

370202

FATENTE DE INVENCION

Le A 11 655-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMIDAS
DE O,S-DIESTERES DE ACIDO TIONOETILOFOSFORICO.

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I.P.C.

CLASE C 07 A 01

SUBCLASE C 07

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

=====



4 AGO 1955

1

La presente invención se refiere a nuevo procedimiento químicamente característico para la preparación de amidas de O,S-diésteres de ácido tionotiofosfórico que pueden ser utilizados como agentes insecticidas, acaricidas y fungicidas y que, además, tienen un efecto repelente de aves y roedores. -

5

10

Ya es conocido que amidas de O,S-diésteres de ácido tionotiofosfórico sustituidos en el nitrógeno, son obtenidas si los correspondientes halogenuros de amidas de O-ésteres de ácido tionofosfórico se hacen reaccionar con mercáptidos metálicos según las indicaciones de las Patentes norte-americanas Nos. 3.072.702 y 3.062.705. Ese procedimiento, sin embargo, no es apropiado para la preparación de amidas de O,S-diésteres de ácido tionotiofosfórico N-insustituídas, en vista de que los halogenuros de amidas de O-ésteres de ácido tionofosfórico requeridos para el mismo hasta ahora son desconocidos y evidentemente tampoco son obtenibles debido a su inestabilidad. -

15

20

25

Además, de la Patente norte-americana No. 3.165,545 es conocido que amidas de O,S-diésteres de ácido tionotiofosfórico son obtenidos si, en el cloruro de tiofosforilo, los átomos de cloro son intercambiados gradualmente y sucesivamente en secuencia arbitraria por restos alcoxi, arilmercapto y amido en presencia de agentes ligadores de ácidos. Tampoco ese procedimiento ha de entrar en consideración para la producción técnica de amidas de O,S-diésteres de ácido tionotiofosfórico N-insustituídas. Además, la metodología de ese procedimiento tiene las desventajas de



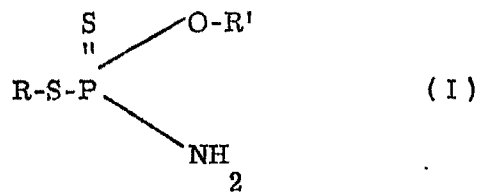
1 un elevado consumo de agentes ligadores de ácidos y de la escasa
pureza de los productos finales, ya que tampoco los productos de
las etapas intermedias pueden ser purificados. -

5 Finalmente, en la Patente rusa soviética
No. 185.345, se dá a conocer que amidas de O,S-diésteres de ácido
tionotiofosfórico pueden ser preparadas de tal manera que sobre di-
cloruros de O,S-diésteres de ácido tionotiofosfórico se hace actuar
gradualmente y sucesivamente un alcohol o un fenol y una amina en
presencia de aminas terciarias como agentes ligadores de ácidos. -

10 También en ese procedimiento, constituye
una desventaja el consumo relativamente elevado de amina terciaria
como agente ligador de ácidos. -

Ahora se ha encontrado que amidas de O,S-
diésteres de ácido tionotiofosfórico de la fórmula general I

15



20

en la cual

R y R' representan radicales alquilo iguales o distintos saturados o
insaturados de cadena recta o ramificados o cíclicos con 1 a 12 áto-
mos de carbono que eventualmente están sustituidos una o varias ve-
25 ces por átomos de halógenos, grupos alcoxi o alquimercapto, respec-

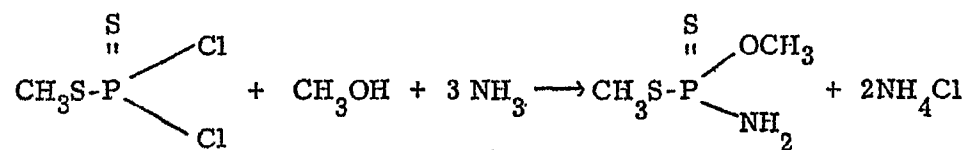


4 AGO. 1952

1 de ácido fosfórico, conduciría a una mezcla de diamida, de amida de
éster y de diéster, en lo que hubiera podido preverse más bien una
formación preferida de una diamida que de una amida de éster, dado
que, como es sabido, con respecto a cloruros de ácidos el amoníaco
5 es mucho más reactivo que los grupos hidroxilo. Por ello, el experto
no podía de ninguna manera esperar que se iba a formar justamente la
amida de éster como único producto principal de la reacción, -

El procedimiento según la invención presenta una serie de ventajas, debiendo mencionarse en primer lugar aquella
10 de ser realizable en forma sencilla. Además, es ventajoso el hecho
de que se logra la introducción de dos grupos funcionales distintos en
una sola etapa de reacción. Con ello, llega a facilitarse considerable-
mente la fabricación técnica de los productos finales. Además, es
ventajoso el hecho de que el procedimiento según la invención dá pro-
15 ductos de reacción de excelente pureza con elevado rendimiento. Ade-
más, no se necesitan aminas terciarias como agentes ligadores de
ácidos. -

Si, como sustancias de partida, se emplean dicloruro de éster S-metílico de ácido tionotiofosfórico y metanol,
20 el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente
esquema de fórmulas



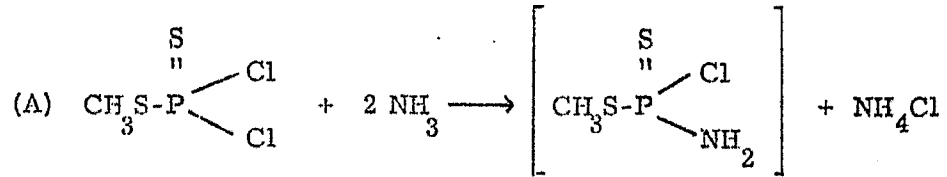
25



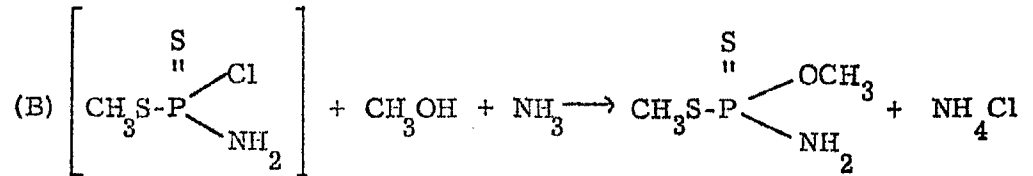
1

Puede suponerse que el desarrollo de la reacción total se lleva a cabo de tal manera que proceden dos etapas de reacción (A) y (B), por ejemplo

5



10



15

El producto intermedio que, debido a la reactividad fuertemente aumentada, de por sí no es estable, inmediatamente después de su formación, tiene la oportunidad de reaccionar con el compuesto de hidroxilo existente en la mezcla de reacción, el que - debido a la manera de conducirse la reacción - siempre está presente en exceso con referencia al amoníaco. -

20

La elevada reactividad del producto intermedio es, en esta forma de proceder, de importancia esencial. Para hacer resaltar el carácter químico típico del procedimiento según la invención, debe mencionarse que el empleo de aminas primarias y secundarias en lugar de amoníaco no conduce ni remotamente a rendimientos

25



1 igualmente buenos en amidas de ésteres N-sustituídas. En estos casos
no hay suficiente reactividad de los correspondientes productos inter-
medios respecto a compuestos de hidroxilo; a causa de ello, ocurre
una formación preferida de diamidas. Como es sabido que cloruros
5 de amidas N-sustituídas son también estables y aislables, con lo que
llega a manifestarse su reactividad relativamente baja. -

Los dicloruros de S-ésteres de ácido tionotio-
fosfóricos y los compuestos de hidroxilo están generalmente definidos
en forma terminante por las fórmulas arriba indicadas. -

10 En las precitadas fórmulas, sin embargo, R y
R' representan preferiblemente radicales alquilo o alqueno iguales
o distintos de cadena recta o ramificados con 1 a 12, particularmente
con 1 a 6 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos por 1 a 3
átomos de halógenos o grupos alcoxi o alquilmercapto de bajo peso
15 molecular; además, R y R' significan preferiblemente radicales ciclo-
alquilo con 5 a 6 átomos de carbono eventualmente sustituidos una o
varias veces por grupos alquilo de bajo peso molecular o por átomos
de halógenos, así como radicales fenilo eventualmente sustituidos por
uno o varios átomos de halógenos o por grupos nitro o grupos alquilo,
20 alqueno, alcoxi, alquilmercapto, alquilsulfoxilo o alquilsulfonilo de
bajo peso molecular. -

Ejemplos de dicloruros de S-ésteres de ácido
tionotiofosfóricos a reaccionar según la presente invención, son:
los dicloruros de los ésteres S-metilico, S-etílico, S-n-propílico,
25 S-isopropílico, S-n-butílico, S-sec-butílico, S-2-cloroetilico,



4 AGO 1968

1 S-ciclohexílico, S-bencílico, S-fenílico y S-mono-, -di- y tricloro-
fenílico de ácido tionotiofosfórico. -

Como ejemplos de compuestos de hidroxilo a
reaccionar según la invención, sean mencionados:

5 los alcoholes metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico,
isobutílico, sec-butílico, ter-butílico, n-amílico, isoamílico,
sec-amílico, ter-amílico, n-hexílico, isohexílico, 2-metilpentílico,
1,2,2-trimetilpropílico, 2,2-dimetilbutílico, pinacolílico, n-hep-
tílico, 3-etilpentílico, 2,3-dimetilpentílico, n-octílico, n-decílico,
10 n-dodecílico, 2-etilhexílico, 2-etil-3-metilpentílico, alílico,
metoxi-metílico, 2-metoxi-etílico, 2-etoxi-etílico, etoxi-metílico,
2-n-butoxi-etílico, clorometílico, 2-cloroetílico, 2,2,2-tricloro-
etílico, 1,3-dicloropropílico, 2-etilmercaptoetílico, 2-metilmercapto-
etílico, etilmercapto-metílico, ciclopentílico, ciclohexílico, metil-
15 ciclohexílico, dimetilciclohexílico, trimetil-ciclohexílico, bencílico,
etilbencílico y diclorobencílico;
fenol, 2-, 3- y 4-clorofenol, 2-, 3- y 4-bromofenol, 2,4-, 3,4- y
2,5-diclorofenol, 2,4,5- y 2,4,6-triclorofenol, 2-, 3- y 4-metil-
fenol, 2-cloro-4-metil-fenol, 3-cloro-4-metil-fenol, 3-metil-4-
20 clorofenol, 4-ter-butyl-fenol, 2-cloro-4-ter-butyl-fenol, 2-, 3- y
4-nitro-fenol, 2- y 3-cloro-4-nitro-fenol, 2,5- y 3,5-dicloro-4-
nitro-fenol, 2- y 3-metil-4-nitro-fenol, 3-nitro-4-metil-fenol,
4-metoxi-fenol, 2- y 3-metoxi-4-nitro-fenol, 3-nitro-4-clorofenol,
3-nitro-4,6-diclorofenol, 2-nitro-4-clorofenol, 4-metilmercapto-
25 fenol, 4-metil-sulfoxil-fenol, 4-metil-sulfonil-fenol, 3-metil-4-



4 133, 1963

1 metilmercapto-fenol, 3,5-dimetil-4-metilmercapto-fenol, 3-metil-
4-metil-sulfoxil-fenol, 3-metil-4-metil-sulfonil-fenol. -

Los dicloruros de S-ésteres de ácido tionotiol-
fosfórico (II) requeridos como materiales de partida para el proce-
5 dimiento según la invención, son conocidos de la literatura (por ejem-
plo "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie", tomo XII/2,
página 682; así como las Patentes rusas soviéticas Nos. 175.962,
180.596 y 185.912) y son fácilmente obtenibles también a una escala
técnica industrial. -

10 El procedimiento de acuerdo con la invención
es realizado preferiblemente en presencia de disolventes o diluyentes
apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos
los disolventes orgánicos inertes. A ellos pertenecen hidrocarburos
aromáticos y alifáticos eventualmente clorados, tales como benceno,
15 nafta, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorometano, di-, tri- y
tetracloroetano, cloroformo, tetracloruro de carbono; además, éte-
res, por ejemplo éter dietílico y éter di-n-butílico, dioxano, tetra-
hidrofurano, pero también cetonas y nitrilos de bajo punto de ebulli-
ción, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y
20 metilisobutilcetona, aceto- y propionitrilo, así como mezclas de es-
tos disolventes; además, ésteres de ácidos carboxílicos, tales como
por ejemplo éster etílico de ácido acético. -

Las temperaturas de reacción pueden variar
dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre -10°
25 y $+20^{\circ}\text{C}$ y preferiblemente entre -5° y $+10^{\circ}\text{C}$. -



4 AGO, 1969

1 En la realización del procedimiento según la
invención, según la clase del alcohol, respectivamente fenol a reac-
cionar, se agrega un exceso 0,1 a 1,5-molar del mismo al dicloruro
del S-éster de ácido tionotiofosfórico disuelto en uno de los disolven-
5 tes arriba mencionados y en esta mezcla se introduce, bajo agitación
y enfriamiento exterior, amoníaco gaseoso hasta la saturación. La
terminación de la reacción se hace notar por la disminución del ca-
lor de reacción y también por el hecho de que el amoníaco comienza
a salir del extremo del aparato. Los productos de reacción son aisla-
10 dos por eliminación del cloruro de amonio mediante filtración, por
lavado y secamiento del filtrado, así como por evaporación del disol-
vente. En la mayoría de los casos, se presentan como líquidos, res-
pectivamente aceites incoloros, pero en parte también en forma cris-
talina. Los productos finales de bajo peso molecular son destilables
15 bajo presión reducida. -

Las amidas de O,S-diésteres de ácido tionotio-
fosfórico N-insustituídas preparables por primera vez según el pro-
cedimiento de la invención, en una reacción que se desarrolla lisa y
llanamente, pertenecen a una clase de sustancias que hasta ahora
20 según métodos conocidos no podían ser preparadas o tan solo podían
ser mal preparadas, lo que surge particularmente del hecho de que
ni los representantes más sencillos (en la fórmula (I) R y R' = alquilo
de bajo peso molecular) fueron descritos antes de ahora en la lite-
ratura. -

25 Como se ha mencionado arriba, los productos



1 del procedimiento se distinguen por una eficacia insecticida y acari-
cida sobresaliente, además, en parte también por un buen efecto fun-
gitóxico, así como un efecto repelente de aves y de roedores. Además,
2 tienen una baja toxicidad para animales de sangre caliente y una baja
5 fitotoxicidad. El efecto pesticida comienza rápidamente y es de una du-
ración prolongada. -

Por ello, los productos del procedimiento son
aplicados con éxito para la protección de plantas y de provisiones,
así como en el sector de la higiene, para combatir insectos nocivos
10 chupadores y mordedores, así como dípteros y ácaros y hongos fito-
patógenos. -

A los insectos chupadores pertenecen esencial-
mente piojuelos o pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde de
durazneros (*Myzus persicae*), el pulgón negro de habas (*Doralis fa-*
15 *bae*), el pulgón de avena (*Rhopalosiphum padi.*), el pulgón de arvejas
(guisantes) (*Macrosiphum pisi*) y el pulgón de las papas (patatas) (*Ma-*
crosiphum 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 pul-
20 gón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas 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 (*Thysanop-*
tera), tales como *Hercinothrips femoralis* y chinches, por ejemplo la
25 chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón



1 (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 *Nepho-*
tettix bipunctatus. -

5 En cuanto a los insectos mordedores, principal-
mente 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 neustria*); además, la noctuela de
10 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*), el bómbrice arrollador de las hojas
de encina (*Tortrix viridana*), el gusano de antiope (*Laphygma frugi-*
perda) y el gusano egipcio de algodón (*Prodenia litura*); además, la
15 polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de harina (*Epehstia*
Kühniella) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*). -

Además, a los insectos mordedores pertenecen
los coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus gra-*
narius = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*),
20 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 to-*
mentosus), el coleóptero de porotos (*Bruchidius* = *Acanthoscelides*
obtectus), el dermesto (*Dermestes frischii*), el coleóptero de Khapra
25 (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de harina de arroz



1 (Tribelium castaneum), el gorgojo de maíz (Calandra o Sitophilus
zeamais), el anobio de pan (Stegobium paniceum), el tenebrión co-
mún (Tenebrio molitor) y la crisomela de cereales (Oxyzaophilus
surinamensis), pero también especies que habitan en la tierra, por
5 ejemplo larvas de eláteros (Agriotes spec.) y larvas de abejorros
(Melolontha melolontha); cucarachas, tales como la cucaracha ale-
mana (Blatella germanica), la cucaracha americana (Periplaneta
americana), la cucaracha de Madeira (Laucophaea o Rhyparobia ma-
deirae), la cucaracha oriental (Blatta orientalis) la cucaracha gigan-
10 te (Blaberus giganteus) y la cucaracha gigante negra (Blaberus fus-
cus), así como Henschoutedenia flexivitta; además, ortópteros por
ejemplo el grillo (Acheta domesticus); comejenes, tales como los co-
mejenes de tierra (Reticulitermes flavipes) e himenópteros, tales co-
mo las hormigas, por ejemplo la hormiga de pradera (Lasius niger). -

15 Los dípteros comprenden esencialmente las mos-
cas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (Drosophila melano-
gaster), 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 moscar-
20 da (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 malaria (Anopheles stephensi). -

A los ácaros (Acari) pertenecen particularmente
25 los ácaros hiladores (Tetranychidae), tales como los ácaros hiladores



1 de habas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus altacae* o *Tetranychus*
urticae) y los ácaros hiladores de frutales (*Paratetranychus pilosus*
= *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas por ejemplo el ácaro de agalla
de groselleros (*Eriophyes ribis*) y tarsónemidos, por ejemplo el áca-
5 ro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro de cicla-
menes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente, aradores, tales como el
arador de cueros (*Ornithodoros moubata*). -

En la aplicación contra insectos nocivos para la
higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los pro-
10 ductos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efec-
to residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resisten-
cia a álcalis sobre bases encaladas. -

Según la finalidad de su aplicación, las subs-
tancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales,
15 tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y
granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida,
por ejemplo mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale
decir, disolventes líquidos y/o sustancias de vehículo, eventualmen-
te con el empleo de agentes superficialmente activos, vale decir, emul-
20 sivos y/o agentes dispersantes, pudiéndose, por ejemplo en el caso
de la utilización del agua como diluyente, emplear eventualmente di-
solventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en considera-
ción esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromá-
ticos (por ejemplo xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clora-
25 dos (por ejemplo clorobenzenos), parafinas (por ejemplo fracciones



4 AGO 1969

1 de petróleo), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), disolventes
fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de di-
metilo, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo: polvos
minerales naturales (por ejemplo caolines, arcillas, talco, creta) y
5 polvos minerales sintéticos (por ejemplo ácido silícico altamente dis-
perso, silicatos); como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos,
tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxi-
etileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos,
sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejem-
10 plo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa. -

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

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

Así, los productos del procedimiento pueden ser aplicados también con buen éxito en el procedimiento de volumen ultra-
bajo, donde sea posible aplicar formulaciones sin diluyentes con un
20 contenido de sustancia activa de hasta un 95 % o hasta el 100 %. -

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

25 Las sustancias activas pueden ser aplicadas



1 como tales, como formulaciones o como formas de aplicación prepa-
radas de las mismas, tales como soluciones listas para el uso, con-
centrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, preparados ro-
ciables, pastas, polvos solubles, preparados para empolverar y gra-
5 nulados. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por
riego, rociada o pulverización, vaporización, gasificación, fumiga-
ción, distribución, espolvoreo, etc. -

En comparación con sustancias activas de una
constitución análoga y de igual campo de acción hasta ahora conocidas
10 de la literatura, los productos del presente procedimiento se distin-
guen sorprendentemente por una eficacia substancialmente mayor y una
toxicidad considerablemente más baja para animales de sangre calien-
te. Por consiguiente, constituyen un verdadero enriquecimiento de
la técnica. Esta inesperada superioridad, así como el efecto sobre-
15 saliente de los compuestos preparables según el procedimiento, sur-
gen de los siguientes resultados de los ensayos hechos al respecto. -

Ejemplo A.

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

20 emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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 indica-
da de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concen-
25 tración deseada. -



4 1969

1

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta el estado húmedo de rocío, y sobre las hojas se colocan orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*). -

5

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 fue matada ninguna oruga. -

10

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla 1:

15

20

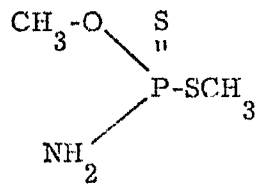
25



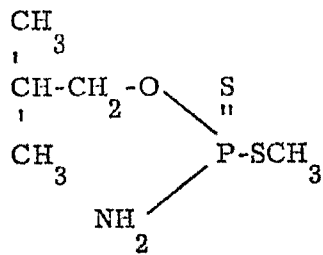
Tabla 1.

Ensayo con Plutella

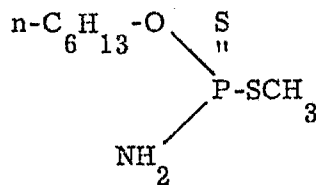
Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
-------------------------------------	--	---



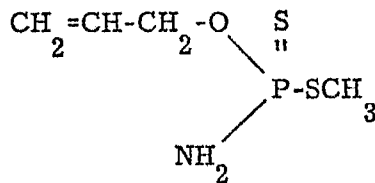
0,1	100
0,01	100



0,1	100
0,01	100



0,1	100
0,01	95

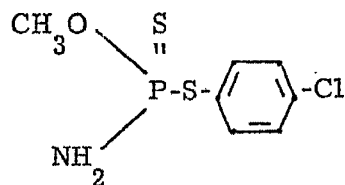
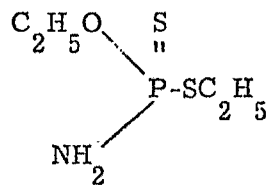
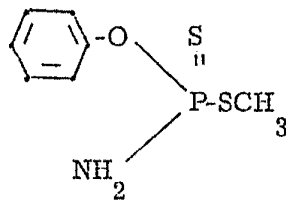
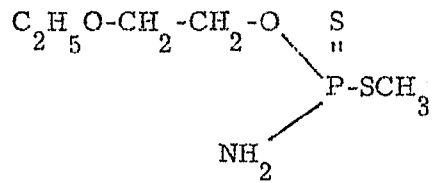


0,1	100
0,01	100
0,001	100



4 AGO, 1969

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
-------------------------------------	--	---





4 AGO. 1969

1

Ejemplo B.

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

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 repollo (*Brassica oleracea*) atacadas fuertemente por el pulgón de durazneros (*Myzus persicae*), hasta su mojadura a tal grado que el líquido gotea de las mismas. -

15

Al cabo del tiempo indicado, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, y 0 % que no fue matado ningún pulgón. -

20

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente Tabla 2:

25



1

Ejemplo C.

Ensayo con Rhopalosiphum (efecto sistemático)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcló 1 parte en peso de la 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 indicada. -

10

Con la preparación de sustancia activa se riegan plantas de avena (*Avena sativa*) fuertemente atacadas por el pulgón de avena (*Rhopalosiphum padi*), de tal manera que la preparación de sustancia activa penetra en el suelo sin mojar las hojas de las plantas de avena. La sustancia activa es absorbida por las plantas desde el suelo y así llega a las hojas atacadas. -

15

Al cabo del tiempo indicado, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, y 0 % que no fue matado ningún pulgón. -

20

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente Tabla 3:

25



4 000 1000

1

Ejemplo D.

Ensayo con Doralis (efecto sistemático)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la 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

Con la preparación de sustancia activa se riegan plantas de habas (vicia faba) fuertemente atacadas por el pulgón negro de habas (*Doralis fabae*), de tal manera que la preparación de sustancia activa penetra en el suelo, sin mojar las hojas de las plantas de habas. La sustancia activa es absorbida por las plantas desde el suelo y así llega a las hojas atacadas. -

15

Al cabo del tiempo indicado, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, y 0 % que no fue matado ningún pulgón. -

20

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

25



4 AUG 1950

Tabla 4.

Ensayo con Doralis (efecto sistemático)

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 4 días
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{P-SCH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array} $	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{O} \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{P-SCH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array} $	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98
$ \begin{array}{c} \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{P-SCH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array} $	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{-O} \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{P-SCH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array} $	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100



4 AGO 1969

Tabla 5.

Ensayo de la dosis letal DL₁₀₀ (Sitophilus granarius)

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en %
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} / \text{OCH}_3 \\ \backslash \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	90 0
(conocido)		
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} / \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \backslash \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2	0
(conocido)		
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} / \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \backslash \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	100 70
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} / \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \backslash \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	100 90



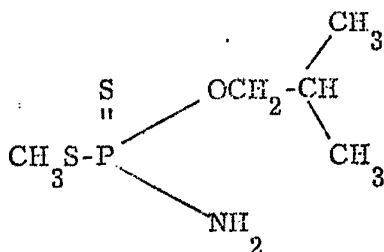
4 AGO 1960

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en %
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_4\text{H}_9^{-n} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	100 100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_5\text{H}_{11}^{-n} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	100 100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_6\text{H}_{13}^{-n} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	100 95
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{-S-P} \begin{array}{l} \diagup \text{O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	100 100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	100 100

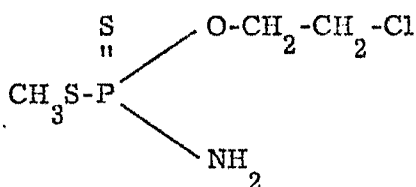


4 AGO 1959

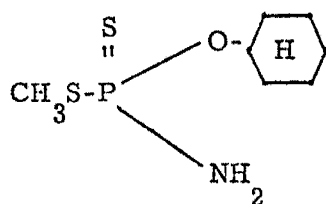
Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en %
-------------------------------------	--	--------------------------------



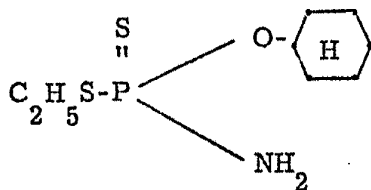
0,2	100
0,02	100



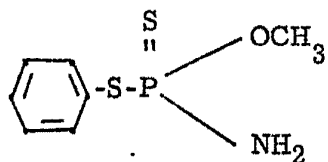
0,2	100
0,02	100



0,2	100
0,02	100



0,2	100
0,02	100



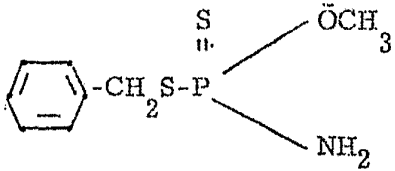
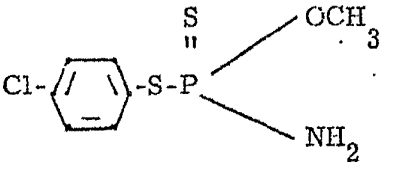
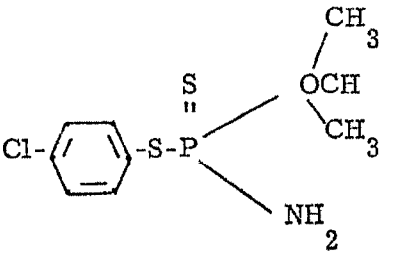
0,2	100
0,02	100



4. AGO. 1969

Substancia activa
(constitución)

concentración de la subst. act. en % grado de destrucción en %

	0,2 0,02	100 80
	0,2 0,02 0,002	100 100 30
	0,2 0,02	100 100



4 AGO. 1969

1

Ejemplo F.

Ensayo de la dosis letal DL_{100}

Insectos de ensayo: *Blatta orientalis*

Disolvente: acetona

5

2 partes en peso de la sustancia activa son recogidas en 1000 partes en volumen del disolvente. Se diluye la solución obtenida con disolvente ulterior hasta las concentraciones deseadas. -

10

Con una pipeta se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en una placa de Petri, sobre cuyo fondo se encuentra un papel filtrante de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri permanece abierta hasta que se haya evaporado el disolvente totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta ser diferente la cantidad de sustancia activa por m^2 de papel filtrante. Subsiguientemente se colocan 10 insectos de ensayo (cucarachas orientales) en cada placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio. -

15

20

Se contralorea el estado de los insectos de ensayo al cabo de un día y de 3 días a contar desde la iniciación de los ensayos. Se determina el efecto de abatimiento (Knock down) en %.

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, los animales de ensayo y los resultados surgen de la siguiente Tabla 6:

25



Tabla 6.

Ensayo de la dosis letal DL₁₀₀ (*Blatta orientalis*)

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de des- trucción en %
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>0</p>
(conocido)		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2	0
(conocido)		
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>60</p>
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>100</p>
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O}-\text{C}_3\text{H}_7-n \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>100</p>



4 AGO. 1969

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en %
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_4\text{H}_9\text{-n} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	100 100 30
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_5\text{H}_{11}\text{-n} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	100 100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S-P} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	100 100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S-P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	100 100 30
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-S-P} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	100 60 30



4 200 1060

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{S-P} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{O-CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,2 0,02	100 100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{S-P} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{-CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,2 0,02 0,002	100 100 60
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{S-P} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{O-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,2 0,02	100 100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{S-P} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,2 0,02	100 100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{S-P} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{O-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,2 0,02	100 100



4 ABO. 1969

Substancia activa
(constitución)

concentración de la subst. act. en %
grado de destrucción en %

$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{P} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{1}{\text{C}}}-\underset{2}{\text{CH}}-\underset{2}{\text{CH}}-\underset{3}{\text{CH}_3} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$	0,2	100
	0,02	60



4 AGO, 1968

1 Ejemplo G.

Ensayo de la dosis letal DL_{100} para dípteros

Insectos de ensayo: Musca domestica

Disolvente: acetona.

5 2 partes en peso de la substancia activa son recogidas en 1000 partes en volumen del disolvente. Se diluye la solución obtenida con disolvente ulterior hasta las concentraciones menores deseadas. -

10 Con una pipeta se colocan 2,5 ml de la solución de substancia activa en una placa de Petri, sobre cuyo fondo se encuentra un papel filtrante de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri permanece abierta hasta que se haya evaporado totalmente el disolvente. Según la concentración de la solución de substancia activa resulta ser diferente la cantidad de substancia activa por m^2 de papel filtrante. Subsiguientemente se colocan unos 25 insectos de ensayo (moscas domésticas) en cada placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio. -

15 Se contralorea el estado de los insectos de ensayo cada hora. Se determina aquél tiempo que es necesario para un efecto de abatimiento (Knock down) al 100 %. -

20 Los insectos de ensayo, las substancias activas, las concentraciones y los tiempos al cabo de los cuales se observa un efecto de abatimiento al 100 %, se apreciarán de la siguiente Tabla 7:

25



Tabla 7.

Ensayo del tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros
(Musca domestica)

Substancia activa (constitución)	concentración de la subs. act. en %	TL ₁₀₀
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	150' > 4 ^h
(conocido)		
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02	200' > 4 ^h
(conocido)		
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	110' 165' > 4 ^h
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	95' 155' 210'



4 AGO. 1969

Substancia activa (constitución)	concentración de la subs. act. en %	TL 100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	90' 240' > 4 ^h
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S-P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	110' 140' > 4 ^h
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{-S-P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	160' 260' > 4 ^h
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \nearrow \text{O-C}_3\text{H}_7 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	90' 90' 210'
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S-P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	65' 110' 4 ^h =90 %



4 AGO. 1969

Substancia activa
(constitución)

concentración de
la subs. act. en
%

TL 100

$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{P} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	0,2 0,02 0,002	70' 110' > 4 ^h
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{P} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_5\text{H}_{11} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	0,2 0,02 0,002	100' 210' > 4 ^h
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{P} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{O}-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	0,2 0,02 0,002	110' 210' > 4 ^h
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{P} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{O}-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	0,2 0,02 0,002	100' 190' > 4 ^h
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{S}-\text{P} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	0,2 0,02 0,002	80' 155' > 4 ^h



4 AGO, 1969

1

Ejemplo H.

5

Como ya se ha mencionado, los productos del procedimiento tienen una toxicidad para animales de sangre caliente substancialmente menor que los compuestos conocidos de una constitución análoga. Esta superioridad terminante puede apreciarse de la siguiente Tabla 8:

10

15

20

25

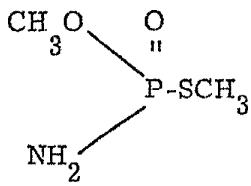


4 AUG 1968

Tabla 8.

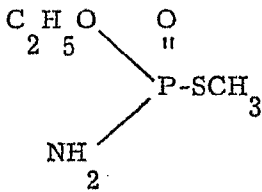
(Toxicidad para animales de sangre caliente)

Substancia activa (constitución)	DL ⁵⁰ para la rata administración oral mg/kg
-------------------------------------	---



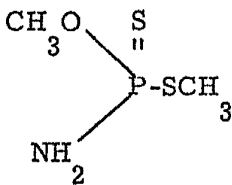
25

(conocido)

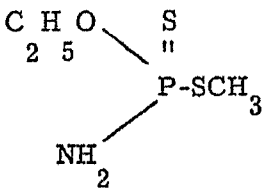


5-10

(conocido)



250-500



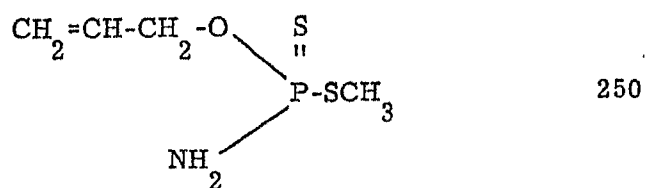
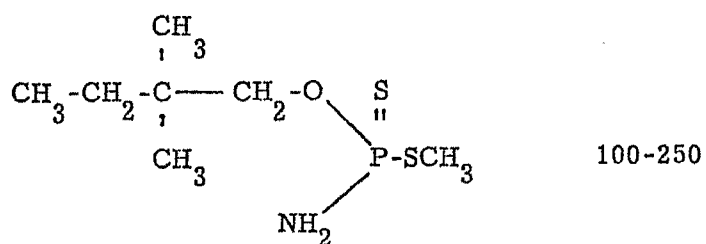
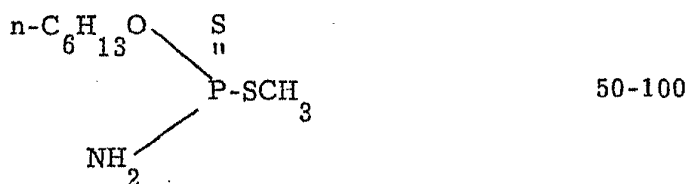
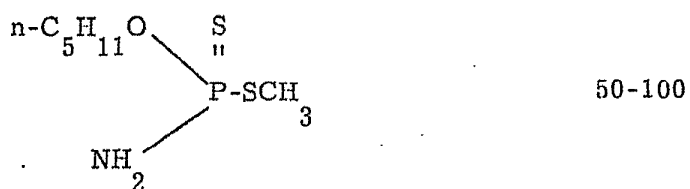
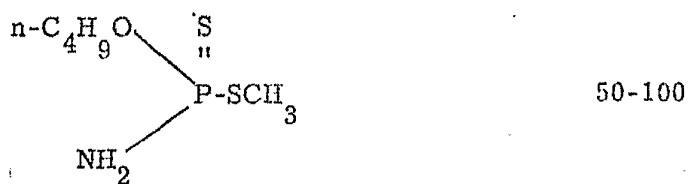
500



4 222 1969

Substancia activa
(constitución)

DL₅₀ para la rata
administración oral
mg/kg

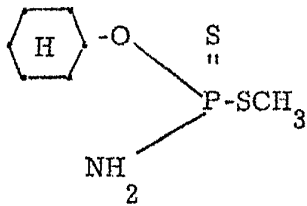




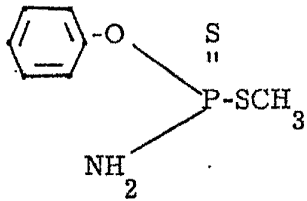
4 AGO, 1969

Substancia activa
(constitución)

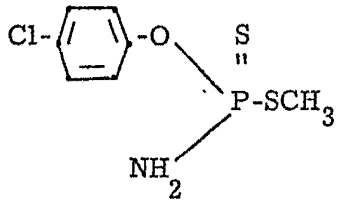
DL₅₀ para la rata
administración oral
mg/kg



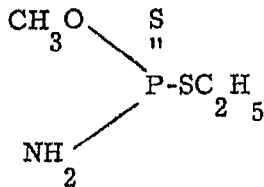
500



250



500-1.000

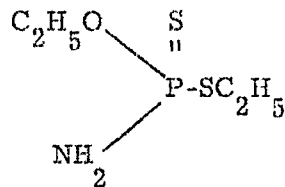


100-250

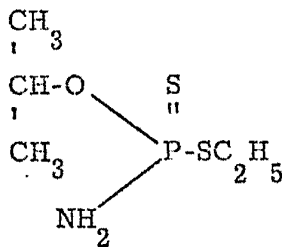


Substancia activa
(constitución)

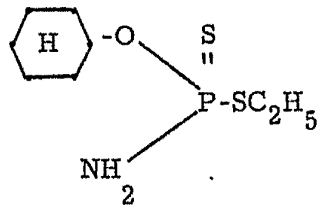
DJ₅₀ para la rata
administración oral
mg/kg



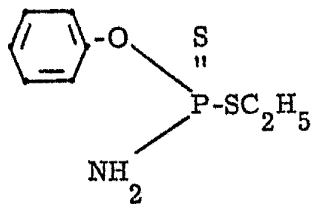
500-1.000



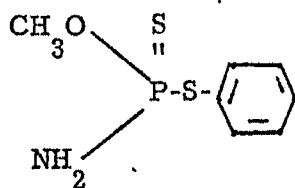
500-1.000



> 1.000



1.000



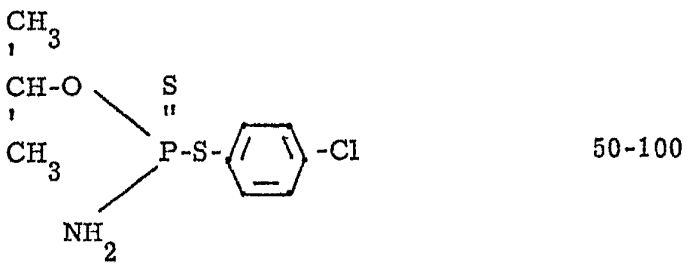
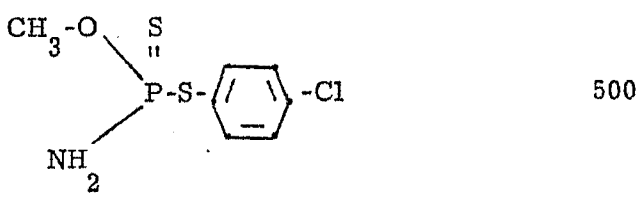
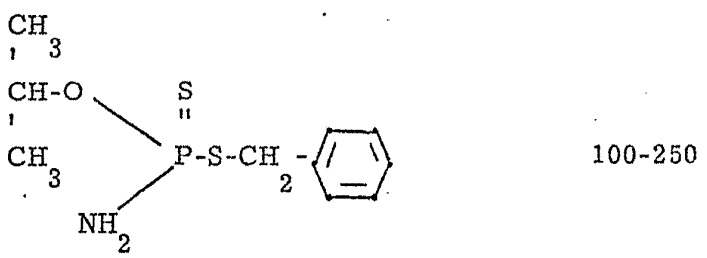
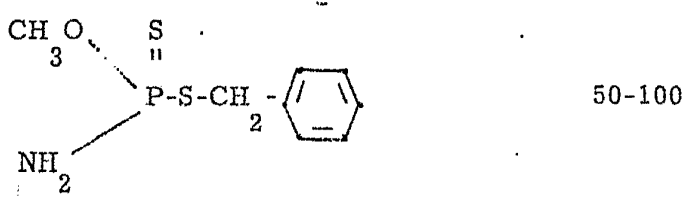
250-500



4 AGO, 1969

Substancia activa
(constitución)

DL₅₀ para la rata
administración oral
mg/kg

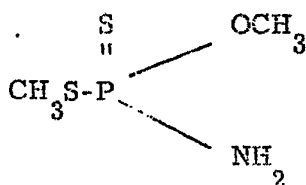




1

Ejemplo 1.

5



10

En una solución de 181 g (1 mol) de dicloruro de éster S-metilico de ácido tionotiofosfórico y de 36 g (1,2 moles) de metanol en 400 cm³ de tolueno, bajo agitación y enfriamiento exterior a una temperatura interior de -5° a 0°C, se introduce amoníaco gaseoso hasta la saturación, lo que requiere un tiempo de aproximadamente una hora. Se elimina por filtración el cloruro de amonio formado y se lava el filtrado tres veces, cada vez con 150 cm³ de agua. Después del secamiento sobre sulfato de sodio, se elimina el disolvente bajo presión reducida. De esta manera se obtienen 112,5 g de un líquido incoloro del índice de refracción de $n_D^{21} = 1,5820$, correspondientes a un rendimiento de un 71,5 % de la teoría. La amida de éster O,S-dimetílico de ácido tionotiofosfórico es destilable sin descomposición y tiene un P.e. = 86°C/0,2 mm Hg. -

15

20

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 157,19:

	P	19,71 %;	S	40,79 %;	N	8,90 %;
encontrado:	P	19,60 %;	S	40,46 %;	N	8,79 %.

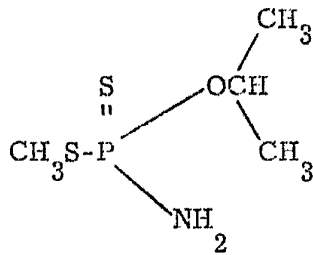
25



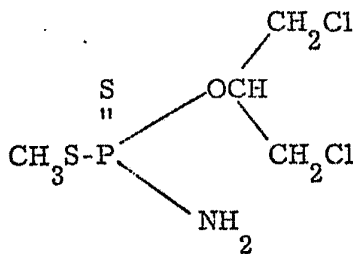
de una lejía alcalina diluída; por otra parte, en el caso de alcoholes de elevado peso molecular insolubles en agua, el exceso puede ser eliminado por destilación. -

Constitución

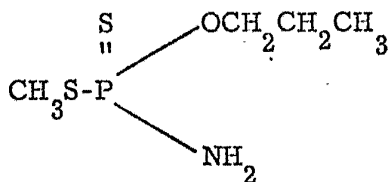
propiedades físicas



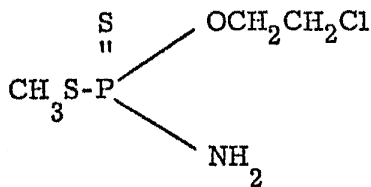
$n_D^{23} = 1,5500$ P.e. $73^\circ\text{C}/0,01 \text{ mm Hg}$
P.f. 33°C (en éter-éter de petróleo)



$n_D^{22} = 1,5784$ aceite incoloro



$n_D^{24} = 1,5528$ P.e. $86^\circ\text{C}/0,05 \text{ mm Hg}$

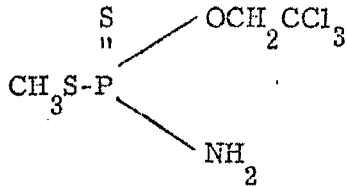


$n_D^{24} = 1,5878$ aceite incoloro

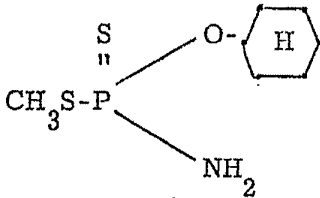


Constitución

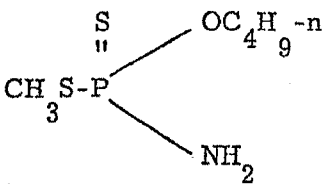
propiedades físicas



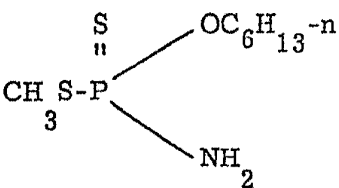
$n_D^{21} = 1,5838$ aceite incoloro



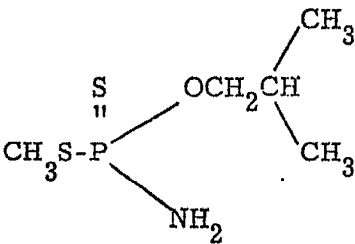
$n_D^{21} = 1,5596$ P.e. $130^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm Hg}$



$n_D^{24} = 1,5427$ P.e. $102^\circ\text{C}/0,2 \text{ mm Hg}$



$n_D^{24} = 1,5266$ aceite incoloro

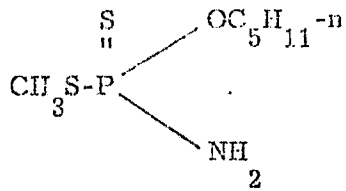


$n_D^{24} = 1,5395$ líquido incoloro

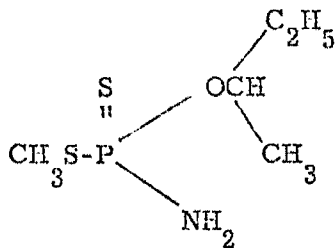


Constitución

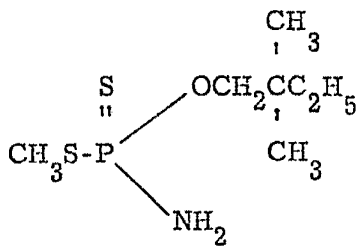
propiedades físicas



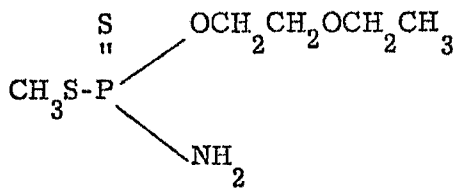
$n_D^{22} = 1,5332$ aceite incoloro



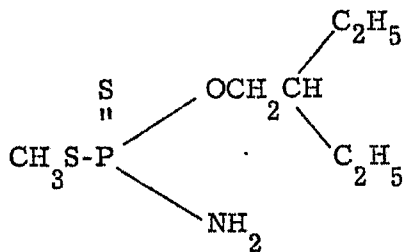
$n_D^{22} = 1,5434$ aceite incoloro



$n_D^{23} = 1,5310$ aceite incoloro



$n_D^{22} = 1,5476$ aceite incoloro

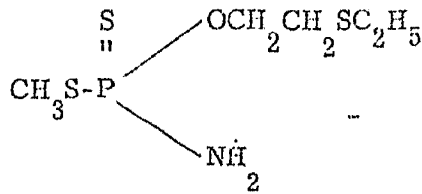


$n_D^{22} = 1,5299$ aceite incoloro



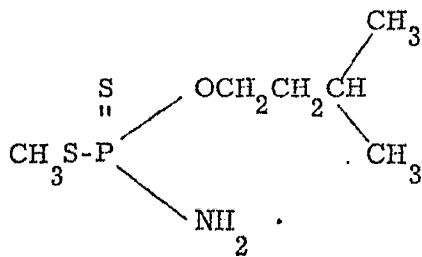
Constitución

propiedades físicas

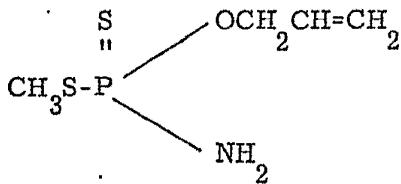


Bajo las condiciones de trabajo (calor) el producto sufre en parte una transposición en la forma de tiol.

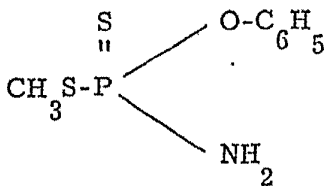
n_D^{24} de la mezcla = 1,5925



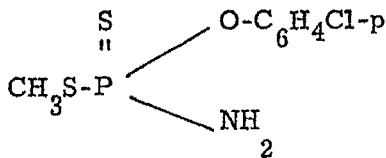
$n_D^{22} = 1,5339$ líquido incoloro



$n_D^{18} = 1,5727$ líquido incoloro



$n_D^{24} = 1,6234$ aceite incoloro



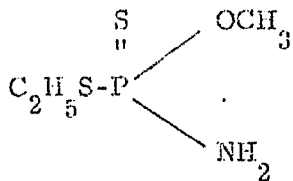
$n_D^{21} = 1,6152$ aceite incoloro



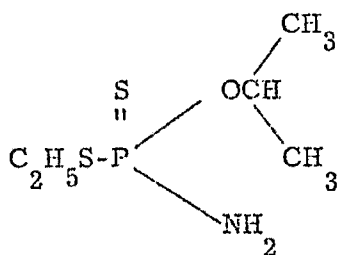
4 AGO. 1969

Constitución

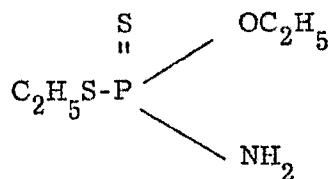
propiedades físicas



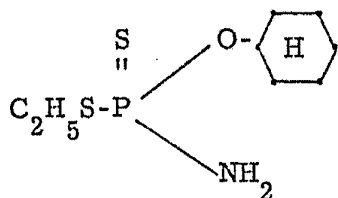
$n_D^{24} = 1,5691$ P.e. $78^\circ\text{C}/0,1 \text{ mm Hg}$



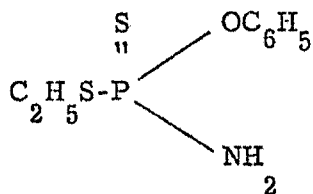
$n_D^{22} = 1,5398$ P.e. $112^\circ\text{C}/2 \text{ mm Hg}$



$n_D^{24} = 1,5530$ P.e. $78^\circ\text{C}/0,01 \text{ mm Hg}$



$n_D^{20} = 1,5627$ aceite incoloro

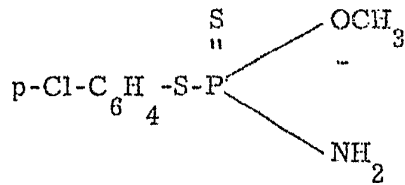


$n_D^{20} = 1,6120$ aceite incoloro

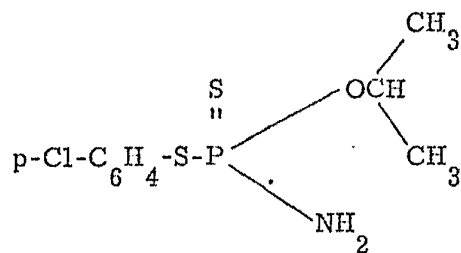


Constitución

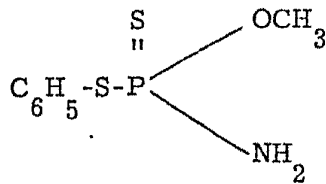
propiedades físicas



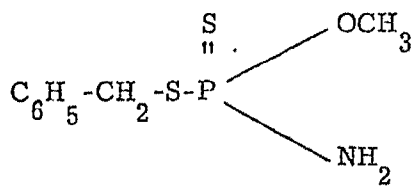
P. f. 95-96°C



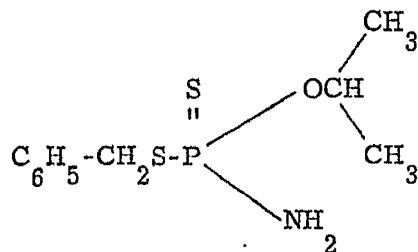
P. f. 43°C (en éter de petróleo)



$n_D^{21} = 1,6215$ aceite incoloro



$n_D^{18} = 1,6217$ aceite incoloro

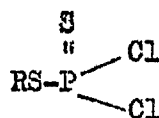


$n_D^{19} = 1,5978$ aceite incoloro



- 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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 5 de agosto de 1968, nº P 17 93.118.9, 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 preparación de amidas de O,S-diésteres de ácido tionotiofosfórico; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.

- 1.- Procedimiento para la preparación de amidas de O,S-diésteres de ácido tionotiofosfórico, caracterizado porque a una temperatura entre -10° y $+20^{\circ}\text{C}$ se introduce amoníaco gaseoso hasta la saturación en la mezcla consistente en un dicloruro de S-éster de ácido tionotiofosfórico de la fórmula general
- 20.



25. y en un compuesto hidroxilo de la fórmula general



- en cuyas fórmulas R y R' representan radicales alquilo de cadena recta, ramificados ó cíclicos saturados o insaturados iguales o distintos con 1 a 12 átomos de carbono que eventualmente están sustituidos una o varias veces
- 30.



- por átomos de halógenos, grupos alcoxi ó alquilmerscapto, respectivamente representan radicales aralquilo o arilo que pueden estar sustituidos una o varias veces por átomos de halógenos, grupos nitro, alquilo, alquenoilo, alcoxi o alquilmerscapto de cadena recta o ramificados.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja a una temperatura entre -5° y $+10^{\circ}\text{C}$.
10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se aplica el compuesto hidroxilo a reaccionar en un exceso de 0,1 a 1,5 moles.
15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trabaja en presencia de un miembro del grupo consistente en disolventes y diluyentes orgánicos inertes.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se trabaja en presencia de un miembro del grupo consistente en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos clorados, éteres, cetonas de bajo punto de ebullición, nitrilos y ésteres de ácidos carboxílicos.
25. 6.- Procedimiento para la preparación de amidas de O,S-diésteres de ácido tionotiofosfórico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.
- Esta memoria consta de cincuenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 de Mayo 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACOSTA Y MODEI
Firmado: ALBERTO BRAVO