

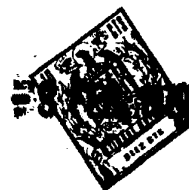
376 150

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 933-Sp

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C-07</u>	<u>A-01</u>
SUBCLASE <u>E</u>	<u>N</u>

Memoria Descriptiva
sobre:



Procedimiento para la obtención de ésteres fosfóricos.

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

La presente invención se refiere a nuevos ésteres del ácido O,O-dialquil-S-(1,2,2-tricloroetil)-tionotiofosfórico, o bien O-alquil-S-(1,2,2-tricloroetil)-alcantionotiofosfónico que tienen propiedades insecticidas, especialmente insecticidas de

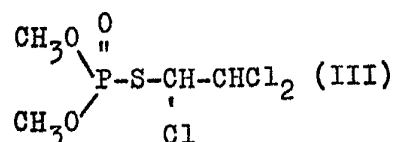
5.

-3-376150



- se pueden emplear para combatir los insectos de la tierra. Para lograr un efecto satisfactorio se necesita adicionar sin embargo metilisotiocianato. El metilisotiocianato es una sustancia agresiva desagradable.
5. Debido a esta propiedad está considerablemente limitada una amplia aplicación del compuesto (II) de arriba. Además alcanzan estas mezclas sinérgicas solamente en una concentración considerablemente superior el mismo efecto contra los insectos de la tierra como los
10. compuestos según la presente invención.

También es conocido (Patente USA 3250828) que el 0,0-dimetil-S-(1,2,2-tricloroetil)-tiofosfato de fórmula



15. tiene un amplio efecto como bactericida, fungicida e insecticida. Este amplio efecto hace a veces imposible el empleo de este compuesto, ya que, debido a su reducido efecto selectivo, también destruye aquellos insectos, bacterias y hongos en cuyo mantenimiento existe, por razones del equilibrio biológico,
20. un gran interés.

También el compuesto (III) muestra solo en concentraciones mas elevadas que los compuestos de la presente invención un efecto satisfactorio.

Se ha descubierto ahora que los nuevos



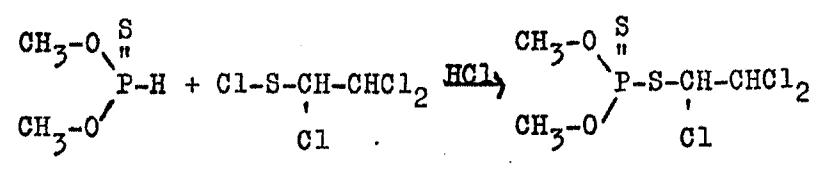
-5-376150

-3

en la que Hal significa cloro o bromo, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido.

- 5. Sorprendentemente no muestran los fosfatos o bien fosfonatos de la presente invención los inconvenientes de los compuestos del tipo (I), (II) y (III). Poseen un efecto insecticida de la tierra considerablemente mas elevado que las sustancias activas conocidas por el actual estado de la técnica y mas arriba mencionadas y que son las sustancias activas químicamente más próximas en el mismo sentido de eficacia. Las sustancias de la presente invención representan, por lo tanto, un enriquecimiento de la técnica.

- 10. Si para la obtención de las sustancias de la presente invención se emplea éster O,O-dimetílico del ácido tiofosforoso y cloruro del ácido 1,2,2-tricloroetansulfénico, como productos de partida, entonces se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas:



- 20. Los ésteres O,O-dialquílicos del ácido tiofosforoso y los ésteres O-alquílicos del ácido alcantiofosfonoso empleados como productos de partida, están definidos en general por la fórmula (V) de arriba. En la fórmula (V) significa R preferentemente alquilo o



- bien cloroalquilo con 1 a 3 átomos de carbono o alcoxi-
alquilo con 2 a 4 átomos de carbono; R' significa pre-
ferentemente alquilo o bien cloroalquilo con 1 a 3 áto-
mos de carbono, alcoxi o bien cloroalcoxi con 1 a 3
5. átomos de carbono o alcóxialquilenoxi con 2 a 4 átomos
de carbono.

Como ejemplos de los O,O-diésteres del
ácido tiofosforoso, utilizables según la presente in-
vención, sean mencionados en detalle:

10. el éster O,O-di-metílico del ácido tiofosforoso
el éster O,O-di-etílico del ácido tiofosforoso
el éster O,O-bis-(2-cloroetílico) del ácido tiofosfo-
roso
el éster O,O-di-n-propílico del ácido tiofosforoso
15. el éster O,O-di-iso-propílico del ácido tiofosforoso
el éster O,O-di-n-butílico del ácido tiofosforoso
el éster O,O-di-isobutílico del ácido tiofosforoso
el éster O,O-di-n-pentílico del ácido tiofosforoso
el éster O,O-bis-(2-metil-butílico) del ácido tiofos-
20. foroso
el éster O,O-bis-(3-metil-butílico) del ácido tiofosfo-
roso
el éster O-metil-O-etílico del ácido tiofosforoso
el éster O-metil-O-n-propílico del ácido tiofosforoso
25. el éster O-metil-O-iso-propílico del ácido tiofosforoso
el éster O-etil-O-n-propílico del ácido tiofosforoso
el éster O-etil-O-iso-propílico del ácido tiofosforoso
el éster O,O-bis-(2-metoxietílico) del ácido tiofosfo-
roso
30. el éster O,O-bis-(2-etoxietílico) del ácido tiofosforoso

376150 -7-



Como ejemplo de los ésteres O-alquílicos del ácido tiofosfonoso, utilizables según la presente invención, sean mencionados los siguientes:

- 5. el éster O-metílico del ácido metan-tionofosfonoso
- el éster O-etílico del ácido metan-tionofosfonoso
- el éster O-isopropílico del ácido metan-tiofosfonoso
- el éster O-n-propílico del ácido metan-tiofosfonoso
- el éster O-etílico del ácido clorometan-tiofosfonoso
- el éster O-metílico del ácido etan-tiofosfonoso
- 10. el éster O-etílico del ácido etan-tiofosfonoso
- el éster O-n-propílico del ácido etan-tiofosfonoso
- el éster O-iso-propílico del ácido etan-tiofosfonoso

- Los compuestos (V) son conocidos [véase Chem. Abstracts 54, 24339i (1960), J. Chem. Soc. (Londres), 1960, 881 y publicación de sol. de patente alemana nº 11152487].
- 15.

- Como diluyentes entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. Entre estos se encuentran preferentemente los hidrocarburos, tales como el benceno, tolueno, éter de petróleo, ligroina, cloroformo, cloruro metilénico, tetracloruro de carbono, etc.
- 20.

La reacción se puede realizar, con buena refrigeración, también sin diluyentes.

- 25. Se pueden emplear aceptores de ácido, pero no es imprescindible. El ácido clorhídrico que se forma se puede retirar también bajo presión ligeramente reducida o insuflando gases vehículo inertes a través de la solución de reacción.

- 30. Las temperaturas de reacción pueden variar

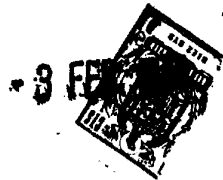


376150 -8-

en un amplio margen. Por lo general se trabaja entre -10 y $+50^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre 0 y 20°C .

5. La reacción se puede realizar bajo presión normal. Convenientemente se trabaja bajo una presión algo reducida para retirar el gas clorhídrico que se forma. Según otra forma de trabajo es suficiente retirar el gas clorhídrico mediante insuflado de gas vehículo inerte. Como gas vehículo entra en consideración el aire seco, el nitrógeno seco o el anhídrido carbónico seco. También es posible conducir a presión mas reducida un gas vehículo inerte, a través de la solución de reacción.
- 10.

15. Para la realización del procedimiento según la presente invención se disuelve una cantidad determinada del éster O, O -dialquílico del ácido tiofosforoso, o bien del éster O -alquílico del ácido alcan-tiofosfonoso, en 2 a 5 veces su cantidad de disolvente y la solución se enfría a 0°C . Bajo una presión de 200 a 600 Torr se conduce un gas inerte seco a través de la solución. En la solución se gotean por 1 mol de éster $O, 8$ a 1 mol de haluro del ácido $1, 2, 2$ -tricloroetilsulfónico que se ha disuelto en 1 a 5 veces su cantidad de disolvente, preferentemente tetracloruro de carbono. La reacción es exotérmica, por esta razón se ha de enfriar. La solución roja a gotear de haluro del ácido $1, 2, 2$ -tricloroetilsulfónico se decolora inmediatamente. Después de la adición del haluro del ácido sulfónico se calienta la mezcla de reacción a 20 hasta 25° y se agita aun durante cierto tiempo. Después
- 20.
25. se lava la solución de reacción con solución diluida
- 30.



376150 -9-

- de bicarbonato sódico hasta estar libre de ácido. La solución se seca sobre sulfato sódico. Después de retirar el disolvente queda el producto como aceite incoloro hasta débilmente amarillo. Los ésteres se disuelven en la mayoría de los disolventes usuales. Los productos se pueden purificar en su mayor parte por destilación.
- 5.
- Como mas arriba se ha mencionado se destacan los productos por excelentes propiedades insecticidas. Poseen simultáneamente solo una reducida fitotoxicidad. Por esta razón se pueden emplear los compuestos de la presente invención con éxito para la protección de las plantas y de las provisiones así como el sector de la higiene para combatir los insectos chupadores y masticadores perjudiciales y los dípteros.
- 10.
- 15.
- Además poseen una potencia fungitóxica y nematocida parcialmente considerable.
- A los insectos chupadores pertenecen esencialmente piojuelos o pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde de durazneros (*Myzus persicae*), el pulgón negro de habas (*Doralis fabae*), el pulgón de avena (*Rhopalosiphum padi.*), el pulgón de arvejas (guisantes) (*Macrosiphum pisi*) y el pulgón de las papas (patatas) (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus Korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de los cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas y pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo la cochinilla de hiedra (*Aspidiotus hedera*)
- 20.
- 25.
- 30.



- y la cochinilla de escudilla (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis* y chinches, por ejemplo la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

10.

- En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de citarse orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales como, el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Malacosoma neustria*); además, la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geométra (*Cheimatobia brumata*), el bóbice arrollador de las hojas de encima (*Tortrix viridana*), el gusano de antiope (*Laphygma irugiperda*) y el gusano egipcio de algodón (*Prodenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia Kühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).

15.

20.

25.

- Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), el coleóptero

30.



376150-11-

- 5. de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de porotos (*Brichidius = Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*Dermestes frischi*), el coleóptero de Khapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de harina de arroz (*Tribelium castaneum*), el gorgojo de maíz (*Calandra o Sitophilus zeamais*),
- 10. el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*), y la crisomela de cereales (*Oxizephilus surinamensis*), pero también especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas tales como la cucaracha alemana (*Blatella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Laucophaea o Rhyparobia madeirae*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*) la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como Henschoutedenia flexivitta; además ortópteros por ejemplo el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como
- 20. las hormigas, por ejemplo la hormiga de pradera (*Lasius niger*).
- 25.
- 30.

Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica



(musca domestica), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*), la moscarda (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano *Stomoxys calcitrans*); además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

Los compuestos activos de acuerdo a la presente invención pueden ser convertidos según su finalidad de empleo en las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones pueden ser producidas de manera conocida, por ejemplo, mezclándose los compuestos activos con diluyentes, esto es, diluyentes o vehículos líquidos o sólidos, opcionalmente con el uso de agentes tensioactivos, esto es, agentes emulsificantes y/o dispersantes. En el caso del uso de agua como diluyente, también se pueden usar disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Como diluyentes o vehículos líquidos se usan preferiblemente los hidrocarburos aromáticos tales como xilenos o benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobenzenos; parafinas, tales como fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como metanol o butanol; o solventes fuertemente polares tales como dimetilformamida o dimetilsulfóxido; así como también agua.

Como vehículos o diluyentes sólidos se emplean preferiblemente minerales naturales tritura-



dos tales como caolines, arcillas, talco o greda o minerales sintéticos triturados tales como ácido silícico altamente disperso o silicatos.

5. Los ejemplos preferidos de agentes emulsificantes incluyen emulsificadores no iónicos y aniónicos tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; y los ejemplos preferidos de agentes dispersantes incluyen lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 10.

Los compuestos activos de acuerdo con la invención pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otros compuestos activos.

15. Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95% por peso del compuesto activo, preferiblemente entre 0,5 y 90% por peso.

20. Así se pueden emplear los productos también con buen éxito en el procedimiento "ultra-low-volume" (ULV) donde es posible aplicar formulaciones hasta un 95% o hasta el 100% de sustancia activa.

25. Las concentraciones de compuesto activo pueden variar dentro de límites relativamente amplios. Pero en general, se usan concentraciones que varían desde 0,00001% hasta 20%, preferiblemente desde 0,01% a 5%.

30. Los compuestos activos pueden ser aplicados como tales, como formulaciones o como formas de aplicación preparadas de las últimas, tales como soluciones, concentrados emulsificables, emulsiones,

-14376150



suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles, agentes para espolvoreo y granulados, estando todas estas preparaciones listas para el uso. La aplicación es efectuada por riego, pulverización, vaporización, gasificación, fumigación, distribución y espolvoreo.

5.

Ejemplo A -

Ensayo con *Plutella*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

10.

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación apropiada de compuesto activo, 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.

15.

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de rocío y entonces se colocan sobre las hojas orugas de arañuelos de las coles (*Plutella maculipennis*).

20.

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.

25.

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

-15 376.150



T A B L A I

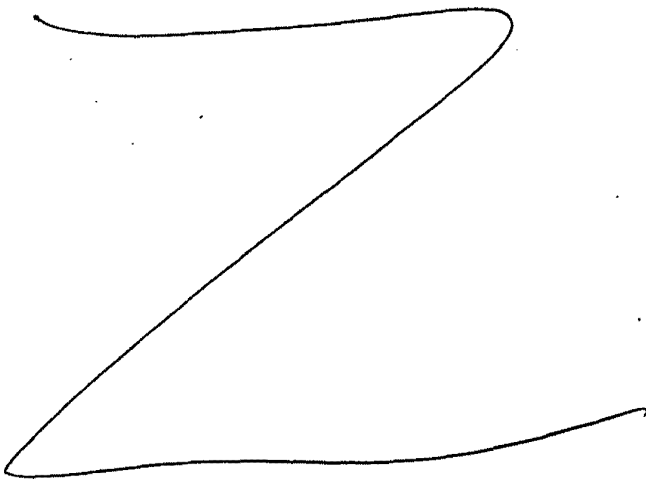
Substancias activas	Concentración de la sust. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
---------------------	-------------------------------------	---

$\left[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3 \right]_2$ <p>(Conocido)</p>	0,01	0
---	------	---

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{P}}-\text{S}-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CHCl}_2$	0,01	100
--	------	-----

$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{S}-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CHCl}_2 \end{array}$	0,01 0,001	100 100
---	---------------	------------

$(\text{CH}_3\text{O})_2\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{P}}-\text{S}-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CHCl}_2$	0,01 0,001	100 90
---	---------------	-----------



8 FEB. 1970

376150

-16-



Ejemplo B -

Ensayo con Drosophila.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5. Para la producción 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 a la concentración deseada.

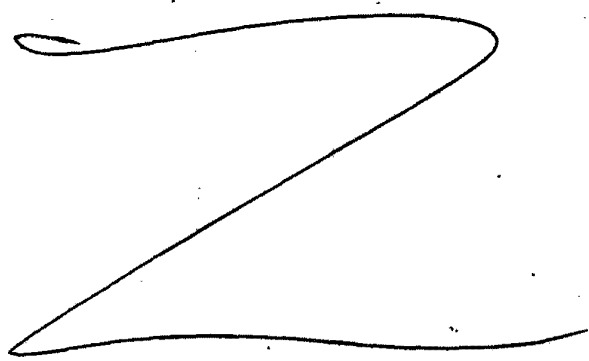
10.

1. cc del preparado de sustancia activa se coloca con una pipeta sobre un disco de papel filtrante de 7 cm. de diámetro. Este se coloca húmedo sobre un vaso en el que se encuentran 50 moscas (*Drosophila melanogaster*) y se cubre con una placa de cristal.

15. Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %.

20. Aquí significan 100% que se mataron todas las moscas, 0% significa que no se mató ninguna mosca.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, el tiempo de evaluación y el grado de destrucción se desprende de la tabla 2 siguiente:



376150

-8

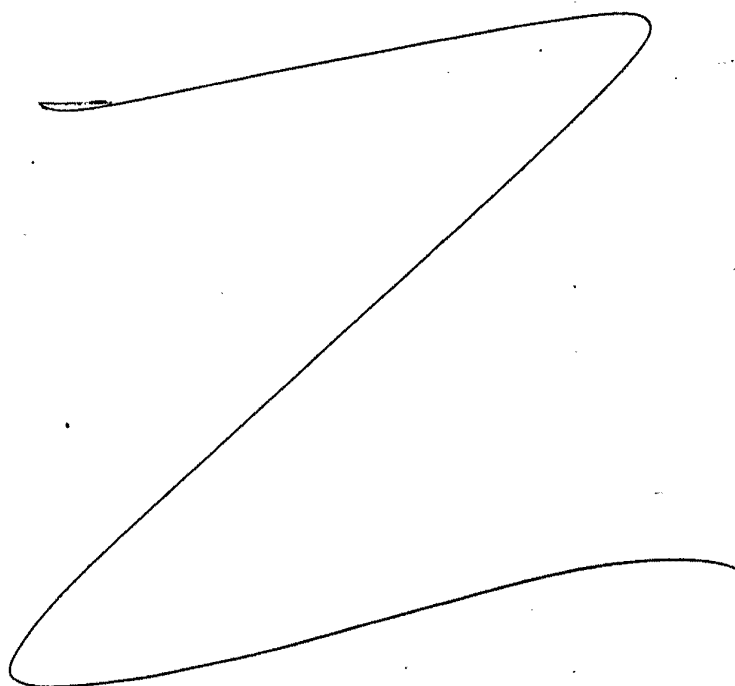


-17-

T A B L A 2

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Sustancia activa (Constitución)	Concentración de la sustancia activa %	Grado de muertes en % después de 24 horas
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{[(CH}_3\text{)}_2\text{CH-O]}_2\text{P-S-CH}_2\text{-CCl}_3 \end{array}$ (Conocido)	0,1	100
	0,01	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2\text{P-S-CH-CHCl}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	98
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{(CH}_3\text{O)}_2\text{P-S-CH-CHCl}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100





Ejemplo C -

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes por peso de acetona

Emulsivo: 1 parte por peso de alquilarilpoliglicoléter.

5. Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte por peso de compuesto activo 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 compuesto activo es rociada sobre plantas de frijoles (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm., hasta que el líquido gotee de las mismas. Estas plantas están fuertemente atacadas por el ácaro hilador del frijol en todos sus estados de desarrollo (*Tetranychus telarius*).

15. Al cabo del tiempo indicado se determina la eficacia de la preparación del compuesto activo, contándose los insectos muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores, y 0% que no fue matado ninguno de los mismos.

20. Los compuestos activos, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla 3.

25.

376150₁₉₋

T A B L A 3

(Acaros perjudiciales a las plantas)



Compuesto activo	Concentración del compuesto activo en %	Grado de muertes en % después de 48 horas
$\left[(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-} \right]_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P-S-CH}_2\text{-CCl}_3$ (Conocido)	0,1	0
$(\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_2 \overset{\text{S}}{\parallel} \text{P-S-CHCl-CHCl}_2$	0,1	85
$(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_2 \overset{\text{S}}{\parallel} \text{P-S-CHCl-CHCl}_2$	0,1	80
$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \overset{\text{S}}{\parallel} \text{P-S-CHCl-CHCl}_2$	0,1	70



Ejemplo D -

Ensayo en campo libre con insectos de la tierra/Duración del efecto.

Insecto de ensayo: Diabrotica balteata

5. Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de un preparado adecuado de compuesto activo se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

El preparado del compuesto activo se aplica en el campo libre sobre pequeñas parcelas de 1 m² de tamaño y se introduce a una profundidad de unos 10 cm.

15.

En intervalos de 14 días se toman muestras de la tierra y se colocan los insectos de ensayo. Después de 48 horas se determina el número de los insectos vivos y de los insectos muertos y de esto se determina el grado de eficacia. El grado de eficacia es de un 100% cuando se mataron todos los insectos de ensayo, éste será de un 0% cuando vivan exactamente el mismo número de insectos de ensayo como en el control.

20.

El compuesto activo, las cantidades de aplicación y los resultados obtenidos se desprenden de la tabla 4 siguiente.

25.

376150 -21-



T A B L A 4

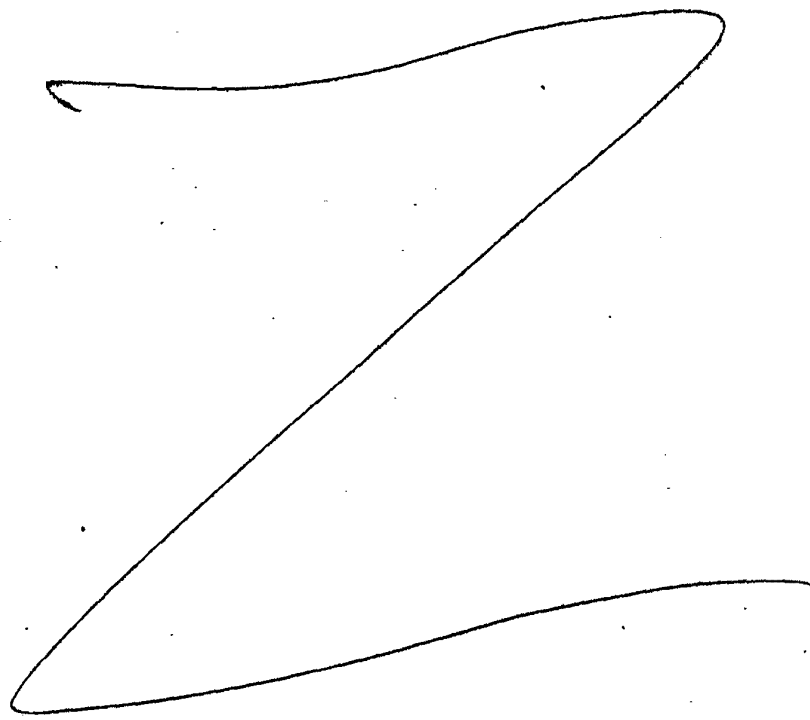
Campo libre - insectos del suelo / duración del efecto (Diabrotica)

Grado de eficacia en % en días después de la aplicación

Sustancia activa

	7 ^d	15 ^d	30 ^d	45 ^d	60 ^d	90 ^d	120 ^d
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{-S-CHCl-CHCl}_2$	100%	100%	100%	100%	100%	70%	30%
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{-S-CH(Cl)-CHCl}_2$	100%	100%	100%	100%	100%	100%	15%
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{-O-} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	100%	100%	100%	50%	30%	0%	0%

(Conocido)



3276150



Ejemplo E -

Ensayo de concentración límite / insectos del suelo

Insecto de ensayo: gusanos de mosca en el suelo

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

5. Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de un preparado adecuado de compuesto activo se mezcla 1 parte en peso de compuesto activo con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad de emulsivo indicada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada. El preparado de compuesto activo se mezcla íntimamente con la tierra.

10. Aquí no tiene prácticamente importancia alguna la concentración del compuesto activo en el preparado, lo único decisivo es la cantidad de peso de compuesto activo por unidad en volumen de tierra, lo que se indica en ppm (por ejemplo mg/l). La tierra se llena en tiestos y los tiestos se dejan a temperatura ambiente. Después de 24 horas se colocan los insectos de ensayo en la tierra tratada y después de otras 48 horas se determina el grado de eficacia del compuesto activo contando en % los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de eficacia es de un 100% cuando se hayan matado todos los insectos de ensayo, éste será de un 0% cuando vivan el mismo número de insectos como en el control.

15. Los compuestos activos, las cantidades de aplicación y los resultados se desprenden de la tabla 5 siguiente:

20.

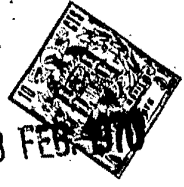
25.



T A B L A 5

Ensayo de concentración límite (gusanos de mosca en la tierra)

Compuesto activo	Grado de eficacia en % con cantidades de aplicación de						
	40	20	10	5	2,5	1,25	ppm
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	100%	100%	100%	100%	98%	30%	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH-O} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array} \text{S-CH} \begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	100%	100%	100%	100%	98%	30%	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	100%	100%	80%	25%			
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{CHCl-CHCl}_2$	100%	50%					
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	100%	80%	25%				
(Conocido)							



Ejemplo F -

376150

- 9 FEB 10

Ensayo de concentración límite.

Nematodo de ensayo: Meloidogyne incognita

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

5. Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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

10. La preparación de sustancia activa se mezcla íntimamente con la tierra que está fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. Aquí prácticamente no tiene importancia alguna la concentración de la sustancia activa en la preparación, lo decisivo es únicamente la cantidad de sustancia activa por unidad de volumen de tierra, que se indica en ppm. La tierra se llena en tiestos, se siembra lechuga y los tiestos se mantienen a una temperatura de invernadero de 27°C. Después de 4 semanas se determinan, en las raíces de las lechugas, el ataque por los nematodos y el grado de eficacia de la sustancia activa se determina en %. El grado de eficacia es un 100% cuando se ha evitado totalmente el ataque, es de 0% cuando el ataque es igual de elevado como en las plantas testigo en tierra, sin tratar, pero infestadas en igual forma.

15. Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se desprenden de la tabla 6 siguiente.

20.

25.


30.

3 FEB. 1978

-25-376150

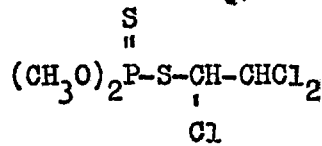
T A B L A 6

Ensayo de concentración límite.

Sustancia activa (Constitución)	Grado de eficacia en %, en cantidades de aplicación de				
	40	20	10	5	2,5 ppm
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P}(=\text{S})-\text{S}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CHCl}_2$	100%	100%	97%	90%	25%
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{P}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	98%	80%	50%		
(Conocido)					

EJEMPLO 1 -

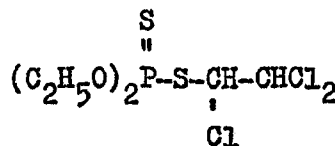
376150



5. A una solución de 32 g (0,25 mol) de éster O,O-dimetílico del ácido tiosfosforoso disueltos en 50 cc de cloruro metilénico se gotean, bajo agitación, a 10°C, 50 g (0,25 mol) de cloruro del ácido 1,2,2-tricloroetanosulfénico que se han disuelto en 50 cc de cloruro metilénico. Después de reunir los dos componentes se agita aún durante $\frac{1}{2}$ hora a 20°C y el preparado se vierte en agua de hielo. La solución
10. se lava neutro con solución diluida de bicarbonato sódico y se seca sobre sulfato sódico. Después se separa por destilación el disolvente bajo presión reducida. El O,O-dimetil-S-(1,2,2-tricloroetil)-tionotiol-fosfato que queda se destila. Punto de ebullición:
15. 134°C/1 Torr, índice de refracción: $n_D^{20} = 1,5572$; rendimiento: 52 g (71,5 % de la teoría).

Análisis:

		P	S
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_3\text{PS}_2$	(289,57) Calculado	10,70%	22,14%
	Hallado	10,43%	21,55%

20. EJEMPLO 2 -

38,5 g (0,25 mol) de éster O,O-di-etílico del ácido tiosfosforoso se disuelven en 50 cc de tetracloruro de carbono y se enfría a 10°C. A través de la

FEB. 1972

-27- 376150



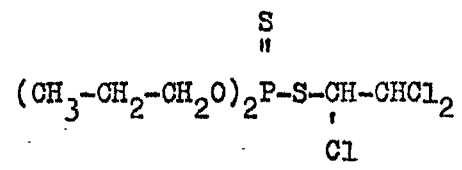
solución se insufla aire seco y simultáneamente se
 gotea una solución de 50 g (0,25 mol) de cloruro del
 ácido 1,2,2-tricloroetil-sulfénico en 50 cc de tetra-
 cloruro de carbono. Terminada la reacción se agita el
 preparado aún durante 1/2 hora a 20°C. A continuación
 se lava neutro la solución de reacción con solución
 diluída de bicarbonato sódico y se seca sobre sulfato
 sódico. Después de separar por destilación el disol-
 vente se obtiene el 0,0-dietil-S-(1,2,2-tricloroetil)-
 -tionotiofosfato como aceite amarillo que se destila
 para su ulterior purificación.

Punto de ebullición: 136°C/1 Torr; índice de refracción
 $n_D^{20} = 1,5388$; rendimiento 64 g (83% de la teoría).

Análisis:

		P	S
15.	$C_6H_{12}O_2Cl_3S_2P$ (317,63) Calculado	9,75%	20,19%
	Hallado	9,51%	19,57%

EJEMPLO 3 -



A una solución de 36,2 g (0,2 mol) de
 éster 0,0-di-n-propílico del ácido tiofosforoso en
 100 cc de cloruro metilénico se gotea a 10 hasta 20°C
 una solución de 40 g (0,2 mol) de cloruro 1,2,2-tricloro-
 etil-sulfénico en 50 cc de cloruro metilénico. El
 preparado se agita aún durante 1/4 de hora a tempera-
 tura ambiente y después se vierte en agua de hielo.
 Se lava neutro con lejía sódica diluída y la solu-
 ción se seca sobre sulfato sódico. Después se separa

376150

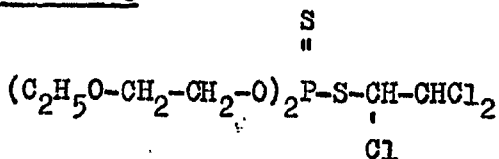


-29-

Indice de refracción: $n_D^{20} = 1,5329$; Rendimiento: 90% de la teoría.

<u>Análisis</u>	Cl	P	S
$C_8H_{16}O_4Cl_3S_2P$ (377,68) Calculado:	28,16%	8,20%	16,98%
5. Hallado:	28,55%	8,26%	16,79%

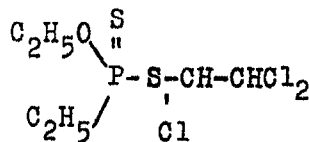
EJEMPLO 6 -



La obtención del compuesto se efectúa según el procedimiento descrito en el ejemplo 3. Punto de fusión: 72°C, Rendimiento: 84% de la teoría.

<u>Análisis:</u>	P	S
10. $C_{10}H_{20}O_4Cl_3S_2P$ (405,73) Calculado:	7,64%	15,80%
Hallado:	7,97%	16,03%

EJEMPLO 7 -



15. 34,5 g (0,25 mol) de éster O-etílico del ácido etano-tiofosfonoso se disuelven en 100 cc de cloruro metilénico y a esto se gotean entre 10 y 20°C una solución de 50 g (0,25 mol) de cloruro 1,2,2-tricloro-etilsulfénico en 50 cc de cloruro metilénico. Terminada la adición se agita aún durante 15 minutos a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se vierte en

20. agua de hielo. La fase orgánica se lava neutro con le-

376150²⁸

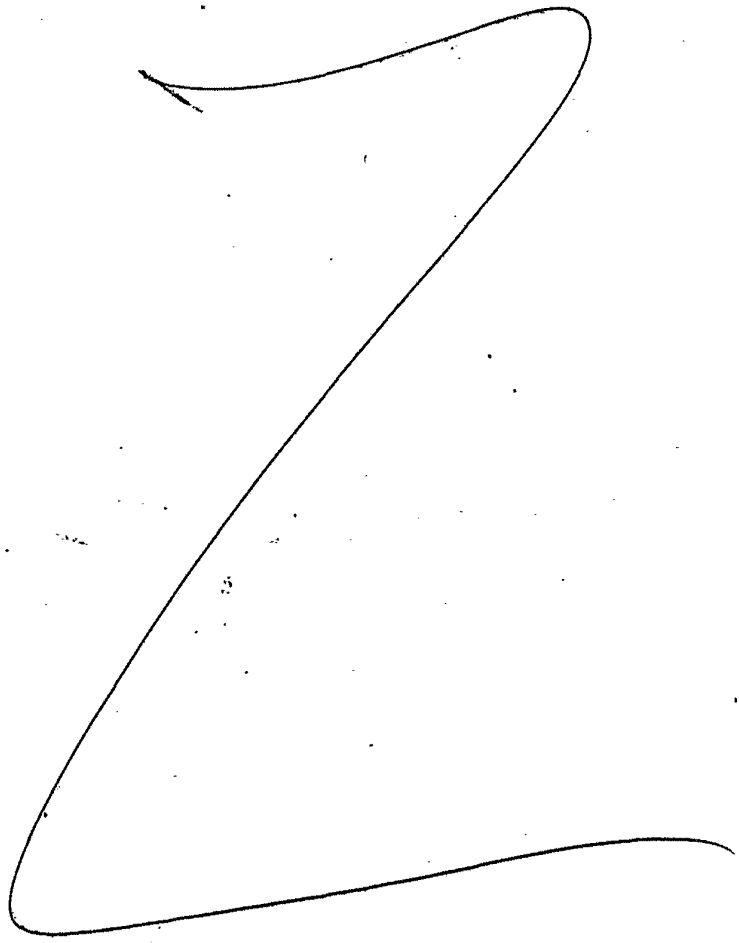


jía sódica y se seca sobre sulfato sódico. Después de separar por destilación queda el O-etil-S-(1,2,2-tricloroetil)-etantionotiofosfonato como aceite que se puede destilar.

5. Punto de ebullición: 1118°C/0,01 Torr; índice de refracción $n_D^{20} = 1,5600$;
Rendimiento: 56 g (74% de la teoría)

<u>Análisis:</u>		P	S
$C_6H_{12}OCl_3S_2P$ (301,63)	Calculado:	10,27%	21,26%
	Hallado:	9,56%	21,46%

10.



376150

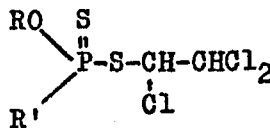
-31-

= 8 FEB

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 19 05356.6 de 4 de febrero de 1.969 acogándose, 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: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES FOSFORICOS; caracterizándose por lo siguiente:

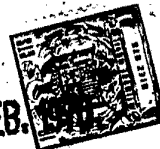
- 1ª - Procedimiento para la obtención de ésteres fosfóricos, de la familia de los fosfatos, o bien de los O-alkil-S-(1,2,2-tricloroetil)-alcantionotiofosfonatos, de fórmula



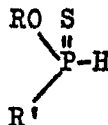
- en la que R significa alquilo o bien halógeno-alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o alcoxilalquilo con 2 a 6 átomos de carbono y R' significa alquilo o bien halógeno-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi o bien halógeno-alcoxi con 1 a 5 átomos de carbono o

376150-32-

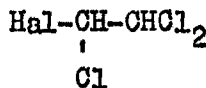
- 3 FEB. 1970



alcoxialquilenoxi con 2 a 6 átomos de carbono, caracterizado porque ésteres alquílicos del ácido tiofosforoso o bien tiofosfonoso de fórmula



5. en la que R y R' tienen el significado de arriba, se hacen reaccionar con haluros del ácido 1,2,2-tricloroetil-sulfónico de fórmula



en la que Hal significa cloro o bromo, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido.

10. 2ª - Procedimiento para la obtención de ésteres fosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 FEB. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
c. o. Firmado: F. Hernández Ruiz