

378545

PATENTE DE INVENCION

La A 12 148-Sp

SOLICITANTE	
GRUPO CLASIFICACION	
CLASE	A.01
SUBCLASE	F N

378545

Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDO AMIDOTIONG-
FOSFORICO.

=====

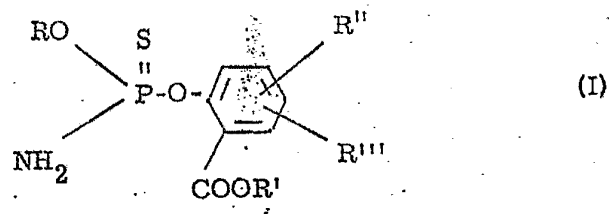
Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====



La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevos ésteres fenílicos de ácido amidotiofosfórico de la fórmula general

5.



10.

que poseen propiedades insecticidas y acaricidas.

15.

En la precitada fórmula (I), R representa un radical alquilo lineal o ramificado, R' significa un grupo alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 o cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, R'' representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo, alquilmerscapto, alquilsulfoxilo o alquilo sulfonilo de bajo peso molecular y R''' es un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo de bajo peso molecular.

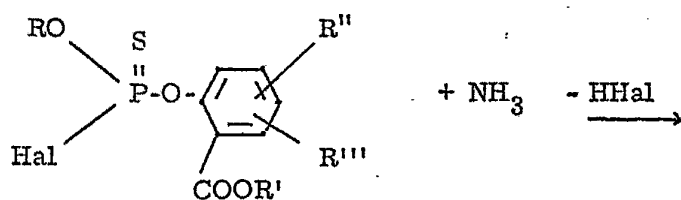
20.

En la Patente alemana No. 814.152 ya se describieron entre otros, ésteres etílicos de los ácidos N,N-dimetilamido-O-etil-, respectivamente bis-(N, N-dimetil-)amidofosforil-salicílicos que pueden obtenerse por reacción de sales alcalinas des éster de ácido salicílico con los correspondientes monoclóruros de ácido fosfórico disustituídos. Según las indicaciones en la Patente alemana No. 811.514, los precitados compuestos son apropiados para combatir activa y pasivamente insectos chupadores y mor-

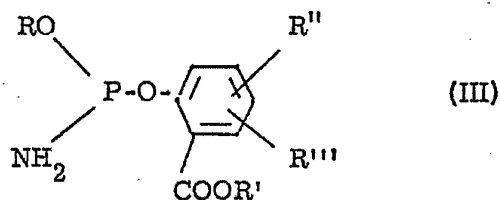
25.

1 extremamente baja. Poseen un efecto muy bueno no solamente contra
 insectos mordedores, sino también contra insectos chupadores, así
 como contra insectos que habitan en la tierra, y son a ese respecto
 claramente superiores a los productos comparables arriba mencio-
 5 nados de una constitución análoga. Por consiguiente, los compuestos
 según la invención representan un enriquecimiento verdadero de la
 técnica.

El desarrollo del procedimiento de producción
 sea ilustrado más detalladamente en base al siguiente esquema de
 10 reacción:



15



20 en el cual los símbolos R, R', R'', R''' y Hal tienen los significados
 arriba indicados.

Sin embargo, R representa preferiblemente
 un grupo alquilo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono,
 tal como el radical metilo, etilo, n- e isopropilo o butilo, R' es
 25 preferiblemente alquilo con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo,

378545



1 etilo, n- e iso-propilo, sec- y ter-butilo, n-hexilo, pinacolilo o ciclo-
hexilo; R^{II} representa preferiblemente un átomo de cloro un grupo
alquilo o alquilomercapto con 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo,
el radical metilo, etilo, n- e iso-propilo, metilmercapto, etilmer-
5 capto o propilmercapto; R^{III} es preferiblemente hidrógeno, cloro
o un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono mientras que Hal re-
presenta sobre todo un átomo de cloro o bromo.

Los monohalogenuros de diésteres de ácidos
O-alquil-O-(2-carbalcoxi-fenil)-tionofosfóricos de la fórmula (II)
10 necesarios como materiales de partida para la preparación de los
nuevos compuestos según la invención, hasta ahora no fueron descrip-
tos en la literatura, sin embargo, pueden ser obtenidos facilmente
también a una escala industrial por reacción de dihalogenuros de és-
teres de ácidos O-alquiltionofosfóricos con los correspondientes és-
15 teres alquílicos de ácido salicílico sustituidos en el núcleo en presen-
cia de disolventes o diluyentes, así como con el empleo de agentes
aceptores de ácido. En cuanto a los últimos, comprobaron ser efica-
ces principalmente hidróxidos, carbonatos y alcoholatos de álcalis,
tales como hidróxido, metilato o etilato de sodio o potasio, pero tam-
20 bién bases terciarias, tales como trietilamina, dietilanilina, dimetil-
bencilamina o piridina. Además, en lugar de trabajar en presencia
de agentes ligadores de ácidos, es posible preparar los productos
de partida por reacción de las correspondientes sales, preferiblemen-
te de las sales de álcalis o de amonio de los respectivos ésteres de
25 ácido salicílico sustituidos en el núcleo.

378545

14 ABR 1970



1 dentro de un margen amplio de temperatura. Por lo general, se tra-
baja a la temperatura ambiente o a una temperatura debil hasta mo-
deradamente elevada y preferiblemente a 20-60°C. Finalmente, se
ha comprobado ser conveniente agitar la mezcla de reacción, una vez
5 reunidos los componentes de reacción, por un tiempo prolongado (en-
tre 1 hora y 12 horas) para completar la reacción, eventualmente ba-
jo un calentamiento debil.

De acuerdo con la ecuación (III) arriba indica-
da, teóricamente se requieren cantidades equimolares de los materia-
10 les de partida. La elaboración de la mezcla procede en forma usual,
recogiéndose la primera, siempre que se trabaje en un medio acuoso,
en un disolvente inmiscible con agua, preferiblemente en un hidro-
carburo o en éter, lavándose la solución obtenida, eliminándose, una
vez separadas las capas y secada la fase orgánica, el disolvente por
15 evaporación y sometándose, si es posible, el residuo a la destila-
ción fraccionada.

Los ésteres fenílicos de ácidos amidotio-
fosfóricos de acuerdo con la presente invención, en la mayoría de
los casos, constituyen aceites incoloros hasta debilmente coloreados
20 insolubles en agua que, en la mayoría de los casos, no pueden ser
destilados sin descomposición, ni bajo una presión fuertemente redu-
cida. Siempre que ésto sea el caso, los productos, sin embargo, pue-
den ser liberados de los últimos componentes volátiles y purificados
de esta manera, por la llamada "destilación empezante", vale decir,
25 por calentamiento breve a una temperatura debil hasta moderadamente

378545



1 elevada. Como ya se ha mencionado arriba, los ésteres fenílicos de
ácidos amidotionofosfóricos poseen, a una fitotoxicidad en parte ex-
tremamente baja, un efecto insecticida y acaricida sobresaliente de
rápido comienzo y de larga duración. Por ello, los productos son
5 aplicados con éxito en la protección de plantas para combatir insectos
chupadores y mordedores nocivos, dípteros y ácaros.

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*),
10 el pulgón de avena (*Rhopalosiphum padi.*), el pulgón de arvejas (guisantes) (*Macrosiphum pisi*) 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 cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas y pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo la cochinilla de hiedra (*Aspidiotus hedera*) y la cochinilla de escudilla (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis* y chinches, por ejemplo
15 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*.

25 En cuanto a los insectos mordedores, prin-

378545



1 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 chry-*
sorrhoea) y la esfinge caracol (*Málicosoma neustria*); además la noc-
5 tuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra
(*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*),
la pequeña geómetra (*Cheimatobia brumata*), el bómbrice arrollador
de las hojas de encina (*Tortrix viridana*), el gusano de antiope (*La-*
phygma frugiperda) y el gusano egipcio de algodón (*Prodenia litura*),
10 además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de
harina *Ephestia Kühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mello-*
nella).

Además, a los insectos mordedores pertene-
cen los coleópteros (Coleoptera), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus*
15 *granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemli-*
neata), el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela
de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*), el coleóptero
brillante de colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero de frambuesos
(*Byturus tomentosus*), el coleóptero de porotos (*Bruchidius* =
20 *Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*Dermestes frischii*), el co-
leóptero de Khapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo ro-
jizo de harina de arroz (*Tribelium castaneum*), el gorgojo de maíz
(*Calandra* o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*),
el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y la crisomela de cereales
25 (*Oxyzaepphilus surinamensis*) pero tambien especies que habitan en la

378545



1 tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de
 abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cuca-
 racha alemana (*Blatella germanica*), la cucaracha americana (*Peri-*
 planeta americana), la cucaracha de Madeira (*Laucophaea* o *Rhyparo-*
 5 *bia 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
 10 como las hormigas, por ejemplo la hormiga de pradera (*Lasius*
niger).

Los dípteros comprenden esencialmente las
 moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila*
melanogaster), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capi-*
 15 *tata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca do-
 méstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*),
 la moscarda (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano (*Sto-*
noxys calcitrans); además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales
 como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito
 20 doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles*
stephensi).

A los ácaros (*Acari*) pertenecen particular-
 mente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como los ácaros
 hiladores de habas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus altaeae* o
 25 *Tetranychus urticae*) y los ácaros hiladores de frutales (*Parate-*

378545



1 polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, éteres alquilarilpoli-
glicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos, como agentes dispersan-
tes; por ejemplo, lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

5 Las sustancias activas según el invento, pue-
den estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras substan-
cias activas conocidas.

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

10 Las concentraciones de las sustancias acti-
vas pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se
emplean concentraciones de entre 0, 00001% y 20%, preferiblemente
de entre 0, 01% y 5%.

15 Las sustancias activas pueden ser aplicadas
como tales, en forma de sus formulaciones o como formas de aplica-
ciones preparadas de dichas sustancias o dichas formulaciones, ta-
les como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables,
emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles,
preparados de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada
20 en forma usual, por ejemplo, por riego, rociada, nebulización, ga-
sificación, fumigación, esparcimiento, espolvoreo, etc.

La superioridad inesperada, así como el efec-
to sobresaliente de los compuestos según la invención, surgen de los
resultados de los siguientes ensayos:

25

378545

1

Ejemplo A



Ensayo con larvas de Phaeton.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5

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

10

La preparación de sustancia activa es rociada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de gotas, y sobre las mismas se colocan larvas de la crisomela de rábanos picantes (*Phaeton cochleariae*)

15

Al cabo del tiempo indicado, se determina en % el grado de destrucción, significando 100% que fueron matadas todas las larvas de crisomela. 0% significa que no fue matada ninguna larva de crisomela.

20

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

25

378545



T A B L A 1

(Ensayo con larvas de Phaëdon)

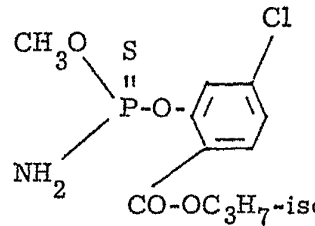
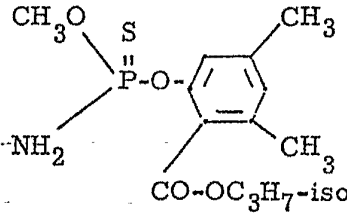
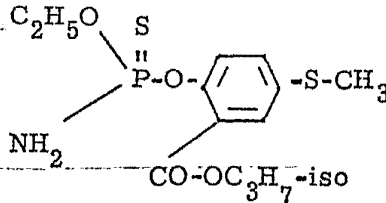
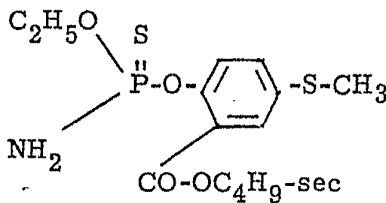
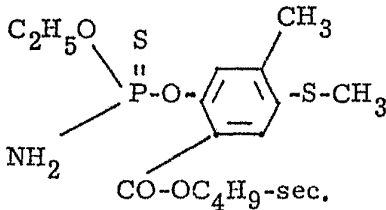
Substancia activa (constitución)	concentración de la substan- cia act. en %	grado de destruc- ción en % al ca- bo de 3 días
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ CO-OC ₂ H ₅	0,1	0
(conocida)		
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ C ₂ H ₅ O CO-OC ₂ H ₅	0,1 0,01	100 0
(conocida)		
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$ CO-OC ₂ H ₅	0,1	0
(conocida)		
CH_3O NH ₂ CO-OC ₃ H ₇ -iso	0,1 0,01 0,001	100 100 100

378545



T A B L A 1 (continuación)

(Ensayo con larvas de Phaedon)

Substancia activa (constitución)	concentración de la substan- cia act. en %	grado de destruc- ción en % al ca- bo de 3 días
	0,1 0,01 0,001	100 100 80
	0,1 0,01	100 65
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

378545



1

Ejemplo B

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5

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

10

La preparación de sustancia es rociada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de rocío, y sobre las mismas se colocan orugas de la noctuela de las coles (*Plutella maculipennis*).

15

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

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

20

378545

25



14

T A B L A 2

Ensayo con *Plutella*

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 3 días
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \end{array} $ (conocida)	0,1	0
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} $ (conocida)	0,1 0,01	30 0
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \parallel \\ \text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $ (conocida)	0,1 0,01	80 0
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} $ (conocida)	0,1 0,01	100 100

378545



T A B L A 2 (continuación)

Ensayo con Plutella

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 3 días
 <chem>CCOP(=S)(N)c1ccc(Cl)c(COC(C)CC)c1</chem>	0,1 0,01 0,001	100 100 100
 <chem>CCOP(=S)(N)c1cc(C)c(C)c(COC(C)CC)c1</chem>	0,1 0,01	100 75
 <chem>CCOP(=S)(N)c1ccc(SC)c(COC(C)CC)c1</chem>	0,1 0,01	100 75
 <chem>CCOP(=S)(N)c1cc(C)c(SC)c(COC(C)CC)c1</chem>	0,1 0,01	100 75

378545



1

Ejemplo C

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5

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

10

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de repollo (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por el pulgón verde de duraznos (*Myzus persicae*), hasta su mortandad al grado de formación de gotas.

15

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

20

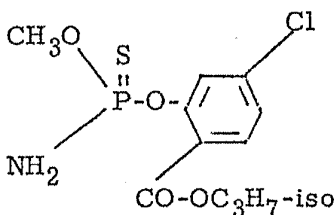
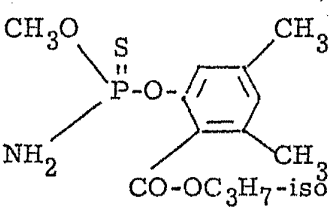
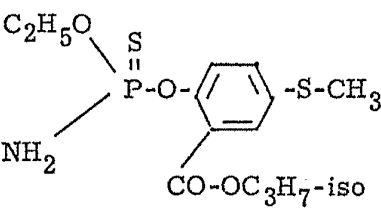
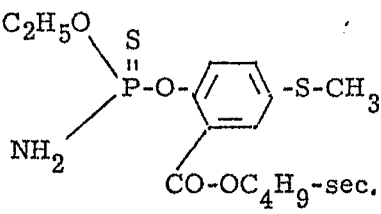
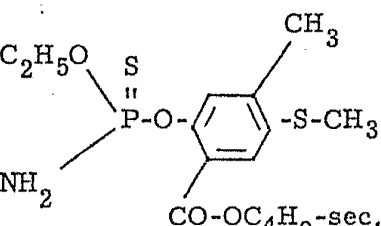
Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente Tabla 3:

25

378545

T A B L A 3 (continuación)

Ensayo con Myzus

Substancia activa (constitución)	concentración de subs. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 24 horas
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	40
	0,1	99
	0,01	40
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	99
	0,1	100

378545

1

Ejemplo D



Ensayo con *Tetranychus*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5

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

10

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de habichuelas (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm, hasta su mojadura a un grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuelas están fuertemente atacadas por el ácaro hilador común (*Tetranychus urticae*) en todos los estados de desarrollo.

15

Al cabo del tiempo indicado, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los insectos muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %. 100 % significa que fueron matados todos los ácaros hiladores, y 0% significa que no fué matado ningún ácaro hilador.

20

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

25

378545



T A B L A 4

(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa (constitución)	concentración de subst. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 48 horas
 (conocida)	0,1	0
 (conocida)	0,1	0
 (conocida)	0,1	0

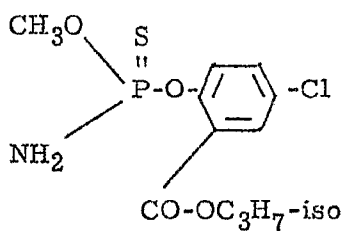
378545



T A B L A 4 (continuación)

Ensayo con Tetranychus

Substancia activa (constitución)	concentración de subst. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 48 horas
-------------------------------------	---	---

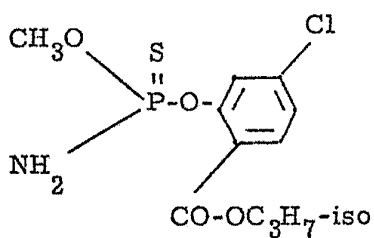


0,1

100

0,01

99



0,1

65

378545



1

Ejemplo E

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en la tierra.

Insecto de ensayo: cresas de dípteros de las coles (*Phorbia brassicae*)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

5

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

Para obtener 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 indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10

Se mezcla la preparación de sustancia activa íntimamente con la tierra. No es de importancia la concentración de la sustancia activa en la preparación, decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de volumen de la tierra, la cual se indica en ppm,

15

(por ejemplo, mg/l). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas, se introducen los insectos en la tierra tratada y, al cabo de otras 48 horas se determina el grado de efecto de la sustancia activa en %, contándose el número de insecto de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de 100%, si fueron matados todos los insectos de ensayo, y de 0%, si sigue viviendo exactamente la misma cantidad de insectos de ensayo que en las macetas testigos.

20

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados surgen de la siguiente Tabla 5:

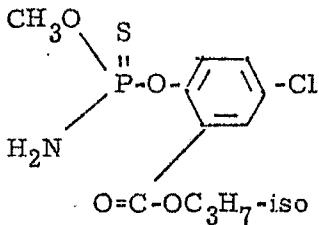
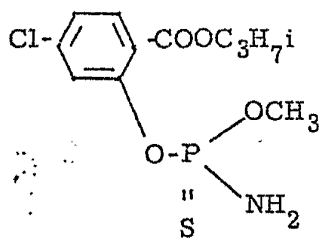
25

378545



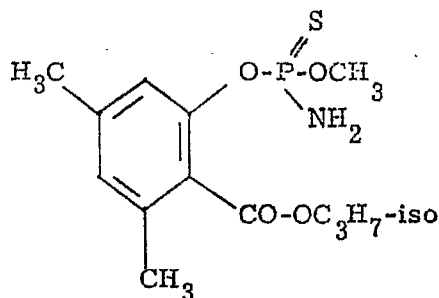
TABLA 5

(Ensayo con Phorbia)

Substancia activa (constitución)	concentración de subst. act. en ppm	grado de destruc- ción en %
	20	100
	10	100
	5	50
	20	100
	10	100
	5	50

378545

Ejemplo 1



Preparación de reacción 0,35-molar:

119 g de monocloruro de diéster de ácido

10 O-metil-O-(2-carbisopropoxi-3,5-dimetil-fenil-)tiono-fosfórico se disuelven en 600 cm³ de benceno. Bajo agitación se introduce en esta solución a 20°C (con un debil enfriamiento exterior) amoníaco seco hasta que termine la reacción, y después de esta introducción de amoníaco, se sigue agitando todavía durante una hora. Entonces se lava la

15 mezcla de reacción dos veces cada vez con 30 cm³ de agua, se separa la capa de benceno, se la seca con sulfato de sodio y subsiguientemente se evapora el disolvente bajo presión reducida. Se calienta el residuo brevemente a una presión de 0,3 mm Hg a una temperatura de baño de 100°C.

20 Así se obtienen 75 g (68% de la teoría) del éster O-metil-O-(2-carbisopropoxi-3,5-dimetilfenílico del ácido amidotiofosfórico del índice de refracción $n_D^{24} = 1,5302$.

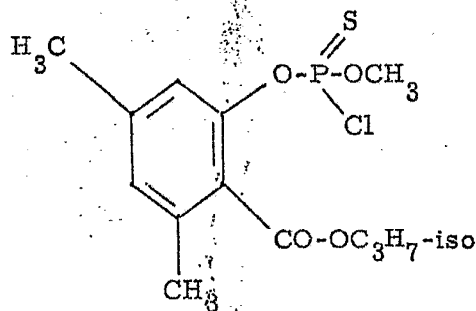
Calculado para un peso molecular de 317:

	P 9,8%	S 10,1%	N 4,4%
25 encontrado:	P 9,6%	S 9,9%	N 4,1%

378545



1 El monocloruro de diéster de ácido O-metil-
O-(2-carbisopropoxi-3,5-dimetilfenil-tionofosfórico, necesario como
material de partida, son obtenidos como sigue:



10 Preparación de reacción 0,5 molar:

Se disuelven 30 g de hidróxido de potasio en
300 cm^3 de isopropanol y a esta solución se agregan 104 g de éster
isopropílico de ácido 4,6-dimetil-salicílico (P. e. $t_1 = 100^\circ\text{C}$;
 $n_D^{24} = 1,5141$). Después de la adición de 500 cm^3 de benceno, el agua
15 formada es eliminada por destilación azeotrópica bajo presión redu-
cida y la sal potásica que queda, es disuelta en 300 cm^3 de acetoni-
trilo. Bajo agitación se agregan ahora 83 g de dicloruro de éster de
ácido O-metil-tionofosfórico a la mezcla de reacción, se agita la úl-
tima todavía durante 12 horas a 30°C y entonces se diluye la masa
20 de reacción con 400 cm^3 de benceno. Se lava la solución bencénica
dos veces cada vez con 50 cm^3 de agua helada, subsiguientemente se
la separa y se la seca con sulfato de sodio. Después de la eliminación
del benceno por destilación, se obtienen 119 g (71 % de la teoría) del
monocloruro del diéster del ácido O-metil-O-(2-carbisopropoxi-3,5-
25 dimetilfenil)-tionofosfórico como aceite debilmente amarillo insolu-

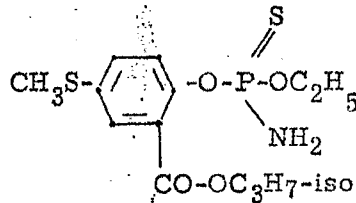
378545



1 ble en agua con el índice de refracción $n_D^{22} = 1,5245$.

Ejemplo 2

5



Preparación de reacción 0,35-molar:

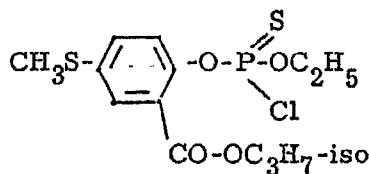
10

133 g de monocloruro de diéster de ácido

O-etil-O-(2-carbisopropoxi-4-metilmercaptofenil)-tionofosfórico de

la siguiente constitución:

15



(preparado según las indicaciones del Ejemplo 1, por reacción de la correspondiente sal potásica de éster isopropílico de ácido 5-metilmercapto-salicílico con dicloruro de diéster de ácido O-etiltionofosfórico) son agitados durante una hora a 25-30°C con 100 cm³ de agua amoniacal al 25%. Subsiguientemente se agregan otra vez 25 cm³ de agua amoniacal a la mezcla de reacción y se agita ésta durante otras 10 horas. Entonces se recoge la masa de reacción en 300 cm³ de éter, se lava la solución etérea con agua, se la separa y se la seca con sulfato de sodio.

25

378545

14 APR 1971

1

Después de la eliminación del disolvente por destilación, se obtienen 85 g (70% de la teoría) de éster O-etil-O-(2-carbisopropoxi-4-metilmercaptofenílico) de ácido amidotionofosfórico en forma de un aceite amarillo hidrosoluble del índice de refracción $n_D^{23} = 1,5678$.

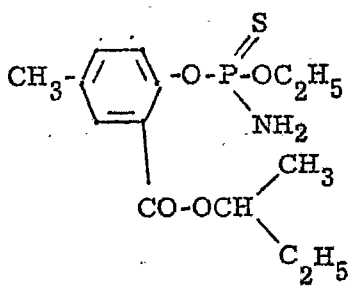
5

Calculado para un peso molecular de 349:

	P 8,9%	S 18,3%	N 4,0%
encontrado:	P 8,6%	S 18,0%	N 3,9%

Ejemplo 3

10

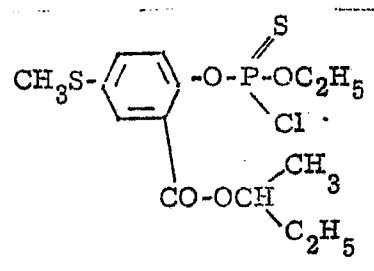


15

Preparación de reacción 0,39 molar:

149 g de monocloruro de diéster de ácido O-etil-O-(2-car-sec-butoxi-4-metilmercaptofenil)-tionofosfórico de la siguiente constitución

20



25

son agitados con 100 cm³ de agua amoniacal al 25%. Al cabo de una hora otra vez se agregan 20 cm³ de agua amoniacal a la mezcla de

378545

14 ABR 1952

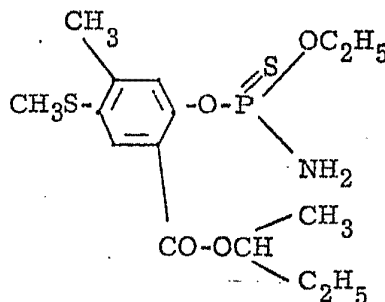
1 reacción y se la agita a la temperatura ambiente durante otras 10 ho-
ras. Después de la elaboración de la mezcla, como se ha descrito
en el Ejemplo 2, se obtienen 112 g (79% de la teoría) del éster O-etil-
O-(2-carb-sec-butoxi-4-metilmercaptofenílico) del ácido amidotiono-
5 fosfórico como aceite amarillo insoluble en agua con el índice de re-
fracción $n_D^{22} = 1,5626$

Calculado para un peso molecular de 363:

	P 8, 5%	S 17, 6%	N 3, 8%
encontrado:	P 8, 3%	S 17, 4%	N 3, 7%

10

Ejemplo 4

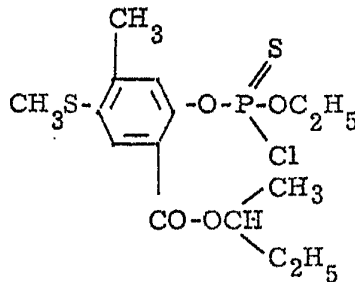


15

Preparación de reacción 0, 24 molar:

95 g de monocloruro de diéster de ácido O-
etil-O-(2-carb-sec-butoxi-4-metilmercapto-5-metil-fenil)-tiono-
fosfórico de la siguiente constitución:

20



25

378545

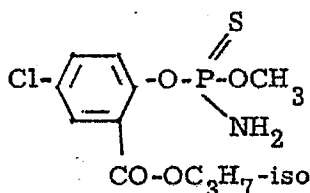
14 ABR 1970

1 son agitados con 50 cm³ de agua amoniacal al 25%, al cabo de una hora se agregan todavía 10 cm³ de agua amoniacal a la mezcla de reacción y se la agita entonces todavía durante 10 horas a la temperatura ambiente. Después de la elaboración de la mezcla como en el Ejemplo 2, se obtienen 77 g (85% de la teoría) del éster O-etil-O-(2-carb-
5 sec-butoxi-4-metilmercapto-5-metil-fenílico) del ácido amidotiofosfórico como aceite debilmente amarillento insoluble en agua con el índice de refracción $n_D^{22} = 1,5602$.

Calculado para un peso molecular de 377:

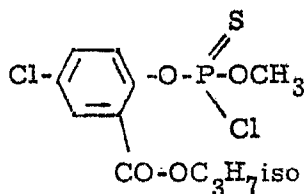
10	P 8,2%	S 17,0%	N 3,7%
encontrado:	P 8,6%	S 16,8%	N 3,4%

Ejemplo 5



Preparación de reacción 0,45-molar:

155 g de monocloruro de diéster de ácido O-
20 metil-O-(2-carbisopropoxi-4-cloro-fenil)-tionofosfórico de la siguiente constitución:



378545



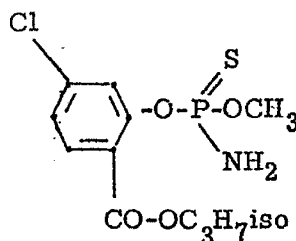
14 ABR 1972

1 son agregados bajo agitación a 30-45°C a 100 cm³ de agua amoniacal
 al 20%, se mantiene la mezcla todavía durante una hora a 40°C y en-
 tonces se la elabora en la forma descripta en el Ejemplo 2. Se ob-
 tienen 110 g (72% de la teoría) de éster O-metil-O-(2-carbisopropo-
 5 xi-4-cloro-fenílico) de ácido amidotionofosfórico en forma de un
 aceite debilmente amarillo insoluble en agua con el índice de refrac-
 ción $n_D^{22} = 1,5461$

Calculado para un peso molecular de 323,5:

	P 9,6%	S 9,9%	N 4,3%	Cl 11,0%
10 encontrado:	P 9,4%	S 9,7%	N 4,7%	Cl 11,4%

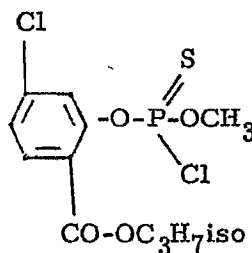
Ejemplo 6



Preparación de reacción 0,22 molar:

77 g de monocloruro de diéster de ácido O-metil-O-(2-carbisopropoxi-5-cloro-fenil)-tionofosfórico de la siguiente cons-
 titución:

20



25

son agregados a 25-30°C bajo agitación a 60 cm³ de agua amoniacal

378545

14 ABR 1979

1 al 20%. Se agita la mezcla todavía durante una hora a 35-40°C y en-
tonces se la elabora como se ha descrito en el Ejemplo 2. Se obtie-
nen 53 g (74% de la teoría) del éster O-metil-O-(2-carbisopropoxi-
5-clorofenílico) del ácido amidotiofosfórico como aceite amarillo
5 insoluble en agua con el índice de refracción $n_D^{22} = 1,5389$.

Calculado para un peso molecular de 323,5:

	P 9,6%	S 9,9%	N 4,3%	Cl 11,0%
encontrado:	P 9,8%	S 9,6%	N 4,1%	Cl 10,7%

10

15

20

25

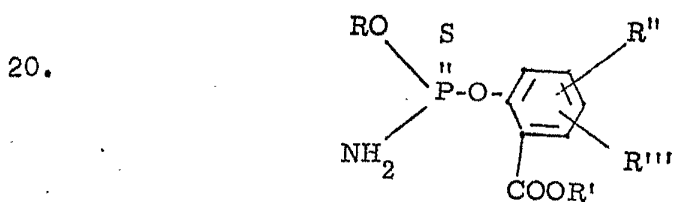
378545



NOTA

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 de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente: P 19 18 753.2 de 14 de abril de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDO AMIDOTIIONOFOSFORICO; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
- 10.
- 15. 1.-- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido amidotionofosfórico.



- 25. en la que R representa un radical alquilo de cadena recta o ramificado, R' un grupo alquilo de cadena recta o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, R'' un átomo de halógeno, un grupo alquilo, alquilmercapto, alquilsulfoxilo o alquil sulfonilo de bajo peso molecular, y R''' un átomo de hidrógeno o de halógeno
- 30.

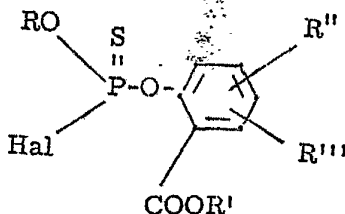
[Handwritten signatures and scribbles]

378545

14 ABR 1970

o un radical alquilo de bajo peso molecular, caracterizado porque monohalogenuros de diésteres de ácidos O-alquil-O-(2-carbalcoxi-fenil)-tionofosfóricos de fórmula general:

5.



10.

en la que R, R', R'' y R''' tienen los significados ya indicados y Hal es un átomo de halógeno, se hacen reaccionar con amoniaco, en presencia de disolventes o diluyentes, a una temperatura comprendida entre 20 y 60°C.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un agente aceptor de ácido.

3.-Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido amidotionofosfórico, tal y como queda sustancialmente descrito.

20.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 ABR 1970
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLCHAFT

25.

L. GOMEZ ACEBO Y MODI
Firmado: F. Hernández Ruiz

30.

378545