

378223

CLASE	C-07	A-01
SUBCLASE	F	N

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 130.

378223

*Memoria Descriptiva*

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDO  
O-ALQUIL-O-FENIL-TIONOTIOLFOSFORICO.

=====

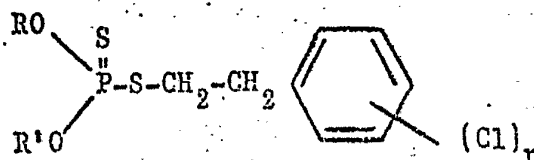
*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-  
manis.

=====



378223

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar ésteres de ácido O-alkil-O-feniltiono-tiofosfórico de la constitución general (I)



5. que poseen propiedades insecticidas y acaricidas, y en parte también propiedades fungitóxicas.

10. En la fórmula (I) anteriormente mencionada, R representa un residuo de alquilo inferior, R' representa un residuo fenilo, monohalogenofenilo, dihalogenofenilo, y trihalogenofenilo, alquilfenilo inferior, alquilmercaptofenilo inferior, alquilo inferior-alquilo inferior-mercaptofenilo, alcoxifenilo inferior o alquilo inferior-ha-

- 2 -  
378223

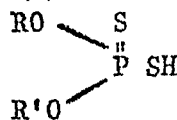


logenofenilo, mientras que n es cero o 1.

5. Los ésteres S-bencílicos opcionalmente clorados de los ácidos O,O-dialquiltiolfosfóricos, son entre otros ya conocidos a partir de las especificaciones de patente Alemanas 949,231 y 1,018,053, así como también de la especificación de patente de los Estados Unidos 3,156,718. De conformidad con los datos de las publicaciones anteriormente mencionadas, estos productos se distinguen por una buena actividad insecticida y acaricida, con una toxicidad baja simultánea hacia los animales de sangre caliente; se emplean por lo tanto como pesticidas en la protección de plantas y en la higiene agrícola.

10. Además, la German Auslegeschrift 1,252,961 describe mezclas fungicidas para su empleo en agricultura, que contienen ésteres de ácido O,O-dialquil-S-(omega-fenilalquil)-tiolfosfóricos con 2 a 10 átomos de carbono en el residuo S-alquilo, como componentes activos.

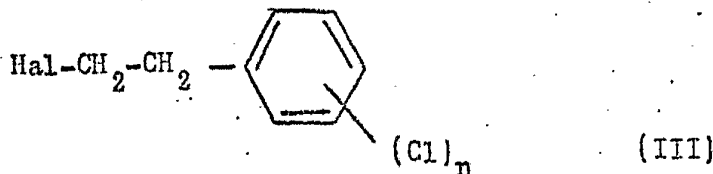
15. Se ha encontrado ahora que los ésteres del ácido O-alquil-O-fenil-S-(beta-feniletil)-tionotiofosfórico de la constitución (I) anteriormente mencionada, se obtienen si se hacen reaccionar los ácidos O-alquil-O-fenil-tionotiofosfórico de la fórmula general (II)



(II)



en la forma de sales de amonio o alcalinas correspondientes, en presencia de agentes aceptores de ácido, con halogenuros de beta-feniletilo de la estructura general (III)



5. En las últimas fórmulas, los símbolos R, R' y n tienen el significado dado anteriormente, mientras que Hal representa un átomo de halógeno.

10. Como se ha encontrado además, los productos de la constitución (I), se distinguen por sus propiedades acaricidas e insecticidas notables; poseen tanto una muy buena acción contra los insectos mordedores como también contra los insectos chupadores, y una excelente actividad contra los ácaros hiladores y garrapatas, y además en parte también un buen efecto lateral fungitóxico.

15. El curso del procedimiento de manufactura de las nuevas sustancias de conformidad con la invención, se explica con más detalle con la ayuda del siguiente esquema de fórmulas (IV)



378223



Los siguientes ácidos O-alkil-O-feniltionotiofosfóricos, pueden mencionarse en vía de ejemplos de substancias de partida adecuadas:

5. Acido O-etil-O-fenil-, -O-(2-clorofenil)-, -O-(3-clorofenil)-, -O-(4-clorofenil)-, -O-(2,4- y 2,5-diclorofenil)-, -O-(2,4,5- y 2,4,6,-triclorofenil)-, -O-(2-cloro-4-metilfenil)-, O-(3-cloro-4-metilfenil)-, -O-(3-metil-4-clorofenil)-, -O-(2-metil-4-clorofenil)-, -O-(2-cloro-4-ter-butilfenil)-, -O-(4-metoxifenil)-, 10. -O-(3-metoxifenil)-, -O-(2-metoxifenil)-, -O-(4-tolil)-, -O-(4-ter-butilfenil)-, -O-(4-metilmercaptofenil)-, y -O-3-metil-4-metilmercaptofenil)-tionotiofosfórico, así como también los compuestos O-metilicos, -n-propilicos e -isopropilicos correspondientes. Los halogenuros de beta-feniletilo de la estructura (III) que sirven como el segundo componente de reacción, son también conocidos de 15. la literatura.

20. Como ejemplos de los materiales de partida (III), pueden mencionarse individualmente los siguientes: cloruro de beta-feniletilo, cloruro de beta-(2-clorofenil)-etilo, cloruro de beta-(3-clorofenil)-etilo, y cloruro de beta-(4-clorofenil)-etilo, así como también los bromuros correspondientes.

25. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de disolventes o diluyentes. Prácticamente todos los

378223



disolventes orgánicos o mezclas de los mismos son adecuados para este propósito. Estos incluyen hidrocarburos alifáticos o aromáticos opcionalmente clorados tales como bencina, cloruro de metileno, benceno, tolueno, clorobenceno y xileno; éteres por ejemplo éter dietílico o éter di-n-butílico, dioxano o tetrahidrofurano, así como también alcoholes alifáticos de bajo punto de ebullición, cetonas y especialmente nitrilos, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanol, acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutilcetona, acetonitrilo o propionitrilo.

La reacción puede llevarse a cabo en una escala de temperatura substancial. En general se lleva a cabo a entre 20 y 100° (o el punto de ebullición de la mezcla) preferiblemente a de 40 a 80°C.

Como se deduce del esquema anterior de las fórmulas (IV), se requiere en cada caso 1 mol de agente aceptor de ácido y 1 mol de halogenuro de beta-feniletilo, por mol de ácido O-alkil-O-feniltionotiofosfórico. Al mismo tiempo, ha probado ser ventajoso agregar el halogenuro de beta-feniletilo sin diluir con agitación a la suspensión o solución de la sal de ácido O-alkil-O-feniltionotiofosfórico particular en uno de los disolventes anteriormente mencionados, preferiblemente acetonitrilo y calentar la mezcla de reacción subse-



5. cumentemente adicionalmente a las temperaturas anterior-  
mente mencionadas, durante un tiempo considerable (1 a  
3 horas) a fin de completar la reacción. Con este proce-  
dimiento, los productos se obtienen en rendimientos no-  
tables y con una pureza excelente.

La mezcla se elabora en la forma usual, es de-  
cir, mediante enfriamiento y recuperándola en un disolvente  
adecuado, preferiblemente un hidrocarburo por ejemplo  
benceno, separando las fases, lavando y secando la capa  
10. orgánica, evaporando el disolvente y en donde sea apropia-  
do destilando en forma fraccionada el residuo.

Los ésteres de ácido O-alkil-O-feniltionotiol  
fosfórico de conformidad con la invención, se producen  
en su mayor parte en la forma de aceites insolubles en  
15. agua, de incoloros a ligeramente coloreados, que no  
pueden destilarse sin descomposición, aún bajo presión  
grandemente reducida. Pueden sin embargo liberarse de  
los últimos constituyentes volátiles mediante la así llama-  
20. da "destilación inicial", es decir mediante un calen-  
tamiento breve a temperaturas moderadamente elevadas al  
vacío y ser purificados en esta forma.

Según se mencionó ya, los productos de confor-  
midad con la invención se distingue por una actividad  
acaricida e insecticida notable y también en parte por  
25. una buena acción fungitóxica. Al mismo tiempo, poseen



- únicamente una ligera fitotoxicidad. La acción pesticida se inicia rápidamente y continúa durante un tiempo prolongado. Como resultado de estas propiedades, los nuevos ésteres de ácido O-alkil-O-feniltionotiofosfórico
5. se utilizan en la protección de plantas y en la protección de productos almacenados, y también en la higiene agrícola para combatir insectos chupadores y mordedores dañinos, así como también ácaros y hongos fitopatogénicos.
10. 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*);
15. el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus Korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas y pulgones pegajoso (*Coccina*), por ejemplo la cochinilla de hiedra (*Aspidiotus hederae*) 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
20. (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus interme-*
- 25.



dios), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); y además, cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

5. 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 neustrial*); 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 geométrica (*Cheimatobia brumata*), el bómbrice arrollador de las hojas de encina (*Tortrix viridana*), el gusano de antiope (15. *Laphygma frugiperda*) y el gusano egipcio de algodón (*Prodenia litura*); la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de harina del Mediterráneo (*Ephestia Kühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).

- Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (*Coleptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crosomela de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*),
20. 25.



el coleóptero de porotos (*Bruchidius = Acanthoscelides ob-*  
*tectus*), el dermesto (*Dermestes frischi*), el coleóptero de  
Khapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo  
de harina de arroz (*Tribolium castaneum*), el gorgojo de maíz  
5: (*Calandra o Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium*  
*paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y la crisco-  
mela de cereales (*Oxyzaepphilus surinamensis*), pero también  
especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de elá-  
teros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejaorros (*Melolontha me-*  
*lontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Bla-*  
10: *tella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta ameri-*  
*cana*), la cucaracha de Madeira (*Laucophaea o Rhyparobia madei-*  
*ra*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*) la cucaracha  
gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra -  
(*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*; ade-  
15: más, ortópteros por ejemplo el grillo (*Acheta domesticus*); -  
comejenes, tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes*  
*flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, por ejem-  
plo la hormiga de pradera (*Lasius niger*).

Los dípteros comprenden esencialmente las moscas,  
20: tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila melano-*  
*gaster*), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capi-*  
*tata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca  
doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia -*  
*aegina*), la moscarda (*Calliphora erythrocephala*), así como el

378223



tábano (*Stomoxys calcitrans*); además, mosquitos, por ejemplo cónzalos, tales como el mosquito de la fiebra amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

5. A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como los ácaros hiladores de habas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus altae* 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 tarsonemidos, por ejemplo el ácaro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente, aradores, tales como el arador de cueros (*Ornithodoros moubata*).

10. Cuando se utiliza contra insectos nocivos para la higiene y productos almacenados, especialmente moscas y -- jejenes los productos del procedimiento se distinguen además, por una acción residual notable sobremadera y arcilla y una buena estabilidad al álcali sobre bases lavadas con cal.

15. De conformidad con el propósito para el cual se van a utilizar, los nuevos compuestos activos pueden convertirse a las formulaciones acostumbradas, tdes como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estos se preparan en una forma conocida, v.gr, mediante mezcla

20.

25.

- de los compuestos activos con extendedores, esto es, sustancias disolventes líquidas y/o portadoras sólidas, posiblemente con el empleo de agentes tensioactivos, esto es agentes emulsificantes y/o dispersantes, siendo posible, v.gr en el caso del empleo de agua como extendedor, que puedan utilizarse disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos, principalmente son adecuados los siguientes: aromáticos (v.gr xileno, benceno), aromáticos clorados (v.gr clorobenzenos), parafinas (v.gr fracciones de petróleo), alcoholes (v.gr. metanol, butanol), disolventes fuertemente polares tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, y agua; como sustancias portadoras sólidas: polvos minerales naturales (v.gr caolines, alúminas, talco, yeso) y polvos minerales sintéticos (v.gr silicatos, ácido silícico altamente dispersados); como emulsificantes: emulsificantes no iónicos y aniónicos, tales como éteres de polietileno-ácido graso, éteres de polioxietileno-alcohol graso, v.g.r éter alquilarílico de poliglicol, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de arilo; como agentes de dispersión, v.gr lignina, licores de desperdicio al sulfito y metilcelulosa.

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



Las formulaciones contienen en general, entre 0,1 y 95, preferiblemente entre 0,5 y 90% en peso de compuesto activo.

5. De esta manera, los productos pueden también utilizarse con buen éxito en el procedimiento de volumen ultrabajo (VUB), en donde esto es posible para aplicarse a formulaciones con hasta 95% de compuesto activo, o aún a 100% del compuesto activo puro mismo.

10. Las concentraciones de compuesto activo pueden - variarse dentro de una escala mayor. En general, se utilizan concentraciones de 0,00001% a 20%, preferiblemente de 0,01% a 5%.

15. Los compuestos activos pueden ser utilizados como tales en la forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de los mismos, tales como soluciones listas para empleo, concentrados emulsificables, emulsiones, suspensiones, polvos de aspersión, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y gránulos. Se aplican en la forma usual, por ejemplo mediante vertido, aspersión, atomización, gasificación, fumigación, esparcimiento, espolvoreo y similares.

20.

25. Sorprendentemente, los productos de conformidad con la invención, se distinguen por una actividad significativamente mejor en comparación con las sustancias activas de constitución análoga y de dirección de acción idéntica -- hasta el presente conocidas de la literatura; por lo tanto,



representan un enriquecimiento genuino del arte. Esta superioridad inesperada, así como también la acción notable de los nuevos compuestos, se desprende de los siguientes resultados experimentales:

5.

EJEMPLO A

Prueba de larvas *Phaedon*

Solvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsificante: 1 parte en peso de éster alquilarílico de poliglicol.

10.

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla una parte en peso del compuesto activo con la cantidad establecida de solvente que contiene la cantidad establecida de emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

15.

Se rocían hojas de col (*Brassica oleracea*) con la preparación del compuesto activo hasta humedad de goteo, y después se infestan con larvas de crisomela de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*).

20.

Después de los períodos especificados, se determina el grado de destrucción como porcentaje: 100% significa que todas las larvas de coleóptero fueron exterminadas, 0% significa que ninguna de las larvas de coleóptero se exterminó.



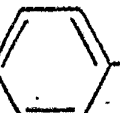
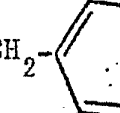

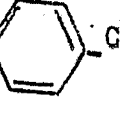
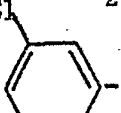
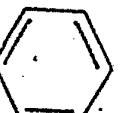
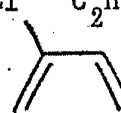
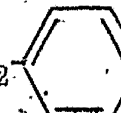
25.

Los compuestos activos, la concentración de los compuestos activos, los tiempos de valoración y los resultados, pueden verse a partir del siguiente cuadro 1.



CUADRO. 1

(Prueba de larvas de Phaeton)

Compuesto activo (Constitución)	Concentración de sustancia acti- va en %	Grado de des- trucción en % después de 3 días
$(C_2H_5O)_2\overset{O}{\underset{  }{P}}-S-CH_2-$  (conocido)	0.1	0
$(C_2H_5O)_2\overset{O}{\underset{  }{P}}-S-CH_2-CH_2-$  (conocido)	0.1 0.01	100 50
$C_2H_5O$  $\overset{S}{  }$ $P-S-CH_2CH_2-$  $CH_3-S-$	0.1 0.01 0.001	100 100 60
$C_2H_5O$  $\overset{S}{  }$ $P-S-CH_2CH_2-$  $CH_3-S-$	0.1 0.01	100 100
$C_2H_5O$  $\overset{S}{  }$ $P-S-CH_2CH_2-$  $Cl-$	0.1 0.01 0.001	100 100 100
$C_2H_5O$  $\overset{S}{  }$ $P-S-CH_2-CH_2-$  $Cl-$	0.1 0.01	100 100

378223



EJEMPLO B

Prueba de Plutella

Solvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsificante: 1 parte en peso de éter alquilarfílico de poliglicol.

5.

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso del compuesto activo, con la cantidad establecida de solvente que contiene la cantidad fijada de emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Se rocían hojas de col (*Brassica oleracea*) con la preparación del compuesto activo, hasta humedad de rocío, y después se infestan con orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*).

15.

Después de los períodos especificados, se determina el grado de destrucción como un porcentaje: 100% significa que todas las orugas se exterminaron, mientras que 0% significa que ninguna de las orugas fue exterminada.

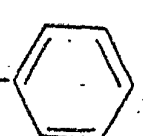
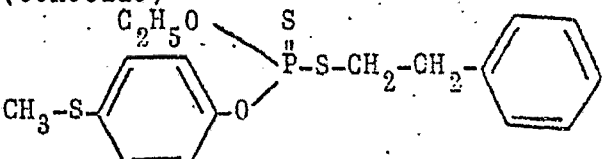
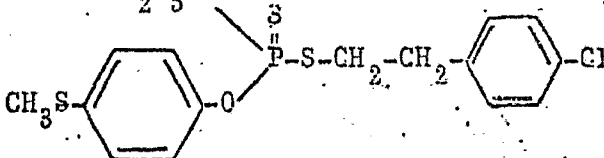
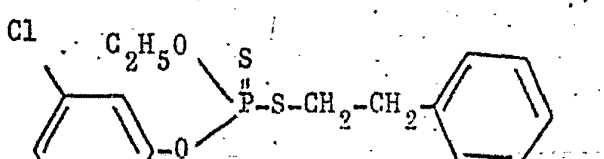
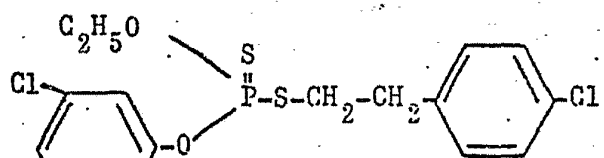
20.

Los compuestos activos, las concentraciones de los compuestos activos, los tiempos de valoración y los resultados pueden verse a partir del siguiente cuadro 2.



CUADRO 2

(Prueba de Plutella)

Compuesto activo (Constitución)	Concentración de sustancia activa en %	Grado de des- trucción en % después de 3 días
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{-P-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \end{array}$ 	0.1 0.01	100 0
<p>(conocido)</p> $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-O-P-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \end{array}$ 	0.1 0.01 0.001	100 100 80
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-O-P-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \end{array}$ 	0.1 0.01	100 90
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-O-P-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \end{array}$ 	0.1 0.01 0.001	100 100 50
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-O-P-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \end{array}$ 	0.1 0.01	100 100

378223



EJEMPLO C

Prueba de Myzus (acción de contacto)

Solvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsificante: 1 parte en peso de éter alquilarflico de poliglicol.

5.

Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla 1 parte en peso del compuesto activo, con la cantidad establecida de solvente que contiene la cantidad fijada de emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Se rocían plantas de col (*Brassica oleracea*) que han sido fuertemente infestadas con pulgones de durazncros (*Myzus persicae*) con la preparación de compuesto activo hasta humedad de goteo.

15.

Después de los periodos especificados, se determina el grado de destrucción como un porcentaje: 100% significa que todos los pulgones fueron exterminados, mientras que 0% significa que ninguno de los pulgones se exterminó.

20.

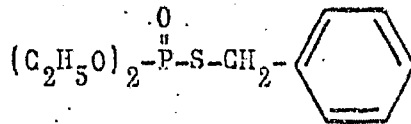
Los compuestos activos, las concentraciones de los compuestos activos, los tiempos de valoración y los resultados, pueden verse a partir del siguiente cuadro 3.



CUADRO 3

(Prueba de Myzus)

Compuesto activo (Constitución)	Concentración de compuesto activo en %	Grado de des- trucción en % después de 24 horas
------------------------------------	--	--



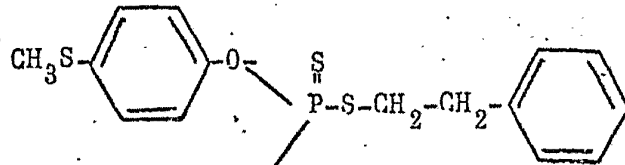
0.1

40

0.01

0

(ennocido)



0.1

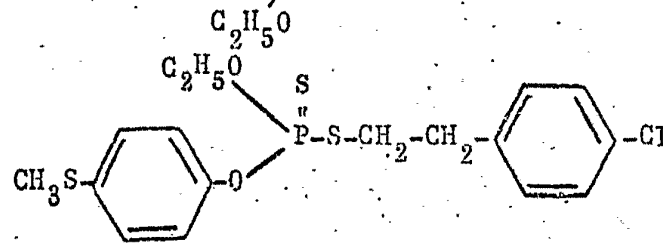
100

0.01

50

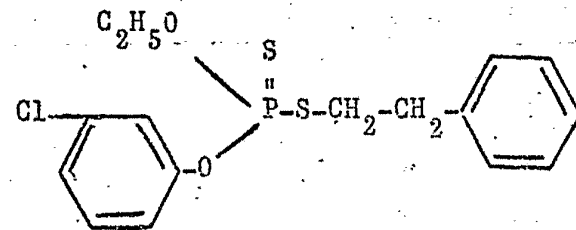
0.001

20



0.1

80



0.1

98

0.01

50

EJEMPLO D

Prueba de Tetranychus

Solvente: partes en peso de acetona

Emulsificante: parte en peso de éter alquilarílico  
de poliglicol.

5. Para producir una preparación adecuada de compuesto activo, se mezcla unaparte en peso del compuesto activo con la cantidad establecida de solvente, que contiene la cantidad establecida de emulsificante, y el concentrado así obtenido se diluye con agua a la concentración deseada.
- 10.

- Se rocían plantas de haba (*Phaseolus vulgaris*), que tienen una altura de aproximadamente 10-30cm., con la preparación del compuesto activo, hasta humedad de goteo. Estas plantas de haba se infestan fuertemente con ácaros hiladores de habas (*Tetranychus urticae*) en todas las etapas de desarrollo.
- 15.

- Después de los períodos especificados, se determina la efectividad de la preparación del compuesto activo, contando los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido se expresa como un porcentaje: 100% significa que todos los ácaros hiladores de habas se exterminaron, mientras que 0% significa que no se exterminó ninguno de los ácaros hiladores de haba.
- 20.

- Los compuestos activos, las concentraciones de -
- 25.



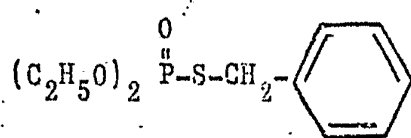
Los compuestos activos, los tiempos de valoración y los resultados, pueden verse a partir del siguiente cuadro

4.

CUADRO 4

(Prueba de Tetranychus)

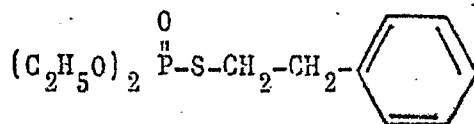
5.	Compuestos activos	Concentración de compuesto activo en %	Grado de destrucción en %, después de 48 horas
----	--------------------	--	--



0.1

0

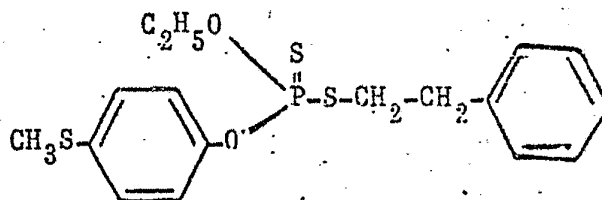
(conocido)



0.1

0

(conocido)

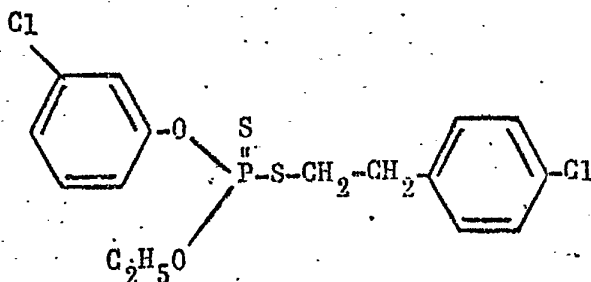


0.1

60

378223

- 22 -

EJEMPLO 1.

Carga 0.2 molar

- Se suspenden 70 g. de O-etil-O-(3-clorofenil)-  
tionotiolfosfato de potasio en 200 cc. de acetonitrilo. -  
Se agregan 44 g. de cloruro de beta-(4-clorofenil)-etilo  
5. a esta suspensión a 60°C., mientras se agita, la mezcla -  
se calienta durante 1 hora a 80°C., y después se enfría a  
temperatura ambiente, y la mezcla de reacción se recupera  
en 300 cc. de benceno. La solución de benceno se separa,  
se lava con agua, y después se seca con sulfato de sodio,  
10. y después de destilar el solvente, el residuo se mantiene  
aún durante un corto período a una temperatura de baño de  
80°C., bajo una presión de 0.01 mm. de Hg. Se obtienen en  
esta forma 60 g. (74% del teórico) de éster de ácido O-etil-  
O-(3-clorofenil)-S- $\beta$ -(4'-clorofenil)etil- $\gamma$ -tionotiol-  
15. fosfórico, como un aceite insoluble en agua, ligeramente -  
amarillo que tiene un índice de refracción de  $n_D^{19} = 1.5938$ .



Calculado para un peso molecular de 407:

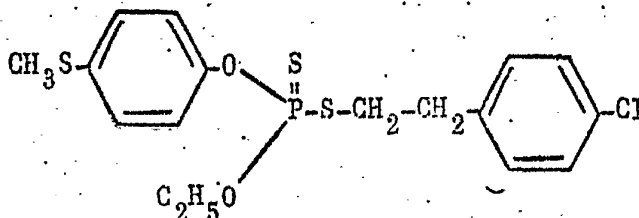
P 7.6%;	encontrado:	7.6%;
S 15.7%;		15.3%;
Cl 17.5%;		17.6%.

5. El O-etil-O-(3-clorofenil)-tionotiofosfato de potasio requerido como el material de partida, puede por ejemplo obtenerse como sigue:

Se introduce ácido sulfhídrico a una solución de 95 g. (0.8 moles) de hidróxido de potasio en 1000 cc. de etanol, hasta que se alcanza la saturación. Se agregan después gota a gota 218 g. de cloruro de ácido O-etil-O-(3-cloro-fenil)-tionotiofosfórico a la mezcla de reacción, mientras se agita, y la última se agita durante 30 minutos a de 25 a 30°C. El cloruro de potasio que se ha separado, se filtra, y el filtrado se evapora bajo presión reducida. Tratando el residuo con éter, se obtiene la sal de potasio en la forma de cristales blancos de un punto de fusión de 189°C. El rendimiento es de 140 g. que corresponde al 58% del teórico.

20.

EJEMPLO 2



carga 0.2 molar:

5. Se agregan gota a gota a 60°C., 44 g. de cloruro de beta-(4-clorofenil)-etilo, a una suspensión de 70 g. de O-etil-O-(4-metilmercaptofenil)-tionotiofosfato de potasio en 200 cc. de acetonitrilo, mientras se agita, y la mezcla se calienta adicionalmente durante 1 hora a 80°C., y después se trabaja como en el ejemplo 1. Se obtienen 79 g. - (94% del teórico) de éster de ácido O-etil-O-(4-metilmercaptofenil)-S-β-(4'-clorofenil)-etil-tionotiofosfórico, como un aceite insoluble en agua, ligeramente amarillo, que

10. tiene un índice de refracción de  $n_D^{19} = 1.6118$ .

Calculado para un peso molecular de 418.5:

P	7.4%	encontrado:	7.4%
S	22.9%		22.5%
Cl	8.5%		9.5%

15.

El O-etil-O-(4-metilmercaptofenil)-tionotiofosfato de potasio utilizado como la substancia de partida, puede por ejemplo manufacturarse como sigue:

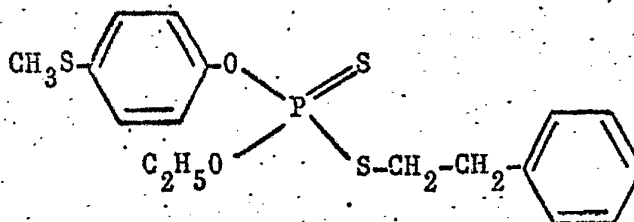
carga 0.8 molar:

20. Se disuelven 95 g. de hidróxido de potasio en 1000



- cc. de etanol. Se hace pasar ácido sulfhídrico a la solución a de 20 a 30°C. hasta que se alcanza la saturación. Se agregan después gota a gota 237 g. de cloruro de ácido O-etil-O-(4-metilmercaptofenil)-tiónofosfórico a la mezcla de reacción a de 30 a 35°C., mientras se agita, la última se agita durante 30 minutos adicionales, se filtra después el cloruro de potasio que se ha separado, se evapora el filtrado bajo presión reducida y, por agitación del residuo con éter se obtiene la sal en cristales incoloros de un punto de fusión de 190°C. El rendimiento es de 180 g. (70% del teórico).
- 5.
- 10.

EJEMPLO 3



carga 0.2 molar.

- Se suspenden 70 g. de O-etil-O-(4-metilmercaptofenil)-tiónotiofosfato de potasio en 200 cc. de acetonitrilo, se agregan 36 g. de cloruro de beta-feniletilo a la mezcla a 60°C. mientras se agita, la mezcla se calienta adicionalmente a 70-80°C. durante 2 horas, y después la carga se trabaja como en el ejemplo 1. Se obtienen 41 g. (53.5% del teórico) del éster del ácido O-etil-O-(4-metilmercapto-
- 15.

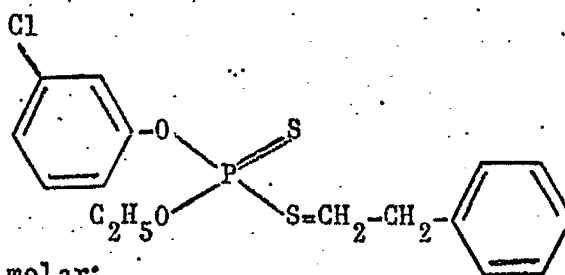


fenil)-S-(beta-feniletil)-tionotiofosfórico, como un aceite insoluble en agua, amarillo, de un índice de refracción de  $n_D^{24} = 1.5981$ .

Calculado para un peso molecular de 384:

5. P 8.3%; encontrado: 8.4%;  
S 25.0%; 24.8%;

EJEMPLO 4



carga 0.2 molar:

10. Se suspenden 70 g. de O-etil-O-(3-clorofenil)-tionotiofosfato de potasio, en 200 cc. de acetonitrilo. - Se agregan 36 g. de cloruro de beta-feniletilo a esta suspensión a de 40 a 50°C. mientras se agita, y la carga se calienta adicionalmente a 70-80°C. durante 2 horas, y después se trabaja en la forma descrita. Se obtienen 54 g. -  
15. (72.5% del teórico) de éster de ácido O-etil-O-(3-clorofenil)-S-(beta-feniletil)-tionotiofosfórico, como un aceite insoluble en agua, ligeramente amarillo, de índice de refracción de  $n_D^{24} = 1.5854$ .

Calculado para un peso molecular de 372.5:

20. P 8.3%; encontrado 8.5%;

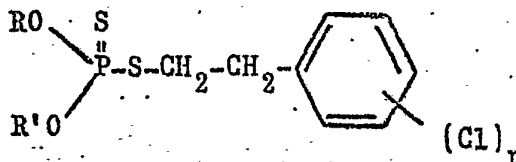


S 17.2%;	17.0%;
Cl 9.4%;	9.3%;

- N O T A -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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
10. de Patente presentada en Alemania con el nº P 19 17 164.3 de 3 de abril de 1969, accigiéndose 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 una Patente de Invención
15. por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDO O-ALQUIL-O-FENIL-TIONOTIOLFOSFORICO; caracterizándose por lo siguiente:

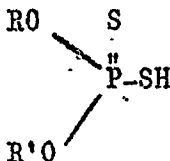
1.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido O-alkil-O-fenil-tionotiofosfórico, de la fórmula



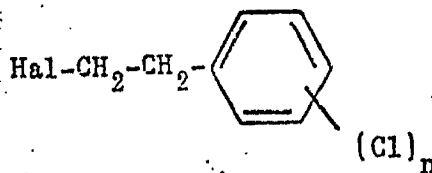
378223



en donde R representa un residuo de alquilo inferior, R' representa un residuo fenilo, monohalogenofenilo, dihalogenofenilo y trihalogenofenilo, alquilfenilo inferior, alquimerceptofenilo inferior, alquilo inferior-alquilo inferior merceptofenilo, alcoxifenilo inferior o alquihalogenofenilo inferior, mientras n es cero o 1, caracterizado porque se hacen reaccionar ácidos O-alquilo-O-fenil-tionotiofosfóricos de la fórmula



10. en la forma de las sales de amonio o alcalinas correspondientes, en presencia de agentes aceptores de ácido con halogenuros de beta-feniletilo de la fórmula



15. en donde, en las fórmulas anteriormente mencionadas, R, R' y n tienen el significado indicado más arriba, mientras Hal representa un átomo de halógeno, en presencia de disolventes orgánicos inertes, a temperaturas com-

378223 3 ABR 1970

prendidas entre 20 y 100°C, preferiblemente entre 40 y 80°C.

- 2.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido O-álquil-O-fenil-tionotiofosfónico;
5. tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Este Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Medrid. 3 ABR 1970  
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.  
J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
Firmado: F. Hernández Ruiz