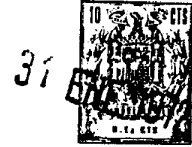


373245



P.- 43.144

Pos-19562 Sumitomo

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE C-07 A-01
SUBCLASE F N

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.

entidad japonesa

con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka  
Japón

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FOSFOROTIOLATOS OR-  
GANICOS"

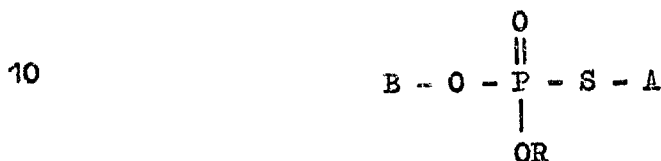
(Clase Internacional C07f)

28.1.72.

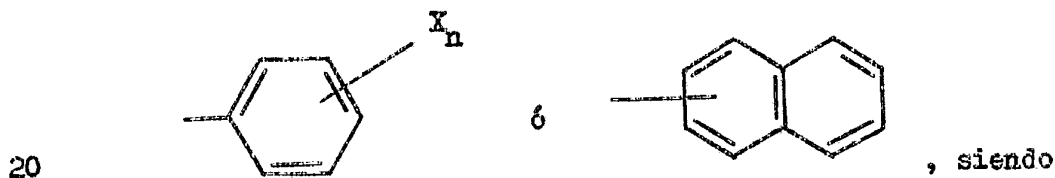
31 EMB-100

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos fosfortiolatos orgánicos, así como a un procedimiento para preparar composiciones insecticidas y fungicidas que contienen dichos compuestos, como ingredientes activos.

Más particularmente, la Invención está relacionada con nuevos fosfortiolatos que tienen la fórmula,



15 en la que R es alcoholo de C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>; A es alcoholo de C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>, alquenoilo de C<sub>3</sub> - C<sub>5</sub>, alquinoilo de C<sub>3</sub> - C<sub>5</sub>, haloalcoholo de C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> o fenilalcoholo de C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>; B es un grupo de fórmula,



X fenilo, fenilalcoholo de C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>, dialcoholamino de C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>, acilamido de C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub> o átomo de halógeno, con tal de que una X por lo menos, sea otro grupo distinto de un átomo de halógeno; y n es un número entero comprendido entre 1 y 5; con un procedimiento pa-



ra preparar dichos compuestos y con composiciones fungicidas que contienen dichos compuestos como ingredientes activos.

5 El 0,0-dimetil-0-p-nitrofenilfosforotioato y los preparados organomercúricos, que se usan en la actualidad en grandes cantidades, tienen una elevada toxicidad para los mamíferos, a pesar de su fuerte acción insecticida y fungicida, y, por consiguiente, su empleo agrícola ha sido causa de discusión.

10 Un objeto de la presente Invención es proporcionar nuevos compuestos que son enérgicos tanto en acción insecticida como fungicida, pero que tienen baja toxicidad para los mamíferos, y no contienen metales pesados como en el caso de los preparados organomercúricos.

15 Otro objeto de la presente Invención es proporcionar un procedimiento para preparar nuevos compuestos insecticidas y fungicidas.

20 Otro objeto más, de la presente Invención es proporcionar excelentes composiciones insecticidas y fungicidas.

Otros objetos de la presente Invención resultarán evidentes de la descripción que sigue.

25 Con objeto de cumplir estos objetos, la presente Invención proporciona nuevos fosforotiolatos orgánicos.  
29.10.69.



nicos, correspondientes a la fórmula (I).

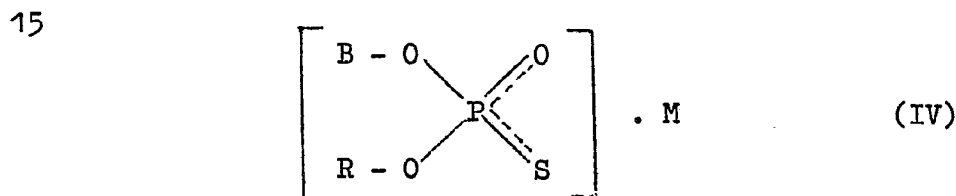
Además, la presente Invención proporciona un procedimiento para producir nuevos fosforotiolatos orgánicos de fórmula (I), que consiste en hacer reaccionar un tiofosfato que tiene la fórmula



en la que R y B tienen el significado anteriormente expuesto, con un hidrosulfuro alcalino, de fórmula



en la que M es un metal alcalino, para formar un tiofosfato que tiene la fórmula,



en la que R, B y M tienen el significado anteriormente expuesto, y hacer reaccionar el tiofosfato con un haluro de fórmula,



en la que Y es un átomo de halógeno; y A tiene el mismo significado anterior.

25  
29.10.69.



Además la presente Invención proporciona com  
posiciones insecticidas y fungicidas que contienen, como  
ingredientes activos, nuevos fosforotiolatos orgánicos de  
fórmula (I).

5                    Los fosforotiolatos orgánicos de fórmula (I)  
tienen acción insecticida y son capaces de reprimir com-  
pleta y ventajosamente insectos dañinos desde el punto  
de vista agrícola y sanitario. Son tan fuertes como el  
O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenil)-tiofosfato o el  
10 O,O-dietil-O-(4-nitrofenil)tiofosfato y son aplicables  
a diversos insectos de un amplio alcance. Es decir, mues-  
tran actividad no sólo frente a insectos perjudiciales  
para el arroz, tales como las larvas de insectos de la  
familia Cicadellidae, horadores del tallo del arroz, si-  
15 no también frente a insectos dañinos que pertenecen a  
los órdenes Coleoptero, Lepidóptero y Díptero, y frente  
a nemátodos parásitos de plantas. En particular, los com  
puestos presentes se caracterizan por mostrar fuerte to-  
xicidad frente a ácaros y pulgones y por exhibir una mar  
20 cada actividad contra escarabajos, tales como los gorgo-  
jos de las habas, los gorgojos del arroz y los insectos  
que abarquillan las hojas.

Además, los presentes compuestos tienen efec-  
to fungicida sobre diversas enfermedades de las plantas  
y muestran efectos sobresalientes de represión de la in-

25  
29.10.69.



fección del arroz, de la mancha de las hojas del arroz por el hongo Helminthosporium, del tizón de la cáscara del arroz y semejantes. Los presentes compuestos tienen tanto acción insecticida como fungicida y por tanto pueden reprimir, simultáneamente, enfermedades de plantas e insectos perjudificales. Esto constituye un punto excelente que nunca, hasta la fecha, había sido visto.

Los compuestos presentes no contienen metal pesado, como ocurre con las preparaciones organo-mercúricas, ni exhiben una toxicidad aguda tan fuerte como en el caso del O,O-dietil-o-(p-nitrofenil)-tiofosfato, sino que son menos tóxicos y, por tanto, sumamente ventajosos para su manipulación.

Los fosforotiolatos orgánicos de la fórmula (I) tienen una toxicidad inferior para los mamíferos y pueden emplearse con seguridad. Además, pueden formularse en composiciones insecticidas y fungicidas de efectos elevados de represión para los insectos dañinos y las enfermedades de plantas y pueden utilizarse ventajosamente en diversos campos, como productos químicos para agricultura, horticultura, saneamiento del medio y cría del ganado.

Son ejemplos típicos de los fósforotiolatos orgánicos que tienen la fórmula (I), los siguientes:

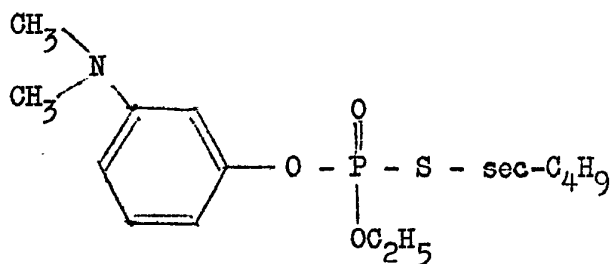
29.10.69.



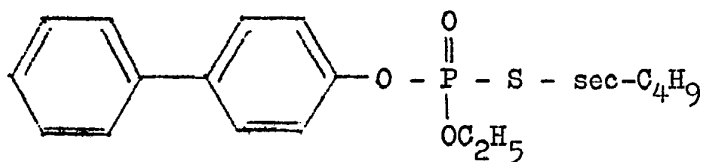
Compuesto  
Nº.

Fórmula estructural

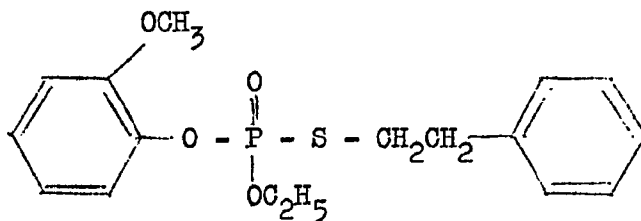
(1)



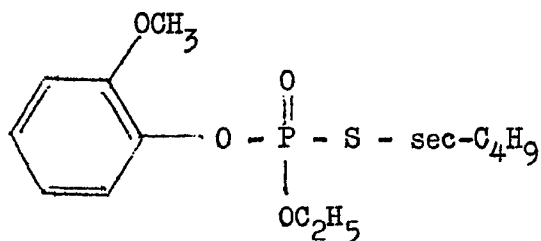
(2)



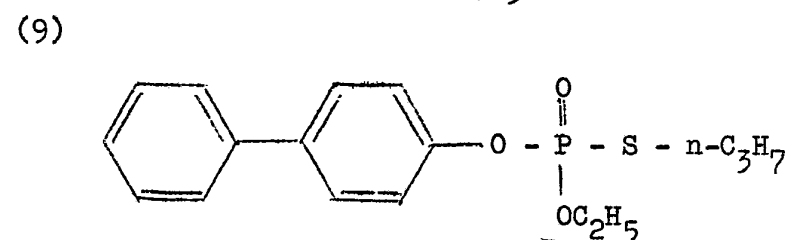
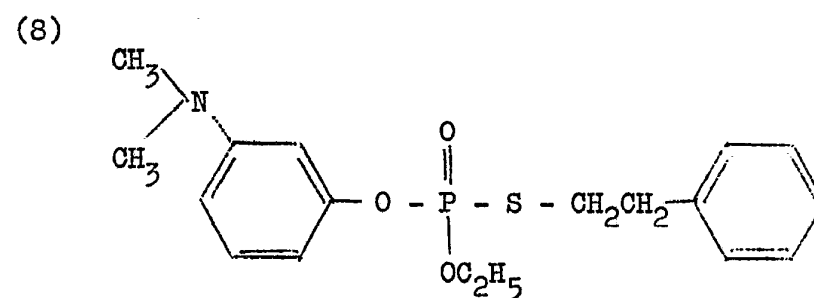
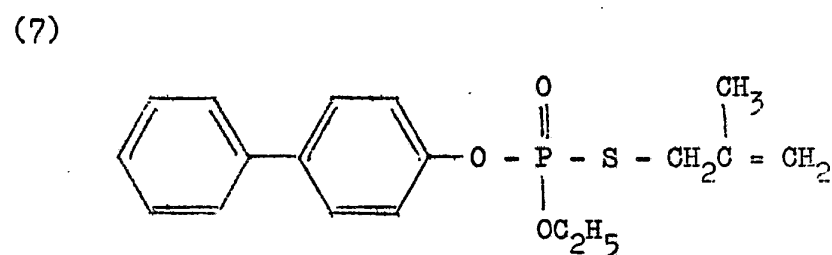
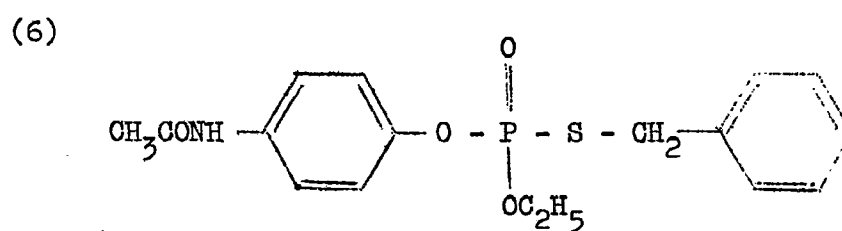
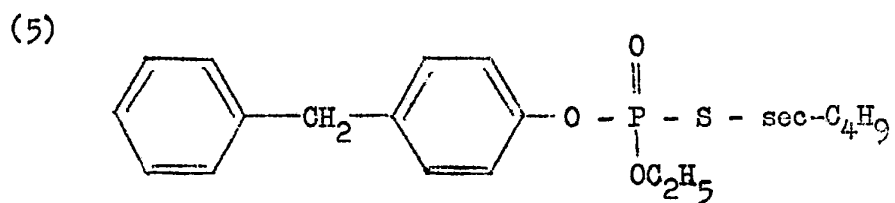
(3)



(4)



29.10.69.

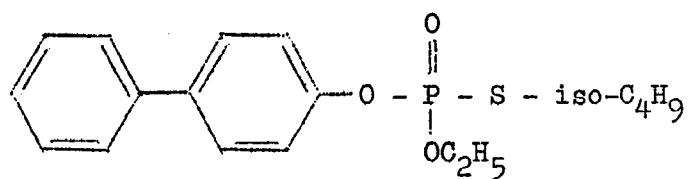


29.10.69.

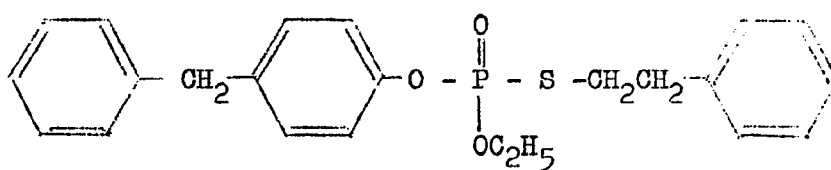
373245



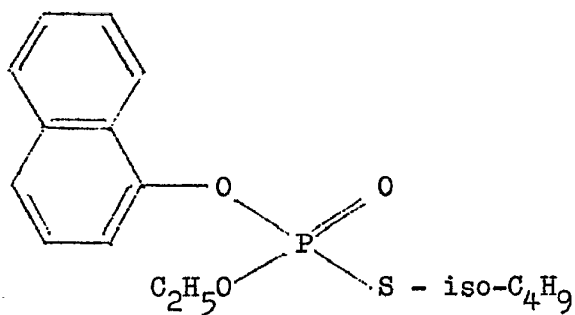
(10)



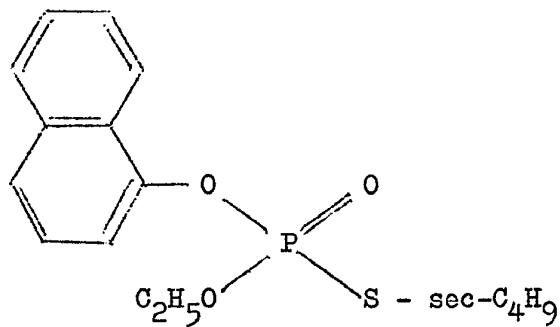
(11)



(12)



(13)

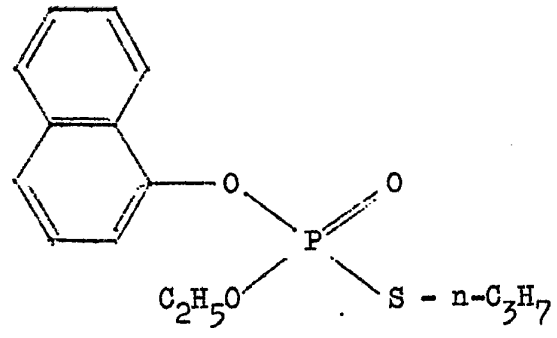


29.10.69.

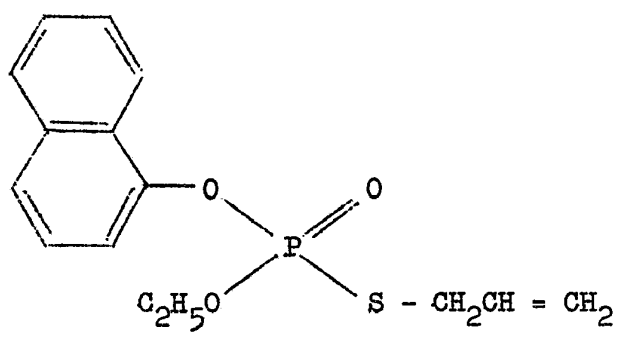
**373245**



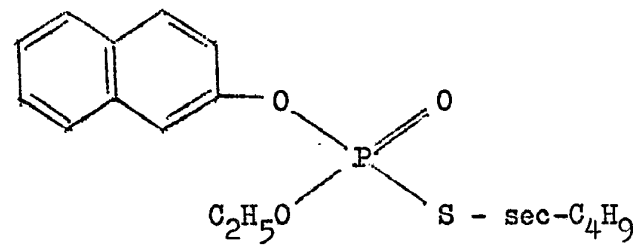
(14)



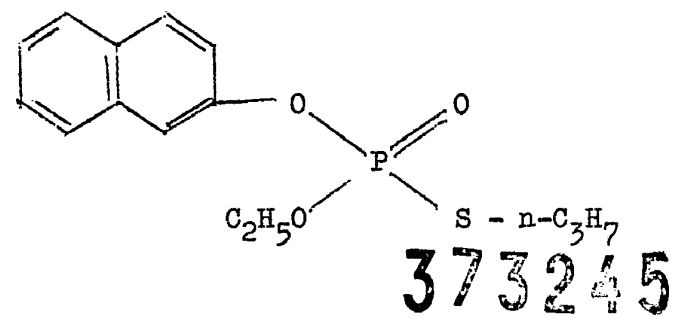
(15)



(16)



(17)

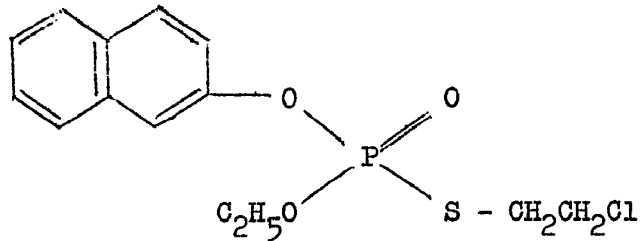


373245

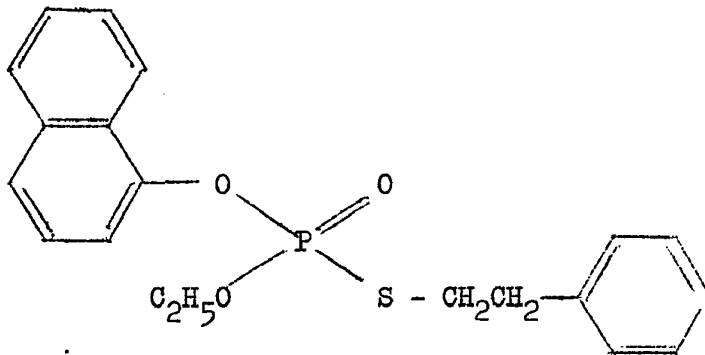
29.10.69.



(18)



(19)



En la presente Invención los fosforotiolatos orgánicos se obtienen como sigue:

Se prepara el hidrosulfuro de metal alcalino introduciendo sulfuro de hidrógeno en una solución de un hidróxido del metal alcalino hasta que la solución queda saturada de sulfuro de hidrógeno.

Como ejemplos de disolventes utilizados en este procedimiento se incluyen alcoholes como el metanol, el etanol o el metil celosolve, agua, dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, y como ejemplos de hidróxidos de

10  
29.10.69.



metal alcalino se incluyen el hidróxido sódico y el hidróxido potásico. A la solución de hidrosulfuro de metal alcalino así obtenida, se añade 1 mol de tionofosfato de la fórmula (II) por mol del hidróxido de metal alcalino, y la mezcla de reacción resultante se agita calentando, lo que da por resultado la des-alcoholación del tionofosfato y la obtención de cristales (o sustancia oleosa viscosa) de tiofosfato correspondiente a la fórmula (IV). Después de aislamiento o sin él, el tiofosfato así obtenido, de fórmula (IV) se somete a una reacción de condensación con un haluro de la fórmula (V), poniendo en contacto 1 mol del tiofosfato con 0,9 - 1,3 moles del haluro, en presencia o ausencia de un disolvente adecuado.

Ejemplos del disolvente usado son: alcoholes tales como metanol o etanol; cetonas tales como acetona o metil-etil-cetona, y agua.

Una vez terminada la reacción de condensación, se elimina el disolvente bajo presión reducida, se añade al residuo obtenido un disolvente orgánico tal como tolueno, se lava a fondo la solución resultante con una solución alcalina acuosa, diluída, tal como con una solución acuosa diluída de carbonato sódico, y con agua, y después la capa orgánica se seca sobre un agente desecante y se concentra, eliminando el disolvente bajo presión reducida, obteniendo, con buen rendimiento, el fos-

29.10.69.



forotiolato orgánico buscado. El fosforotiolato orgánico así obtenido es suficientemente puro, pero, si es necesario, puede purificarse mediante cromatografía en columna o destilación en vacío.

5 En la desalcoholación de la presente Invención, la temperatura de reacción el tiempo de reacción, dependen de la clase de las sustancias de partida y del disolvente empleado, pero, en general, la reacción necesita el punto de ebullición del disolvente y varias horas o varias decenas de horas. En la reacción de condensación de la presente Invención, la reacción requiere, por ejemplo, de 30° a 100°C y varias horas. En esta etapa, el empleo de una cantidad catalítica de iodo puede dar por resultado un buen rendimiento de la reacción.

10 A continuación se indican ejemplos de las sustancias de partida empleadas en la presente Invención, es decir, tionofosfatos, hidrosulfuros y haluros.

15 Tionofosfatos:

O,O-Dimetil-O-(4-fenilfenil)tionofosfato.

20 O,O-Dimetil-O-(4-bencilfenil)tionofosfato.

O,O-Dimetil-O-(2-cloro-4-fenilfenil)tionofosfato.

O,O-Dimetil-O-(2-metoxifenil)tionofosfato.

O,O-Dimetil-O- $\beta$ -(N,N-dimetilamino)fenil] tionofosfato.

O,O-Dietil-O-(4-fenilfenil)-tionofosfato.

25 O,O-Dietil-O-(2-fenilfenil)tionofosfato.

29.10.69.



- O,O-Dietil-O-(2-cloro-4-fenilfenil)tionofosfato.
- O,O-Dietil-O-(4-bencilfenil)tionofosfato.
- O,O-Dietil-O- $\beta$ -(N,N-dimetilamino)fenil $\beta$ tionofosfato.
- O,O-Dietil-O-(4-acetamidofenil)tionofosfato.
- 5 O,O-Dietil-O-(4-metoxifenil)tionofosfato.
- O,O-Dietil-O-(2-metoxifenil)tionofosfato.
- O,O-Di-n-propil-O-(4-fenilfenil)tionofosfato.
- O,O-Di-n-propil-O-(2-cloro-4-fenilfenil)tionofosfato.
- O,O-Dimetil-O-( $\alpha$ -naftil)tionofosfato.
- 10 O,O-Dimetil-O-( $\beta$ -naftil)tionofosfato.
- O,O-Dietil-O-( $\alpha$ -naftil)tionofosfato.
- O,O-Dietil-O-( $\beta$ -naftil)tionofosfato.
- O,O-Di-n-propil-O-( $\alpha$ -naftil)tionofosfato.
- O,O-Di-n-propil-O-( $\beta$ -naftil)tionofosfato.
- 15 O,O-Di-n-butil-O-( $\alpha$ -naftil)tionofosfato.
- O,O-Di-n-butil-O-( $\beta$ -naftil)tionofosfato.

Hidrosulfuros:

- Hidrosulfuro sódico
- Hidrosulfuro potásico.

20 Haluros:

- Bromuro de metilo.
- Bromuro de etilo.
- Bromuro de n-propilo.
- Bromuro de i-propilo.
- Bromuro de n-butilo.

25  
29.10.69.

373245



- Bromuro de i-butilo.
- Bromuro de sec-butilo.
- Bromuro de i-amilo.
- Cloruro de alilo.
- 5 Cloruro de metalilo.
- Bromuro de propargilo.
- Cloruro de bencilo.
- Bromuro de  $\beta$ -feniletilo.
- 1-cloro-2-bromoetano.

10                    En la utilización actual, los fosforotiolatos orgánicos de la presente Invención pueden emplearse solos, sin la incorporación de otros ingredientes, o, para una utilización más fácil como compuestos químicos de re presión, pueden emplearse en mezcla con excipientes. Los

15 presentes fosforotiolatos orgánicos se formulan, habitualmente, conforme a procedimientos conocidos a fondo por los expertos en la técnica, sin necesidad de condicio nes especiales, en formas de aplicación tales como concen trados emulsionables, polvos humectables, pulverizacio-

20 nes oleosas, polvos, pomadas, gránulos, aerosoles, fumigantes, etc., y, por tanto, pueden emplearse en cualquie ra de las formas deseadas utilizando excipientes inertes adecuados. Además, los fosforotiolatos orgánicos presen tes, pueden usarse en mezcla con uno, o dos, o más de

25 otros compuestos químicos, con lo que sus efectos pueden

29.10.69.

6 NOV 1969

ampliarse adicionalmente. Por ejemplo, pueden utilizarse en combinación con insecticidas del tipo de compuestos orgánicos de fósforo, como, por ejemplo, el O,O-dimetil-S-(1,2-dicarboetoxi)etil fosforoditioato, el O-etil O-(4-nitrofenil)fenil fosfonotioato, el O,O-dimetil S-(N-metil carbamoil)metil fosforoditioato, etc.; insecticidas del tipo de compuestos orgánicos de cloro, como el hexacloruro de  $\gamma$ -benceno, el p,p-diclorodifenil tricloroetano, etc.; insecticidas tipo carbamato, como el 3,4-dimetilfenil-N-metilcarbamato, el 1-naftil-N-metilcarbamato, etc. insecticidas tipo piretroide, como la aletrina, ftaltrina, etc.; fungicidas del tipo de compuestos orgánicos de cloro, como el alcohol pentaclorobencílico, la pentaclorobenzaldoxima, etc.; fungicidas del tipo de compuestos orgánicos de azufre y fungicidas tipo compuestos orgánicos de arsénico, así como pueden esperarse efectos sinérgicos, que dependen de las combinaciones. Además, los presentes compuestos son fácilmente miscibles con nematocidas, acaricidas, herbicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento de las plantas, sinérgicos, atrayentes, repelentes y compuestos químicos semejantes, con lo que pueden prepararse composiciones que sirven para múltiples propósitos.

Los siguientes ejemplos ilustran la Inven-  
ción, sin embargo no están destinados a limitar la pre-  
25  
29.10.69.



sente Invención. En los ejemplos, los números entre paréntesis muestran los números anteriormente mencionados, que representan los presentes compuestos.

Ejemplo 1.

5 Preparación del compuesto (2):

Se saturó con sulfuro de hidrógeno una solución de 8,4 g. (0,15 moles) de hidróxido de potasio en 100 ml de alcohol etílico, para formar una solución de hidrosulfuro de potasio en alcohol etílico. Esta solución se cargó con 48,4 g (0,15 moles) de 0,0-dietil-0-(4-fenilfenil)-tionofosfato, y se calentó a reflujo, con agitación durante 5 horas. Después de eliminar el alcohol etílico mediante destilación a presión reducida, los cristales depositados se suspendieron en éter. Seguidamente se filtró la suspensión y luego se secó el residuo producido, obteniéndose 40,4 g. de cristales blanco lechosos de 0-etil-0-4-fenilfenil fosforotioato de potasio.

15 Se disolvieron en 100 ml de alcohol etílico 33,2 g (0,1 moles) de este tiofosfato. La solución resultante se cargó, a temperatura ambiente, con 15,1 g (0,11 moles) de bromuro de sec-butilo, y se calentó luego a reflujo, con agitación durante 7 horas. Después de eliminar el disolvente mediante destilación, se añadió tolueno al residuo. La mezcla se lavó con solución acuosa de

20  
25  
29.10.69.



y la capa toluénica se secó con sulfato sódico anhidro. Después de esto se eliminó el tolueno por destilación a presión reducida, obteniéndose 17,2 g de O-etil-O-(4-fenilfenil)-S-(sec)-butil fosforotiolato como sustancia oleosa de color amarillo pálido,  $n_D^{21,5}$  1,5739

Análisis elemental para  $C_{18}H_{23}O_3PS$

	Calculado	Encontrado
P(%)	8,84	9,03
S(%)	9,15	9,19

10 Ejemplo 2.

Preparación del compuesto (10):

Una solución de 33,2 g (0,1 moles) de O-etil-(O-4-fenilfenil)fosforotioato de potasio y 15,1 g (0,11 moles) de bromuro de isobutilo en 100 ml de alcohol etílico, se calentó a reflujo con agitación durante 3 horas. Esta solución se trató de manera semejante a la del Ejemplo 1 obteniéndose 16,7 g de O-etil-O-(4-fenilfenil)-S-(iso)-butilfosforotiolato, como sustancia oleosa amarilla pálida,  $n_D^{27,5}$  1,5687

20 Análisis elemental para  $C_{18}H_{23}O_3PS$  :

	Calculado	Encontrado
P(%)	8,84	8,91
S(%)	9,15	9,43

Ejemplo 3

25  
29.10.69.

Preparación del compuesto (5) :



Una solución de 34,6 g (0,1 moles) de cristales blanco lechoso de O-etil-O-(4-bencilfenil)fosforotioato de potasio, preparado de forma semejante a la descrita en el Ejemplo 1, y 15,1 g (0,11 moles) de bromuro de sec-butilo en 100 ml de alcohol etílico, se calentó a reflujo, con agitación, durante 7 horas. Esta solución se trató de semejantes manera a la descrita en el Ejemplo 1, obteniéndose 18,4 g de O-etil-O-(4-bencilfenil)-S-sec-butilfosforotiolato, como sustancia oleosa amarilla,  $n_D^{31}$  1,5490

Análisis elemental para  $C_{19}H_{25}O_3PS$  :

	Calculado	Encontrado
P(%)	8,50	8,37
S(%)	8,80	8,89

Ejemplo 4.

Preparación del compuesto (11):

Una solución de 34,6 g (0,1 moles) de O-etil-O-(4-bencilfenil)fosforotioato de potasio y 18,5 g (0,1 moles) de bromuro de  $\beta$ -feniletilo, en 100 ml de alcohol etílico, se calentó a reflujo, con agitación, durante 4 horas. Esta solución se trató de manera semejante a la descrita en el Ejemplo 1, obteniéndose 33,1 g de O-etil-O-(4-bencilfenil)-S-2-feniletilfosforotiolato, en forma de sustancia oleosa amarilla,  $n_D^{34}$  1,5725.

29.10.69.



Análisis elemental para  $C_{23}H_{25}O_3PS$

	Calculado	Encontrado
P(%)	7,51	7,76
S(%)	7,77	7,93

5 Ejemplo 5

Preparación del compuesto (3):

Una solución de 6,0 g (0,15 moles) de hidróxido de sodio en 100 ml de alcohol etílico se saturó con sulfuro de hidrógeno, para formar una solución de hidrosulfuro de sodio en alcohol etílico. Esta solución se cargó con 41,4 g (0,15 moles) de O,O-dietil-O-2-metoxifenil tionofosfato y se calentó a reflujo, con agitación, durante 5 horas. Después de eliminar el disolvente mediante destilación, el residuo oleoso pardo rojizo resultante se disolvió en agua. Seguidamente la solución se lavó 2 veces con tolueno, y después se eliminó el agua por destilación a presión reducida, obteniéndose 33,0 g de O-etil-O-(2-metoxifenil)fosforotioato sódico, como sustancia oleosa pardo rojiza.

20                    27,0 g (0,1 moles) de este tiofosfato y 18,5 g (0,1 moles) de bromuro de  $\beta$ -feniletilo, se disolvieron en 100 ml de alcohol etílico, y la solución se calentó a reflujo, con agitación, durante 5 horas. Esta solución se trató de manera semejante a la descrita en el Ejemplo 25 1, obteniéndose 27,8 g de O-etil-O-(2-metoxifenil)-S-2-

29.10.69.



feniletilfosforotiolato, como sustancia oleosa de color pardo rojizo,  $n_D^{31}$  1,5495

Análisis elemental para  $C_{17}H_{21}O_4PS$ :

		Calculado	Encontrado
5	P(%)	8,79	8,80
	S(%)	9,10	9,41

#### Ejemplo 6

Preparación del compuesto (4):

Una solución de 27,0 g (0,1 moles) de O-etil-  
10 O-(2-metoxifenil)fosforotioato de sodio y 15,1 g (0,11 moles) de bromuro de sec-butilo, en 100 ml de alcohol etílico, se calentó a reflujo, con agitación durante 6 horas. Esta solución se trató de manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, obteniéndose 15,2 g de O-etil-O-  
15 (2-metoxifenil)-S-sec-butilfosforotiolato, oleoso, de color pardo rojizo,  $n_D^{28}$  1,5139.

Análisis elemental para  $C_{17}H_{21}O_4PS$  :

		Calculado	Encontrado
	P(%)	10,18	10,45
20	S(%)	10,53	10,18

#### Ejemplo 7.

Preparación del compuesto (1):

Una solución de 29,9 g (0,1 moles) de O-etil-  
25 O-3-(N,N-dimetilamino)-fenil7fosforotioato de potasio, obtenido de manera semejante a la descrita en el Ejemplo  
29.10.69.



5, y 15,1 g (0,11 moles) de bromuro de sec-butilo, en 100 ml de alcohol etílico se calentó a reflujo con agitación durante 5 horas. Esta solución se trató de manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, obteniéndose 16,0 g de 0-etil-O-β-(N,N-dimetilamino)-fenil-S-sec-butilfosforotiolato, oleoso, de color pardo rojizo,  $n_D^{23,5}$  1,5334.

Análisis elemental para  $C_{14}H_{24}NO_3PS$  :

	Calculado	Encontrado
P (%)	9,76	9,62
S (%)	10,10	10,21
N (%)	4,41	4,23

Ejemplo 8.

Preparación del compuesto (8):

Una solución de 29,9 g (0,1 moles) de 0-etil-0-β-(N,N-dimetilamino)-fenilfosforotioato de potasio y 18,5 g (0,1 moles) de bromuro de β-feniletilo, en 100 ml de alcohol etílico se calentó a reflujo, con agitación, durante 5 horas. Esta solución se trató de manera semejante a la descrita en el Ejemplo 1, obteniéndose 28,9 g de 0-etil-O-β-(N,N-dimetilamino)-fenil-S-2-feniletilfosforotiolato, oleoso, de color pardo rojizo,  $n_D^{23,5}$  1,5733

Análisis elemental para  $C_{18}H_{24}NO_3PS$  :

29.10.69.

373245



	Calculado	Encontrado
P (%)	8,47	8,06
S (%)	8,77	8,81
N (%)	3,83	3,71

5 Ejemplo 9

Preparación del compuesto (6)

Una solución de 31,3 g (0,1 moles) de O-etil-(4-acetamidofenil)fosforotioato de potasio, obtenido de manera semejante a la del Ejemplo 5, y 12,7 g (0,1 moles) de cloruro de bencilo, en 80 ml de agua, se agitó a 80°C durante 3 horas. Esta solución se trató de manera semejante a la del Ejemplo 1, obteniéndose 33,9 g. O-etil-O-(4-acetamidofenil)-S-bencilfosforotiolato, oleoso, amarillo,  $n_D^{30}$  1,5770.

15 Análisis elemental para  $C_{17}H_{20}NO_4PS$ :

	Calculado	Encontrado
P (%)	8,48	8,66
S (%)	8,77	8,97
N (%)	3,83	3,73

20 Ejemplo 10.

Preparación del compuesto (18):

Una solución de 8,4 g (0,15 moles) de hidróxido de potasio en 100 ml de alcohol etílico, se saturó con sulfuro de hidrógeno para preparar una solución en alcohol etílico de hidrosulfuro de potasio. Esta solución  
25  
29.10.69.

6 NOV



se cargó con 44,5 g (0,15 moles) de O,O-dietil-O-β-naftil  
 tionofosfato y se calentó a reflujo con agitación, duran-  
 te 5 horas. Después de eliminar el alcohol etílico median-  
 te destilación a presión reducida, los cristales deposi-  
 tados se suspendieron en éter. Se filtró la suspensión y  
 después se secó el residuo obteniéndose 36,8 gramos de  
 O-etil-O-β-naftilfosforotioato de potasio como cristales  
 blanco lechosos. Punto de fusión, 85<sup>o</sup>-87<sup>o</sup>C.

Se disolvieron 30,6 g (0,1 moles) de este tio-  
 fosfato en 100 ml de alcohol etílico. Esta solución se  
 cargó a temperatura ambiente con 14,4 g (0,1 moles) de  
 1-cloro-2-bromoetano y se calentó a reflujo con agitación  
 durante 10 horas. Esta solución se trató de manera seme-  
 jante a la del Ejemplo 1, obteniéndose 19,9 g de O-etil-O-  
 β-naftil-S-2-cloroetilfosforotiolato, oleoso, amarillo  
 pálido,  $n_D^{22}$  1,5907

Análisis elemental para  $C_{14}H_{16}ClO_3PS$  :

	Calculado	Encontrado
P (%)	9,36	9,36
S (%)	9,69	9,89

#### Ejemplo 11

Preparación del compuesto (16):

Una solución de 30,6 g (0,1 moles) de O-etil-  
 O-β-naftilfosforotioato de potasio, obtenido de manera  
 semejante a la del Ejemplo 10 y 15,1 g (0,11 moles) de  
 29.10.69.



bromuro de sec-butilo, en 100 ml de alcohol etílico, se calentó a reflujo, con agitación, durante 7 horas. Esta solución se trató de manera semejante a la del Ejemplo 10, obteniendo 16,5 g de O-etil-O-β-naftil-S-sec-butil-fosforotiolato, oleoso, amarillo,  $n_D^{25}$  1,5832.

Análisis elemental para  $C_{16}H_{21}O_3PS$ :

	Calculado	Encontrado
P (%)	9,55	9,71
S (%)	9,88	10,14

10 Ejemplo 12.

Preparación del compuesto (17):

Una solución de 30,6 g (0,1 moles) de O-etil-O-β-naftilfosforotioato de potasio, obtenido de manera semejante a la del Ejemplo 10, y 13,5 g (0,11 moles) de bromuro de n-propilo, en 100 ml de alcohol etílico, se calentó a reflujo, con agitación, durante 5 horas. Esta solución se trató de manera semejante a la del Ejemplo 10, obteniendo 25,2 g de O-etil-O-β-naftil-S-n-propilfosforotiolato, oleoso, amarillo pálido,  $n_D^{25}$  1,5846.

20 Análisis elemental para  $C_{15}H_{19}O_3PS$  :

	Calculado	Encontrado
P(%)	9,98	10,18
S(%)	10,33	10,37

Ejemplo 13.

25  
29.10.69.

Preparación del compuesto (19):



Una solución de 6,7 g (0,12 moles) de hidróxido potásico en 50 ml de alcohol etílico, se saturó con sulfuro de hidrógeno para formar una solución de hidrosulfuro de potasio en alcohol etílico. Esta solución se cargó con 35,6 g (0,12 moles) de 0,0-dietil-0- $\alpha$ -naftiltionofosfato y se calentó a reflujo, con agitación, durante 5 horas. Seguidamente se trató la solución de manera semejante a la del Ejemplo 10, obteniéndose 34,0 g de 0-etil-0- $\alpha$ -naftilfosforotioato de potasio, cristalino, de color pardo, que absorbe humedad.

Se disolvieron en 100 ml de alcohol etílico 30,6 g (0,1 moles) de este tiofosfato y 18,5 g (0,1 moles) de bromuro de  $\beta$ -feniletilo, y la solución se calentó a reflujo, con agitación, durante 4 horas. Esta solución se trató de manera semejante a la del Ejemplo 10, obteniendo 26,1 g de 0-etil-0- $\alpha$ -naftil-S-2-feniletilfosforotiolato, oleoso, pardo rojizo,  $n_D^{26,5}$  1,5962

Análisis elemental para  $C_{20}H_{21}O_3PS$ :

		Calculado	Encontrado
20	P (%)	8,32	7,97
	S (%)	8,61	8,72

Ejemplo 14.

Preparación del compuesto (13):

Una solución de 30,6 g (0,1 moles) de 0-etil-0- $\alpha$ -naftilfosforotioato de potasio y 15,1 g (0,11 moles)

25  
29.10.69.



de bromuro de sec-butilo, en 100 ml de alcohol etílico, se calentó a reflujo, con agitación, durante 5 horas. Seguidamente, la solución se trató de manera semejante a la del Ejemplo 10, obteniéndose 16,7 g de 0-etil-0- $\alpha$ -naftil-S-sec-butilfosforotiolato, oleoso, pardo rojizo,  $n_D^{26,5}$  1,5720

Análisis elemental para  $C_{16}H_{21}O_3PS$ :

	Calculado	Encontrado
P (%)	9,55	9,78
S (%)	9,88	9,82

Ejemplo 15

Preparación del compuesto (12):

Una solución de 30,6 g (0,1 moles) de 0-etil-0- $\alpha$ -naftilfosforotioato potásico y 15,1 g (0,11 moles) de bromuro de isobutilo, en 100 ml de alcohol etílico, se calentó a reflujo con agitación, durante 3 horas. Seguidamente, la solución se trató de manera semejante a la del Ejemplo 10, obteniendo 15,9 g de 0-etil-0- $\alpha$ -naftil-S-isobutilfosforotiolato, oleoso, pardo rojizo,  $n_D^{27,5}$  1,5742

Análisis elemental para  $C_{16}H_{21}O_3PS$ :

	Calculado	Encontrado
P(%)	9,72	9,55
S(%)	10,03	9,88

Ejemplo 16.

Preparación de concentrados emulsionables:



Los compuestos individuales que se indican en la tabla que figura a continuación, se mezclaron a fondo con las proporciones dadas de cada disolvente y emulgente mostrados en la tabla, obteniéndose concentra-  
5 dos emulsionables homogéneos. Para su utilización, los concentrados emulsionables se diluyeron con agua y las emulsiones acuosas se pulverizaron.

10

Ingrediente activo (%)	Disolvente (%)	Emulgente (%)
Compuesto (2) 50	Xileno 30	<sup>®</sup> Sorpol 2020 20
" (11) 20	Ciclohexanona 50	" 2492 30
" (12) 50	Xileno 30	" 2020 20
" (15) 20	Ciclohexanona 50	" 2492 30

15

<sup>®</sup> Marca registrada para un emulgente producido por la Toho Chemical Co.

#### Ejemplo 17

##### Preparación de polvo humectable

20 Se mezclaron a fondo 40 partes del compuesto (5) y 5 partes de Sorpol 5029 (marca registrada para un emulgente producido por la Toho Chemical Co.). La mezcla se añadió, gota a gota, y se mezcló, con 55 partes de tal-  
co de 200 mallas, agitando en un mortero, con lo que se  
25 obtuvo un polvo humectable. Para su aplicación el polvo  
29.10.69.



humectable se diluyó con agua y se pulverizó la solución.

Ejemplo 18

Preparación de polvos:

5 Los compuestos individuales indicados en la  
Tabla que figura seguidamente, en las proporciones indica-  
das en la Tabla, se disolvieron en una pequeña cantidad  
de acetona. Después de mezclar completamente las solucio-  
nes con talco de 200 mallas, la acetona se eliminó por  
evaporación, obteniendo los respectivos polvos.

10 Para su aplicación se espolvorearon tal como  
eran.

Ingrediente activo (%)		Diluyente (%)	
Compuesto (1)	2	Talco	98
" (3)	4	"	96
" (17)	2	"	98
" (19)	4	"	96

15

Ejemplo 19

20 Preparación de gránulos:

Los componentes individuales indicados en la  
Tabla que figura a continuación, en las proporciones se-  
ñaladas en la Tabla, se mezclaron con cada uno de los  
aglutinantes y diluyentes indicados en dicha tabla. Des-  
pués de amasar con una pequeña cantidad de agua, las mez-

25  
29.10.69.

6 NOV 1968



clas se granularon, individualmente, mediante un granula  
dor y se desecaron después obteniendo gránulos. Para su  
aplicación los gránulos se esparcieron tal como eran.

5	Ingrediente activo (%)		Aglutinante (%)		Diluyente (%)	
	Compuesto (7)	2	Lignosulfonato sódico	1	Arcilla	97
	" (9)	5	"	2	"	93
	" (13)	2	"	1	"	97
10	" (16)	5	"	2	"	93

Con objeto de aclarar las características y  
los excelentes efectos obtenidos con los presentes com-  
puestos, se exponen a continuación los resultados de en-  
sayos típicos haciendo referencia a ejemplos. En éstos  
15 los números que figuran entre paréntesis son los números  
que representan los compuestos anteriormente indicados  
como ejemplo.

Ejemplo 20.

20 Se parasitizaron con un gran número de arañas  
de dos manchas (*Tetranychus telarius*) plantas de judías  
pintas en la fase de dos hojas, transcurridos 20 días  
después de la siembra. Seguidamente las hojas de las plan-  
tas parasitizadas con dichos arácnidos se sumergieron du-  
rante 1 minuto en cada una de soluciones acuosas de los

25  
29.10.69.

373245



presentes compuestos, en forma de polvos humectables. Después de ello se suministró agua para que no se marchitaran las hojas, Después de 48 horas, se observaron los insectos vivos y muertos, mediante una lupa y se calcula  
5 ron los valores de Lc 50 partiendo de la mortalidad de los arácnidos. Los resultados están indicados en la Tabla 1.

Tabla 1

	Compuesto Nº	Lc 50 (veces)
10	(2)	1.200.000
	(3)	640.000
	(4)	600.000
	(5)	16.000.000
15	(10)	1.200.000
	(12)	3.000.000
	(13)	2.048.000
	(14)	1.000.000
	(16)	2.000.000
20	O,O-dimetil S-(N-metil carbamoil)-metil fósforoditioato	500.000
	4,4'-diclorobencilato de etilo	100.000

29.10.69.



Ejemplo 21

Resultados de inmersión sobre gorgojos del haba  
(Callosobruchus chinensis Linné)

Se sumergieron gorgojos del haba adultos, 1  
5 día después de su salida, durante 1 minuto en cada una  
de emulsiones acuosas de los compuestos presentes en for-  
ma de concentrados emulsionables. Seguidamente se absor-  
bió el exceso de líquido existente sobre la superficie de  
los cuerpos de los gorgojos mediante papel de filtro. Des-  
10 pués de 24 horas se observaron los gorgojos vivos y muer-  
tos y, a partir de la mortalidad de estos gorgojos, se  
calcularon los valores de Lc 50. Los resultados se indi-  
can en la Tabla 2.

Tabla 2

Compuesto No.	Lc 50 (veces)
(1)	56.000
(2)	190.000
(5)	50.000
(10)	180.000
15 (12)	220.000
(13)	250.000
(16)	300.000
(17)	180.000
20 O,O-dimetil O-(3-metil 4-nitrofe- nil)fosforotioato	55.000
25 O,O-dimetil) S-(1,2-dicarboetoxie- til)fosforoditioato	11.000

29.10.69.

373245



Ejemplo 22.

Toxicidad aguda por vía oral en el ratón.

Se administró por vía oral, a ratones machos de unos 20 g de peso, cada una de las emulsiones de los presentes compuestos que se indican. De la mortalidad de los ratones en un período de tiempo de 48 horas después de la administración, se calcularon los valores de la DL<sub>50</sub>. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Tabla 3

10

Compuesto nº.	DL <sub>50</sub> (mg/kg)
(3)	200
(4)	100
(5)	150
(8)	300
(10)	200
(12)	100
(13)	100
(18)	400
(19)	200
O,O-dietyl O-(4-nitrofenil) fosforotioato	6
O-etilo-(4-nitrofenil)fenilfosfonotioato	16

15

20

29.10.69.



Ejemplo 23.

Se pusieron en agua colocada en vasos de 500 cc. larvas adultas de mosquito doméstico septentrional, (Culex pipiens palléns). Se introdujeron en el agua cada uno de los presentes compuestos en forma de gránulos. Después de 24 horas se observaron las larvas vivas y muertas y, de la mortalidad de las mismas se calcularon los valores Lc 50. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

10

Compuesto nº.	Lc 50 (p.p.m.)
(2)	0,078
(5)	0,035
(8)	0,074
(10)	0,023
(11)	0,029
(12)	0,029
(13)	0,026
(16)	0,025
(19)	0,011
0,0-dimetil S-(1,2-dicarboetoxi)etil fosforoditioato	0,04
0,0-dimetil 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil fosfonato	0,2

15

20

29.10.69.



Ejemplo 24.

Resultados de la curación de la infección del arroz:

Plantas de arroz (variedad: WASE ASAHI), que  
5 había sido cultivadas hasta la fase de 3 hojas, en ties-  
tos de 9 cm de diámetro, se pulverizaron con 7 ml por  
tiesto de cada uno de los líquidos de concentración dada  
de los compuestos en ensayo. Después de 1 día se pulveri-  
zaron las plantas, para inocularlas, con una suspensión  
10 de esporas del tizón del arroz (Pyricularia oryzae). 4  
días después se contaron las manchas de enfermedad gene-  
radas para investigar los efectos fungicidas de los con-  
puestos. Los resultados están indicados en la Tabla 5.

Tabla 5

Compuesto nº.	Concentración de in- grediente activo (p.p.m.)	Valor de control
(3)	1.000	92
(5)	1.000	90
(6)	1.000	93
20 (8)	1.000	95
(11)	1.000	90
(13)	1.000	90
(18)	1.000	94
(19)	1.000	100
25 O,0-dietil-S-bencil- fosforotiolato	1.000	92
Sin tratamiento	-	0

29.10.69.



El valor de control se calculó conforme a la ecuación siguiente:

$$\text{Valor de control} = \frac{\left( \begin{array}{l} \text{Número de manchas} \\ \text{en las hojas sin} \\ \text{tratar} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{Número de manchas} \\ \text{en las hojas tra-} \\ \text{tadas} \end{array} \right)}{\text{Número de manchas en las} \\ \text{hojas sin tratar}} \times 100$$

Ejemplo 25

Efectos insecticidas sobre insectos saltadores pardos, menores (Laodelphax striatellus Fallén)

10 Plantas de arroz, de semillas, de 15 - 20 cm de altura, transcurridos 15 días después de la siembra, se sumergieron durante 1 minuto en una emulsión diluída que tenía una concentración dada del concentrado emulsio-

15 plantas se colocaron en tubos de ensayo de tamaño grande. Seguidamente se soltaron en los tubos 20 - 30 insectos saltadores marrones, menores, y se cubrieron después los tubos con gasa. Después de 24 horas se calculó la mortalidad de los insectos y, partiendo de dichas mortalida-

20 des, se calcularon los valores de Lc 50. Los resultados se indican en la Tabla 6.

29.10.69.

373245



Tabla 6

Compuesto nº.	Lc 50 (veces)
(1)	56.000
5 (2)	190.000
(5)	50.000
(9)	150.000
(12)	40.000
(13)	56.000
10 (14)	50.000
(16)	55.000
0,0-dimetil S-(1,2-dicarboe toxi)etil fosforoditioato	50.000
3,5-xilil N-metil-carbamato	60.000
15	

Ejemplo 26.

Se aplicó una emulsión preparada diluyendo con agua, hasta 500 veces, concentrados emulsionables al 50% de los compuestos presentes, sobre manzanos jóvenes sobre los que vivían muchas arañas de dos manchas (20 Tetranychus telarius Linné) en cantidad de 150 l./1000 m<sup>2</sup>. Antes de la aplicación y 3,5,7,11 y 25 días después de la aplicación se midió el número de arácnidos obteniendo los resultados indicados en la Tabla 7.

29.10.69.

29.10.69.

Tabla 7

Compuesto nº	Antes de la aplicación	Después de la aplicación				
		3 días	5 días	7 días	11 días	25 días
(1)	160,1	0	0	0	18,2	59,4
(3)	171,5	1,5	0	5,8	21,4	61,3
(6)	145,8	0	0	9,1	63,8	89,5
(10)	153,1	0,2	1,7	7,3	12,3	44,2
(11)	159,3	0,8	0	2,1	6,8	21,3
O,O-dimetil S-(1,2-dicarboetoxi)etilfosforoditioato	164,9	0,4	0	3,2	5,3	11,1
Control	148,2	193,4	202,3	181,4	174,3	145,1

Nota.- Las cifras significan el número promedio de adultos sobre 10 hojas de manzano.

373245





### Ejemplo 27

Plantas de arroz en la fase de ramificación, transcurridos 30 días desde su siembra en tiestos, se parasitaron con unos 70 huevos de barrenadores del tallo del arroz (Chilo suppressalis Walker). Después de 4 días, las plantas de arroz se pulverizaron con 8 ml por tiesto de cada una de las soluciones acuosas diluidas de los presentes compuestos, en forma de polvos humectables. 5 días después los tallos del arroz se rompieron y se observaron las larvas de los insectos barrenadores del tallo del arroz, vivos y muertos, para calcular la mortalidad de los mismos. Los resultados figuran en la Tabla 8. Cada mortalidad es el valor promedio obtenido ensayando 3 tiestos.

15

Tabla 8

Compuesto n.º.	Concentración (p.p.m.)	Número de insectos de ensayo	Mortalidad (%)
(2)	1.000	135	93,2
(5)	1.000	211	81,3
20 (6)	1.000	183	100,0
(9)	1.000	121	99,2
(10)	1.000	144	95,4
(12)	2.000	121	100,0
(13)	2.000	123	99,2
25 (17)	2.000	165	83,1
(19)	2.000	98	93,2
0,0-dietil O-(4-nitrofenil)-fosforotioato	2.000	111	95,4

29.10.69.



Ejemplo 28.

Naranjas que había sido parasitizadas con un gran número de pulgones de cabeza de flecha, adultos (Pseudococcus comstocki Kuwana), se sumergieron durante 2 minutos en cada una de las soluciones acuosas diluídas de los presentes compuestos en forma de polvos humedecibles y se dejaron estar durante 20 días en un termostato a 25°C. Seguidamente, se retiraron los insectos de la superficie de los frutos y se observaron con una lupa los vivos y muertos de ellos. Los resultados se indican en la Tabla 9.

Tabla 9

Compuesto Nº.	Concentración (diluida a)	Mortalidad (%)
(1)	2.000 veces	100,0
(3)	2.000 "	95,2
(7)	2.000 "	98,3
(9)	2.000 "	89,8
(12)	4.000 "	100,0
(13)	4.000 "	100,0
(16)	4.000 "	100,0
(19)	4.000 "	92,3
O,O-dimetil S-(N-metilcarbamoil)-metil fosforoditioato	4.000 "	96,4

25  
29.10.69.

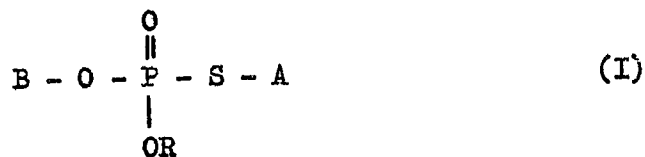


La presente solicitud que corresponde a las presentadas en el Japón, el 12 de Noviembre de 1.968, bajo el N<sup>o</sup>. 82963/68 y 14 de Noviembre de 1.968, bajo el N<sup>o</sup>. 83366/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

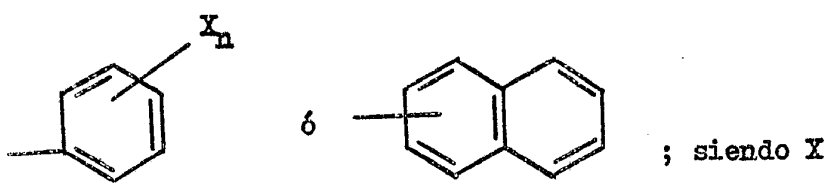
1.- Un procedimiento para preparar fosforotiolatos orgánicos que tienen la fórmula



en la que R es alcoholo de C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>; A es alcoholo de C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>; alquenilo de C<sub>3</sub> - C<sub>5</sub>, alquinilo de C<sub>3</sub> - C<sub>5</sub>, haloalcoholo de C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> o fenilalcoholo de C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>; B es un grupo que tiene la fórmula,

15  
28.1.72.

373245



fenilo, fenilalcoholo de C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>, dialcobilamino de C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>, acilamido de C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub> o átomos de halógeno, con tal que al menos una X sea un grupo distinto de un átomo de halógeno; y n es un número entero comprendido entre 1 - 5, que comprende hacer reaccionar un tiono fosfato de fórmula,

5

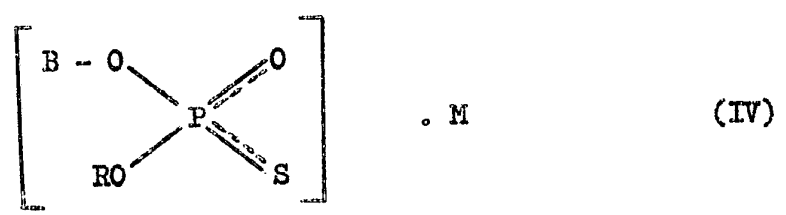


en la que R y B tienen el significado anteriormente expuesto, con un hidrosulfuro alcalino que tiene la fórmula:



en la que M es un metal alcalino, con lo que se forma un tiofosfato de fórmula,

10



en la que R, B y M son como se ha definido anteriormente, y poner en contacto después dicho tiofosfato con un halu

13  
28.1.72.

ro de fórmula,



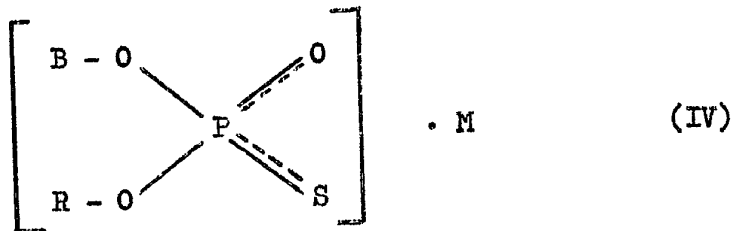
(V)

en la que Y es un átomo de halógeno; y A es como se ha de finido anteriormente.

5 2.- El procedimiento conforme a la Reivindicación 1, en el que la reacción del tionofosfato de fórmula (II) con el hidrosulfuro alcalino de fórmula (III), se efectúa en presencia de un disolvente.

10 3.- El procedimiento conforme a la Reivindicación 1, en el que la reacción del tiosulfato de fórmula (IV), con el haluro, de fórmula (V) se efectúa en presencia de un disolvente.

15 4.- Un procedimiento para preparar fósforo tiolatos orgánicos como se reivindica en la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar un tionofosfato de fórmula,



con un haluro de fórmula,



Y . A

en la que B, R, M, Y y A tienen el significado anteriormente expuesto en la reivindicación 1.

5 5.- Un procedimiento para preparar una composición insecticida y fungicida, que comprende mezclar, como ingrediente activo, un fosforotiolato orgánico, preparado por el procedimiento de la reivindicación 1, con excipientes inertes adecuados.

10 6.- El procedimiento conforme a la reivindicación 5, que comprende dar a la composición forma de concentrado emulsionable, polvo humectable, pulverización oleosa, polvo, pomada, gránulo, aerosol, o fumigante.

15 7.- El procedimiento conforme a la reivindicación 5, que comprende incorporar a la composición, además, uno o más insecticidas del tipo de compuestos de organofósforo, insecticidas del tipo de compuestos de organocloro, insecticidas de tipo carbamato, insecticidas de tipo piretroide, fungicidas del tipo de compuestos de organocloro, fungicidas del tipo de compuestos de organoazufre, y fungicidas del tipo de compuestos de organoarsénico.

20

8.- Un procedimiento para preparar fosforotiolatos orgánicos.

24 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

28.1.72.

373245

31 EN 1972

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco  
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 ENE 1972

P. A.

  
FOLIO 373245

373245

G.D.S.  
28.1.72.