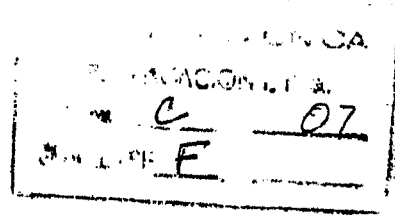


365328

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 343-Sp.



*Memoria Descriptiva*

sobre:



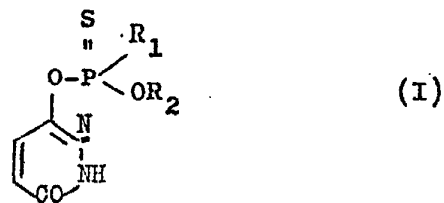
" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TIONOFOSFONATOS "

-----

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

-----

La presente invención se refiere a nuevos ésteres del ácido tionofosfónico de fórmula general



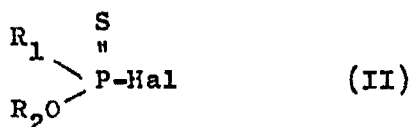


que tiene propiedades insecticidas, acaricidas, roden-  
ticidas e inhibidoras del crecimiento, así como a un  
procedimiento para su obtención.

- En la fórmula anterior significan  $R_1$  y  $R_2$
5. restos de alquilo, rectos o ramificados, en caso dado  
sustituídos una o varias veces por átomos de halógeno  
y con 1 a 6 átomos de carbono,  $R_1$  significa además un  
resto fenilo, halogenofenilo o alquilfenilo inferior.

- En las publicaciones de las solicitudes de
10. patentes alemanas 1.018.870 y 1.018.871 ya se descri-  
ben los O,O-dialquil-O- $\sqrt{\text{piridazinil-(3)}}$ - ó bien -O-  
 $\sqrt{\text{piridazinon-(6)-il-(3)}}$ fosfatos o bien tinfofosfatos.  
Estos compuestos se pueden obtener, entre otros, hacien-  
do reaccionar cantidades equimolares de los correspon-  
15. dientes cloruros de ésteres del ácido O,O-dialquil-(tio-  
no)fosfóricos y de hidrazida de ácido maleico.

- Se ha descubierto ahora que los compuestos de  
la estructura (I) arriba indicada se obtienen, si los  
haluros de los ésteres del ácido tionofosfónico de fór-  
20. mula general (II)



- se hacen reaccionar con hidrazida de ácido maleico en  
25. presencia de agentes ligadores de ácido.

En la fórmula indicada en último lugar tienen  
los símbolos  $R_1$  y  $R_2$  los significados indicados más a-  
rriba, Hal significa un átomo de halógeno.

- Los productos del procedimiento de la consti-  
30. tución (I) se distinguen por excelentes propiedades in-

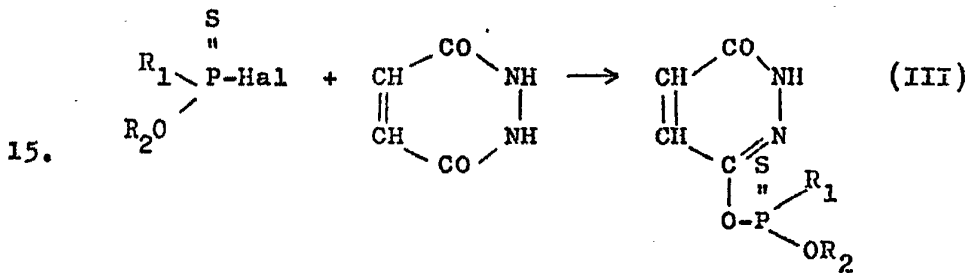


MAR. 1969

secticidas, y acaricidas. Además poseen una excelente eficacia, tanto contra los insectos masticadores, como también chupadores.

5. Muestran asimismo un buen efecto rodenticida secundario y finalmente, en mayores concentraciones, actúan como inhibidores del crecimiento. Los compuestos, que se obtienen según la presente invención, son aquí claramente superiores a los productos conocidos, arriba mencionados, de constitución análoga.

10. El desarrollo del procedimiento según la presente invención se explica con más detalle a base del esquema de reacción a continuación:



20. En las fórmulas mencionadas en último lugar tienen los símbolos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y Hal los significados arriba indicados.

25. Preferentemente significan R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, sin embargo, restos de alquilo inferior, cada vez con 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como el resto metilo, etilo, 2-cloroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, n- e isopropilo, n-, iso- y sec.butilo. R<sub>2</sub> significa además, preferentemente, el resto fenilo, 2- ó 4-clorofenilo así como el resto 2- ó 4-tolilo, pudiendo R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> ser iguales o diferentes entre sí; Hal significa preferentemente un átomo de cloro.

30. En la ejecución de la reacción según el proce-



dimiento, se emplea la hidracida libre de ácido maléico y se hace proceder la reacción en presencia de agentes ligadores de ácidos. A este objeto, pueden encontrar aplicación prácticamente todos los aceptores usuales de ácidos. Sin embargo, demostraron ser particularmente apropiados los alcoholatos y carbonatos de álcalis, tales como el metilato, el etilato y el carbonato de sodio o de potasio; además, las aminas terciarias alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo trietilamina, dimetilánilina, dimetilbencilamina o piridina.

El procedimiento según la invención es llevado a cabo preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes y diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes o mezclas de los mismos, tales como hidrocarburos, por ejemplo nafta, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno; éteres, por ejemplo éter dietílico y éter dibutílico, dióxano; además, cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; para el objeto indicado, sin embargo, comprobaron ser particularmente eficaces alcoholes alifáticos de bajo punto de ebullición, por ejemplo metanol, etanol, así como sobre todo los nitrilos, por ejemplo, el acetonitrilo y propionitrilo; además, la dimetilformamida.

En la realización de la reacción según el invento, la temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 30° y 70°C. Los materiales de partida que han



1969

de hacerse reaccionar según el procedimiento, así como las sustancias auxiliares (agentes ligadores de ácidos) que han de emplearse eventualmente, por lo general, son aplicados en cantidades equimolares.

5. Una vez juntados los componentes de partida, es ventajoso agitar la mezcla durante un tiempo prolongado (3 a 7 horas) para completar la reacción. Se obtienen entonces los productos del procedimiento con buenos rendimientos y de gran pureza.
10. Los ésteres de ácidos tionofosfónicos preparables según la presente invención, se presentan en parte en forma de aceites incoloros hasta amarillos viscosos insolubles en agua que por la llamada "destilación empezante", es decir, por un calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas, pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles y de esta manera pueden ser obtenidos en forma cristalizada. Algunos representan compuestos cristalizados que pueden ser purificados bien por recristalización en los disolventes usuales. Su estructura surge de los espectros IR y NMR.
20. Como ya se ha mencionado arriba, los productos del procedimiento se distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida y acaricida. Al mismo tiempo poseen tan solo una baja fitotoxicidad. El efecto comienza rápidamente y es de larga duración. Por esta razón, los compuestos preparables según la invención pueden ser aplicados con éxito en la protección de plantas para combatir insectos nocivos chupadores y mastigadores y dípteros, así como contra ácaros (Acarina).
- 25.
- 30.

- 6 27 MAR 19  
27 MAR 19



A los insectos chupadores pertenecen esencialmente piojuelos o pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde de durazneros (*Myzus persicae*), el pulgón negro de habas (*Doralis fabae*), el pulgón de avena (*Rhopalosiphum padi.*), el pulgón de arvejas (guisantes) (*Macrosiphum pisi*) el pulgón de las papas (patatas) (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus Korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas y pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de hiedra (*Aspidiotus hederæ*) y la cochinilla de escudilla (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis* y chinches, por ejemplo la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de citarse las orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales como, el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Malacosoma neustria*); además, la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de



las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geómetra (*Cheimatobia brumata*), y el bómbrice arrollador de las hojas de encina (*Tortrix viridana*), el gusano de antiope (*Laphygma frugiperda*) y el gusano egipcio de algodón (*Prodenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia Kühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).

Además, a los insectos mordedores pertenecen

10. los coleópteros (coleoptera), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifera (*Leptinotarsa decemlineata*), el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picante (*Phaedon cochleariae*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero de franbuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de porotos (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*Dermestes frischii*); el coleóptero de Khapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de
20. harina de arroz (*Tribelium castaneum*), el gorgojo de maíz (*Calandra* o *Sitophilus seamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y la crisomela de cereales (*Oxyzaepphilus surinamensis*), pero también especies que habitan en la
25. tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blatella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Laucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*) la
- 30.



5. cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutenia flexivitta*; además, ortópteros por ejemplo, el grillo (*Acheta domesticus*), comejenes, tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo la hormiga de pradera (*Lasius niger*).

10. Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*), la moscarda (*Calliphora erythrocephala*), así como el tá-  
15. bano (*Stomoxys calcitrans*); además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

20. A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como los ácaros hiladores de habas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus altaeae* o *Tetranychus urticae*) y los ácaros hiladores de frutales (*Paratetranychus pilosus* =  
25. *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas por ejemplo, el ácaro de agalla de groselleros (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por ejemplo el ácaro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro de ciclamenes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente, aradores, tales como  
30. el arador de cueros (*Ornithodoros moubata*).



- Según la finalidad de su aplicación, las nuevas sustancias activas pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados.
5. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, es decir, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensio-activos, es decir, emulsivos
  10. y/o agentes dispersantes, pudiéndose, por ejemplo, en el caso de la utilización del agua como diluyente, emplear eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo, clorobenzenos), parafinas (por ejemplo, fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo, metanol, butanol), disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, 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 altamente disperso, silicatos); como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquil-aril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes, por ejemplo lignina, le-
  - 20.
  - 25.
  30. jías de la deslixiviación sulfítica y metilcelulosa.

27 MAR



Las sustancias activas pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas. Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 % y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 % y 90 % en peso.

5.

Las concentraciones de las sustancias activas pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se emplean concentraciones de entre 0,00001 % y 20 %, preferiblemente de entre 0,01 % y 5 %.

10.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus composiciones de formulación y de sus formas de aplicación preparadas de las mismas, tales como soluciones, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, preparaciones de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por riego, rociado o pulverización, nebulización, gasificación, fumigación, distribución, espolvoreo, etc.

15.

20.

Sorprendentemente, los productos del procedimiento, en comparación con las sustancias activas hasta ahora conocidas de la literatura de una constitución análoga y de igual campo de acción, se distinguen por una eficacia sustancialmente mayor y una toxicidad considerablemente menor para animales de sangre caliente.

25.

Por consiguiente, constituyen un verdadero enriquecimiento de la técnica. Esta superioridad inesperada, así como el efecto sobresaliente de los compuestos preparables según el procedimiento en su aplicación contra un sinnúmero de insectos y parásitos nocivos, se

30.



desprenden de los resultados de los siguientes ensayos:

Ejemplo A

Ensayo con Bombyx

- Disolventes: 3 partes en peso de acetona
5. Emulsivo: 1 parte en peso de alquilaril-poliglicol-éter.

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 1:

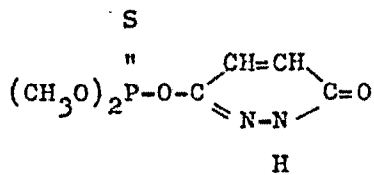
25.



T a b l a 1

Ensayo con Bombyx

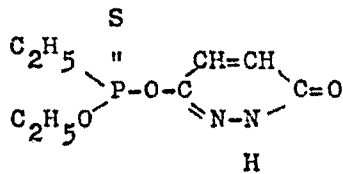
Sustancia activa (Constitución)	Concentración de la sustancia ac- tiva en %	Grado de muertes en % después de 3 días
------------------------------------	---	---



0,1

0

(Preparado comparativo,  
conocido)



0,1

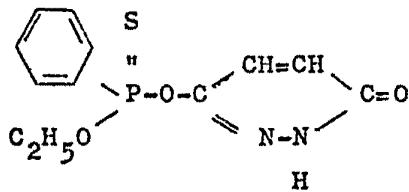
100

0,01

80

0,001

40



0,1

100



Ejemplo B

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-  
éter

5.

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

10.

Con el preparado de sustancia activa se rocian hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta estar húmedas como de rocío y se infestan con las orugas *Plutella maculipennis*.

15.

Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100 % que se mataron todas las orugas mientras que 0 % indica que no se mató ninguna oruga.

20.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 2 a continuación:



T a b l a 2  
Ensayo con Plutella

Sustancia activa (Constitución)	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 3 días
------------------------------------	---	---

$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \text{"} \\  (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P-O-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH=CH} \\ \searrow \text{N-N} \end{array} \text{C=O} \\  \text{H}  \end{array}  $	0,1	60
	0,02	0

(Preparado comparativo,  
conocido)

$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \text{"} \\  \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P-O-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH=CH} \\ \searrow \text{N-N} \end{array} \text{C=O} \\  \text{H}  \end{array}  $	0,1	100
	0,02	100
	0,004	50

$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \text{"} \\  \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P-O-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH=CH} \\ \searrow \text{N-N} \end{array} \text{C=O} \\  \text{H}  \end{array}  $	0,1	100
	0,02	100
	0,004	100
	0,0008	80



Ejemplo C

Ensayo con Piesma

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-  
éster

5.

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

10.

Con el preparado de sustancia activa se rocían hojas de remolacha hasta estar húmedas como de rocío y se infestan con chinches de remolacha (Piesma quadrata).

15.

Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes. Aquí significa 100 % que se mataron todas las chinches, mientras 0 % indica que no se mató ninguna chinche.

20.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 3 a continuación:



T a b l a 3  
Ensayo con Piesma

Sustancia activa (Constitución)	Concentración de sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 3 días
------------------------------------	--	---

$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  " \\  (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}=\text{CH} \\ \searrow \text{N}-\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}=\text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}  \end{array}  $	<p>0,1</p> <p>0,02</p>	<p>20</p> <p>0</p>
--	------------------------	--------------------

(Preparado comparativo,  
conocido)

$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  " \\  \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}=\text{CH} \\ \searrow \text{N}-\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}=\text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}  \end{array}  $	<p>0,1</p> <p>0,02</p> <p>0,004</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>90</p>
--	-------------------------------------	---------------------------------

$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  " \\  \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}=\text{CH} \\ \searrow \text{N}-\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}=\text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}  \end{array}  $	<p>0,1</p> <p>0,02</p> <p>0,004</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
---	-------------------------------------	----------------------------------



Ejemplo D

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-  
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 todos sus estados de desarrollo.

15.

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

20.

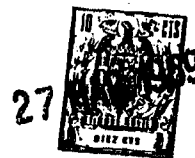
Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla 4:

25.



Tabla 4  
Ensayo con Tetranychus

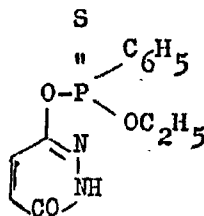
Sustancia activa (Constitución)	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 48 horas
$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \text{"} \\  (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P-O-C} \begin{array}{l} \text{CH=CH} \\ \text{N-N} \end{array} \text{C=O} \\  \text{H}  \end{array}  $	0,1	0
(Preparado comparativo, conocido)		
$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \text{"} \\  \text{CH}_3 \text{---} \text{P-O-C} \begin{array}{l} \text{CH=CH} \\ \text{N-N} \end{array} \text{C=O} \\  \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\  \text{H}  \end{array}  $	0,1	95
$  \begin{array}{c}  \text{C}_2\text{H}_5 \\  \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{---} \text{P-O-C} \begin{array}{l} \text{CH=CH} \\ \text{N-N} \end{array} \text{C=O} \\  \text{H}  \end{array}  $	0,1	95



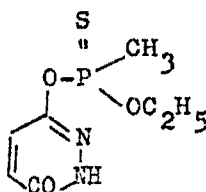
Los siguientes ejemplos explican la invención con más detalle.

Ejemplo 1

5.



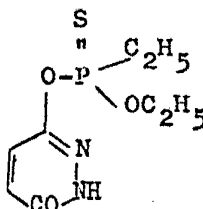
10. Se disuelven 33 g (0,3 Mol) de hidracida del ácido maléico en 150 cc de acetonitrilo y esta solución se mezcla con 30 g (0,3 Mol) de trietilamina. A continuación se calienta la mezcla durante ½ hora a 40°C y a esta temperatura se gotean 67 g (0,3 Mol) de cloruro de feniltionofosfonato de O-etilo a la mezcla
15. de reacción. La reacción se desarrolla fuertemente exotérmica. La mezcla de reacción se agita aún durante 3 horas a 40° y después varias horas a temperatura ambiente, se aspira el hidrócloruro trietil-amónico, el filtrado se recoge en clororformo y la solución
20. clorofórmica se lava con agua, finalmente, después de secar la fase orgánica se extrae el disolvente y el producto se somete a una "destilación empezante", con lo que cristaliza en la mayor parte. El rendimiento asciende a 42 g (47 % de la teoría).
25. En forma análoga se pueden preparar los compuestos siguientes:



5.

p.f. 75 hasta 77°C; rendimiento: 53% de la teoría

10.



p.f. 62°C; rendimiento: 55 % de la teoría

15.

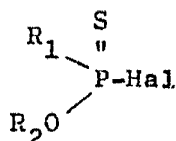
N O T A

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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania nº P 17 70 067.3 de fecha 27 de marzo de 1.968, 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 TIONOFOSFONATOS "; caracterizándose por lo siguiente:

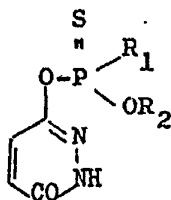
30.

1ª.- Procedimiento para la obtención de tiono-

fosfonatos, de fórmula general



5. en la que  $R_1$  y  $R_2$  significan restos de alquilo, rectos o ramificados, en caso dado sustituidos una o varias veces por átomos de halógeno, con 1 a 6 átomos de carbono,  $R_1$  significa además un resto fenilo, halogenofenilo o bien de alquilfenileno inferior, mientras Hal significa un átomo de halógeno, caracterizado porque tionofosfonatos de fórmula general
- 10.



15.

se hacen reaccionar con hidracida del ácido maléico en presencia de agentes aceptores de ácido.

20. 2ª.- " Procedimiento para la obtención de tionofosfonatos ", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 MAR. 1969

FABRIK BAYEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODEI  
D. B. Firmado: F. Hernández Rola