

366990

SECCION TECNICA	
REGISTRACION I.P.C.	
CLASE	C-07 A-01
SUBCLASE	F N



PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 11 370-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de O-alquil-
-O-aril-tiolfosfatos.

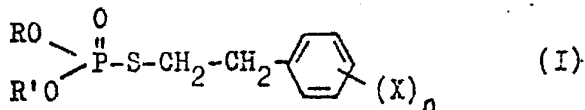
=====

Solicitante

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

=====

La presente invención se refiere a ésteres
de ácidos O-alquil-O-aril-tiolfosfóricos de la cons-
titución general (I)



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

En la precedente fórmula (I) representan:

5. R un radical alquilo de bajo peso molecular,
R' un recto fenilo, halogenofenilo, alquilfenilo de bajo peso molecular, alquilmercaptofenil de bajo peso molecular, alquil-alquilmercaptofenilo con ambos radicales de bajo peso molecular, alcoxifenilo de bajo peso molecular,
10. alquil-halogenofenilo con el radical alquilo de bajo peso molecular, o naftilo,
X un átomo de halógeno y
n uno de los valores 0, 1 y 2.

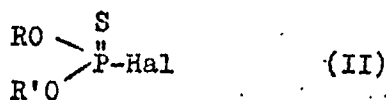
- De las Patentes alemanas Nos. 949.231 y 1.018.053,
15. así como de la Patente norte-americana No. 3.156.718, ya se conocen, entre otros, ésteres S-benéficos de ácidos O,O-dialquiltiolfosfóricos eventualmente clorados. Según las indicaciones de las precitadas patentes, esos productos se distinguen por una buena eficacia insecticida y acaricida, combinada simultáneamente con una baja toxicidad para
20. animales de sangre caliente; por ello, encuentran aplicación como pesticidas para la protección de las plantas y en el campo de la higiene.

- Además, en la Patente alemana publicada No.1.252.961,
25. se describen mezclas fungicidas para la utilización en la

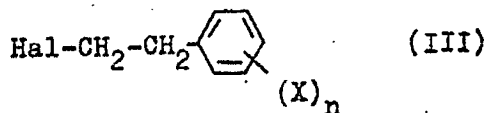


agricultura, las cuales, como componente activo, contienen ésteres de ácidos O,O-dialquil-S-(ω -fenil-alquil)-tiolfosfóricos simétricos con 2 a 10 átomos de carbono en el radical S-alquilo.

5. Ahora se ha encontrado que los ésteres O-alquil-O-aryl-S-(β -fenil-etil)-tiolfosfóricos de la constitución (I) arriba indicada son obtenidos, si halogenuros de ésteres de ácidos O-alquil-O-aryl-tionofosfóricos de la fórmula general (II)



10. se saponifican y los productos de saponificación formados, convenientemente sin aislamiento previo, subsiguientemente se hacen reaccionar con halogenuros de β -feniletilo, de la estructura general (III)



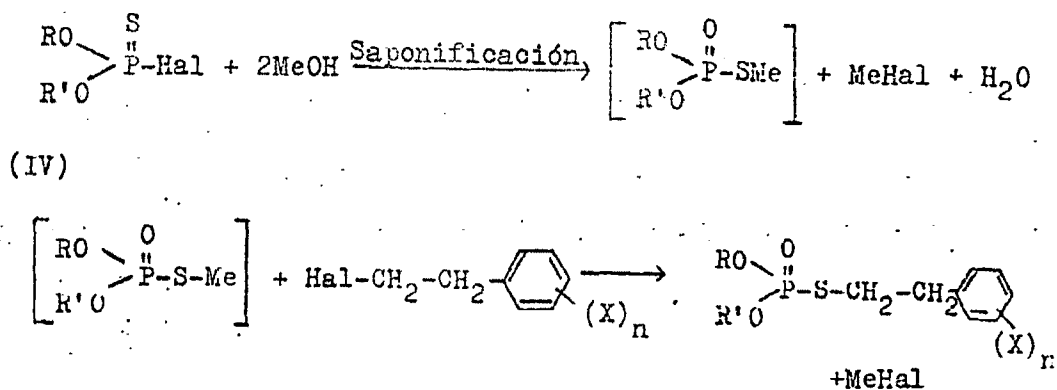
15. En las fórmulas últimamente indicadas, los símbolos R, R', X y \underline{n} tienen los significados más arriba especificados, mientras que Hal representa un átomo de halógeno.

20. Como, además, se ha encontrado, los productos de la constitución (I) se distinguen por propiedades insecticidas y acaricidas sobresalientes; tienen un efecto muy bueno contra insectos tanto devoradores, como también chupadores,



así como una eficacia excelente contra ácaros hiladores y aradores, además, en parte también un efecto secundario fungitóxico muy bueno.

5. El desarrollo del procedimiento según la invención puede ser explicado más detalladamente con el siguiente esquema de fórmulas (IV):



En estas ecuaciones, R, R', Hal y n tienen los significados arriba indicados, mientras que Me representa un equivalente de un metal monovalente o el grupo amonio.

10. Sin embargo, R representa simultáneamente un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, así como particularmente etilo.

15. R' representa preferiblemente fenilo, mono-, di- y triclorofenilo, metilmercapto-fenilo, metil-metilmercapto-fenilo, metil-clorofenilo, tolilo o ter-butilfenilo, mientras que X es preferiblemente cloro o bromo y el índice n tiene, sobre todo, el valor 0 ó 1.

Los halogenuros de ésteres de ácidos O-alquilo-O-



aril-tionofosfóricos de la fórmula (II) requeridos, como materiales de partida, para la reacción según el invento, están en parte descritos en la literatura. Pueden ser preparados también a una escala técnica según métodos conocidos

5. por reacción de los correspondientes de monoésteres de ácidos O-alquil-tionofosfóricos con los respectivos fenoles en presencia de agentes ligadores de ácidos. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en una solución acuoso-alcalina a la temperatura ambiente o a una temperatura débilmente aumentada.
- 10.

Como sustancias de partida apropiadas sen mencionados a título de ejemplo, los siguientes halogenuros de ésteres de ácidos O-alquil-O-aril-tionofosfóricos:

los cloruros o bromuros de ésteres de los ácidos

15. O-etil-O-fenil-tionofosfórico,
O-etil-O-(2-clorofenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(3-clorofenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(4-clorofenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(2,4-diclorofenil)-tionofosfórico,
20. O-etil-O-(2,5-diclorofenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(2,4,5-triclorofenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(2,4,6-triclorofenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(2-cloro-4-metilfenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(3-cloro-4-metilfenil)-tionofosfórico,
25. O-etil-O-(3-metil-4-clorofenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(2-metil-4-clorofenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(2-cloro-4-ter-butyl-fenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(4-metoxi-fenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(3-metoxi-fenil)-tionofosfórico,
30. O-etil-O-(2-metoxi-fenil)-tionofosfórico,



- O-etil-O-(tolil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(4-ter-butil-fenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(4-metilmercapto-fenil)-tionofosfórico,
O-etil-O-(3-metil-4-metilmercapto-fenil)-tionofosfórico,
5. O-etil-O-(3,5-dimetil-4-metilmercapto-fenil)-tionofosfórico,
y
O-etil-O-naftil-tionofosfórico, así como
los correspondientes compuestos de O-metil, O-n-propilo e
isopropilo. También los halogenuros de 2-feniletilo de la
10. estructura (III) aplicados como segundo componente de reac-
ción son conocidos de la literatura.

Como ejemplos de los materiales de partida (III) a
reaccionar según el procedimiento, sean mencionados en de-
talle: los cloruros de

15. β - fenil-etilo,
 β -(2-clorofenil)-etilo,
 β -(3-clorofenil)-etilo,
 β -(4-clorofenil)-etilo,
 β -(2,4-diclorofenil)-etilo,
20. β -(3,4-diclorofenil)-etilo,
 β -(2,5-diclorofenil)-etilo,

así como los correspondientes bromuros.

- Tanto la primera, como la segunda etapa de la reac-
ción según el procedimiento, es llevada a cabo preferible-
25. mente en presencia de disolventes o diluyentes. Mientras
que la reacción de saponificación es realizada conveniente-
mente en solución acuosa o acuoso-alcohólica, para la sub-
siguiente reacción con los halogenuros de β -feniletilo,
son apropiados prácticamente todos los disolventes orgánicos
30. o mezclas de los mismos. A ellos pertenecen hidrocarburos



5. alifáticos o aromáticos eventualmente clorados, tales como nafta, cloruro de metileno, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno; éteres, por ejemplo éter dietílico o éter di-n-butílico, dioxano o tetrahidrofurano, así como alcoholes alifáticos de bajo punto de ebullición, cetonas y nitrilos, por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanol, acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutilcetona, acetonitrilo y propionitrilo.

10. Como agentes de saponificación entran en consideración principalmente álcalis, preferiblemente lejía sódica o potásica acuosa o acuoso-alcohólica.

15. La reacción según el procedimiento puede ser realizada dentro de un mayor márgen de temperatura. Por lo general, se trabaja entre 20° y 100°C (respectivamente el punto de ebullición de la mezcla), preferiblemente entre 20° y 80° C.

20. Según surge del esquema de fórmulas (IV) arriba dado, para cada mol de halogenuro de éster de ácido O-alkil-O-aril-tionofosfórico son necesarios 2 moles de álcali y 1 mol de halogenuro de β -feniletilo. En esto comprobó ser conveniente mezclar la solución acuosa o acuoso-alcohólico del cloruro de éster con la lejía alcalina, y, una vez terminada la saponificación, eventualmente sin aislamiento del producto intermedio formado, agregar el halogenuro de fenil etilo no diluído bajo agitación a la mezcla de reacción y subsiguientemente calentar la última, para completar la

25. reacción, todavía durante un tiempo prolongado (1 a 3 horas) a la temperatura arriba indicada. Con este modo operativo, se obtienen los productos con rendimientos, así como de ex

30. celente pureza.



La elaboración de la mezcla es efectuada en la forma usual, vale decir, recogiendo la mezcla en un disolvente inmiscible, separándose las fases, lavándose y secándose la capa orgánica, evaporándose el disolvente y eventualmente sometándose el residuo a una destilación fraccionada.

Los ésteres de ácidos O-alquil-O-aril-tiofosfóricos según la invención, en la mayoría de los casos, se presentan en forma de aceites incoloros hasta de un color débil insoluble en agua que pueden ser destilados sin descomposición tan solo en parte bajo presión fuertemente reducida. En cuanto esto no es posible, sin embargo, por la llamada "destilación empujante", vale decir, por un calentamiento breve en el vacío a una temperatura moderadamente elevada, los productos en forma de aceites pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles y pueden ser purificados de esta manera.

Como ya se ha mencionado arriba, los productos según la invención se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobresaliente, así como en parte también por un buen efecto fungitóxico y al mismo tiempo tienen tan solo poca toxicidad para animales de sangre caliente y una baja fitotoxicidad. La acción pesticida comienza rápidamente y es de larga duración. Gracias a estas propiedades, los nuevos ésteres de ácidos O-alquil-O-aril-tiofosfóricos encuentran aplicación para la protección de plantas y de provisiones, así como en el campo de la higiene para combatir insectos nocivos chupadores y devoradores, así como ácaros y hongos fitopatógenos.

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*) y el
5. 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, coch-
10. nillas y pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo la cochinilla de hiedra (*Aspidiotus hedera*) 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
15. chinche de remolacha (*Pienma 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*.
20. En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de citarse 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*
25. *neustria*); además, la nactuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geometra (*Cheimatobia brumata*), el bómbrice arrollador de las hojas de encina (*Tortrix viridana*), el gusano de antio
30. pe (*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 los
5. coleópteros (Coleoptera), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de porotos (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*Dermestes frischi*), el coleóptero de Khapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de harina de arroz (*Tribelium castaneum*), el gorgojo de maíz (*Calandra* o *Sitophilus zeamais*), 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 tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros
 10. (*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 cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la
 15. cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como Henschou tedenia 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 ni-*
 20. ger).
 - 25.
 - 30.



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

5. pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*), la moscarda (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano (*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 malaris (*Anopheles stephensi*).

10.

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 frutas (*Paratetranychus pilosus* = *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

15. ciclamenes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente, aradores, tales como el arador de cueros (*Ornithodoros moubata*).

20.

Según sea 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. Estas formulaciones

25. son preparadas en forma conocida, por ejemplo mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, con solventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos,

30. vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo em



9 MAYO 1969

- plearse eventualmente, por ejemplo en el caso de la utilización del agua como diluyente, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos
5. (por ejemplo, xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo clorobencenos), parafinas (por ejemplo, fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), disolventes fuertemente polares (por ejemplo dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo) así como agua;
10. 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
15. grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
20. 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 entre
25. 0,1 % y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 % y 90 % en peso.
- Así, los productos del procedimiento pueden ser empleados también con buen resultado en el llamado procedimiento de volumen ultrabajo (VUB), en que es posible aplicar solas las formulaciones de hasta 95 % o hasta de 100 %
30. de sustancia activa.

9 MAYO 1964

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

5. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus composiciones de formulación y de las formas de aplicación preparadas de las mismas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos para rociar, pastas, polvos solubles, sustancias de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo por riego, pulverización o rociada, vaporización, gasificación, fumigación, distribución, espolvoreo, etc.

10. En comparación con las sustancias activas conocidas hasta ahora de la literatura que tienen una constitución análoga e igual campo de acción, los productos del presente procedimiento se distinguen sorprendentemente por una eficacia sustancialmente mayor en combinación con una toxicidad considerablemente menor para animales de sangre caliente. Por consiguiente, representan un verdadero enriquecimiento de la técnica. Esta superioridad inesperada, así como el efecto sobresaliente de los compuestos preparables según el procedimiento surgen de los resultados obtenidos en los siguientes ensayos:

15. Ejemplo A

Ensayo con larvas de Phaedon.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

20. Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de la respectiva



sustancia activa con la cantidad indicada del respectivo disolvente que contiene la cantidad arriba indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado obtenido con agua hasta la concentración deseada.

5. Esta preparación de sustancia activa es rociada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura a un grado tal que el líquido gotea de las mismas, y subsiguientemente sobre las hojas se coloca larvas de la crisomela de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*).

10. Al cabo del tiempo indicado en la siguiente tabla, se determina el grado de destrucción de los insectos y se lo expresa en %, significando 100 % que fueron matadas las larvas y 0 %, que no fue matada ninguna larva.

15. Las sustancias activas ensayadas, las concentraciones aplicadas de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados obtenidos en los ensayos surgen de la siguiente Tabla 1.

9 MAYO 1969



T A B L A 1

Ensayo con larvas de Phaedon.

Sustancia activa (constitución)	concentración de la sustan- cia act. en %	grado de destruc- ción en % al ca- bo de 3 días
$(C_2H_5O)_2\overset{O}{\parallel}P-S-CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$ <p>(Conocido)</p>	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \overset{O}{\parallel}P \\ \diagup \\ C_2H_5O \end{array} - S - CH_2 - CH_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	0,1 0,01 0,001	100 100 90
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \\ \\ \overset{O}{\parallel}P \\ \diagup \\ C_2H_5O \end{array} - S - CH_2 - CH_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	0,1 0,01 0,001	100 100 80
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{ClO} \\ \\ \overset{O}{\parallel}P \\ \diagup \\ C_2H_5O \end{array} - S - CH_2 - CH_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	0,1 0,01	100 100



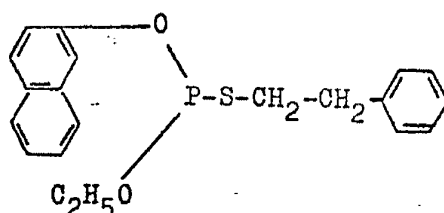
Sustancia activa (constitución)	concentración de la sustan- cia act. en %	grado de destruc- ción en % al ca- bo de 3 días
<chem>CCOP(=S)(OC1=CC=CC=C1)SCC2=CC=C(Cl)C=C2</chem>	0,1 0,01 0,001	100 100 90
<chem>CCOP(=S)(OC1=CC=C(OC)C=C1)SCC2=CC=CC=C2</chem>	0,1 0,01	100 100
<chem>CCOP(=S)(OC1=CC=C(OC)C=C1)SCC2=CC=CC=C2</chem>	0,1 0,01	100 100
<chem>CCOP(=S)(OC1=CC=C(C)C(S)C1)SCC2=CC=CC=C2</chem>	0,1 0,01	100 100
<chem>CCOP(=S)(OC1=CC=C(Cl)C=C1)SCC2=CC=CC=C2</chem>	0,1 0,01	100 100

9 MAYO 1968

Sustancia activa (constitución)	concentración de la sustan- cia act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 3 días
	0,1 0,01 0,001	100 100 60
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 95
	0,1 0,01	100 100



Sustancia activa (constitución)	concentración de la sustan- cia acti. en %	grado de destruc- ción en % al ca- bo de 3 días
------------------------------------	--	---



0,1	100
0,01	100

Ejemplo B

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

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 habas (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm, hasta su mojadura a un grado tal que el líquido gotea de las mismas. Estas plantas están fuértemente atacadas por ácaros hiladores de habas (*Tetranychus telarius*) en todos sus estados de desarrollo.
15. Al cabo del tiempo indicado, se determina la eficacia de la sustancia activa, contándose 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 ninguno de los ácaros hiladores.
20. Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados



surgen de la siguiente Tabla 2.

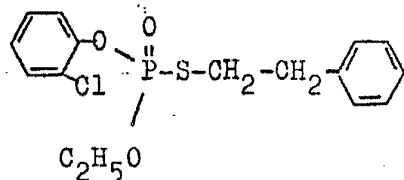
T A B L A 2

Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustan- cia act. en %	grado de destruc- ción en % al ca- bo de 48 horas
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ <p>conocido</p>	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{O} \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{O} \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \\ \text{O} \\ \text{P} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	0,1 0,01	100 60



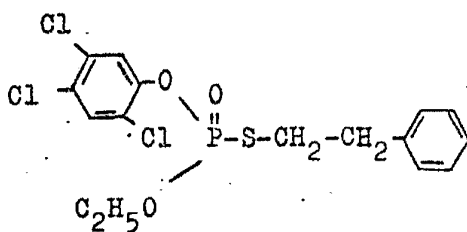
Sustancia activa
(constitución)

concentración grado de destruc
de la sustan- ción en % al
cia act. en % bo de 48 horas



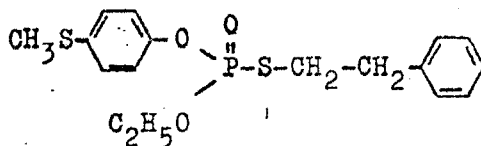
0,1
0,01

100
75



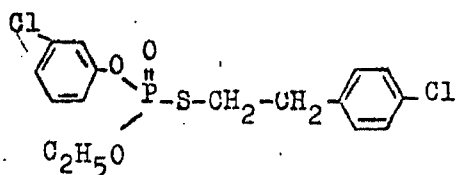
0,1
0,01

98
50



0,1

99



0,1

98

9 MAYO 1969

Ejemplo C

Ensayo con aradores.

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilglicolmonometílico,
35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico.

5.

Para la preparación de una formulación apropiada, se mezclan 3 partes en peso de sustancia activa con 7 partes en peso de la mezcla arriba indicada de disolvente-emulsivo y se diluye el concentrado de emulsión así obtenido con agua hasta la concentración deseada en cada caso.

10.

En estas preparaciones de sustancia activa se sumergen durante un minuto aradores hembras adultas de las especies *Boophilus microplus* sensible y resistente que chupando se llenaron completamente. Después de la sumersión de cada vez 10 hembras de las distintas especies, éstas son transferidas a placas de Petri, sobre cuyo fondo se halla dispuesto un disco de material filtrante de un tamaño correspondiente.

15.

Al cabo de 10 días se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, verificándose la inhibición de la puesta de huevos en comparación con aquella de aradores testigos no tratados. Se expresa el efecto en %, significando 100 % que ya no hubo más puesta de huevos, mientras que 0 % significa que los aradores ponían huevos en la cantidad normal.

20.

25.

Las sustancias activas ensayadas, las concentraciones aplicadas, los parásitos ensayados y los resultados obtenidos surgen de la siguiente Tabla 3.

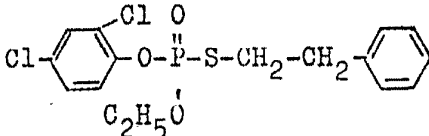


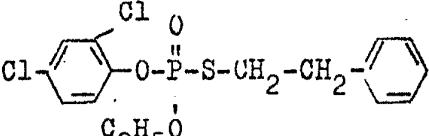
T A B L A 3

(Ensayo con aradores)

Sustancia activa (constitución)	parásito	concentración de la sustan- cia act. de la solución en %	inhibición de la puesta de huevos en %
<chem>CCOP(=S)(OC)SCc1ccccc1</chem>	Boophilus microplus sensible	1,0	100
		0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
		0,0001	100
		0,00001	0
<chem>CCOP(=S)(OC)SCc1ccccc1</chem>	Boophilus microplus resistente	1,0	100
		0,1	100
		0,01	100
		0,001	<50
		0,0001	0
<chem>CCOP(=S)(OC)SCc1ccc(Cl)cc1</chem>	Boophilus microplus sensible	1,0	100
		0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
		0,0001	100
		0,00001	<50
<chem>CCOP(=S)(OC)SCc1ccc(Cl)cc1</chem>	Boophilus microplus resistente	1,0	100
		0,1	100
		0,01	100
		0,001	>50
		0,0001	0



Sustancia activa (constitución)	parásito	concentración de la sustan- cia act.de la solución en %	inhibición de la pues- ta de hue- vos en %
	Boophilus	1,0	100
	microplus	0,1	100
	sensible	0,01	100
		0,001	100
		0,0001	100
		0,00001	<50

	Boophilus	1,0	100
	microplus	0,1	100
	resistente	0,01	100
		0,001	0

Ejemplo D



Ensayo con *Plutella*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.
5. co.

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 hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta su humectación al estado de rocío y sobre las hojas se colocan orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*).

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

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente Tabla 4.
20.



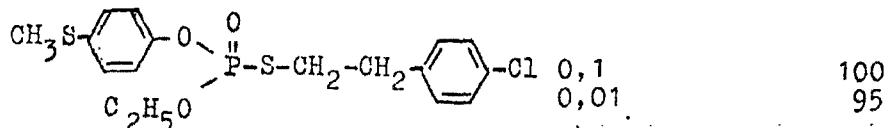
T A B L A 4

(Ensayo con Plutella)

Sustancia activa (constitución)	concentración de la sustan- cia act. en %	grado de destruc- ción en % al ca- bo de 3 días
$(C_2H_5O)_2\overset{O}{\parallel}P-S-CH_2-CH_2-\text{C}_6H_5$ <p>conocido</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 0</p>
$\begin{array}{c} CH_3S-\text{C}_6H_4-O \\ C_2H_5O \end{array} \overset{O}{\parallel}P-S-CH_2-CH_2-\text{C}_6H_5$	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 80</p>
$\begin{array}{c} Cl \\ \text{C}_6H_4-O \\ C_2H_5O \end{array} \overset{O}{\parallel}P-S-CH_2-CH_2-\text{C}_6H_4-Cl$	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
$\begin{array}{c} Cl \\ \text{C}_6H_4-O \\ C_2H_5O \end{array} \overset{O}{\parallel}P-S-CH_2-CH_2-\text{C}_6H_4-Cl$	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 80</p>
$\begin{array}{c} Cl \\ \text{C}_6H_4-O \\ C_2H_5O \end{array} \overset{O}{\parallel}P-S-CH_2-CH_2-\text{C}_6H_4-Cl$	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>



Sustancia activa (constitución)	concentración de la sustan- cia act. en %	grado de destruc- ción en % al ca- bo de 3 días
------------------------------------	---	---



Ejemplo E

Ensayo con larvas de mosquito.

Animales de ensayo *Aedes aegypti* (5^o estado de larva)

Disolvente: 99 partes en peso de acetona,

5. emulsivo: 1 parte en peso de bencil hidroxidifenilpoli-
glicoléter.

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa se disuelven dos partes en peso de sustancia activa en 1000 partes en volumen de disolvente que contiene el emulsivo en la cantidad arriba indicada. La solución así obtenida se diluye con agua a la concentración más reducida deseada.

10. Los preparados de sustancia activa acuosos se introducen en agua y a continuación se colocan unas 25 larvas de mosquito en cada vaso.

Después de 24 horas se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100 % que se mataron todas las larvas, 0 % significa que no se mató absolutamente ninguna larva.

15. Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los animales de ensayo y los resultados, se desprenden de la tabla 5 a continuación.



9 MAYO 1959

T A B L A 5

(Ensayo con larvas de mosquito)

Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustancia ac- tiva en la solu- ción en ppm	Grado de muertes en %
 <chem>Clc1ccc(O=P(SOCC)OCCc2ccc(Cl)cc2)cc1</chem>	1 0,1	100 60
 <chem>Clc1ccc(O=P(SOCC)Oc2ccccc2)cc1</chem>	1 0,1	100 90
 <chem>Clc1ccc(O=P(SOCC)Oc2cc(Cl)ccc2)cc1</chem>	1 0,1	100 60
 <chem>Clc1ccc(O=P(SOCC)Oc2ccc(C)cc2)cc1</chem>	1 0,1	100 70
 <chem>Clc1ccc(O=P(SOCC)Oc2ccc(Oc3ccccc3)cc2)cc1</chem>	0,1 0,01	100 50



Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustancia ac- tiva en la solu- ción en ppm	Grado de muertes en %
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1 0,01	100 30
	1 0,1	100 90



Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustancia ac tiva en la solu ción en ppm	Grado de muertes en %
	0,1	100
	1 0,1	100 30

Ejemplo F

Ensayo LD₁₀₀

Animales de ensayo: *Sitophilus granarius*

Disolvente: Acetona

5. 2 partes en peso de sustancia activa se recogen en 1000 partes en volumen del disolvente. La solución así obtenida se diluye con ulterior disolvente a las concentraciones deseadas.
10. 2,5 cc de solución de sustancia activa se aplican con una pipeta en un cuenco de Petri. Sobre el fondo del cuenco de Petri se encuentra un papel filtrante con un diámetro de unos 9,5 cm. El cuenco de Petri se mantiene 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 por m² de papel
- 15.



filtrante. A continuación se colocan 25 animales de ensayo en el cuenco de Petri y se cubre con una tapa de cristal

5. El estado de los animales de ensayo se controla después de 1 y 3 días de haber iniciado los ensayos. 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:

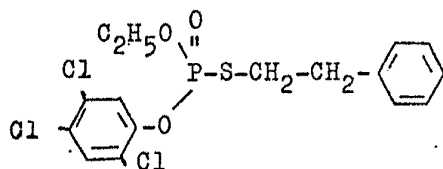
T A B L A 6

Ensayo LD₁₀₀

Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en %
	0,2 0,02	100 100
	0,2 0,02	100 100
	0,2 0,02	100 90

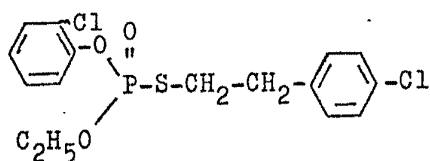


Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustancia ac- tiva en %	Grado de muertes en %
------------------------------------	---	-----------------------------



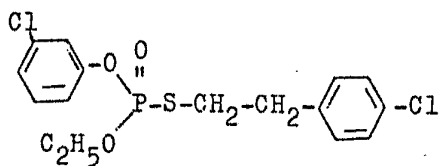
0,2
0,02

100
100



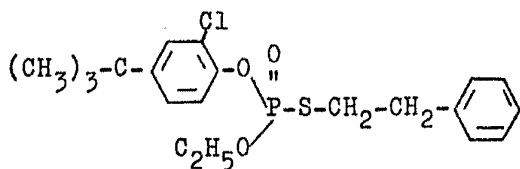
0,2
0,02

100
90



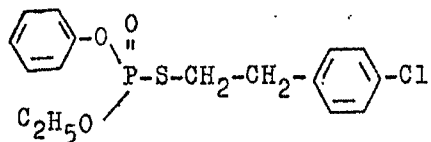
0,2
0,02

100
100



0,2
0,02

100
100



0,2
0,02

100
100

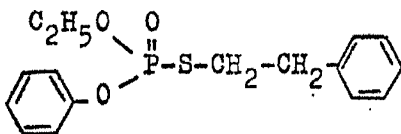


Sustancia activa (constitución)	Concentración de la sustancia ac- tiva en %	Grado de muertes en %
	0,2 0,02	100 100
	0,2 0,02	100 60
	0,2 0,02	100 100
	0,2 0,02	100 70



Los siguientes ejemplos explican la invención más detalladamente:

Ejemplo 1

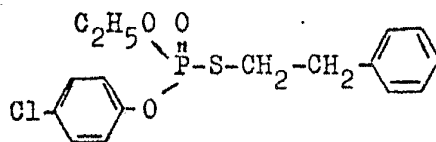


5. Se disuelven 95 g (0,4 moles) de cloruro de éster de ácido O-etil-O-fenil-tionofosfórico en 200 cm³ de etanol y 50 cm³ de agua y en esta solución se distribuyen 48 g de hidróxido de potasio en 100 cm³ de agua. Subsiguientemente se agita la mezcla durante una hora hasta la reacción neutra, se elimina el disolvente por evaporación y se recoge el residuo en 200 cm³ de acetonitrilo. A esta solución se agregan 74 g de bromuro de β-feniletilo y se la calienta subsiguientemente durante 2 horas a 70-80^o C. Entonces se vierte la mezcla de reacción en agua, se la recoge con benceno, se separa la fase bencénica, se lava, se seca, se evapora el disolvente y se somete el residuo a la llamada destilación-empezante.
- 10.
- 15.

El rendimiento en éster de ácido O-etil-O-fenil-S-(β-fenil-etil)-tiofosfórico asciende a 96 g (75 % de la teoría).

20. Calculado para C₁₆H₁₉O₃PS (peso molecular 322):
S 10,0 %; P 9,7 %
encontrado S 10,4 %; P 10,3 %.

En forma análoga pueden prepararse los siguientes compuestos:

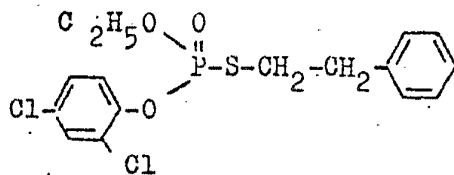


Rendimiento: 80 % de la teoría.

Calculado para $C_{16}H_{18}ClO_3PS$ (peso molecular 357):

S 9,0 %; P 8,7 %; Cl 10,0 %

encontrado: S 8,9 %; P 8,9 %; Cl 10,6 %



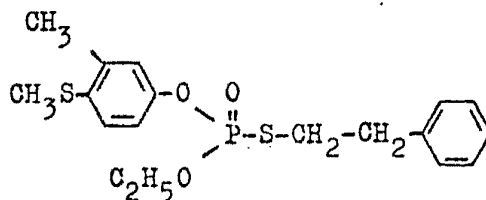
5. Rendimiento: 80 % de la teoría.

Calculado para $C_{16}H_{17}Cl_2O_3PS$ (peso molecular 391):

S 8,2 %; P 7,9 %; Cl 18,2 %

encontrado: S 7,8 %; P 7,8 %; Cl 18,6 %

Ejemplo 2



10. En una solución de 89 g (0,3 moles) de cloruro de éster de ácido O-etil-O-(3-metil-4-metilmercapto-fenil)-tionofosfórico en 150 cm³ de etanol y 40 cm³ de agua, se



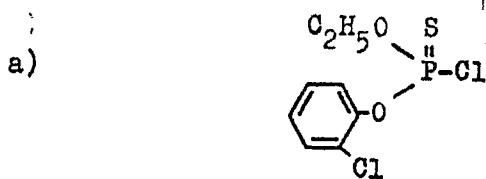
distribuyen bajo enfriamiento 38 g de hidróxido de potasio disueltos en 60 g de agua. Subsiguientemente, a la mezcla de reacción a 70-80°C se agregan gota a gota 55 g de bromuro de β-fenetilo. Entonces se agita la mezcla todavía durante 2 horas a 80°C, luego se la vierte en agua helada, se la recoge con benceno, se seca la fase bencénica y se la destila. Se obtienen 75 g (66 % de la teoría) del éster del ácido O-etil-O-(3-metil-4-metilmercapto-fenil)-S-(β-fenil-etil)-tionofosfórico del P.e. = 120°C/0,01 mm Hg.

5. Calculado para C₁₈H₂₃O₃PS₂ (peso molecular 382):

P 8,1 %; S 16,7 %;

encontrado: P 7,9 %; S 17,2 %.

Ejemplo 3



15. Se mezclan 269 g (1,5 moles) de dicloruro de monoéster de ácido O-etil-tionofosfórico, a 20°C, con 193 g de 2-clorofenol, disueltos en 250 cm³ de agua y 66 g de hidróxido de sodio. Después de una agitación durante 3 horas, se recoge la mezcla de reacción en éter, se lava la solución etérea hasta la reacción neutra, se seca, se evapora el disolvente y se destila el residuo.

20. El rendimiento asciende a 245 g (60 % de la teoría), P.e. = 90°C/0,01 mm Hg.

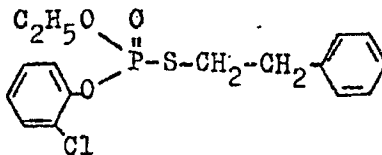
Calculado para C₈H₉Cl₂O₂PS (peso molecular 271):

P 11,4 %; S 11,8 %; Cl 26,2 %;

25. encontrado: P 11,5 %; S 11,8 %; Cl 25,9 %.



b)



5. En una solución de 108 g de cloruro de éster de ácido O-etil-O-(2-clorofenil)-tionofosfórico en 250 cm³ de etanol y 50 cm³ de agua se distribuyen, a 20-70°C, 48 g de hidróxido de potasio en 100 g de agua. Subsiguientemente se agregan 74 g de bromuro de β-fenetilo a la mezcla y se la calienta todavía durante 2 horas a 80°C. Finalmente se recoge la mezcla de reacción en benceno, se lava la solución bencénica hasta la reacción neutra, se evapora el disolvente y se destila el residuo.

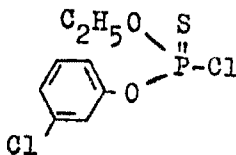
10. El rendimiento en éster de ácido O-etil-O-(2-clorofenil)-S-(β-fenil-etil)-tiofosfórico asciende a 60 g (42 % de la teoría). Calculado para C₁₆H₁₈ClO₃PS (peso molecular 356,5):

P 8,7 %; S 9,0 %;

15. encontrado: P 9,3 %; S 9,4 %.

En forma análoga se obtienen los siguientes compuestos:

a)



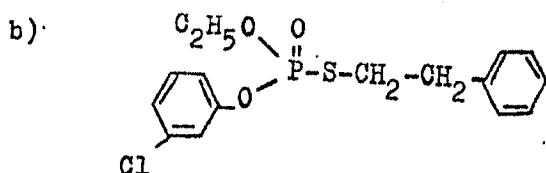


Rendimiento: 63 % de la teoría. P.e. = 90°C/0,01 mm Hg.

Calculado para C₈H₉Cl₂O₂PS (peso molecular 271):

P 11,4 %; S 11,8 %; Cl 26,2 %;

encontrado: P 11,5 %; S 11,7 %; Cl 26,2 %.

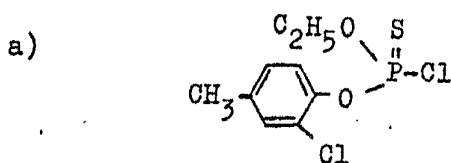


5. Rendimiento: 24 % de la teoría.

Calculado para C₁₆H₁₈ClO₃PS (peso molecular 356,5):

P 8,7 %; S 9,0 %;

encontrado: P 9,1 %; S 9,3 %.

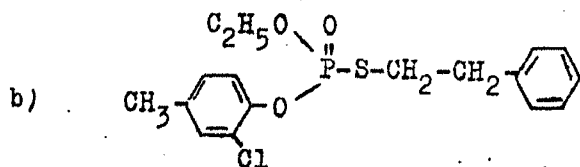


Rendimiento: 71 % de la teoría. P.e. = 110°C/0,01 mm Hg.

10. Calculado para C₉H₁₁Cl₂O₂PS (peso molecular 285):

P 10,9 %; S 11,1 %; Cl 24,9 %;

encontrado: P 10,9 %; S 11,3 %; Cl 25,2 %.



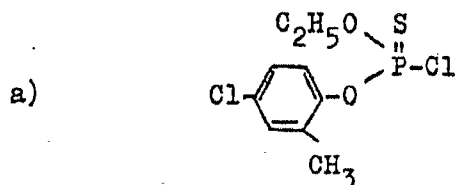


Rendimiento: 54 % de la teoría.

Calculado para $C_{17}H_{20}ClO_3PS$ (peso molecular 370,5):

P 8,4 %; S 8,6 %;

encontrado: P 9,1 %; S 9,0 %.

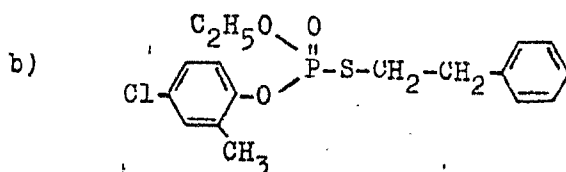


5. Rendimiento: 61 % de la teoría.

Calculado para $C_9H_{11}Cl_2O_2PS$ (peso molecular 285):

P 10,9 %; S 11,2 %; Cl 24,9 %;

encontrado: P 10,7 %; S 11,3 % Cl 24,9 %.

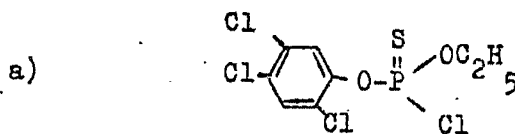


Rendimiento: 48 % de la teoría.

10. Calculado para $C_{17}H_{20}ClO_3PS$ (peso molecular 370,5):

P 8,4 %; S 8,6 %;

encontrado: P 8,4 %; S 8,8 %.





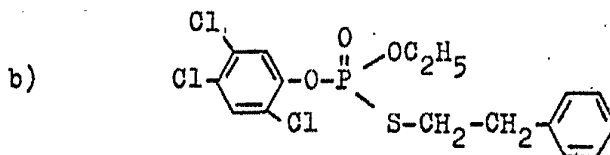
Rendimiento: 73 % de la teoría.

9 MAY 1966

Calculado para $C_8H_7Cl_4O_2PS$ (peso molecular 340):

P 9,1 %; S 9,4 %;

encontrado: P 8,6 %; S 8,9 %.



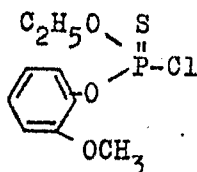
5. Rendimiento: 56 % de la teoría.

Calculado para $C_{16}H_{16}Cl_3O_3PS$ (peso molecular 425,5):

P 7,3 %; S 7,5 %;

encontrado: P 7,5 %; S 7,7 %.

a)

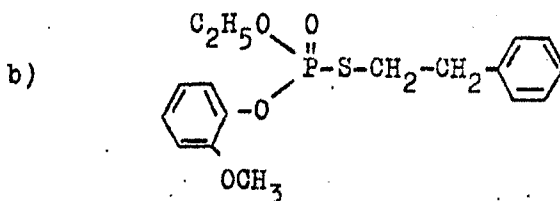


Rendimiento: 72 % de la teoría. P.e. = 95°C/0,01 mm Hg.

10. Calculado para $C_9H_{12}ClO_3PS$ (peso molecular 266,5):

P 11,6 %; S 12,0 %; Cl 13,3 %;

encontrado: P 11,6 %; S 12,0 %; Cl 13,5 %.



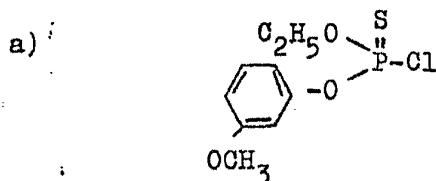


Rendimiento: 60 % de la teoría.

Calculado para $C_{17}H_{21}O_4PS$ (peso molecular 352):

P 8,8 %; S 9,1 %;

encontrado: P 8,4 %; S 9,6 %.

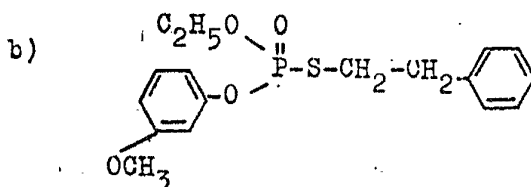


5. Rendimiento: 66 % de la teoría. P.e. = $94^{\circ}C/0,01$ mm Hg.

Calculado para $C_9H_{12}ClO_3PS$

P 11,6 %; S 12,0 %; Cl 13,3 %;

encontrado: P 11,3 %; S 12,1 %; Cl 13,6 %.



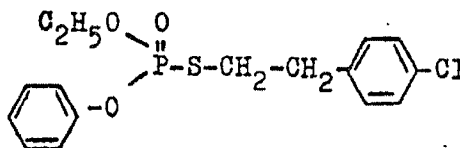
Rendimiento: 53 % de la teoría.

10. Calculado para $C_{17}H_{21}O_4PS$ (peso molecular 352):

P 8,8 %; S 9,1 %;

encontrado: P 8,8 %; S 9,2 %.

Ejemplo 4



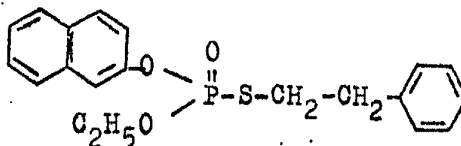
9 MAYO 1969

- 95 g (0,4 moles) de cloruro de éster de ácido O-etil-O-fenil-tionofosfórico se disuelven en 300 cm³ de etanol. A esta solución se agregan bajo agitación a 20°C 48 g de hidróxido de potasio en 100 cm³ de agua, subiendo la temperatura de la mezcla hasta 70°C. Se calienta la mezcla todavía durante una hora a esta temperatura y entonces en ella se distribuyen bajo agitación ulterior 88 g de bromuro de β-(4-cloro-fenil)-etilo. Subsiguientemente se calienta la mezcla de reacción todavía durante 2 horas a 70-80°C. Luego se enfría la preparación hasta la temperatura ambiente y se la recoge con 300 cm³ de cloruro de metileno. Se separa la solución de cloruro de metileno, se la lava con agua, se la seca sobre sulfato de sodio y finalmente se elimina el disolvente por destilación. Con la destilación fraccionada del residuo, se obtienen 48 g (31 % de la teoría) del éster del ácido O-etil-O-fenil-S-[β-(4-clorofenil)-etil]-tiofosfórico en forma de un aceite incoloro insoluble en agua, P.e. = 140°C/0,01 mm Hg.

- Calculado para C₁₆H₁₈ClO₃PS (peso molecular 356,5):
P 8,7 %; S 9,0 %; Cl 9,9 %;
encontrado: P 9,0 %; S 9,0 %; Cl 9,3 %.

La toxicidad media del compuesto para ratas, administrado por vía bucal, asciende a 750 mg/kg.

Ejemplo 5



9 MAYO 1969



- Se disuelven 116 g de cloruro de éster de ácido O-etil-O-(β-naftil)-tionofosfórico (preparado a partir de dicloruro de monoéster de ácido O-etil-tionofosfórico y de β-naftol como se ha descrito en el Ejemplo 3a, P.e. = 135 C/0,01 mm Hg) en una mezcla de 200 cm³ de etanol y 50 cm³ de agua y a esta solución bajo agitación se agregan gota a gota 50 g de hidróxido de potasio disueltos en 50 cm³ de agua, subiendo la temperatura de la mezcla a 70°C. Subsiguientemente, en esta mezcla bajo agitación ulterior se distribuyen 74 g de bromuro de β-fenil-etilo, se mantiene su temperatura todavía durante 2 horas a 70-80°C, luego se la enfría y a la mezcla de reacción se agregan 400 cm³ de benceno. Se separa la solución bencénica obtenida, se la lava con agua, se la seca sobre sulfato de sodio y finalmente se elimina el disolvente por destilación. Se calienta el residuo que queda, en un aparato de destilación a 70°C bajo una presión de 0,01 mm Hg.

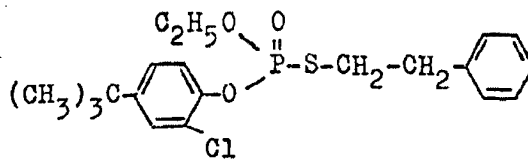
Así se obtienen 88 g (59 % de la teoría) del éster del ácido O-etil-O-(β-naftil)-S-(β'-fenil-etil)-tiofosfórico como un aceite incoloro insoluble en agua.

Calculado para C₂₀H₂₁O₃PS (peso molecular 372):

P 8,3 %; S 8,6 %;

encontrado: P 8,0 %; S 8,5 %.

Ejemplo 6





9 MAYO 1969

- En una solución de 163 g de cloruro de éster de ácido O-etil-O-(2-cloro-4-ter-butyl-fenil)-tionofosfórico (preparado por reacción de dicloruro de monoéster de ácido O-etil-tionofosfórico en 2-cloro-4-ter-butyl-fenol,
5. como se ha descrito en el Ejemplo 3a) en 150 cm³ de etanol, se distribuyen bajo agitación 60 g de hidróxido de potasio disueltos en 180 cm³ de agua, subiendo la temperatura de la mezcla de reacción hasta 70°C. Se calienta la mezcla todavía durante una hora a 75°C y subsiguientemente
10. bajo agitación ulterior se agregan 93 g de bromuro de β-fenil-etilo. Se mantiene la temperatura de la mezcla todavía durante 2 horas a 80°C. Entonces se deja enfriar la preparación y se la recoge en 400 cm³ de benceno. Se lava la solución bencénica con agua, se la separa y se la seca sobre
15. sulfato de sodio. Después de la eliminación del benceno por destilación, se calienta el residuo durante 20 minutos bajo una presión de 0,01 mm Hg a una temperatura de baño de 100°C.

Se obtienen 90 g (44 % de la teoría) del éster del

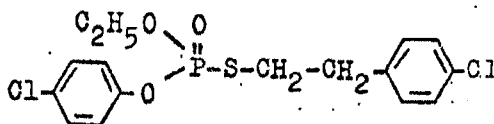
20. ácido O-etil-O-(2-cloro-4-ter-butyl-fenil)-S-(β-fenil-etil)-tiofosfórico como un aceite insoluble en agua de color amarillo claro.

Calculado para C₂₀H₂₆ClO₃PS (peso molecular 412,5):

P 7,5 %; S 7,8 %; Cl 8,6 %;

25. encontrado: P 7,4 %; S 7,9 %; Cl 8,9 %.

Ejemplo 7

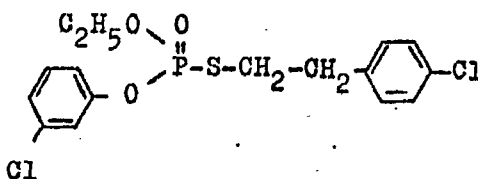


9 MAYO 1969

- 135 g (0,5 moles) de cloruro de éster de ácido O-etil-O-(4-clorofenil)-tionofosfórico se disuelven en una mezcla de 200 cm³ de agua y de 200 cm³ de etanol. A esta solución bajo agitación a 20°C se agregan 60 g de hidróxido de potasio en 120 cm³ de agua, subiendo la temperatura de la mezcla a 70°C. Para completar la saponificación subsiguientemente se calienta la mezcla de reacción durante 4 horas a la temperatura de ebullición y entonces en la misma bajo agitación ulterior a 80°C se distribuyen 110 g
5. de bromuro de β -(4-clorofenil)-etilo. Se calienta la mezcla todavía durante 2 horas a la temperatura indicada y entonces se la enfría. Finalmente se recoge la preparación en 400 cm³ de cloruro de metileno, se lava la solución de cloruro de metileno con agua hasta la reacción neutra, se
10. separa la fase orgánica, se la seca, se evapora el disolvente y se somete el residuo a la llamada destilación empezante a 100°C bajo una presión de 0,01 mm Hg.

- De este modo se obtienen 95 g (41 % de la teoría) del éster del ácido O-etil-O-(4-clorofenil)-S- β -(4'-clorofenil)-etil- γ -tiofosfórico en forma de un aceite no destilable con el índice de refracción $n_D^{22} = 1,5690$.
20. Calculado para C₁₆H₁₇Cl₂O₃PS (peso molecular 391):
- | | | | | | | |
|-------------|---|--------|---|--------|----|---------|
| | P | 7,9 %; | S | 8,2 %; | Cl | 18,2 %; |
| encontrado: | P | 8,2 %; | S | 7,8 %; | Cl | 17,9 %. |

Ejemplo 8



5. A una solución de 110 g (0,4 moles) de cloruro de éster de ácido O-etil-O-(3-clorofenil)-tionofosfórico en 200 cm³ de agua y 200 cm³ de etanol, a 20°C bajo agitación se agregan 48 g de hidróxido de potasio disueltos en 100 cm³ de agua, subiendo la temperatura de la mezcla hasta 70 °C. Una vez terminada la adición, se calienta la preparación todavía durante 4 horas a la temperatura de ebullición. Subsiguientemente a 80°C se agregan 88 g de bromuro de β -
10. (4-clorofenil)-etilo a la mezcla de reacción, se la calienta durante 2 horas a esta temperatura y finalmente se la enfría. Después del enfriamiento, se recoge la mezcla en cloruro de metileno.
15. Se lava la solución de cloruro de metileno hasta la reacción neutra, se la seca y se evapora el disolvente. Se somete el residuo a la llamada destilación empezante a 90°C/0,01 mm Hg. Se obtiene el éster del ácido O-etil-O-(3-clorofenil)-S-[β-(4'-clorofenil)-etil]-tiofosfórico como un aceite insoluble en agua, que puede ser destilado en
20. pequeñas cantidades a 140°C bajo una presión de 0,01 mm Hg y que tiene el índice de refracción de $n_D^{22} = 1,5708$. El rendimiento es de 80 g (51 % de la teoría).

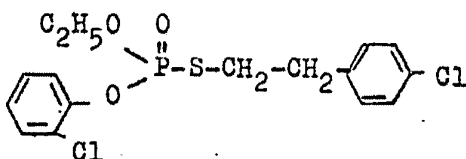


Calculado para $C_{16}H_{17}Cl_2O_3PS$ (peso molecular 391):

P 7,9 %; S 8,2 %; Cl 18,2 %;

encontrado: P 7,9 %; S 8,2 %; Cl 17,6 %.

Ejemplo 9



5.

En forma análoga al Ejemplo 8, por saponificación de cloruro de éster de ácido O-etil-O-(2-clorofenil)-tiofosfórico y por reacción subsiguiente con bromuro de β -(4-clorofenil)-etilo, se obtienen 75 g (48 % de la teoría) de éster de ácido O-etil-O-(2-clorofenil)-S- β -(4'-clorofenil)-etil-tiofosfórico como un aceite insoluble en agua y no destilable con el índice de refracción de $n_D^{22} = 1,5667$, que sin embargo puede ser sometido a la llamada destilación emezante a $80^\circ C/0,01$ mm Hg.

10.

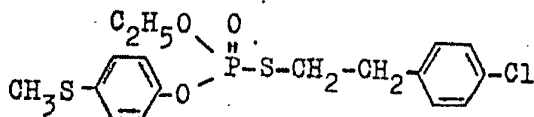
Calculado para $C_{16}H_{17}Cl_2O_3PS$ (peso molecular 391):

P 7,9 %; S 8,2 %; Cl 18,2 %;

15.

encontrado P 8,0 %; S 7,6 %; Cl 18,1 %.

Ejemplo 10.

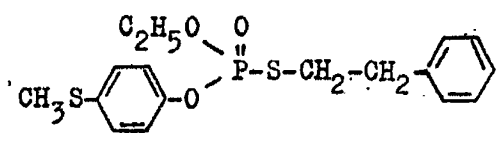




Por reacción de 114 g (0,4 moles) de cloruro de éster de ácido O-etil-O-(4-metilmercapto-fenil)-tionofosfórico con una lejía acuoso-alcohólica a 20-60°C y por subsiguiente reacción con 88 g de bromuro de β-(4-clorofenil)-etilo bajo las condiciones indicadas en el Ejemplo 8, así como por la llamada destilación empezante del producto de reacción a 80°C/0,01 mm Hg, se obtiene el éster del ácido O-etil-O-(4-metilmercapto-fenil)-S-β-(4'-clorofenil)-etil-tiolfosfórico en forma de un aceite del índice de refracción $n_D^{22} = 1,5942$ que es insoluble en agua y no destilable. El rendimiento es de 85 g (53 % de la teoría).

Calculado para $C_{17}H_{20}ClO_3PS_2$ (peso molecular 402,5):
 P 7,7 %; S 15,9 %; Cl 8,8 %;
 encontrado: P 7,6 %; S 14,9 %; Cl 9,5 %.

15. Ejemplo 11



142 g (0,5 moles) de cloruro de éster de ácido O-etil-O-(4-metilmercaptofenil)-tionofosfórico se saponifican, en la forma descrita en los ejemplos precedentes, a 20-70°C con 60 g de hidróxido de potasio disueltos en 120 cm³ de agua y subsiguientemente se hacen reaccionar con 93 g de bromuro de β-feniletilo.

Después de la llamada destilación empezante del producto de reacción a 70°C bajo una presión de 0,01 mm Hg, se



obtienen 105 g (57 % de la teoría) del éster del ácido O-etil-O-(4-metilmercaptofenil)-S-(β -fenil-etil)-tiolfosfórico como un aceite insoluble en agua que puede ser destilado en pequeñas cantidades, entonces tiene el punto de

5. ebullición de 134°C/0,01 mm Hg y el índice de refracción de $n_D^{22} = 1,5890$.

Calculado para $C_{17}H_{21}O_3PS_2$ (peso molecular 368):

P 8,4 %; S 17,4 %;

encontrado: P 8,3 %; S 17,4 %.

10.

- 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 cuan

15.

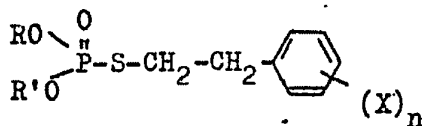
to no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 9 de mayo de 1968, bajo el número P 17 68 399.7, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vi

20.

gor, 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 PREPARACION DE O-ALQUIL-O-ARIL-TIOLFOSFATOS; caracterizándose por lo siguiente:

25.

1ª.- Procedimiento para la preparación de O-alquil-O-aril-tiolfosfatos, de fórmula:





en la cual representan:

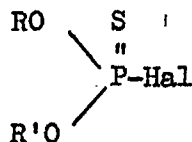
R un radical alquilo de bajo peso molecular,

R' un resto fenilo, halogenofenilo, alquilfenilo de bajo peso molecular, alquilmercaptofenil de bajo peso molecular, alquil-alquilmercaptofenilo con ambos radicales alquilo de bajo peso molecular, alcoxifenilo de bajo peso molecular, alquil-halogenofenilo con el radical alquilo de bajo peso molecular, o naftilo,

5.

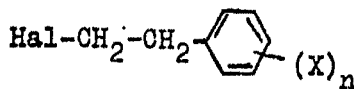
X un átomo de halógeno y

10. n uno de los valores 0, 1 y 2, caracterizado porque halogenuros de ésteres de ácidos O-alquil-O-aril-tionofosfóricos de la fórmula



se saponifican y los productos de saponificación, convenientemente sin aislamiento previo, subsiguientemente se hacen reaccionar con halogenuros de β-feniletilo de la fórmula

15.



teniendo en las fórmulas precedentes, R, R', X y n los significados anteriormente indicados, mientras que Hal representa un átomo de halógeno.

20.

2ª.- Procedimiento para la preparación de O-alquil-O-aril-tiolfosfatos, tal y como queda sustancialmente descri



to en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 51 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

9 MAY 1969

5.

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
c. p. Fernando F. Hernández Ruiz