



410649

410649

PATENTE DE INVENCION

Case 130-3110/II.

3700/RO/Ev.

Cl. 2070

Memoria Descriptiva

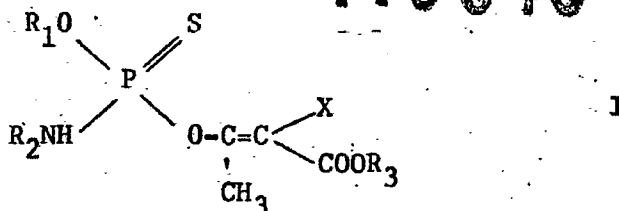
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE AMIDAS
DE ACIDO TIOFOSFORICO.

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

La presente invención se relaciona con un
procedimiento para la obtención de nuevos ésteres de
amida de ácido tiofosfórico de fórmula I,

410649

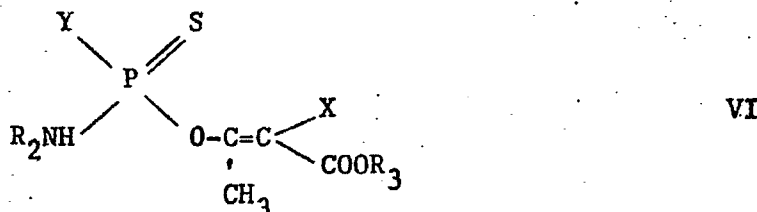


5. en donde R_1 es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R_2 es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R_3 es alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, y X es hidrógeno, cloro o bromo, con composiciones pesticidas que contienen los compuestos de fórmula I y con precedimientos para la producción de los compuestos.

10. Como deberá apreciarse, los compuestos de la fórmula I pueden existir en forma de isómeros geométricos cis o trans así como en forma de una mezcla de tales isómeros.

15. Los compuestos en la forma en donde los radicales $-CH_3$ y $COOR_3$ se encuentran en una posición cis el uno con relación al otro en el radical de ácido crotónico son preferidos.

De acuerdo con la presente invención, un procedimiento para la producción de un compuesto de fórmula I comprende reaccionar un compuesto de fórmula VI,



20. en donde R_2 , R_3 , X tienen los significados arriba indicados, e Y es halógeno con un compuesto de fórmula III,

410649



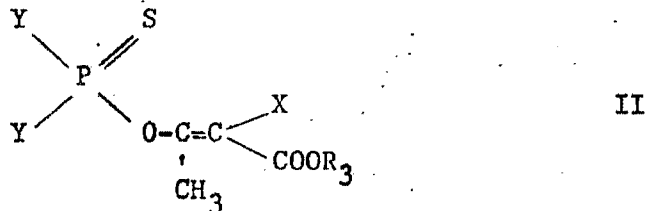
R_1OZ

III

5. en donde R_1 tiene el significado arriba indicado, y Z es hidrógeno o un metal alcalino, en presencia de un aceptor de ácidos cuando Z es hidrógeno, y facultativamente en presencia de un aceptor de ácidos cuando Z es un metal alcalino.
- Y es preferentemente cloro o bromo, y Z es hidrógeno o sodio.
- En un método para efectuar el procedimiento
10. de la invención, se añade un compuesto de fórmula III y un aceptor de ácidos tal como trietilamina, trimetilamina, dimetilnilina o dietilnilina, a una temperatura entre -20° y $+50^\circ$ C, preferentemente entre 0° y 20° C, a un compuesto de fórmula VI en un disolvente inerte, por ejemplo un hidrocarburo aromático tal como tolueno o xileno,
15. un hidrocarburo halogenado tal como clorobenceno o cloroforno, o un éter tal como dioxano, durante un período de tiempo entre media hora y dos horas.
- Preferentemente se emplea una cantidad equivalente del compuesto de fórmula III con relación al compuesto de fórmula VI, y la cantidad de aceptor de ácidos preferentemente es equivalente con relación al compuesto de fórmula VI, para la aceptación de los radicales Y desplazados.
- 20.
25. La mezcla de la reacción se agita a continuación a 20° C. durante un período entre 20 y 100 horas, y la mezcla de la reacción se sigue elaborando en la forma usual, con el fin de obtener el compuesto de fórmula I.
- La producción de un compuesto de fórmula VI,



empleado como material inicial en el procedimiento para la producción de un compuesto de fórmula I, puede efectuarse reaccionando un compuesto de fórmula II



5. en donde R₃, X e Y tienen los significados arriba indicados, con un compuesto de fórmula IV,



10. en donde R₂ tiene el significado arriba indicado, en presencia de un aceptor de ácidos, o preferentemente en cantidades equivalentes, en presencia de un aceptor de ácidos.

15. La producción de un compuesto de fórmula II, empleado como material inicial en los procedimientos para la producción para un compuesto de fórmula VI, puede efectuarse reaccionando un tiohaluro de fósforo, tal como tiorcloruro de fósforo, con un éster acetoacético de fórmula VII,



en donde R₃ y X tienen los significados arriba indicados.

20. Los compuestos así producidos predominantemente tienen una configuración cis en el radical del ácido crotónico, es decir -CH₃ siendo cis, al grupo -COOR₃, en presencia de tri-n-butilamina o trietilamino como aceptor

410649



de ácido.

Los ésteres de amida de ácido tiofosfórico de fórmula I, obtenidos de acuerdo con la invención, son aceites que pueden destilarse en alto vacío sin descomposición.

5. Cuando se producen de acuerdo con el procedimiento arriba descrito, se obtiene una proporción del isómero cis con relación al isómero trans de los mismos en el radical de ácido crotónico igual a la que se encuentra en el material inicial de fórmula VI. Los compuestos I son solubles en disolventes orgánicos y pueden emulsificarse fácilmente con agua.

10. Los compuestos de fórmula I poseen actividad pesticida, particularmente propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas. Son eficaces contra insectos mastigadores y chupadores, particularmente contra ácaros arácnidos.

15. Los compuestos de la invención tienen un bajo nivel de toxicidad en animales de sangre caliente. Por lo tanto, el uso de los nuevos compuestos está indicado como pesticidas, por ejemplo, en habitaciones, sótanos, desvanes y establos, y para la protección de plantas y animales contra organismos nocivos, por ejemplo insectos, ácaros y nemátodos.

20. La lucha contra los organismos nocivos puede efectuarse mediante métodos convencionales, por ejemplo, tratando los sujetos o lugares que han de ser protegidos con una composición que contiene los compuestos de fórmula I. Para el uso como pesticidas, por ejemplo en la protección de plantas, los compuestos de fórmula I pueden prepararse como composiciones en la forma de agentes para
- 25.
- 30.

410649



5. pulverizar o espolvorear, por ejemplo como soluciones o dispersiones, elaboradas con agua o disolventes orgánicos adecuados, por ejemplo alcohol, petróleo o destilados de alquitrán, y en combinación con emulsificantes, por ejemplo éteres poliglicólicos líquidos derivados de fenoles alquílicos, mercaptanos o alcoholes de alto peso molecular con un óxido de alquileo. A la mezcla también pueden añadirse como auxiliares para la solución disolventes orgánicos adecuados, tales como cetonas, hidrocarburos aromáticos, facultativamente halogenados, o aceites minerales.
- 10.

15. Los agentes de pulverización y de espolvoreo pueden contener los materiales de soporte inertes, usuales, por ejemplo talco, tierra de diatomeas, bentonita, piedra pómez, u otros aditivos tales como derivados de celulosa y similares, así como los agentes de humectación y adhesivos usuales para mejorar las propiedades de humectación y de adhesión.

20. Los compuestos de fórmula I pueden estar presentes en las composiciones como mezclas con otros materiales activos conocidos. Las composiciones pueden contener entre 2 y 90 %, preferentemente entre 5 y 50 % por peso de agente activo. Para su aplicación, las composiciones, que pueden presentarse en forma diluída, pueden contener entre 0,02 y 90 %, preferentemente entre 0,1 y 20 % por peso del compuesto de fórmula I.
- 25.

30. Deberá tenerse presente que no es esencial que los compuestos de fórmula I estén libres del isómero trans de los mismos, para su uso en composiciones pesticidas. Esto es pertinente cuando en el procedimiento de la pro-



ducción de los compuestos de fórmula I, también se produce el isómero trans de los mismos.

5. a) 25 partes en peso de un compuesto de fórmula I se mezclan con 25 partes en peso de éter isooctilfenildecaglicólico y 50 partes en peso de xileno, con lo cual se obtiene una solución clara, la que puede emulsificarse fácilmente en agua. El concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada antes de su uso.
10. b) 25 partes en peso de un compuesto de fórmula I se mezclan con 30 partes en peso de éter isooctilfeniloctaglicólico y 45 partes en peso de una fracción de petróleo que tiene un P.E. de 210-280° ($D_{20} = 0,92$). El concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada antes de su uso.
15. c) 50 partes en peso de un compuesto de fórmula I se mezclan con 50 partes en peso de éter isooctilfeniloctaglicólico. Se obtiene un concentrado claro que puede emulsificarse fácilmente en agua y que se diluye con
20. agua hasta la concentración deseada antes de su uso.

Los siguientes Ejemplos de aplicación ilustran la eficacia de los compuestos de fórmula I, sin limitar su alcance en forma alguna.

Efecto insecticida contra *Bruchidius obtectus*

25. (gorgojo del fréjol) - efecto por contacto.

Un número de cápsulas de Petri de 7 cm de diámetro se rocían mediante una bomba de mano con 0,1 a 0,2 cc. de una emulsión que contiene 0,0125 % del agente activo de fórmula I. Después de dejarse secar la emulsión en

30. las cápsulas durante aproximadamente 4 horas, se introdu-



cen en cada cápsula imagos de Bruchidius, y se cubre la cápsula con una rejilla de malla fina de latón. Los animales se mantienen a temperatura ambiente sin recibir alimento alguno.

- 5. Al cabo de 48 horas se determina el índice de mortalidad. La mortalidad se indica en porcentajes. El 100 % indica que todos los gorgojos están muertos, el 0 % indica que ningún gorgojo ha muerto. La valuación está indicada en la Tabla 1 siguiente:

10.

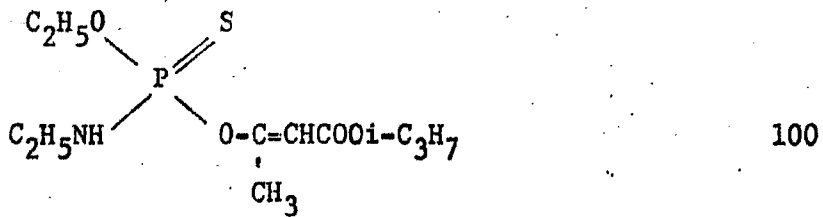
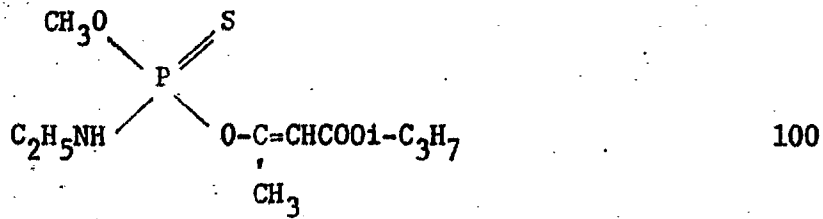
T A B L A 1

<u>Agente activo:</u>	<u>Indice de mortalidad en % después de 48 horas:</u>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O-C=CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O-C=CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	100
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O-C=CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	100



Indice de mortalidad
en %
después de 48 horas:

Agente activo:

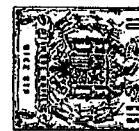


Efecto insecticida contra Ephestia Kuehniella

(polilla de la harina) - efecto por contacto.

- Se colocan en cada una de una serie de cápsulas de Petri de 7 cm de diámetro 10 orugas que tienen un largo de 10 a 12 mm, y se rocían mediante una bomba de mano con 0,1 a 0,2 cc de una emulsión conteniendo 0,05 % del agente activo de fórmula I. Luego se cubren las cápsulas con una rejilla de malla fina de latón. Después de secarse la emulsión en las cápsulas, los animales reciben como alimento un barquillo que, según necesidad, puede renovarse. Al cabo de 5 días se determina el índice de mortalidad en porcentajes contando los animales vivos y muertos. El 100 % indica que todas las orugas están muertas; el 0 % indica que ninguna oruga ha muerto. La valuación se indica en la Tabla 2 siguiente:

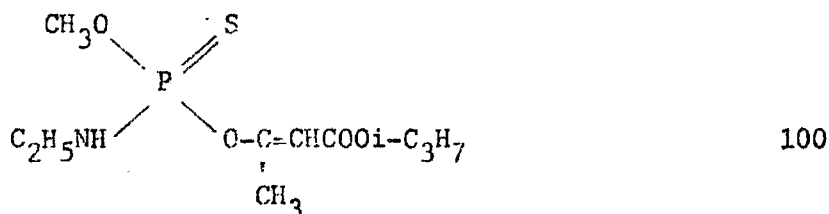
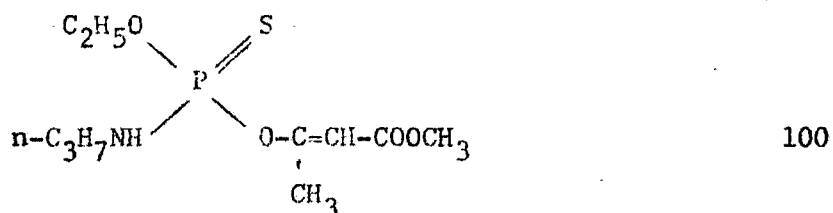
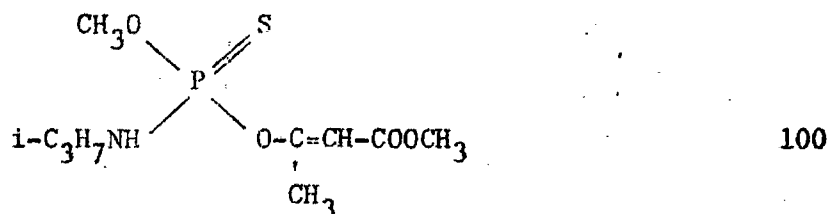
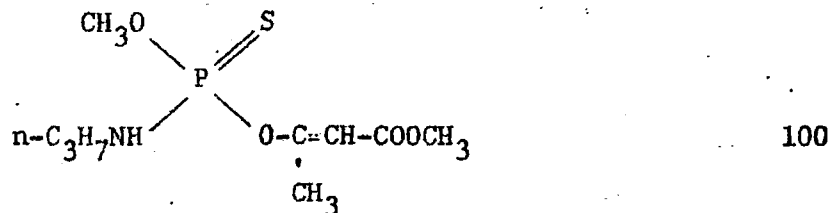
410649



T A B L A 2

Agente activo:

Indice de mortalidad
en %
después de 5 días



Efecto insecticida contra Carausius morosus

(langosta de la India) - efecto por comida.

Ramitas de Tradescantia se sumergen durante 3 segundos en una emulsión que contiene 0,0125 % de un compuesto de fórmula I. Una vez seca la capa de emulsión, se introduce cada ramita de Tradescantia en un tubo pequeño de vidrio lleno de agua, y se coloca el tubo en una cápsu-

5.



5. la de vidrio. En cada cápsula se colocan 10 larvas de *Ca-rausius* en la segunda fase de su desarrollo y luego se cubre con una tapa de rejilla de alambre. Al cabo de 5 días se determina el índice de mortalidad contando los animales vivos y muertos. El índice de mortalidad se indica en porcentajes. El 100 % indica que todas las langostas están muertas; el 0 % indica que ninguna langosta ha muerto. La valuación se indica en la Tabla 3 siguiente:

T A B L A 3

<u>Agente activo:</u>	<u>Indice de mortalidad en % después de 5 días</u>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} = \text{S} \\ \diagup \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O-C=CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} = \text{S} \\ \diagup \\ \text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O-C=CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	100
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} = \text{S} \\ \diagup \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O-C=CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} = \text{S} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O-C=CHCOO i-C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	100



Efecto insecticida contra Aphis fabae

(pulgón negro de las habas) - efecto por contacto.

Se rocían plantas de haba común (Vicia faba) hasta chorrear con un licor de pulverización que contiene 0,0125 % del agente activo. Las plantas de haba común se infectan luego fuertemente con los pulgones negros de las habas (Aphis fabae) en todos los estadios de su desarrollo.

5.

10.

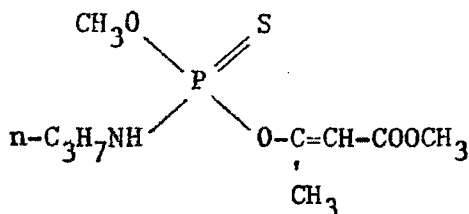
Al cabo de 2 días se determina el índice de mortalidad. La mortalidad se indica en porcentajes. El 100 % indica que todos los pulgones están muertos; el 0 % indica que ningún pulgón ha muerto. La valuación se indica en la Tabla 4 siguiente:

T A B L A 4

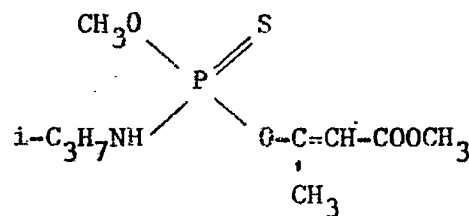
15.

Agente activo:

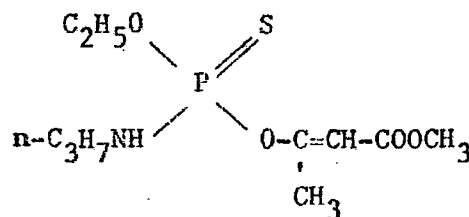
Índice de mortalidad en % después de 48 horas:



100



100



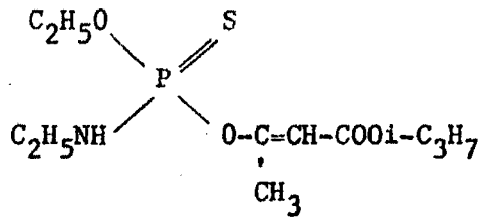
100

410649



Indice de mortalidad
en %
después de 48 horas:

Agente activo:



100

Efecto nematocida contra Panagrellus redivivus

(nemátodo del engrudo)

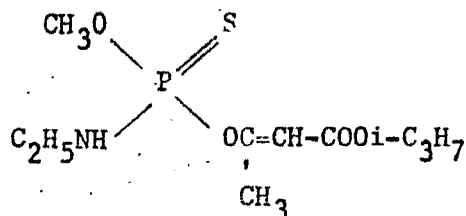
5. 1 cc de una suspensión acuosa de Panagrellus redivivus, que contiene aproximadamente 120 nemátodos, se introduce en una pequeña taza con un diámetro de 5,5 cm y una altura de 3,2 cm y que contiene 7 g. de terralita. A continuación se esparce sobre la terralita 1 cc de una emulsión que contiene un compuesto de fórmula I. Al cabo de 48 horas se examina el contenido de la taza de acuerdo
10. con el método de extracción según Baermann (G. Baermann, Meded, Geneesk. Lab. Weltefreden 1917, 41-47), y se cuentan los nemátodos vivos bajo un lente de aumento binocular. El índice de mortalidad se indica en una escala de 0 a 9 (9 = efecto máximo, ningún nemátodo vivo, 0 = ningún efecto, más de 100 nemátodos vivos. La valuación se indica en la Tabla 5 siguiente:
- 15.

T A B L A 5

<u>Agente activo:</u>	<u>Concentración de agente activo en % :</u>	<u>Efecto nematocida:</u>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ i-\text{C}_3\text{H}_7\text{NH} \quad \text{OC}=\text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	0,2	9



<u>Agente activo:</u>	<u>Concentración de agente activo en % :</u>	<u>Efecto nematocida:</u>
-----------------------	--	---------------------------

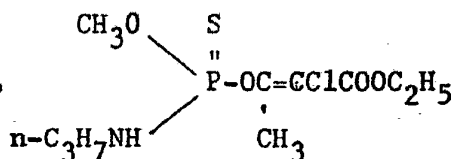


0,2

9

Los Ejemplos siguientes ilustran la producción de los compuestos, sin limitar en forma alguna el alcance de la invención. Las temperaturas están indicadas en grado centígrado.

5. EJEMPLO 1: Fosforotioamidato de O-(1-cloro-1-carbetoxi-1-propen-2-ilo) y de O-metil-N-n-propilo



10. 320 g. (1 molécula-gramo) de fosforoamidocloridotionato de O-(1-cloro-1-carbetoxi-1-propen-2-ilo) y de N-n-propilo $\left[\text{Cl}(n-\text{C}_3\text{H}_7\text{NH})\text{P}(\text{S})\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CClCOOC}_2\text{H}_5 \right]$ (proporción cis : trans = 9:1) se disuelven en una mezcla de 500 cc de tolueno y 500 cc de cloroformo. A esta solución se le añade una mezcla de 32,1 g. (1 molécula-gramo) de metanol y 101,2 g. (1 molécula-gramo) de trietilamina, a 0°, en el transcurso de 2 horas. La mezcla de la reacción se agita luego a 0° durante 5 horas, y a continuación a 20° durante 100 horas. El clorhidrato de trietilamina precipitado se separa mediante filtración, y el filtrado se lava, se seca y se destila. El fosforotioamidato de O-(1-cloro-1-carbetoxi-1-propen-2-ilo) y de O-metil-N-n-propilo

15.



410649

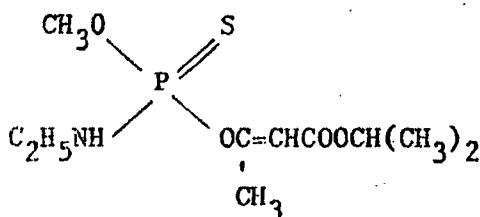
resultante tiene un P.E. de 107° / 0,01 mm de Hg. La proporción de los isómeros cis : trans en el radical de ácido crotónico es de 9:1. $n_D^{20} = 1,510$.

5. Análisis: $C_{10}H_{19}ClNO_4PS$ Peso molecular: 315,8
 Calculado: C 38,0 H 6,1 Cl 11,2 N 4,4 P 9,8 S 10,2 %
 Hallado : 38,4 6,3 11,5 4,4 9,7 10,8 %

10. El fosforoamidocloridotionato de O-(1-cloro-1-carbetoxi-1-propen-2-ilo) y de N-n-propilo, requerido como material inicial, puede producirse del modo siguiente:

15. Una solución de 297,5 g. (1 molécula-gramo) de tiofosforodichloridato de O-(1-cloro-1-carbetoxi-1-propen-2-ilo) en un litro de tolueno se reacciona, a 0°, con una mezcla de 59,1 g. (1 molécula-gramo) de n-propilamina y 102 g. (1 molécula-gramo) de trietilamina en el transcurso de 1 hora. La mezcla de la reacción se agita luego a 0° durante media hora, y a 20° durante 1 hora. El clorhidrato de trietilamina precipitado se separa luego mediante filtración, el filtrado se lava con agua, se seca con sulfato de sodio y se destila.

20. EJEMPLO 2: Fosforotioamidato de O-(1-carboisopropoxi-1-propen-2-ilo) y de O-metil-N-etilo



El compuesto del título se produce en forma análoga a la descrita en el Ejemplo 1.

25. El fosforotioamidato de O-(1-carboisopropoxi-1-propen-2-ilo) y de O-metil-N-etilo tiene un P.E. de



Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	Fórmula empírica	Peso molecular
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₇ H ₁₄ NO ₄ PS	239,2
5.	CH ₃	nC ₃ H ₇	CH ₃	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3
	CH ₃	iC ₃ H ₇	CH ₃	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	iC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
10.	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3
	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS	253,3
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS	253,3
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3
15.	C ₂ H ₅	iC ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3
	nC ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3
	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3
20.	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
	nC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
	nC ₃ H ₇	nC ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
25.	iC ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3
	iC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3
	iC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
30.	iC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3

410649



P.E. °C 5.10 ⁻³ mm de Hg	n _D ²⁰	Proporción cis : trans en el radi- cal de ácido crotonico	Análisis %					
			<u>calculado</u> <u>hallado</u>					
			C	H	N	P	S	
5.	77-80	1,507	cis	35,1 35,6	5,9 6,2	5,9 6,6	12,9 13,0	13,4 13,4
	89-91	1,501	cis	40,4 40,3	6,8 6,7	5,2 5,7	11,6 11,6	12,0 12,6
	79-80	1,498	cis	40,4 41,0	6,8 6,3	5,2 5,5	11,6 12,1	12,0 13,0
10.	84-85	1,491	9 : 1	44,7 44,4	7,5 7,5	4,7 5,1	10,5 10,8	10,9 11,1
	88-89	1,497	85 : 15	42,7 42,7	7,2 7,3	5,0 5,1	11,0 10,9	11,4 11,7
	84	1,504	95 : 5	37,9 37,7	6,4 6,5	5,5 5,9	12,2 12,3	12,7 12,9
	88	1,503	93 : 7	37,9 38,3	6,4 6,4	5,5 5,5	12,2 12,6	12,7 12,9
15.	89-90	1,499	95 : 5	40,4 40,3	6,8 6,8	5,2 5,2	11,6 11,9	12,0 12,3
	78	1,496	cis	42,7 42,4	7,2 7,2	5,0 5,2	11,0 11,3	11,4 11,4
20.	91-92	1,500	90 : 10	40,4 40,3	6,8 6,9	5,2 5,6	11,6 11,4	12,0 12,4
	92-94	1,496	85 : 15	42,7 43,0	7,2 7,0	5,0 5,1	11,0 11,5	11,4 12,0
	94-96	1,495	90 : 10	44,7 45,5	7,5 6,9	4,7 4,5	10,5 11,1	10,9 11,0
	87-89	1,493	95 : 5	44,7 44,5	7,5 7,4	4,7 4,8	10,5 10,7	10,9 11,2
25.	96-98	1,493	90 : 10	46,6 46,7	7,8 7,9	4,5 4,7	10,0 10,8	10,4 10,7
	87	1,499	cis	40,4 39,7	6,8 6,7	5,2 5,5	11,6 11,7	12,0 12,3
	85-86	1,495	90 : 10	42,7 41,7	7,2 7,1	5,0 5,4	11,0 11,1	11,4 11,6
30.	80	1,493	97 : 3	44,7 44,4	7,5 7,7	4,7 4,7	10,5 10,9	10,9 10,6
	81-84	1,489	cis	44,7 44,7	7,5 7,5	4,7 4,4	10,5 11,2	10,9 11,1



Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	Fórmula empírica	Peso molecular	
5.	22	nC ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
	23	iC ₄ H ₉	iC ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4
	24	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₆ NO ₄ PS	253,3
10.	25	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3
	26	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3
	27	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,31
	28	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
15.	29	C ₂ H ₅	iC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
	30	nC ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3
	31	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
20.	32	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
	33	nC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
	34	iC ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3
	35	iC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
25.	36	iC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
	37	iC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
	38	nC ₄ H ₉	iC ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₂₈ NO ₄ PS	337,4

410649



	P.E. °C 0,005 mm de Hg	n _D ²⁰	Proporción cis : trans en el radi- cal de ácido crotonico	Análisis %				
				<u>calculado</u> <u>hallado</u>				
				C	H	N	P	S
5.	93-94	1,493	95 : 5	44,7 45,0	7,5 7,6	4,7 5,0	10,5 10,6	10,9 11,0
	91-93	1,490	85 : 15	48,3 47,1	8,1 8,1	4,3 4,2	9,6 10,1	9,9 10,8
	87-88	1,504	95 : 5	37,9 38,5	6,4 6,4	5,5 5,8	12,2 11,8	12,7 13,1
10.	87	1,499	cis	40,4 40,6	6,8 7,0	5,2 6,1	11,6 11,6	12,0 11,3
	84-86	1,498	cis	40,4 40,4	6,8 6,7	5,2 4,9	11,6 12,5	12,0 12,3
	85-87	1,496	95 : 5	42,7 42,9	7,2 7,3	5,0 5,1	11,0 11,9	11,4 11,5
15.	95-96	1,493	95 : 5	44,7 45,2	7,5 7,5	4,7 4,6	10,5 10,7	10,9 11,3
	89-90	1,492	95 : 5	44,7 44,5	7,5 7,5	4,7 4,6	10,5 10,8	10,9 11,3
	96-98	1,496	95 : 5	42,7 42,7	7,2 7,1	5,0 5,3	11,0 10,7	11,4 12,0
20.	95-96	1,491	97 : 3	44,7 45,6	7,5 7,9	4,7 4,6	10,5 11,2	10,9 11,3
	92-94	1,492	cis	46,6 46,7	7,8 8,0	4,5 4,8	10,0 10,5	10,4 10,2
	88-89	1,489	95 : 5	46,6 46,8	7,8 7,9	4,5 4,3	10,0 10,3	10,4 10,4
25.	93-94	1,492	cis	42,7 42,3	7,2 7,3	5,0 5,2	11,0 11,0	11,4 11,4
	89-92	1,489	95 : 5	44,7 44,0	7,5 7,3	4,7 4,6	10,5 10,9	10,9 11,1
	94	1,489	cis	46,6 46,4	7,8 8,0	4,5 4,9	10,0 10,8	10,4 10,8
30.	91-92	1,485	cis	46,6 46,1	7,8 7,9	4,5 4,7	10,0 10,2	10,4 10,4
	93-94	1,486	cis	49,8 49,7	8,4 8,5	4,2 4,2	9,2 9,4	9,5 9,2



5.

10.

15.

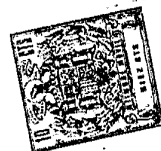
20.

25.

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	Fórmula empírica	Peso molecular
39	iC ₄ H ₉	nC ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₂₈ NO ₄ PS	337,4
40	CH ₃	CH ₃	nC ₃ H ₇	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3
41	CH ₃	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3
42	CH ₃	iC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
43	C ₂ H ₅	CH ₃	nC ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3
44	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
45	C ₂ H ₅	iC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
46	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
47	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4
48	nC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4
49	iC ₃ H ₇	CH ₃	nC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
50	iC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
51	iC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4
52	iC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4
53	CH ₃	CH ₃	iC ₃ H ₇	C ₉ H ₁₈ NO ₄ PS	267,3
54	CH ₃	nC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
55	CH ₃	iC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3



	P.E. °C 0,005 mm de Hg	n _D ²⁰	Proporción cis : trans en el radi- cal de ácido crotónico	Análisis %				
				<u>calculado</u> <u>hallado</u>				
				C	H	N	P	S
5.	104-06	1,484	cis	49,8 49,4	8,4 8,7	4,2 4,4	9,2 9,9	9,5 9,6
	92	1,502	89 : 11	40,4 40,5	6,8 6,8	5,2 5,7	11,6 12,1	12,0 13,4
	96	1,498	95 : 5	42,7 42,8	7,2 7,3	5,0 5,6	11,0 11,6	11,4 12,2
10.	92	1,494	90 : 10	44,7 45,1	7,5 7,8	4,7 5,0	10,5 10,7	10,9 11,4
	92-94	1,495	95 : 5	42,7 43,0	7,2 7,2	5,0 5,0	11,0 11,4	11,4 11,9
	101-05	1,491	87 : 13	46,6 46,3	7,8 7,8	4,5 4,8	10,0 9,9	10,4 10,2
	98	1,488	90 : 10	46,6 47,0	7,8 7,7	4,5 5,0	10,0 10,2	10,4 11,0
15.	104-05	1,490	95 : 5	46,6 47,0	7,8 7,9	4,5 4,2	10,0 10,5	10,4 10,8
	111	1,489	95 : 5	48,3 48,4	8,1 8,6	4,3 4,9	9,6 9,7	9,9 10,0
	102-03	1,487	90 : 10	48,3 48,9	8,1 8,3	4,3 3,7	9,6 9,7	9,9 10,4
20.	96-97	1,490	cis	44,7 45,0	7,5 7,9	4,7 5,1	10,5 10,8	10,9 11,2
	95-96	1,488	cis	46,6 46,3	7,8 7,8	4,5 4,7	10,0 10,3	10,4 10,3
	104-05	1,486	cis	48,3 47,9	8,1 8,0	4,3 4,6	9,6 9,8	9,9 10,2
25.	94-96	1,483	cis	48,3 48,0	8,1 8,1	4,3 3,9	9,6 9,6	9,9 9,9
	91	1,499	93 : 7	40,4 40,4	6,8 6,7	5,2 4,8	11,6 11,6	12,0 12,0
	95-97	1,495	95 : 5	44,7 44,4	7,5 7,4	4,7 4,8	10,5 10,8	10,9 12,0
	86	1,492	85 : 15	44,7 45,4	7,5 8,0	4,7 4,9	10,5 10,3	10,9 10,8
30.								



Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	Fórmula empírica	Peso molecular	
5.	56	C ₂ H ₅	CH ₃	iC ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3
	57	C ₂ H ₅	iC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
	58	C ₂ H ₅	nC ₄ H ₉	iC ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4
10.	59	nC ₃ H ₇	CH ₃	iC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
	60	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	iC ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
	61	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4
	62	nC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4
15.	63	nC ₃ H ₇	iC ₄ H ₉	iC ₃ H ₇	C ₁₄ H ₂₈ NO ₄ PS	337,4
	64	iC ₃ H ₇	CH ₃	iC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
	65	iC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	iC ₃ H ₇	C ₁₂ H ₂₄ NO ₄ PS	309,4
	66	iC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4
20.	67	iC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₁₃ H ₂₆ NO ₄ PS	323,4
	68	CH ₃	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3
25.	69	CH ₃	iC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281,3
	70	CH ₃	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
	71	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3
	72	nC ₃ H ₇	CH ₃	nC ₃ H ₇	C ₁₁ H ₂₂ NO ₄ PS	295,3



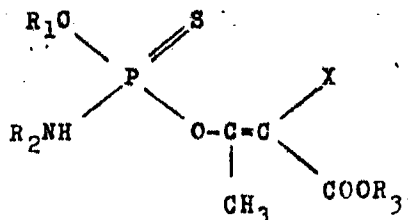
	P.E. °C 0,005 mm de Hg	n _D ²⁰	Proporción cis : trans en el radi- cal de ácido crotonico	Análisis %				
				calculado hallado				
				C	H	N	P	S
5.	91-93	1,492	97 : 3	42,7 43,3	7,2 7,3	5,0 5,0	11,0 10,7	11,4 11,6
	90-92	1,486	95 : 5	46,6 46,5	7,8 7,7	4,5 4,6	10,0 10,0	10,4 10,3
	106	1,488	90 : 10	48,3 48,1	8,1 7,9	4,3 4,3	9,6 9,9	9,9 9,9
10.	95-97	1,490	97 : 3	44,7 45,2	7,5 7,6	4,7 4,7	10,5 10,8	10,9 11,2
	98-99	1,488	93 : 7	46,6 47,3	7,8 7,8	4,5 4,7	10,0 10,2	10,4 10,8
	101-03	1,487	97 : 3	48,3 48,3	8,1 8,1	4,3 4,5	9,6 9,9	9,9 9,8
	97-98	1,485	97 : 3	48,3 48,4	8,1 8,1	4,3 4,3	9,6 9,9	9,9 10,1
15.	100-03	1,483	cis	49,8 50,2	8,4 8,5	4,2 4,1	9,2 9,4	9,5 9,7
	90-92	1,488	cis	44,7 44,1	7,5 7,3	4,7 4,9	10,5 10,8	10,9 11,0
	90-92	1,485	cis	46,6 46,4	7,8 7,7	4,5 4,5	10,0 10,3	10,4 10,4
20.	99-101	1,485	cis	48,3 47,9	8,1 7,9	4,3 4,8	9,6 10,0	9,9 10,0
	86	1,482	cis	48,3 47,9	8,1 8,0	4,3 3,9	9,6 10,2	9,9 9,9
	97-99	1,499	88 : 12	42,7 42,7	7,2 7,1	5,0 4,9	11,0 11,1	11,4 11,9
25.	87-90	1,497	88 : 12	42,7 42,7	7,2 7,4	5,0 4,9	11,0 10,9	11,4 12,1
	102	1,496	90 : 10	44,7 45,4	7,5 7,4	4,7 4,6	10,5 11,1	10,9 12,3
	96	1,493	90 : 10	44,7 44,3	7,5 7,2	4,7 4,8	10,5 10,3	10,9 10,9
	104-06	1,493	95 : 5	44,7 44,9	7,5 7,3	4,7 4,5	10,5 10,2	10,9 10,8
30.								



NOTA

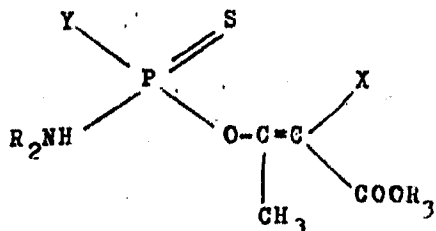
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica; - debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de Patente, presentadas en Suiza, con fechas 18 de julio de 1969 y 21 de enero de 1970, bajo los números 11028/69 y 797/70, respectivamente; 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre; PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE AMIDAS DE ACIDO TIOFOSFORICO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de amidas de ácido tiofosfórico, de fórmula I,



I

en donde R₁ es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R₂ es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R₃ es alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, y X es hidrógeno, cloro o bromo, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de fórmula VI;



VI

en donde R₂, R₃ y X tienen los significados arriba indicados,

30



Y es halógeno con un compuesto de fórmula III,



III

en donde R_1 tiene el significado arriba indicado, y Z es -
hidrógeno o un metal alcalino, en presencia de un aceptor de
ácidos cuando Z es hidrógeno.

5

2º.- Procedimiento para la obtención de -
ésteres de amidas de ácido tiosfórico, tal y como queda
sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

10

Madrid,

16 JUN. 1975

SANDOZ, A.G.

GOMEZ ACEDO Y MODET
p. p. Firmado: L. García Fernández

pe