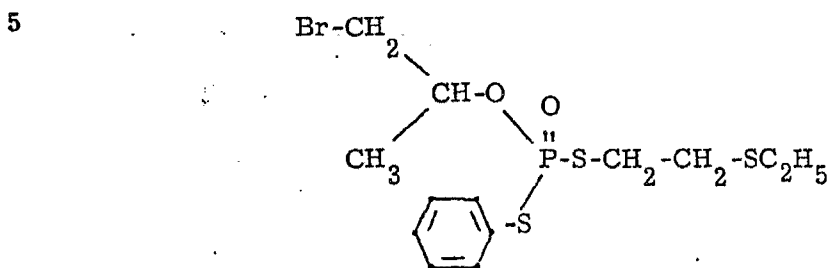
Análisis:

$C_{12}H_{18}BrO_2PS_2$ (peso molecular 369)

25



1	S	P
calculado:	17,35 %	8,4 %
encontrado:	16,17 %	8,8 %

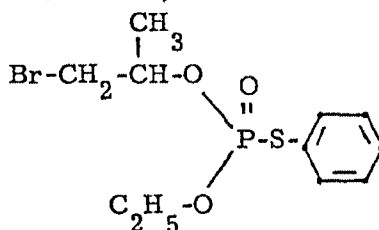


10 Rendimiento: 88 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{21} = 1,5840$

Análisis:

$C_{13}H_{20}BrO_2PS_3$ (peso molecular 415)

	S	P
calculado:	23,1 %	7,5 %
15. encontrado:	23,3 %	7,21 %



20 Rendimiento: 55 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{20} = 1,5586$

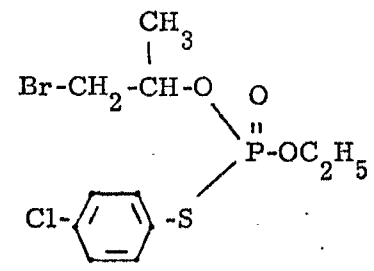
Análisis:

$C_{11}H_{16}BrO_3PS$ (peso molecular 339)

	S	P
calculado:	9,4 %	9,1 %
25. encontrado:	8,96 %	9,29 %

25 MAR

1



5

Rendimiento: 80 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,5576$

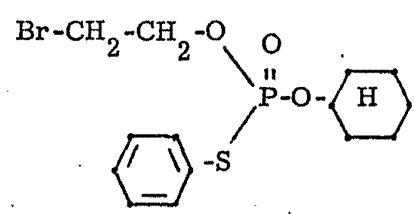
Análisis:

C₁₁H₁₅BrClO₃PS (peso molecular 374)

10

	Cl	P
calculado:	9,5 %	8,3 %
encontrado:	8,86 %	8,58 %

15



Rendimiento: 66 % de la teoría, índice de refracción $n_D^{23} = 1,5619$

Análisis:

C₁₄H₂₀BrO₃PS (peso molecular 379)

20

	P
calculado:	8,2 %
encontrado:	7,4 %

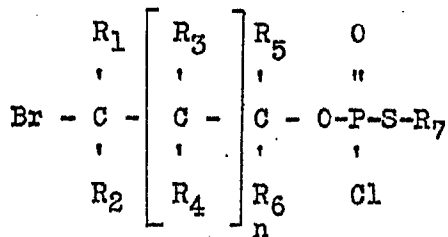
25



caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos bromoalquil-(di)-tiofosfóricos, caracterizado porque cloruros de diésteres de ácidos bromo-alquil-S-alquil- o -fenil-tiofosfóricos de fórmula general

5.



se hacen reaccionar con alcoholes, mercaptanos o tiofenoles de fórmula



10. en cuyas fórmulas representan: R_1 a R_6 átomos de hidrógeno o radicales alquilo o halogenoalquilo iguales o distintos con 1 a 2 átomos de carbono; R_7 un grupo alquilo de cadena recta o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido por 1 a 4 átomos de halógenos, o un radical fenilo eventualmente una o varias veces sustituido, por átomos de halógenos o por grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular; Y un átomo de oxígeno o de azufre, y R_8 - en el caso de ser Y azufre - un radical fenilo eventualmente una o varias veces sustituido por halógeno, metoxilo o alquilo de bajo peso molecular, o un radical alquilo de cadena recta o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido por un grupo alquilmercapto, y si Y re-
- 15.
- 20.

25 MAR. 1969



5. presenta oxígeno; R_6 significa un radical alcuilo con 1 a 6 átomos de carbono, o alquenoilo, respectivamente ciclohexilo o ciclopentilo ramificado o no ramificado, con la limitación de que por lo menos uno de los radicales; R_7 y R_8 representa un radical fenilo no sustituido o sustituido en la forma arriba indicada, mientras que el índice n tiene el valor cero ó 1.

10. 2.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos bromoalquil-(di)-tiofosfóricos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 53 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 MAR. 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MIGUEL
a. n. Firmador: F. Hernández Ruiz