



706986

Int. Cl.: C08F // A01N

F.E. 12-5-75

PATENTE DE INVENCION

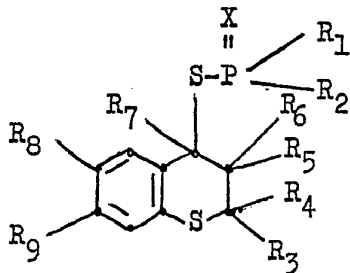
a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS ESTERES 4-TIOCROMA NIL-(DI)-TIOFOSFORICO Y -FOSFONICOS".

Memoria descriptiva

Constituyen el objeto de la invención compuestos de la fórmula:



(I)

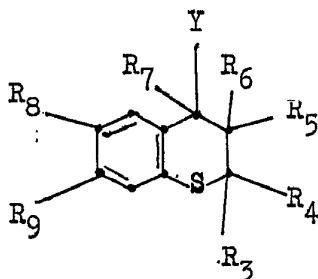
23 SEP 1972

406986

donde representan

- $R_1 = (C_1-C_4)$ alquilo, (C_1-C_6) alcoxi o fenilo;
- $R_2 = (C_1-C_6)$ alcoxi, amino, (C_1-C_6) alquilamino,
- 10 $di(C_1-C_6)$ alquilamino o (C_3-C_6) alquenilamino;
- $R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 =$ hidrógeno o (C_1-C_4) alquilo,
- siendo sin embargo hidrógeno 3 cuando menos de
- los restos R_3-R_7 ;
- $R_8, R_9 =$ hidrógeno, halógeno, (C_1-C_4) alquilo o
- 15 (C_1-C_4) alcoxi;
- $X =$ oxígeno o azufre.

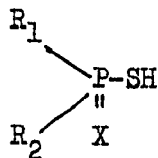
Es, además, objeto de la invención un procedimiento
 para la obtención de los compuestos de la Fórmula I carac-
 terizado por transformarse compuestos de 4-halógeno-tio-
 20 cromanilo de la fórmula



(II)

25

donde Y representa halógeno, con preferencia cloro o bromo,
 con compuestos de fósforo de la fórmula



(III)

30



1972

496986

o sus sales, eventualmente en presencia de un agente antiácido.

35 En general, se ejecuta la reacción con cantidades aproximadamente estequiométricas de los participantes en la reacción, pudiendo ser ventajoso un ligero exceso del compuesto de la Fórmula III. Con preferencia, se trabaja en presencia de un disolvente inerte en las condiciones de la reacción. Pueden emplearse como tales:

40 Benceno y alquilbenceno, como tolueno o xilol; bencenos halogenados, como clorobenceno o diclorobenceno; alifáticos halogenados, como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano; éteres como éter dietílico, éter diisopropílico, éter glicoldimetílico, tetrahidrofurano, dioxano, así como cetonas y nitrilos, como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilbutilcetona, benzonitrilo y propionitrilo. Son preferidos los disolventes polares.

50 Las temperaturas de reacción no son críticas y pueden variar dentro de un vasto campo, por ejemplo entre -20º y +140º C. En general, se trabaja a temperatura ambiente o a temperaturas que se crean por sí solas por la reacción exotérmica.

La reacción se verifica con intercambio del átomo de



55 halógeno Y. Por consiguiente, se ejecuta la transforma-
ción con adición de agentes antiácidos o con sales, espe-
cialmente con sales de metal alcalino y de amonio, de los
compuestos de fósforo de la Fórmula III. Como agentes anti-
ácidos, se prefieren los hidróxidos y carbonatos de metal
alcalino. Sin embargo, pueden también emplearse bases ter-
60 ciarias nitrogenadas, como la piridina o la trietilamina.

Por el procedimiento de la invención pueden obtenerse,
con muy buen rendimiento y pureza, los compuestos de la
Fórmula I.

65 Los compuestos iniciales de la Fórmula III son conoci-
dos y pueden obtenerse fácilmente, también en escala indus-
trial, por métodos corrientes.

Los compuestos de 4-halógenotiocromanilo de la Fórmula
II y su obtención están descritos en parte en la Memoria
de la Patente francesa 1.584.755, y en parte son nuevos.
70 También sus productos preliminares son en parte nuevos. Por
procedimientos en sí conocidos, pueden obtenerse reduciendo
cloruros bencensulfónicos primeramente en los tiofenoles co-
rrespondientes, que en una segunda fase de reacción, se trans-
forman luego en tiocromanonas con correspondientes ácidos pro-
75 piónicos halogenados sustituidos o ácidos 1,2-no saturados
y se ciclizan los ácidos fenilmercaptopropiónicos que se for-
man, en presencia de agentes deshidratantes, como ácidos sul-

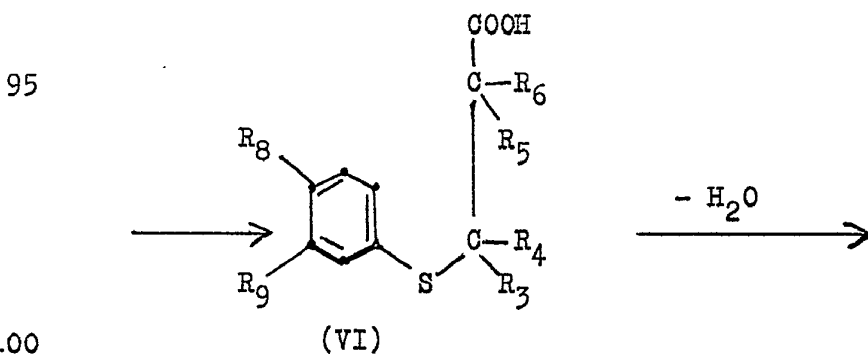
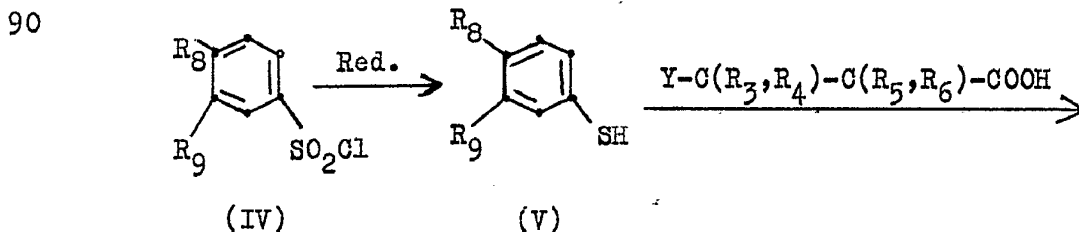
406986



1972

fúrico concentrado, ácido polifosfórico o pentóxido de fósforo.

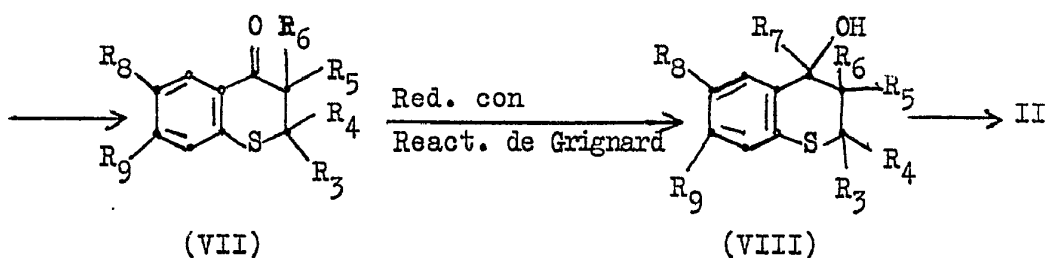
80 Reduciendo las tiocromanonas por métodos conocidos, por ejemplo mediante hidruro de boro sódico o mediante una reducción de Grignard, se obtienen compuestos 4-hidroxitiocrománicos que, de manera en sí también conocida, se transforman con un agente de halogenación, como por ejemplo
85 tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo o ácidos hidrohalogénicos, en los compuestos de 4-halógeno-tiocromanilo de la Fórmula II. El curso de la reacción está indicado a título de ejemplo en el esquema siguiente:



100

23 SEP 1972

406986



105

Como sustituyentes R_1 y R_2 son de considerar, con preferencia, los restos siguientes:

R_1 = metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, terciobutilo, fenilo;

110

R_1, R_2 = metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, butoxi secundario, terciobutoxi;

R_2 = metilamino, etilamino, dietilamino, n-propilamino, n-butilamino, di-n-butilamino, n-hexilamino, alilamino.

115

Son restos R_3 - R_7 preferidos el hidrógeno, el metilo y el etilo.

Son ejemplos de R_8 y R_9 : el flúor, cloro, bromo; metilo, etilo, isopropilo, terciobutilo; metoxi, etoxi, propoxi, terciobutoxi.

120

Los grupos alquilo y alcoxi contienen con preferencia 1 o 2 átomos de C. Se prefieren las combinaciones en las cuales R_8 y R_9 son hidrógeno o cuando menos uno de estos restos es cloro o bromo.

Los compuestos de la Fórmula I son adecuados para la destrucción de numerosas plagas, incluidas sus fases de desarrollo



406986

125 en las más distintas plantas cultivadas, siendo eficaces
como insecticidas no menos que como acaricidas. Así, pue-
den combatirse muy bien con ellos, distintas especies de
ácaros hiladores, como el ácaro hilador de los frutales
(*Metatetranychus ulmi*), el ácaro hilador de los agrrios (*Pa-*
130 *nonychus citri*), el ácaro hilador de las habas (*Tetranychus*
urticae), entre ellos también las castas resistentes a los
E. de P.

También muchos insectos, nocivos para las plantas cul-
tivadas, provistos de piezas bucales chupadoras y mordedoras,
135 pueden ser aniquilados con los compuestos según la invención.
Menciónense los coleópteros como el escarabajo mejicano de
las habas (*Epilachna varivestis*), el escarabajo de la pata-
ta (*Leptinotarsa decemlineata*), el escarabajo peludo de las
flores (*Epicometis hirta*), el escarabajo pulga del suelo
140 (*Phyllotreta* esp.), el picador del tallo de las fresas
(*Coenorrhinus germanicus*) y el escarabajo del algodón (*Antho-*
nomus grandis); las mariposas y sus larvas, como el gusano
del algodón de Egipto y del Viejo Mundo (*Earias insulana* y
respectivamente *Heliothis armigera*), las torcedoras, y espe-
145 cialmente la arrolladora de las manzanas (*Carpocapsa pomone-*
lla), la arrolladora de las encinas (*Tortrix viridana*), la
torcedora de los frutos (*Capua reticulana*), la mariposa del
maiz (*Ostrinia nubilalis*) y la géometra del hielo (*Chaimato*



29 SEP 1972

406986

150 bia brumata); los pulgones, como el pulgón negro de las habas (*Doralis fabae*), el pulgón verde del melocotonero (*Myzodes persicae*) y el pulgón del algodónero (*Aphis gossypii*) y las chinches, por ejemplo las chinches del algodónero (*Oncopeltus fasciatus* y *Dysdercus* esp., especialmente el *fasciatus*).

155 Para combatir los insectos y ácaros ectoparasíticos que viven en animales domésticos, son también muy indicados los compuestos reivindicados. Así los malófagos (*Mallophaga*), los piojos (*Anoplura*), las pulgas (*Aphaniptera*), los ácaros ((*Acarina*, como los ixódidos (*Ixodidae*), los argásidos (*Argasidae*), los ácaros de las aves (*Dermanyssidae*), 160 los aradores de la sarna (*Sarcoptidae*)), entre ellos también los que son resistentes a los E. de P., mueren con seguridad. Los compuestos poseen además un efecto sistémico probado, sobre los animales.

165 Por fin, los compuestos son adecuados también para combatir distintas especies de nemátodos nocivos para las plantas.

 Los nuevos compuestos son particularmente inofensivos para los animales de sangre caliente y, en parte, revelan también una bajísima toxicidad para los peces, de modo que 170 es posible emplearlos, por ejemplo, para combatir las larvas de mosquitos transmisores de enfermedades (mosquitos de la fiebre amarilla y de la malaria). Su efecto alcanza también



20 SEP. 1972

406986

las castas resistentes a otros biocidas.

175 Por tanto, constituyen además el objeto de la invención agentes insecticidas, acaricidas y/o nematocidas caracterizados por un contenido de un compuesto de la Fórmula I como agente activo.

180 Los ésteres de ácidos fosfórico según la invención pueden ser preparados en las mezclas corrientes con vehículos inertes sólidos o líquidos, productos adhesivos, mojantes, dispersantes y auxiliares de molienda, en forma de polvos para pulverizar, emulsiones, suspensiones, polvos, granulados, cintas para las moscas, productos espolvoreables y detergentes. Pueden ser mezclados con otros insecticidas, fungicidas, nematocidas y herbicidas.

185 Como vehículos, pueden emplearse materias minerales, como silicatos de aluminio, arcillas, caolín, cretas, cretas silíceas, talco, tierra de infusorios o ácidos silícicos hidratados, o preparados de estas sustancias minerales con adiciones especiales, por ejemplo creta engrasada con esteato sódico. Como vehículos para preparados líquidos, pueden emplearse todos los disolventes orgánicos corrientes y adecuados, por ejemplo tolueno, xilol, alcohol de diacetona, isoforona, bencinas, aceites de parafina, dioxano, dimetilformamida, sulfoxido de dimetilo, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, clorobenceno y otros.

23 SEP 1972

406986

Como adhesivos, pueden emplearse productos celulósicos gelatinosos o alcoholes polivinílicos.

200 Como materias mojantes son de considerar todos los emulgadores adecuados, como los alquilfenoles oxietilados, las sales de ácidos aril- o alquilarilsulfónicos, las sales de ácidos bencensulfónicos etoxilados o jabones.

205 Como materias dispersantes son adecuadas la pez de celulosa (sales de lejías de celulosa al sulfito), sales del ácido naftalínsulfónico así como, a veces, ácidos silícicos hidratados, o también harina de infusorios.

210 Como medios auxiliares de molienda pueden emplearse adecuadas sales inorgánicas u orgánicas como el sulfato sódico, sulfato amónico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, tiosulfato sódico, estearato sódico, acetato sódico.

El contenido de agentes de las materias activas según la invención es, en general, del 2 - 95%.

215 La aplicación de las sustancias activas para emplear según la invención en el sector veterinario se verifica, corrientemente, por el procedimiento de pulverización, rociado, espolvoreo o baño, así como, en el caso especial de las garrapatas en las llamadas instalaciones de inmersión o de pulverización.

220 Unas sencillas fórmulas adecuadas para los ensayos de eficacia pueden obtenerse, por ejemplo, ateniéndose a las prescripciones siguientes:



406986

Polvo para pulverizar

225 Se muelen preliminarmente 6 g de materia activa con
6 g de ácido silícico muy dispersado y, a continuación, se
mezclan en mezcladora con 48 g de una mezcla que contiene
13,3% de pez de celulosa, 65,3% de Sillitin Z^(R) (cuarzo+Al-
Silicato), 15,3% de ácido silícico muy dispersado, 4,7% de
glicol polipropilénico y 1,3% de Hostapon^(R) (Oleilmetiltau-
rida-Na). Se obtienen así 60 g de un polvo para rociar al
230 10%.

Concentrado de emulsión

235 Se mezclan entre sí 2 g de materia activa, 16 g de
ciclohexanona y 2 g de Hostapal^(R) (alcohol de éter alquil
arilpoliglicólico). Se obtienen 20 g de un concentrado de
emulsión al 10%.

EJEMPLOS

Norma general

240 A una solución o suspensión de 0,10 - 0,11 mol de una
sal de un compuesto de fósforo de la Fórmula III en 200 ml
de éter glicoldimetílico, se añade a temperatura ambiente,
agitando, 0,1 mol de un tiocromano halogenado de la Fórmula
II. Se agita unas 3-5 horas a 50± C., se filtra por aspira-
ción de la sal precipitada, se diluye el filtrado con aprox.
400 ml de benceno, se lava bien la fase orgánica con agua y
245 se seca sobre Na₂SO₄. Previa destilación del disolvente,

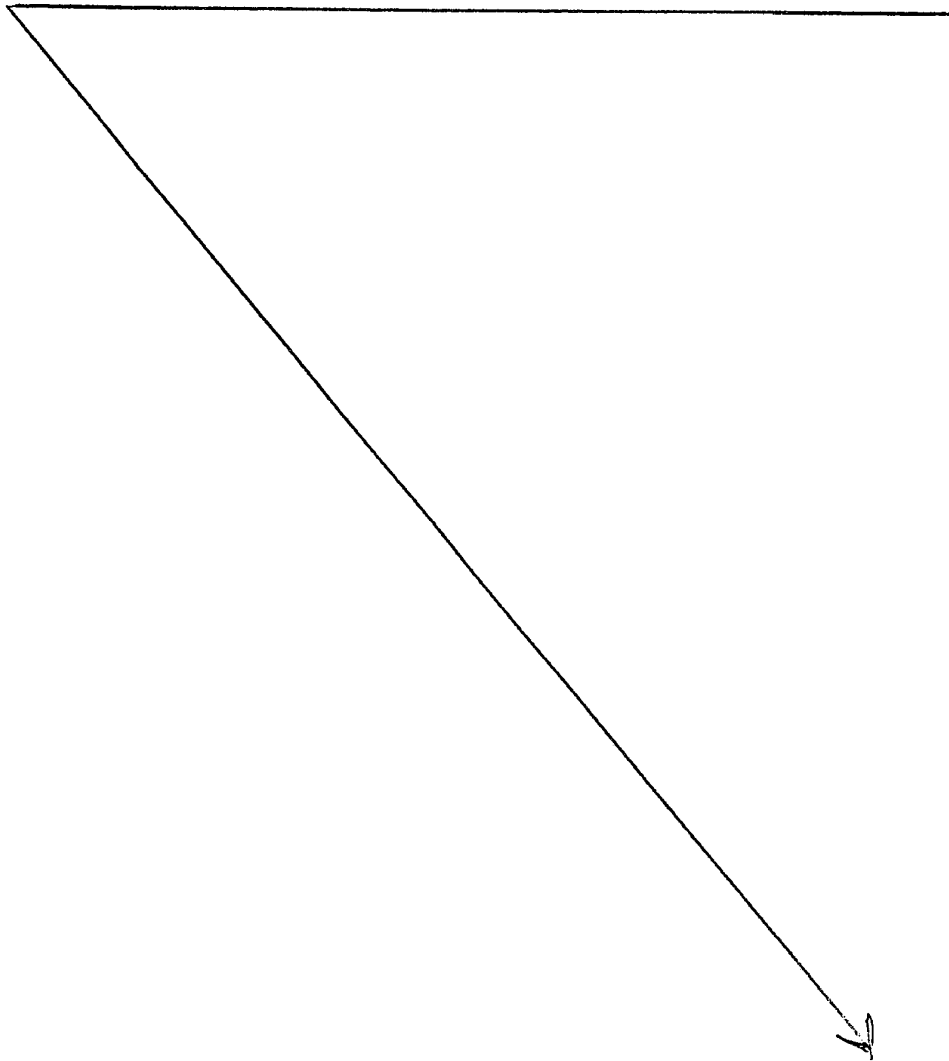
23 SEP 1972



406986

quedan los productos del procedimiento en forma de aceites, que cristalizan en parte al amasarse.

Por el procedimiento anteriormente indicado, se obtuvieron los compuestos siguientes:



T a b l a I

Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. P.F. ($^{\circ}C$)	Rendimiento % de la teoría	Análisis	
				Cálculo	Hallazgo
255		$n_D^{34,5}$ 1.6329	80	C 47,3 H 5,6 P 10,2 S 31,6	48,4 5,6 10,4 31,6
260		n_D^{24} 1.5767	60	C 53,2 H 6,6 P 9,8 S 20,2	53,0 6,7 9,5 20,2
265		n_D^{24} 1.6227	74	C 49,1 H 6,0 P 9,7 S 30,2	49,4 5,8 9,3 30,0
270		n_D^{24} 1.6385	75	C 55,8 H 5,2 P 8,5 S 26,2	55,5 5,3 7,5 25,7

23
 SEP 11 1972
 INSTITUTO VENEZOLANO
 DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

406986

23 SEP 1972

Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. P.F. (°C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis	Hallazgo
275	<p>S " C₂H₅ S-P NH₂</p>	Aceite	40	33,2	S	33,1
280	<p>S " C₂H₅ S-P NHC₃H₇ iso</p>	Aceite	55	50,7 6,6 9,3	C H P	50,4 6,4 8,3
285	<p>S " C₆H₅ S-P NHC₃H₇ iso</p>	Aceite	40	57,0 5,7 25,3	C H S	57,8 5,6 24,7
290	<p>S " CH₃ S-P OC₂H₅ F</p>	n_D^{34} 1.6132	90	44,7 5,0 9,6 29,8	C H P S	44,5 5,0 9,6 30,0

406986



Ejemplo	Fórmula	n _D y resp. P.F. (° C)	Rendimiento % de la teoría	Análisis	
				Cálculo	Hallazgo
295		23,5 n _D 1.5588	81	C 50,3 H 6,0 P 9,3 S 19,2	50,0 6,1 8,3 18,9
300					
305		Aceite	91	C 46,5 H 5,4 P 9,2 S 28,6	46,0 5,4 8,4 29,2
310		Aceite	95	P 8,1 S 25,0	8,4 24,4
315		Aceite	60	C 48,2 H 6,0 S 27,5	48,7 5,8 28,0

406986



Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. P.F. (° C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis	Hallazgo
320		n_D^{39} 1.6329	96	42,6 4,7 9,1 28,3	C H P S	42,6 4,8 8,9 28,4
325		P.F. 64 - 69	91	9,6 29,6	P S	9,0 29,6
330		n_D^{24} 1.5785	96	8,8 18,2	P S	8,5 18,0
335		n_D^{24} 1.6123	61	45,8 5,5 26,2	C H S	46,2 5,5 25,0

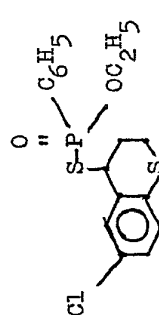
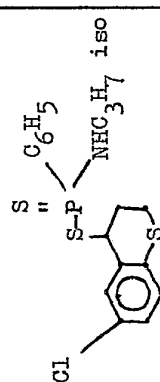
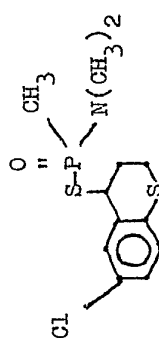
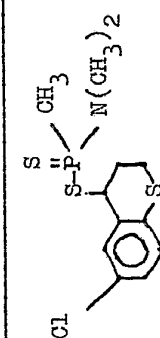
408986



Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. P.F. (\pm C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis	Hallazgo
340		n_D^{24} 1.6233	93	44,3 5,1 8,8 27,2	C H P S	44,6 5,2 8,6 27,5
345		$n_D^{24,5}$ 1.6076	86	45,8 5,5 8,4 26,2	C H P S	46,8 5,5 8,0 25,0
350		$n_D^{24,5}$ 1.617	91	8,2 25,2	P S	8,3 25,5
355		n_D^{24} 1.6412	96	7,7 24,0	P S	7,3 23,6

406986



Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. P.F. (° C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis	Hallazgo
21	 <p>Cl</p>	n_D^{24} 1.6229	71	8,1 16,6	P S	8,4 16,0
22	 <p>Cl</p>	n_D^{24} 1.66	68	7,5 3,4 23,2	P N S	6,9 3,0 23,0
23	 <p>Cl</p>	$n_D^{23,2}$ 1.6118	40	44,8 5,3 19,9	C H S	44,5 5,2 19,4
24	 <p>Cl</p>	Aceite	70	42,7 5,0 9,2 28,4	C H P S	43,1 4,9 8,9 28,8

360

365

370

406986



Ejemplo	Fórmula	n_D resp. P.F. (° C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis	Hallazgo
25	<p> $\text{O} \parallel \text{CH}_3$ $\text{S}-\text{P}$ $\text{OC}_4\text{H}_9 \text{ iso}$ Cl </p>	n_D^{24} 1.5786	60	47,9 5,7 8,8 18,2	C H P S	48,0 6,2 8,5 18,0
26	<p> $\text{S} \parallel \text{CH}_3$ $\text{S}-\text{P}$ OC_2H_5 Br </p>	n_D^{28} 1.6569	86	37,6 4,2 8,3	C H P	37,6 4,2 8,0
27	<p> $\text{O} \parallel \text{CH}_3$ $\text{S}-\text{P}$ $\text{OC}_4\text{H}_9 \text{ iso}$ Br </p>	n_D^{24} 1.6094	86	7,9 16,2	P S	8,2 16,6
28	<p> $\text{O} \parallel \text{CH}_3$ $\text{S}-\text{P}$ $\text{OC}_4\text{H}_9 \text{ iso}$ CH_3 </p>	n_D^{25} 1.5745	72	9,4 19,4	P S	10,0 20,3
29	<p> H_3C $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ H_3 $\text{O} \parallel \text{CH}_3$ $\text{S}-\text{P}$ $\text{OC}_4\text{H}_9 \text{ iso}$ </p>	n_D^{25} 1.5646	75	8,3 17,2	P S	8,4 17,6

375

380

385

390

395

406986



1972

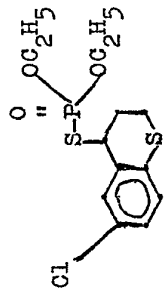
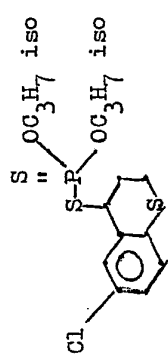
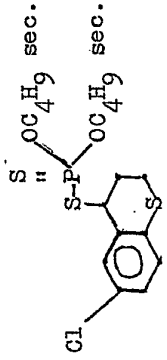
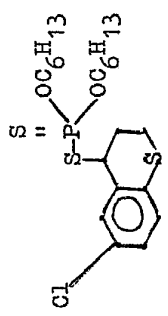
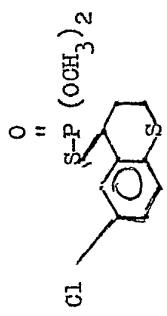
Ejemplo	Fórmula	n _D y resp. P.F. (° C)	Rendimiento % de la teoría	Análisis	
				Cálculo	Hallazgo
400	<chem>C2H5</chem> 	n _D ³⁹ 1.62	72	28,9	S 28,5
405		n _D ²³ 1.591	85	4,2 9,4 19,5	N 4,0 P 8,6 S 20,2
410		P.F. 85-87	88	4,2 9,4 19,3	N 4,1 P 8,8 S 19,1
415		n _D ²⁴ 1.5788	88	4,0 8,9 18,5	N 3,8 P 8,5 S 18,8
420		P.F. 91-92	59	5,5 4,0 8,9 18,3	F 5,4 N 3,6 P 8,6 S 18,2

100086

23



Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. P.F. (° C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis	Hallazgo
450	<p>S " OC₂H₅</p> <p>S-P (OC₂H₅)₂</p>	P.F. 49-50	90	46,7 5,7 9,3 28,7	C H P S	46,9 5,6 9,2 29,7
455	<p>S " (OC₃H₇)₂ iso</p>	n_D^{31} 1 5809	96	49,72 6,35 8,56 26,52	C H P S	50,4 6,4 8,6 27,1
460	<p>O "</p> <p>S-P(OCH₃)₂</p>	n_D^{24} 1.5818	86	45,5 5,2 10,7 22,0	C H P S	45,8 5,3 10,2 21,7
465	<p>O "</p> <p>S-P (OC₂H₅)₂</p>	n_D^{24} 1.5701	81	49,1 6,0 9,7	C H P	48,9 6,3 9,3
470	<p>S " OCH₃</p> <p>S-P (OC₂H₅)₂</p>	$n_D^{29,5}$ 1.6056	90	9,6 29,6	P S	9,8 30,0

Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. P.F. (° C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis	Hallazgo
500	 <p>Cl O " OC₂H₅ S-P-OC₂H₅</p>	n_D 29,5 1.5794	96,5	8,8 18,2	P S	8,5 18,4
505	 <p>S " OC₃H₇ iso S-P-OC₃H₇ iso Cl</p>	n_D 24 1.5979	90	45,40 5,55 7,83 24,21	C H P S	46,0 5,4 7,5 23,7
510	 <p>S " OC₄H₉ sec. S-P-OC₄H₉ sec. Cl</p>	n_D 24 1.5929	89	48,06 6,13 7,30 22,85	C H P S	48,8 5,8 7,0 22,4
515	 <p>S " OC₆H₁₃ S-P-OC₆H₁₃ Cl</p>	n_D 24 1.574	98	52,65 7,08 6,45 19,98	C H P S	52,9 7,0 6,1 20,3
520	 <p>O " S-P (OCH₃)₂ Cl</p>	n_D 24 1.5789	76	9,5 19,7	P S	9,4 19,7

106986



406086

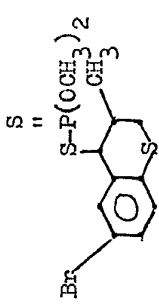
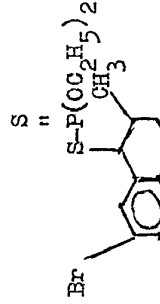
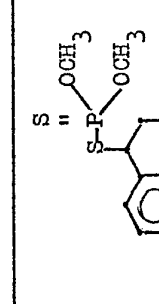
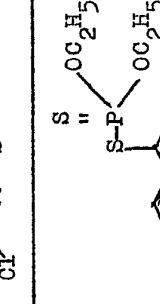
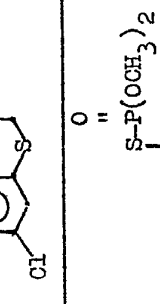


Ejemplo	Fórmula	n_D y resp.P.F. (° C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis	Hallazgo
525		P.F 67-70	94,5	8,75 27,10	P S	8,5 26,8
530		n_D^{28} 1.5958	96,5	8,1 25,1	P S	8,0 26,0
535		n_D^{33} 1.5633	88,5	8,5 17,4	P S	8,5 17,0
540		n_D^{34} 1.602	78	44,0 5,24 25,1	C H S	44,2 5,2 24,7
545		n_D^{24} 1.583	60	8,4 26,6	P S	8,0 26,0

406986



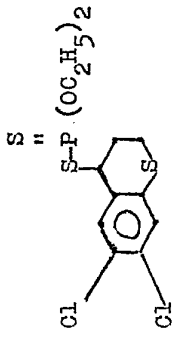
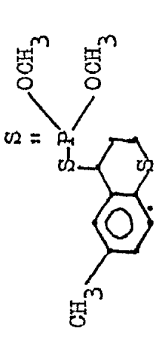
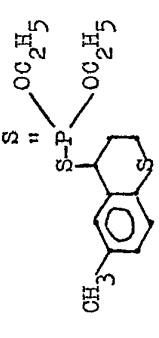
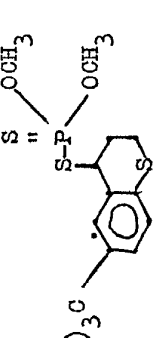
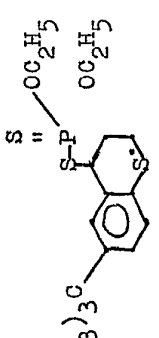
Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. P.F. (°C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis	Hallazgo
550		n_D^{24} 1.591	81	45,4 5,5 7,8 24,2	C H P S	45,4 5,5 7,4 23,3
555		n_D^{24} 1.5691	86		P S	7,8 16,4
560		n_D^{22} 1.5901	87	39,3 4,5 7,8 16,1	C H P S	39,3 4,8 7,9 16,1
565		n_D^{28} 1.633	93	37,77 4,36 7,51 23,24	C H P S	37,6 4,2 7,0 22,9
570		n_D^{28} 1.637	81	34,28 3,64 8,05 24,93	C H P S	34,8 3,7 8,2 26,0

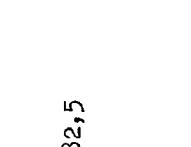
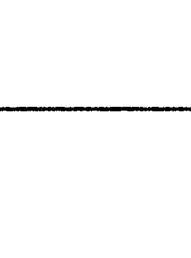
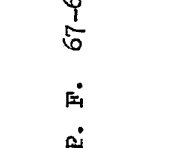
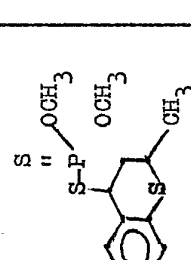
575	Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. P.F. (°C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis Hallazgo
580	65		n_D^{24} 1.6072	68	C 36,2 H 4,0 P 7,7	C 35,8 H 4,3 P 7,6
	66		n_D^{24} 1.615	67	P 7,2 S 22,5	P 7,0 S 22,2
585	67		P.F. 65-67	91,5	C 38,77 H 4,11 P 9,1 S 28,19	C 39,3 H 4,1 P 8,8 S 28,0
590	68		n_D^{34} 1.6061	85	C 42,34 H 4,88 P 8,41 S 26,06	C 42,1 H 5,2 P 8,4 S 26,1
595	69		n_D^{24} 1.5928	75	P 9,5 S 19,7	P 9,5 S 19,3

400086



406986 23 SEP 1972

Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. P.F. (°C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis	Hallazgo
625	75 	$n_D^{23,2}$ 1.6221	92	38,8 4,2 7,7 23,8	C H P S	38,6 4,2 7,3 24,2
630	76 	$n_D^{31,5}$ 1.6283	97	9,7 30,0	P S	9,0 29,0
635	77 	n_D^{32} 1.606	98	48,3 6,04 27,6	C H S	49,3 6,0 27,1
640	78 	n_D^{32} 1.5919	96	8,5 26,6	P S	8,0 26,0
645	79 	$n_D^{29,5}$ 1.5815	99	24,6	S	24,0

Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. F.F. ($^{\circ}C$)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis Hallazgo
650		P. F. 67-68	82,5	45,0 5,31 9,69 30,0	C 45,2 H 5,3 P 9,4 S 30,0
655		P.F. 49-50	85	48,28 6,03 8,91 27,6	C 48,2 H 6,2 P 8,9 S 28,2
660		n_D 29,5 1.6112	95	9,69 30,0	P 9,0 S 29,8
665		n_D 29,5 1.595	91	48,28 6,03 8,91 27,6	C 49,0 H 6,1 P 8,5 S 27,5

406986



400986



Ejemplo	Fórmula	n_D y resp. P.F. (°C)	Rendimiento % de la teoría	Cálculo	Análisis Hallazgo
84	<p>Chemical structure: A phosphorus atom (P) is bonded to a sulfur atom (S) and two methoxy groups (OCH₃). The phosphorus atom is also bonded to a benzothiazine ring system. The ring system consists of a benzene ring fused to a six-membered ring containing a sulfur atom (S) and a nitrogen atom (N). The nitrogen atom is bonded to a hydrogen atom (H) and a methyl group (CH₃).</p>	n_D^{34} 1.6028	90	28,7	S 28,7
85	<p>Chemical structure: A phosphorus atom (P) is bonded to a sulfur atom (S) and two ethoxy groups (OC₂H₅). The phosphorus atom is also bonded to a benzothiazine ring system. The ring system consists of a benzene ring fused to a six-membered ring containing a sulfur atom (S) and a nitrogen atom (N). The nitrogen atom is bonded to a hydrogen atom (H) and a methyl group (CH₃).</p>	n_D^{34} 1.6128	88	26,5	S 26,8
86	<p>Chemical structure: A phosphorus atom (P) is bonded to a sulfur atom (S) and two methoxy groups (OCH₃). The phosphorus atom is also bonded to a benzothiazine ring system. The ring system consists of a benzene ring fused to a six-membered ring containing a sulfur atom (S) and a nitrogen atom (N). The nitrogen atom is bonded to a hydrogen atom (H) and a methyl group (CH₃). There is an additional methoxy group (CH₃O) attached to the benzene ring.</p>	$n_D^{31,5}$ 1.601	84	28,6	S 28,2
87	<p>Chemical structure: A phosphorus atom (P) is bonded to a sulfur atom (S) and two ethoxy groups (OC₂H₅). The phosphorus atom is also bonded to a benzothiazine ring system. The ring system consists of a benzene ring fused to a six-membered ring containing a sulfur atom (S) and a nitrogen atom (N). The nitrogen atom is bonded to a hydrogen atom (H) and a methyl group (CH₃). There is an additional methoxy group (CH₃O) attached to the benzene ring.</p>	$n_D^{29,5}$ 1.6262	90	46,2 5,78 8,52 26,4	C 46,5 H 5,8 P 8,0 S 26,4

670

675

680

406986 23 SEP 1972

Ejemplo 88

685 Unas matas de habas (*Phaseolus vulgaris*) fuertemente atacadas por una casta de ácaros hiladores (*Tetranychus urticae*) resistente al éster de ácido fosfórico fueron pulverizadas con la dilución acuosa de un concentrado de emulsión que contenía 0,003% en peso de ditiofosfato de 4-tiocromanil-0,0-dimetilo como sustancia activa, hasta que empezaron a gotear. A continuación, se colocaron las plantas pulverizadas en invernadero a 20° C. y se controlaron microscópicamente a los 8 días. Se comprobó entonces que todas las fases móviles e inmóviles de los ácaros habían muerto.

695 Los ésteres de ácido fosfórico ensayados a título de ejemplo no eran activos o lo eran sólo insuficientemente, incluso con altas concentraciones de sustancia activa (SA = sustancia activa):

700	Diazinona 0,1% en peso SA	Murió el 40% de la población de ácaros
	Azinfosetilo 0,1% en peso SA	Murió el 60% de la población de ácaros
	Dimetoato 0,1% en peso SA	Sin efecto
	Demeton-S-metilo 0,1% en peso SA	Sin efecto

Ejemplo 89

705 Unas orugas (3ª fase) de la mariposa blanca de la col (*Pieris brassicas*) y hojas de col blanca (*Brassica oleracea* var. capitata) y respectivamente de la col de Saboya (*Brassica oleracea* var, sabauda) fueron pulverizadas con una dilución



710 acuosa de un concentrado de emulsión de 3-metil-4-tiocromanil-0,0-dimetil-ditiofosfato y colocadas a continuación en laboratorio en recipientes abiertos, a unos 22º C.

Un contenido de substancia activa de 0,005 % en peso y respectivamente 0,003 mg/cm² bastó para provocar la muerte del 100% de las orugas en 48 horas.

Ejemplo 90

715 Unas larvas de unas 7 semanas del escarabajo de la harina (Tenebrio molitor) fueron pulverizadas sobre un soporte (papel de filtro) con una cantidad dosificada de una suspensión acuosa de unos polvos pulverizables del compuesto de los Ejemplos 45 y respectivamente 76, y colocadas a continuación en laboratorio, en cajas de Petri, a unos 22º C.

720 La concentración de substancia activa de 0,005% en peso o de 0,003 mg/cm² bastó para matar todas las larvas en un plazo de 48 horas.

Ejemplo 91

725 Unas larvas de mosquitos de la fiebre amarilla en su fase IV (Aedes aegypti) y otras larvas de mosquitos en su fase IV (Culex pipiens) fueron colocadas en vasos de precipitación en 100 ml de dilución acuosa de un concentrado de polvo pulverizable, siendo de 0,0006 p.p.m. la concentración del 6-flúor-4-tiocromanil-0,0-dimetil-ditiofosfato. Esta bastó para matar todas las larvas en un plazo de 24 horas.

730 Esta concentración es tan sólo 1/2000 de la que mató peces



735 (Lebistes reticulatus y Xiphophorus helleri) y 1/100000 de la que mató animalillos (Daphnia magna) que servían de alimento a los peces, en el mismo plazo de tiempo.

740 Los ésteres de fósforo, que también se emplean como agentes para la lucha contra las larvas de los mosquitos, como el Fenitrothion, Dursban, Dichlorvos, mostraron una menor toxicidad para los peces anteriormente mencionados (proporción 1/500). El 6-fluór-4-tiocromanil-0,0-dimetil-ditiofosfato puede ser empleado, pues, con mucho menos peligro para los peces en aguas infestadas por mosquitos portadores de fiebres.

Ejemplo 92

745 Unos escarabajos del Trigo de 3-4 semanas (Calandra granaria) fueron tratados, como se describe en el Ejemplo 90, con una suspensión acuosa de un polvo pulverizable de 6-fluór-4-tiocromanil-0,0-dimetil-ditiofosfato.

750 0,003 mg de substancia activa/cm² produjeron una mortalidad del 100% a las 48 horas.

Ejemplo 93

755 De la misma manera descrita en el Ejemplo 92, se ensayó el compuesto 6-metoxi-4-tiocromanil-0,0-di-etil-ditiofosfato en la chinche americana llamada chinche de la "Milkweed" (Oncopeltus fasciatus), habiéndose podido matar todas las chinches con la concentración de substancia activa del 0,006% en



406986

peso en el caldo pulverizado.

Ejemplo 94

760 1 ml de una suspensión de nemátodos de todos los grupos de edad (*Meloidogyne incognita*) que habían sido tenidos en una solución naranja de acridina, fué añadido cada vez a un medio acuoso que contenía como sustancia activa el 4-tiocromanil -O,O-dimetil-ditiofosfato en distintas concentraciones.

765 La valoración se verificó a las 72 horas con el microscopio de fluorescencia determinándose el porcentaje de mortalidad.

770 Con un contenido de sustancia activa de 0,3% en peso, el compuesto mencionado mostró una eficacia tres veces superior a la de la sustancia activa Carbofuran empleada a título de comparación.

Ejemplo 95

775 Unos arbolitos de manzanos en tiesto, fuertemente atacados por una casta de ácaros hiladores de los frutales resistentes a los ésteres de ácido fosfórico (*Metatetranychus ulmi*)
780 fueron pulverizados con la dilución acuosa de un concentrado de emulsión que contenía un 0,003% en peso del preparado del Ejemplo 13 hasta que empezaban a gotear, y, a continuación,



fueron colocados en invernadero a 20º C.

A los 8 días, el control microscópico reveló que habían muerto todas las fases móviles e inmóviles.

785 Ensayados de la misma manera, todos los compuestos de los Ejemplos 1, 9, 15, 17, 19, 28, 33 demostraron ser igualmente eficaces. En el caso del compuesto del Ejemplo 49, la DL 100 fué del 0,006% en peso y, en el caso del compuesto del Ejemplo 81, fué del 0,025% en peso.

790 Los ésteres de ácido fosfórico corrientes del comercio, ensayados a título comparativo, fueron ineficaces incluso a elevadas concentraciones:

Phenkapton	0,025% en peso	sin efecto
Demeton-S-metilo	0,05 % en peso	sin efecto
795 Dimetoato	0,05 % en peso	sin efecto

Ejemplo 96

800 Unas plantas de vezas (Vicia faba) fuertemente atacadas por pulgones negros (Doralis Fabae) fueron pulverizadas con la dilución acuosa de un concentrado de emulsión que contenía 0,000375% en peso del preparado del Ejemplo 3 hasta que empezaban a gotear. Las plantas pulverizadas fueron colocadas en invernadero a 20º C., efectuándose el control a las 24 horas de la pulverización. Se comprobó entonces que todos los pulgones habían muerto.

805 Ensayados de la misma manera, los compuestos de los

406986 29



Ejemplos 1, 2, 8, 10, 13, 15, 23, 25 y 30 se revelaron no menos eficaces. Del compuesto del Ejemplo 40, una concentración del 0,00075% bastó para matar con seguridad todos los pulgones.

Ejemplo 97

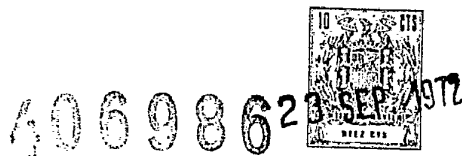
810 Unas plantitas de algodónero en tiesto (*Gossypium* esp.) atacadas por chinches africanas del algodónero (*Disdercus fasciatus*), fueron pulverizadas hasta que goteaban con la dilu-
ción acuosa de un concentrado de polvo pulverizable que conte-
nía un 0,006% en peso del preparado del Ejemplo 23. A continua-
815 ción, las plantas con las chinches fueron colocadas en invernadero a 20º C. en jaulas cilíndricas de gasa. El control, reali-
zado a las 48 horas, reveló que todas las chinches habían muerto.

Ensayados de la misma manera, los compuestos de los Ejem-
plos 1, 3, 28, 33, 76 y 82 se revelaron no menos eficaces y,
820 en el caso del compuesto del Ejemplo 55, la DL 100 fué del 0,003
% en peso. Los ésteres de ácido fosfórico ensayados a título
de comparación resultaron eficaces solo en concentraciones muy
superiores:

	<u>Concentración letal</u>
825 Diazinon	0,025 % SA
Dimetoato	0,025 % SA (SA = substancia activa)
Azinphos-etilo	0,05 % SA

Ejemplo 98

830 Larvas (4ª fase) del escarabajo de la judía (*Epilachna varivestis*) y hojas de la judía enana (*Phaseolus vulgaris*)



fueron pulverizados en un aparato de pulverización con una dosis (correspondiente a una cantidad de empleo de 600 litros de caldo de pulverización/hectárea al aire libre) de la dilución acuosa de un concentrado de emulsión que contenía el preparado del Ejemplo 10 en la concentración porcentual en peso de 0,002. Las hojas y las larvas del escarabajo fueron colocados en recipientes abiertos a 22° C.

Durante el control, realizado 47 horas después de la pulverización, todas las larvas de escarabajo resultaron muertas.

Ensayados de la misma manera, los compuestos de los Ejemplos 1, 3, 15, 17, 21, 23 y 25 resultaron no menos eficaces. En el caso de los compuestos de los Ejemplos 39 y 50, la DL 100 era del 0,0012% en peso y en el del compuesto del Ejemplo 49 incluso de solamente 0,0006% en peso.

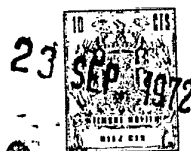
El efecto de los compuestos según la invención contra garrapatas de castas de distinta sensibilidad a los ésteres de ácido fosfórico y su eficacia sistémica sobre los animales resultan de los Ejemplos siguientes:

Ejemplo 99

Ensayo "In vitro" con garrapatas del género Boophilus

1. Boophilus microplus

- a) Casta de sensibilidad normal.
- b) Casta Biarra, resistente.
- c) Casta Mackay, resistente.



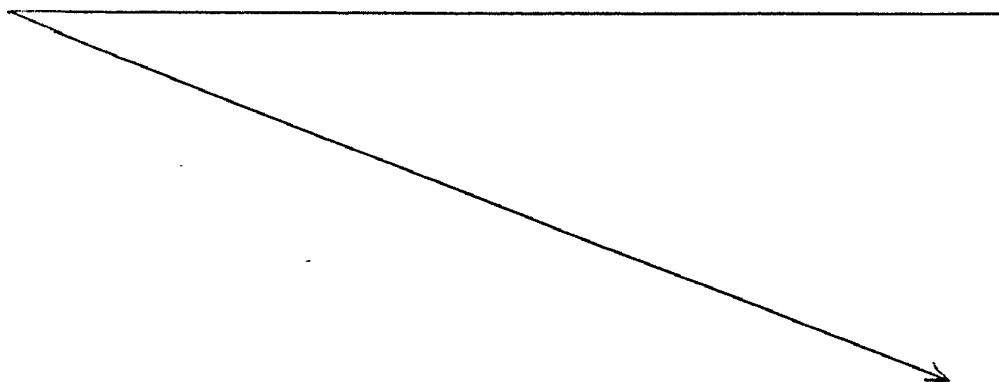
406986

2. Boophilus decoloratus, casta resistente

860 Para la obtención de un adecuado preparado de substancia activa, se disuelven 10 partes en peso de substancia activa en 100 partes en volumen de una mezcla de ciclohexanona y nonilfenol (10 AeO, 8:1) y se diluye el concentrado de emulsión así obtenido, con agua hasta la concentración deseada.

865 En estas diluciones, se sumergen cada vez -durante 5 minutos- 10 hembras adultas de garrapata llenas de sangre de las especies mencionadas de la citada sensibilidad a los esteres de fósforo. A continuación, se guardan las garrapatas, con el dorso pegado a cinta Tesa, para que pongan los huevos, en armario de calentamiento (28°C. aprox. 80% de humedad relativa del aire).

870 A las dos semanas del tratamiento, se determina la eficacia de los preparados de substancia activa determinando el impedimento de la puesta de huevos fecundos. El impedimento de la puesta de huevos es expresada en %, significando 100% que, de todas las garrapatas tratadas con una concentración de substancia activa, ninguna puso huevos, y 0% significa que
875 todas las garrapatas pusieron huevos.



408986



Tabla II
Ensayo "in vitro" con garrapatas de distinta sensibilidad a los ésteres de P

Ejemplo	Concentr. de subst. activa en %	Impedimento de la puesta de huevos en % Boophilus microplus			Boophilus decoloratus (resistente)
		Casta normal sensible	Casta Biarra (resistente)	Casta Mackay (resistente)	
1	0,2	100	90		
	0,05	100	70		
	0,0125	100	50		
	0,0031	100	0		
2	0,2	100	100	100	100
	0,05	100	90	100	100
	0,0125	100	80	90	90
	0,0031	90	0	30	10
3	0,2	100	100	90	100
	0,05	90	70	20	100
	0,0125	100	0	0	0
	0,0031	80	20	0	0
9	0,2	100	80		
	0,05	100	90		
	0,0125	100	90		
	0,0031	100	20		

880

885

890

895



406986

Tabla II (Continuación)

10	0,2 0,05 0,0125 0,0031	100 90 90 70	100 70 60 0	100 100 0 0	100 100 10 0
13	0,21 0,05 0,0125 0,0031	100 100 90 30	100 70 0 0		
15	0,2 0,05 0,0125 0,0031	100 90 90 90	100 100 70 70	100 100 100 100	100 100 100 180
17	0,2 0,05 0,0125 0,0031	100 90 90 50	90 60 40 10	90 70 0 0	100 90 10 0
23	0,2 0,05 0,0125 0,0031	100 100 90 100	70 60 50 10		
25	0,2 0,05 0,0125 0,0031	100 100 100 100	100 90 100 90	100 100 100 100	100 100 100 90

900

905

910

915

920



406986

Tabla II (Continuación)

39	0,2	70	90	90	20
	0,05	60	90	90	10
	0,012	50	90	80	0
	0,006	30	90	60	00
40	0,2	90	10	10	80
	0,05	90	0	0	20
	0,012	90	0	10	20
	0,006	30	0	0	0
43	0,2	100	100	80	100
	0,05	100	30	20	100
	0,012	100	10	0	100
	0,006	100	0	0	0
45	0,2	100	40	70	90
	0,05	100	10	20	60
	0,012	90	0	0	10
	0,006	70	0	0	0
47	0,2	90	100	100	100
	0,05	90	90	90	90
	0,012	90	90	20	90
	0,006	90	0	10	30

925

930

935

940

945

406986



Tabla II (Continuación)

49	0,2 0,05 0,012 0,006	100 100 100 40	10 0 0 0	90 10 10 20	100 40 0 0
50	0,2 0,05 0,012 0,006	100 100 100 170	100 90 70 40	90 90 90 90	100 100 100 100
63	0,2 0,05 0,012 0,006	100 90 90 50	10 0 0 10	0 10 0 10	100 90 10 10
62	0,2 0,05 0,012 0,006	100 90 90 90	90 80 70 60	100 90 70 30	100 100 100 60
58	0,2 0,05 0,012 0,006	100 100 90 30	80 40 0 0	100 70 0 10	90 40 10 0
77	0,2 0,05 0,012 0,006	100 100 100 0			

950

955

960

965

970



406986

Tabla II (Continuación)

81	0,2 0,05 0,012 0,006	100 70 0 0					
85	0,2 0,05 0,012 0,006	100 90 80 0					
	0,2 0,05 0,012 0,006	100 90 100 90	100 50 40 20	100 0 0 0	90 10 0 0		
	0,2 0,05 0,012 0,006	100 90 60 20	80 60 10 0				

975

980

985



406986

Ejemplo 100

Eficacia sistémica sobre los animales en el ensayo modelo
con caviás

990 Para la obtención de un preparado aplicable de substancia activa, se disuelven 2 partes en peso de substancia activa en 100 partes en volumen de aceite de olea y se administran en las dosis deseadas en forma de solución oleosa a caviás mediante sonda esofágica.

995 Antes del tratamiento y a título de control, lo mismo que a determinados intervalos después del mismo, se ponen cada vez 10 chinches, en ayunas, adultas (*Cimex Lectularius*) sobre la piel del vientre de las caviás, afeitada para que chupen sangre.

1000 La determinación de la proporción de mortalidad de los colectivos de ensayo alimentados sobre las caviás tratadas se verifica a las 24 horas después de la ingestión de sangre. El grado de eficacia es del 100% cuando todos los insectos del ensayo, después de un tiempo determinado después de la absorción de sangre, han muerto, y del 0% cuando todos los insectos del ensayo del colectivo sobreviven.

1005

400086



Tabla III: Eficacia específica en animales / caviar

Substancia activa	Dosis mg/kg	Aplicadas para ingerir sangre después del tratam. h.	% de mortalidad después de h											
			1	2	3	4	5	6	7	8	24			
1010	100	Control	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	0	0	40	90	0	0	0	0	0	0	0	0
		3	0	70	100	0	100	0	0	0	0	0	0	0
1015	100	Control	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	0	0	40	90	0	0	0	0	0	0	0	
		3	0	70	100	0	100	0	0	0	0	0	0	
1020	50	Control	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	0	0	40	90	0	0	0	0	0	0	0	
		3	0	0	0	20	100	0	0	0	0	0	0	
1025	25	Control	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		3	0	90	100	0	0	0	0	0	0	0	0	
1030	100	Control	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	0	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	
		3	0	90	100	0	0	0	0	0	0	0	0	

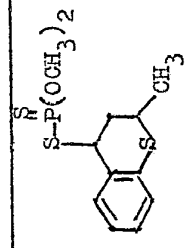
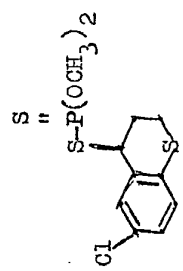


Tabla III (Continuación)

Substancia activa	Dosis mg/kg	Aplicadas para ingerir sangre después del tratam. h.	% de mortalidad después de h											
			1	2	3	4	5	6	7	8	24			
<chem>Clc1ccc2c(c1)sc(c2)S(=O)(=O)P(OC)OC</chem> S "	100	Control	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	100											
		3	100											
		7	0											
<chem>Clc1ccc2c(c1)sc(c2)S(=O)(=O)P(OC)OC</chem> S "	50	Control	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	0											
		3	100											
		7	20											
<chem>Clc1ccc2c(c1)sc(c2)S(=O)(=O)P(OC)OC</chem> S "	50	Control	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	100											
		3	0											
		7	0											
<chem>Clc1ccc2c(c1)sc(c2)S(=O)(=O)P(OC)OC</chem> S "	25	Control	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	90											
		3	0											
		7	0											

400986



1972

1035

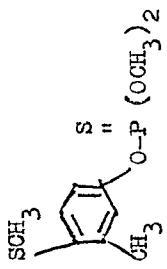
1040

1045

1050

Tabla III (Continuación)

Substancia activa	Dosis mg/kg	Aplicadas para ingerir sangre después del tratam. h.	% de mortalidad después de h									
			1	2	3	4	5	6	7	8	24	
1060	50	Control	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	40	100								
		3	0	100								
		7	0								100	
1065	25	Control	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30
		3	0	100								
		7	0								100	



Gonocida

4069826 SEP 1972



406986

Datos toxicológicos

Esteres de ácido tiocromanilfosforico.

1070	4-tiocromanil-0,0-dimetil-		
	ditiofosfato	DL 50	5-10 mg/kg rata, vía bucal
	6-cloro-4-tiocromanil-0,0-		
	dietil-ditiofosfato	DL 50	63-200 mg/kg rata, vía bucal
	6-cloro-4-tiocromanil-0,0-		
1075	dimetil-ditiofosfato	DL 50	200-630 mg/kg rata, vía bucal

Esta patente de invención se corresponde a las depositadas en Alemania (República Federal Alemana) con los números P 21 48 879.9, P 22 29 634.0 y P 22 36 118.8, y tiene las prioridades de fechas 30 de septiembre de 1971, 19 de junio de 1972 y 22 de julio de 1972 respectivamente, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión de Paris.

1080

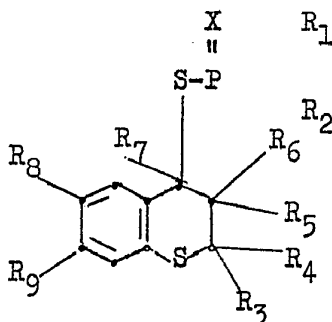
REIVINDICACIONES

=====

1085 1). Procedimiento para la obtención de nuevos esteres 4-tiocromanil-(di)-tiofosfórico y -fosfónicos, de la fórmula general

1090

1095



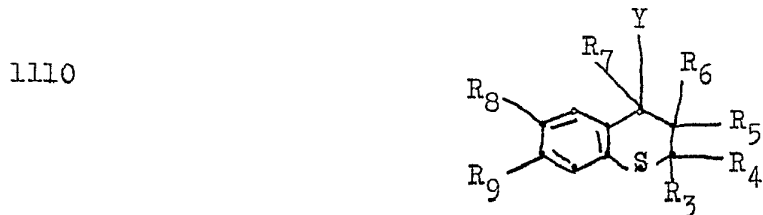
406986



donde significan:

- R₁ = (C₁-C₄) alquilo, C₁-C₆) alcoxi o fenilo;
- 1100 R₂ = (C₁-C₆) alcoxi, amino, (C₁-C₆) alquilamino;
- R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ = hidrógeno o (C₁-C₄) alquilo, siendo, sin embargo 3 cuando menos de los restos R₃-R₇ hidrógeno;
- 1105 R₈, R₉ = hidrógeno, halógeno, (C₁-C₄) alquilo o (C₁-C₄) alcoxi;
- X = oxígeno o azufre,

caracterizado por transformarse compuestos de 4-halógeno-tiocromanilo de la fórmula:



donde Y significa halógeno, preferiblemente cloro o bromo, con compuestos de la fórmula:



o sus sales, eventualmente en presencia de un agente antiácido.

2). Procedimiento para la obtención de nuevos ésteres 4-tiocromanil-(di)-tiofosfóricos y -tiofosfónicos, de la fórmula gene-

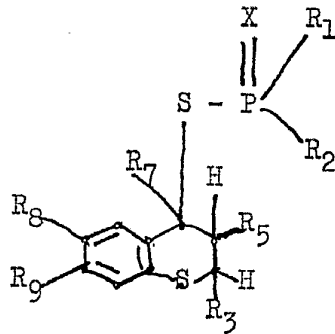
1120



406986

ral:

1125



donde significan:

1130

R₁ = (C₁-C₄) alcoxi;

R₂ = (C₁-C₆) alcoxi;

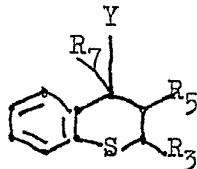
R₃, R₅ y R₇ = hidrógeno o (C₁-C₄) alquilo, siendo cuando menos uno de los restos hidrógeno;

R₈ y R₉ = hidrógeno, halógeno, (C₁-C₄) alquilo;

X = oxígeno o azufre,

1135

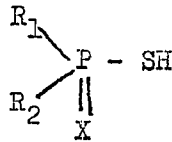
caracterizado por hacerse reaccionar compuestos de la fórmula:



donde Y significa halógeno, con preferencia cloro o bromo, con

1140

compuestos de la fórmula:



o sus sales, eventualmente en presencia de agentes fijadores del oxígeno.

1145

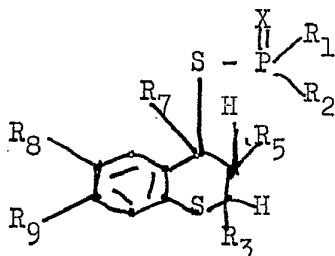
N,

406986 20



3). Procedimiento para la obtención de nuevos ésteres 4-tio cromanil-(di)-tiofosfóricos y -tiofosfónicos de la fórmula general:

1150



donde significan:

1155

- R_1 = (C₁-C₄) alquilo, (C₁-C₄) alcoxi o fenilo;
 R_2 = (C₁-C₆) alcoxi, amino, (C₁-C₆) alquilamino, bis-(C₁-C₆) alquilamino, (C₃-C₆) alquenil-amino;
 R_3, R_5 = hidrógeno o (C₁-C₄) alquilo, siendo cuando menos uno de los sustituyentes hidrógeno;

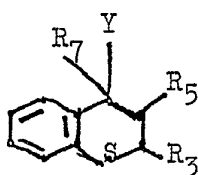
1160

- R_8, R_9 = hidrógeno, (C₁-C₄) alquilo o halógeno, siendo igualmente cuando menos uno de los sustituyentes hidrógeno:

X = oxígeno o azufre,

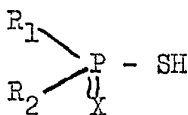
caracterizado por hacerse reaccionar compuestos de la fórmula:

1165



donde Y significa halógeno, con preferencia cloro o bromo, con compuestos de la fórmula:

1170



o sus sales, eventualmente en presencia de agentes fijadores del oxígeno.

406986



1175

4). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS ESTERES 4-TIOCRMANIL-(DI)-TIOFOSFORICO Y -FOSFONICOS".

Esta Memoria consta de 53 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 23 de septiembre de 1972

Handwritten signature or initials.

Handwritten mark or signature.