

417



P.- 55.118

CM-11/12/27

MEMORIA DESCRIPTIVA

Cl. Cl.: CO7F//AOM

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de CELAMERCK GmbH & CO.KG

entidad alemana

establecida en Ingelheim/Rhein, República Federal
Alemana

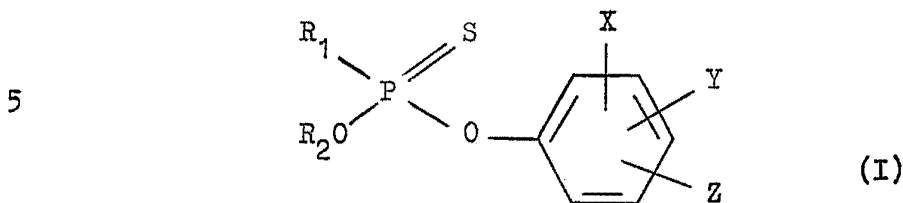
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE
ACIDO TIOFOSFORICO Y DE ACIDO TIOFOSFONICO"

(Clase Internacional CO7f)

417578



El invento concierne a un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula



10 en la que
 R_1 es un grupo alcoholo inferior eventualmente sustituido con cloro o un grupo fenilo eventualmente sustituido con halógeno o alcoholo inferior, o el grupo R-O,
 15 en donde R significa un radical alcoholo con 1 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por oxígeno o estar sustituido con el grupo -COOR' (en que R' es igual a alcoholo inferior); o un radical alquelino con 3 a 12 átomos de carbono,
 20 R_2 representa un grupo alcoholo inferior, y
 X, Y y Z, que pueden ser iguales o diferentes, designan hidrógeno, cloro, bromo, yodo, un grupo alcoholo inferior o el grupo nitro y en el que Z puede representar además el grupo nitrilo, el grupo acetilo o
 25 el grupo $-S(O)_n R''$, en que R'' significa un radical al-

417578



cohilo inferior y n significa 0, 1 ó 2.

5 Han de hacerse resaltar aquellos compuestos de la fórmula I en los que R_1 designa el grupo R-O, y R y R_2 son diferentes entre sí. Estos compuestos sólo pueden ser preparados con rendimientos moderados en los métodos hasta el momento conocidos.

10 El radical R_1 significa preferiblemente un grupo metilo, etilo, fenilo o clorometilo, y cuando representa el grupo R-O, R contiene preferiblemente 1 a 8, sobre todo 1 a 4, átomos de carbono.

15 R_2 designa sobre todo un grupo metilo o etilo. Los radicales X, Y y Z ocupan de modo preferente las posiciones 2, 4 y 5. Si estos radicales contienen un grupo alcohol, se trata preferiblemente del grupo metilo.

20 Los compuestos de la fórmula I son agentes pesticidas, especialmente insecticidas y acaricidas. Pueden ser utilizados eventualmente también como productos intermedios para la preparación de otros agentes pesticidas.

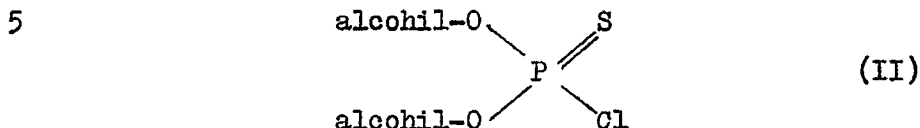
Algunos de los compuestos de la fórmula I ya han sido propuestos en calidad de agentes pesticidas.

25 Los ésteres de ácido tionofosfórico del



417578

tipo que cae dentro de la fórmula I son preparados usualmente a partir de un correspondiente cloruro de ácido O,O-dialcoholfosfórico, por ejemplo



10 (alcoholo = radicales alcoholo iguales o diferentes),
haciendo reaccionar el cloruro de ácido con un fenolato apropiado o con el correspondiente fenol en presencia de un agente fijador de ácidos.

15 La desventaja de este procedimiento consiste en que como sustancias de partida se necesitan los cloruros de ácido de la fórmula II que son en parte difícilmente accesibles a escala técnica. En la preparación de estos compuestos - especialmente cuando los dos radicales alcoholo son diferentes - el rendimiento es malo. Los productos técnicos resultan con un grado de pureza deficiente y son térmicamente inestables, especialmente cuando uno de los radicales alcoholo significa el radical metilo. Como subproducto se forma siempre una proporción perturbadora de éster trialcohílico de ácido tiosfosfórico,
20 mientras que una parte del material de partida per-
25

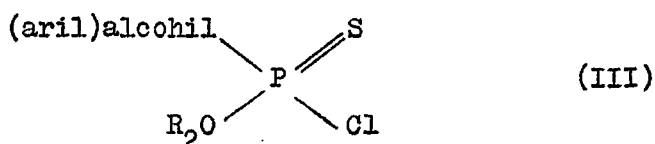


417578

5 manece inalterado. La separación de la mezcla así formada es difícil y lleva aparejadas considerables pérdidas. La difícil accesibilidad de las sustancias de partida de la fórmula II ha debido ser la causa de que hasta ahora no haya pasado al comercio todavía ningún éster de ácido O,O-dialcohol-O-fenil-tionofosfórico con grupos alcohol diferentes entre sí, aunque sea reconocida su buena eficacia.

10 Desventajas similares tiene la síntesis usual de los ésteres de ácido tionofosfónico que caen dentro de la fórmula I. Para su preparación se parte en este caso del correspondiente dicloruro de ácido tionofosfónico, que en primer término es hecho reaccionar con un alcohol para formar un compuesto del tipo

15



20 El compuesto III es hecho reaccionar a continuación con un fenolato apropiado o con el fenol y un agente fijador de ácidos.

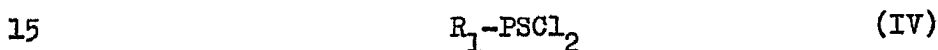
25 La desventaja de este modo de síntesis es el mal rendimiento en la preparación de los com-



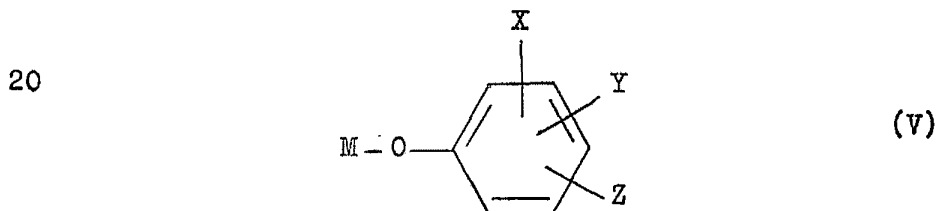
417578

5 puestos de la fórmula III. En efecto, en la reacción del dicloruro de ácido tionofosfónico con alcoholes, especialmente con metanol y etanol, se forma siempre en proporción perturbadora el éster dialcohílico de ácido tionofosfónico, mientras que no reacciona una parte del dicloruro de ácido tionofosfónico. La separación de la mezcla así formada es difícil y tiene como consecuencia considerables pérdidas.

10 Tal como se ha encontrado ahora, el compuesto de la fórmula I se obtiene con buen rendimiento y elevado grado de pureza haciendo reaccionar en primer término un dicloruro de ácido tionofosfónico o de ácido tionofosfórico de la fórmula



con un fenol o con un fenolato de la fórmula



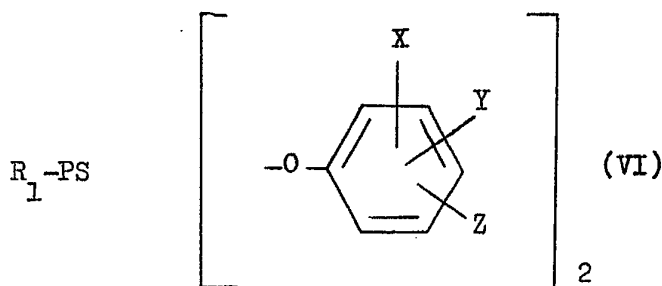
25 en donde M significa hidrógeno o un equivalente de



417572

un catión, preferiblemente de un catión alcalino, y luego transesterificando en presencia de bases los ésteres difenílicos de ácido tionofosfónico o ácido tionofosfórico obtenidos de la fórmula

5



10

con el alcohol de la fórmula

15



(VII)

20

En este caso, uno de los grupos fenoxi es reemplazado por el radical R_2O . En calidad de catalizador sirven por ejemplo los alcoholatos de metal alcalino del alcohol R_2OH correspondiente, disueltos en este alcohol, así como soluciones de hidróxidos de metal alcalino en agua o en el alcohol R_2OH . También catalizan la transesterificación bases orgánicas fuertes tales como trietilamina. El alcoholato de metal alcalino o el hidróxido de metal alcalino

25

11.9.73



417578

se emplean en cantidad equimolar. Sorprendentemente, la transesterificación conduce al intercambio de un único grupo fenoxi por un grupo R_2O , incluso cuando el alcohol R_2OH está presente en gran exceso.

5 La transesterificación puede efectuarse tanto en caliente como también en frío. Preferiblemente se trabaja a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. Incluso a $-10^{\circ}C$ la transesterificación está terminada en aproximadamente 2 a 4 horas. A la

10 mezcla de reacción se puede añadir en caso deseado un disolvente orgánico inerte, por ejemplo benceno, tolueno, un éter, una cetona o un hidrocarburo halogenado.

En particular, se procede de manera general disolviendo el compuesto de partida de la fórmula VI en el alcohol previsto para la alcoholólisis, en caso deseado con adición de otro disolvente, y añadiendo gota a gota con agitación a la temperatura ambiente o a temperatura más baja la cantidad

15 equimolar de alcoholato de metal alcalino en el correspondiente alcohol o de hidróxido de metal alcalino en el alcohol o en agua.

20

El progreso de la reacción puede vigilarse mediante cromatografía en capa delgada (sobre

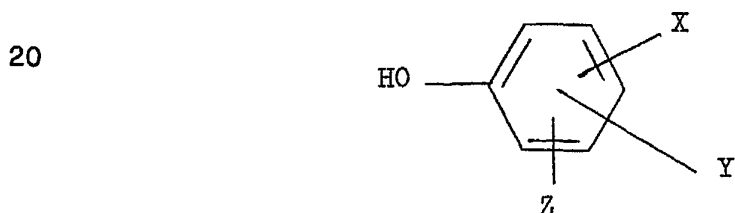
25 placas de gel de sílice con material luminiscente,

417578



5 agente eluyente tolueno + n-heptano + cloroformo
2:2:1) y por valoración de la cantidad de álcali que
no se ha consumido. Una vez terminada la reacción
se acidifica débilmente y se concentra por evapora-
ción en vacío. El residuo es recogido en un disol-
vente apropiado y el fenol separado es aislado y re-
cuperado extrayendo por agitación con lejía de sosa.
El éster aislado a partir de la solución orgánica es
10 purificado eventualmente, dependiendo de sus propie-
dades, por recristalización o por destilación. Las
sustancias de partida de la fórmula IV pueden obte-
nerse de acuerdo con métodos usuales.

15 Aparte de las bases arriba citadas tam-
bién pueden servir como catalizadores de transeste-
rificación bases más débiles. Así, se hace posible
por ejemplo la transesterificación con buen resul-
tado en presencia de la sal sódica o potásica del
correspondiente fenol



25 Para una transesterificación total se precisa calen-

12.9.73

417578



1973

5 tar durante varias horas la carga de transesterificación a reflujo o a presión. No obstante se ha acreditado de modo especial amoníaco anhidro en calidad de catalizador de transesterificación. En disolventes inertes el amoníaco no reacciona con los ésteres de la fórmula VI en las condiciones de reacción. En presencia de alcoholes de la fórmula VII, especialmente alcoholes inferiores tales como metanol y etanol, la transesterificación de acuerdo con el invento se efectúa sin que pueda observarse una amidación (formación de amida). La transesterificación con amoníaco en calidad de catalizador transcurre, desde luego, algo más lentamente que con los alcoholatos, pero de modo más selectivo.

15 Por lo tanto se obtienen los ésteres deseados con mejor rendimiento, y el producto bruto tiene un grado de pureza mayor. Es ventajoso en relación con la utilización de un alcoholato el hecho de que se evita la reacción del alcohol con sodio metálico; en comparación con la utilización de aminas terciarias existe la ventaja de que no se llega a la formación de productos de cuaternización.

20 Para la transesterificación con NH_3 , el correspondiente éster difenílico de ácido tionofosfónico o éster alcohildifenílico de ácido tionofosfórico

12.9.73

417578



co (VI) es disuelto en un disolvente inerte apropiado (por ejemplo tolueno, tricloroetileno, cloruro de etileno, cloroformo). La solución es mezclada con el alcohol R_2OH correspondiente en gran exceso. A conti-

5 nuación se hace pasar a través de la solución NH_3 anhidro a una temperatura de reacción apropiada (por ejemplo de -20 hasta $100^{\circ}C$, preferiblemente a la temperatura ambiente) hasta completarse la reacción, o se alimenta la solución en un autoclave y se intro-

10 duce a presión NH_3 anhidro hasta llegar a una presión determinada (por ejemplo de 3 a 5 atmósferas manométricas). Bajo presión elevada de NH_3 la transesterificación se efectúa con mayor rapidez que a presión normal. El progreso de la reacción es vigilado por

15 cromatografía en capa delgada (placas de gel de sílice de CD, tolueno : n = heptano : cloroformo = 2:2:1) u observando la disminución de presión de NH_3 en el autoclave. El tiempo de reacción necesario es depen-

20 diente de los compuestos de partida y de las condiciones de reacción y la mayor parte de las veces se encuentra entre 2 y 20 horas. Los fenoles resultantes son extraídos por agitación con lejía de sosa y recuperados. Los ésteres monofenílicos se obtienen como residuo al concentrar la solución orgánica. Estos re-

25 sultan con grado de pureza suficiente para emplearse

12.9.73

417578



como agentes pesticidas, pero pueden ser purificados por destilación y/o recristalización de modo adicional.

5 El procedimiento de acuerdo con el invento es explicado con mayor detalle por medio de los siguientes Ejemplos:

Ejemplo 1.

10 O-metil-O-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido bencenotiofosfónico

15 A una solución de 31 g de di-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido bencenotiofosfónico (0,05 moles) en 100 ml de dicloroetano se añade gota a gota con agitación y enfriamiento a -3 hasta 0°C una solución de 2,7 g de metilato de sodio (0,05 moles) en 20 ml de metanol. Después de agitar durante una hora a la temperatura citada, la mezcla de reacción se vierte sobre agua helada. La solución en dicloroetano es separada, es extraída por agitación con lejía de sosa 1 N y con agua, es secada y concentrada. Se obtienen 20 g de un residuo oleoso amarillento (97% de la teoría), que es purificado por destilación. Después de una pequeña cantidad de fracción previa pasan por destilación a 185-190°C/0,1 Torr, 16 g

20

25

417578



(77,5% de la teoría) del éster en forma de aceite incoloro, que solidifica al reposar durante largo tiempo, p. de f. 70 - 71°C (en metanol).

5

Ejemplo 2.

O-metil-O-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido metantionofosfónico

10 A una solución de 112 g de O,O-di-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido metantionofosfónico (0,2 moles) en 150 ml de cloruro de metileno se añade gota a gota con agitación una solución de 10,8 g de metilato de sodio (0,2 moles) en 100 ml de metanol. Después de agitar durante 1/2 hora la mezcla de reacción es vertida sobre 600 ml de agua helada, la solución orgánica es separada y extraída por 15 agitación con 250 ml de lejía de sosa 1 N y con agua. (A partir de la solución acuosa se obtienen, después de acidificación, 44 g de 4-bromo-2,5-diclorofenol). 20 Después del secado y la concentración de la fase orgánica se obtienen 61 g (87,5% de la teoría) de un residuo oleoso amarillento, que es purificado por destilación; p. de eb. 0,03 Torr 143-145°C.

12.9.73

417578



Ejemplo 3.

O-etil-O-(2,5-dicloro-4-metil-mercaptofenil)-éster
de ácido metantionofosfónico

5 24,7 g de O,O-di-(2,5-dicloro-4-metil-
mercaptofenil)-éster de ácido metantionofosfónico
(0,05 moles) son disueltos en 200 ml de cloruro de
metileno. A 0°C se añade gota a gota con agitación
una solución de 1,15 g de sodio en 30 ml de etanol.
10 La mezcla de reacción es acidificada débilmente y con-
centrada. El residuo es recogido en tolueno y extraí-
do por agitación con lejía de sosa 2 N y con agua. A
partir de la solución acuosa se recupera el 2,5-di-
cloro-4-metilmercaptofenol. La solución en tolueno
15 deja como residuo al concentrar 16,0 g del éster en
forma del aceite viscoso e incoloro (rendimiento 97%
de la teoría). El aceite es purificado por destilación,
p. de eb. 0,1 Torr 154-156°C. El aceite cristaliza
después de largo reposo, y tras de la recristaliza-
ción en etanol el producto funde a 50-51°C. Es iden-
20 tificado por cromatografía en capa delgada y por es-
pectro de resonancia nuclear.

Ejemplo 4.

25

O-etil-O-(2,5-dicloro-4-metilmercaptofenil)-éster de

12.9.73

417578



ácido clorometantionofosfónico

5 15,85 g de O,O-di-(2,5-dicloro-4-metil-
mercaptofenil)-éster de ácido clorometantionofosfó-
nico (0,03 moles) son disueltos en 70 ml de tetra-
hidrofurano y 100 ml de etanol. A -10°C se añaden go-
ta a gota a la solución 1,2 g de hidróxido de sodio
(0,03 moles), disueltos en 2,5 ml de agua y 50 ml de
etanol. La mezcla de reacción permanece en reposo du-
rante la noche a -8°C y luego es acidificada y con-
10 centrada. El residuo es recogido en tolueno, extrai-
do por agitación con un medio alcalino y la solución
en tolueno es concentrada. Se obtienen 9 g (82% de la
teoría) del éster en forma de aceite incoloro. Se pu-
rifica por destilación (p. de eb. 0,1 Torr 170-173°C)
15 y se cristaliza después de largo reposo (p. de f.
37-39°C).

De modo correspondiente a los Ejemplos
1 hasta 4 se preparan también los siguientes compues-
tos:

- 20 a) O-etil-O-(2,4,5-triclorofenil)-éster
de ácido metantionofosfónico, n_D^{25} : 1,5754;
- b) O-etil-O-(2,5-dicloro-4-metilmercap-
tofenil)-éster de ácido etantionofosfónico, p. de f.
44-45°C.;
- 25 c) O-etil-O-(2,4,5-triclorofenil)-éster

417578



de ácido etantionofosfónico, p. de eb. 0,1 Torr 118-121°C;

5 d) O-etil-O-(2,5-dicloro-sulfonilmetilfenil)-éster de ácido metantionofosfónico, p. de f. 76-78°C.;

e) O-etil-O-(2,5-dicloro-4-etil-mercaptofenil)-éster de ácido metantionofosfónico, n_D^{25} : 1,5911;

10 f) O-etil-O-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido metantionofosfónico, n_D^{20} : 1,5841;

g) O-etil-O-(4-acetil-2,5-diclorofenil)-éster de ácido metantionofosfónico, n_D^{25} : 1,5852;

h) O-etil-O-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido bencenotionofosfónico, p. de f. 63°C;

15 i) O-isopropil-O-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido metantionofosfónico, p. de f. 51°C;

20 k) O-n-propil-O-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido metantionofosfónico, p. de f. 50-51°C.

l) O-metil-O-(3-metil-4-metilmercaptofenil)-éster de ácido metantionofosfónico, p. de eb. 0,1 Torr : 96°C;

25 m) O-etil-O-(4-metilmercaptofenil)-éster de ácido metantionofosfónico, n_D^{25} : 1,5874;

417578



- n) O-metil-O-(2,4-diclorofenil)-éster de ácido metantionofosfónico, p. de eb. 0,2 Torr 102-104°C;
- 5 o) O-isopropil-O-(2,4-diclorofenil)-éster de ácido clorometantionofosfónico;
- p) O-etil-O-(4-cianofenil)-éster de ácido metantionofosfónico, n_D^{20} : 1,5558;
- q) O-etil-O-(4-cianofenil)-éster de ácido clorometantionofosfónico;
- 10 r) O-etil-O-(4-nitrofenil)-éster de ácido bencenotionofosfónico, p. de f. 36°C.

Ejemplo 5.

15 O-etil-O-metil-O-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido tiofosfórico

a) O-etil-O,O-di-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido tiofosfórico.

20 A una solución de 36 g de O-etil-éster-dicloruro de ácido tiofosfórico (0,2 moles) y 102 g de 4-bromo-2,5-diclorofenol (0,42 moles) en 100 ml de cloruro de etileno se añade gota a gota con agitación a 20-30°C una solución de 17 g de sosa cáustica (0,42 moles) en 40 ml de agua. La carga es agitada

25 ulteriormente en primer término durante 30 minutos

12.9.73

417578



a 20 hasta 30°C y luego durante una hora más a 70-80°C. Se deja enfriar, se separa la solución orgánica y se la extrae por agitación con lejía de sosa 1 N y con agua. Después del secado y de la concentración de la solución se obtienen 108 g (91% de la teoría) de un residuo oleoso incoloro, que solidifica al reposar. Después de recrystalizar en bencina el producto funde a 59-62°C.

5

10

b) O-etil-O-metil-O-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido tiofosfórico.

15

20

25

96 g de O-etil-O,0-di-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido tiofosfórico (0,162 moles) son disueltos en 200 ml de cloruro de etileno. A 0°C se añade gota a gota con agitación una solución de 4,1 g de sodio en 100 ml de metanol. Se agita ulteriormente la carga durante 1 hora a 0°C y luego se la vierte sobre 1 litro de agua helada, que ha sido acidificada con 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. Después de un buen mezclado a fondo se separa la capa orgánica y se extrae por agitación con 250 ml de lejía de sosa 1 N y con agua, se seca y se concentra. Se obtienen 61 g (99% de rendimiento bruto) de un residuo oleoso, que es purificado por destilación. A 150 hasta 152°C / 0,01 Torr pasan por destilación 49 g (80%) del producto en forma de acei-

417578 22



te incoloro; n_D^{20} : 1,5674.

Análisis:

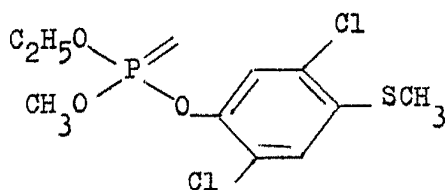
Calculado: Halógeno total: 39,8 % P 8,15%

Encontrado: " " : 39,4 % P 8,04%

5

De modo correspondiente al Ejemplo precedente se preparan también los siguientes compuestos:

10



P.de eb._{0,01}: 150-160°C

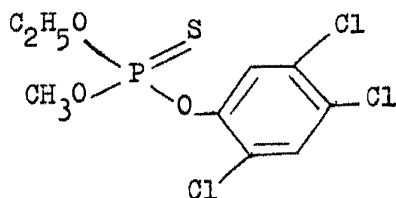
aceite incoloro

n_D^{20} : 1,5804

Cl calc.: 20,5 % enc.: 22,6 %

P calc.: 8,9 % enc.: 8,7 %

15

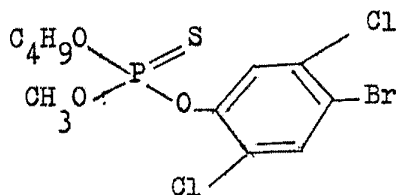


aceite incoloro, n_D^{20} : 1,5580

Cl calc.: 31,6 % enc.: 30,7 %

P calc.: 9,22 % enc.: 8,9 %

20



Aceite incoloro

Halógeno calc.: 36,9 %,

enc.: 35,0 %,

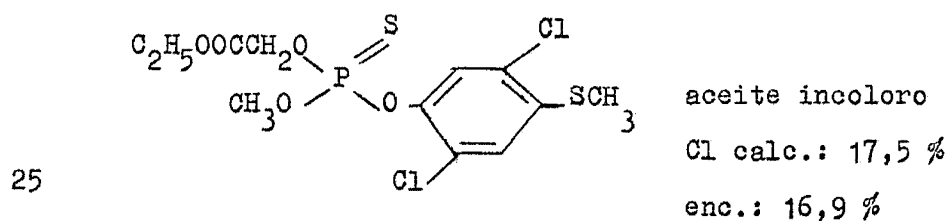
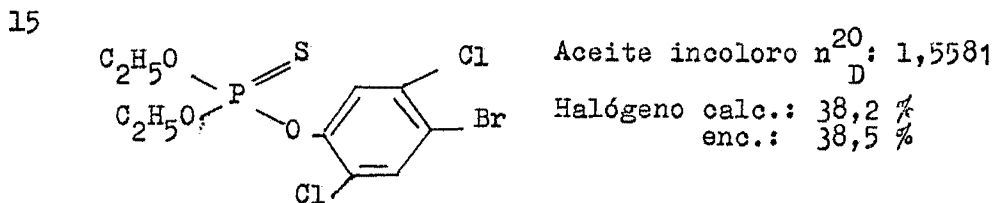
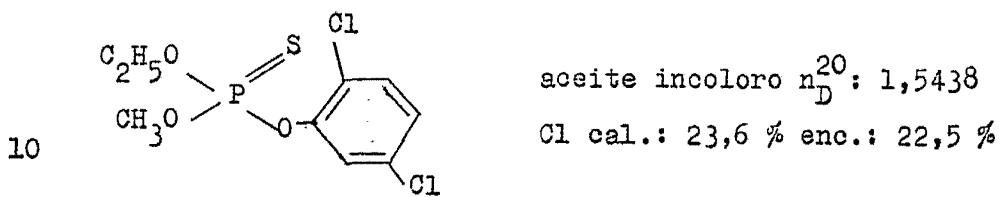
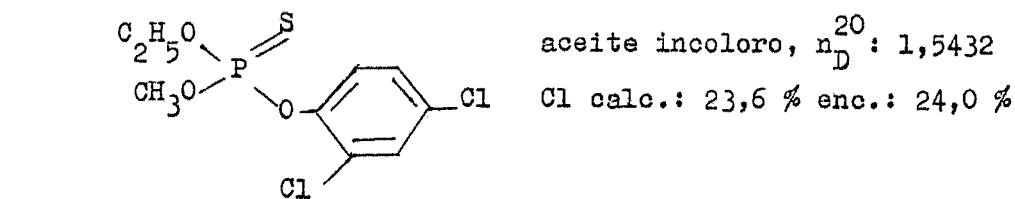
P calc.: 7,57 %

enc.: 7,5 %

25

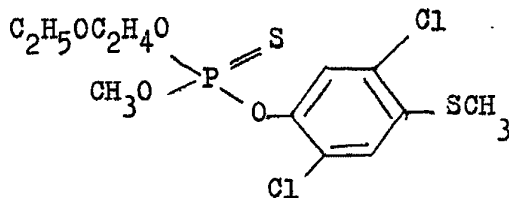
12.9.73

417578

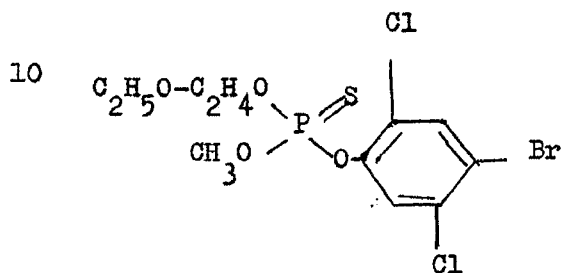


12.9.73

417578



Cl calc.: 18,2 %
enc.: 17,5 %



aceite incoloro n_D^{20} : 1,5568

15

Ejemplo 6.

O-metil-O-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-éster de ácido bencenotionofosfónico

20

124,4 g (0,2 moles) de O-bis-4-bromo-2,5-diclorofenil-éster de ácido bencenotionofosfónico (p. de f. 124-126°C) son disueltos en 800 ml de tricloroetileno y 200 ml de metanol. A la temperatura ambiente se introduce con agitación NH_3 anhidro, primero con rapidez y luego con mayor lentitud, de

25

12.9.73

417578



manera que por el refrigerante salga sólo un poco de NH_3 . La reacción está terminada después de 4 a 5 horas. La carga es concentrada, recogida en aproximadamente 500 ml de cloruro de metileno, extraída por agitación con lejía de sosa 2 N, secada y concentrada. A partir de la solución acuosa se recupera el bromodiclorofenol (49 g). Como residuo de la solución orgánica se obtiene el producto esperado, primero como aceite de color amarillo, que pronto solidifica para formar una masa cristalina blanda. P. de f.: 69-72°C, rendimiento: 81 g (98,3% de la teoría).

De acuerdo con la determinación por cromatografía en capa delgada el producto bruto contiene más de 95% de la sustancia activa esperada y nada de material de partida. Se recrystaliza en isopropanol. P. de f. 74-75°C.

Ejemplo 7.

O-etil-O-(2,5-dicloro-4-metil-mercaptofenil)-éster de ácido metantionofosfónico.

a) 24,7 g (0,05 moles) de bis-2,5-dicloro-4-metilmercaptofenil-éster de ácido metantionofosfónico son disueltos en 400 ml de tolueno y se añaden 100 ml de etanol. La solución es cargada en un auto-

417578



clave y se introduce amoníaco anhidro hasta una presión de 5 atmósferas manométricas. Después de 5 horas a la temperatura ambiente la presión ha bajado a 3,8 atmósferas manométricas. El éster difenílico empleado ha reaccionado en su totalidad. La carga es concentrada, el residuo es diluido con tolueno y es extraído por agitación con lejía de sosa 2 N para eliminar el diclorometilmercaptofenol que resulta en la transesterificación. La solución orgánica es secada y concentrada. Se obtienen 14,3 g del producto esperado en forma de aceite de color pardo claro (87%), que es purificado por destilación directa. P. de eb. 130°C/0,001 Torr.

El diclorometilmercaptofenol es extraído desde la solución acuosa después de acidificación.

b) 24,7 g (0,05 moles) de bis-2,5-dicloro-4-metilmercaptofenil-éster de ácido metantionorofónico son disueltos en 400 ml de tricloroetileno. Después de añadir 200 ml de etanol se hace pasar amoníaco anhidro a la temperatura ambiente, con agitación, lentamente a través de la solución. Después de aproximadamente 20 horas no se puede detectar ya nada más de compuesto de partida por cromatografía en capa delgada. La carga es tratada del modo que se describe en a). Se obtienen 16,2 g (98%) del producto es-

12.9.73

417578



perado en forma de aceite de color amarillo claro, que es purificado por destilación directa. P. de eb.: 130°C /0,001 Torr.; n_D^{20} : 1,5962.

5

Ejemplo 8O-metil-O-etil-O-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-tionofosfato

10

30 g de O-etil-O,O-bis-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-tionofosfato (p. de f. 67°C) son disueltos en 300 ml de tricloroetileno y 70 ml de metanol. A la temperatura ambiente se introduce amoníaco anhidro con agitación. La reacción es vigilada por cromatografía. Después de 24 horas ya no está presente nada más de material de partida. El disolvente es separado por destilación y la sustancia es extraída por agitación con lejía de sosa diluída y con agua. El residuo es de 18 g (93,5 % de la teoría); n_D^{20} : 1,5674. P. de eb. 0,01 Torr/150-153°C.

15

20

Quando se emplea O-n-butil-O,O-bis-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-tionofosfato (p. de f. 38°C) en las condiciones de reacción antedichas se obtiene O-metil-O-n-butil-O-(4-bromo-2,5-diclorofenil)-tionofosfato.

25

Rendimiento: 91% de la teoría; p. de eb. 0,01 Torr/161°C.

12.9.73

417578



De acuerdo con el mismo procedimiento se preparan:

O-metil-O-etil-(2,4,5-triclorofenil)-tionofosfato, aceite incoloro, n_D^{20} : 1,5580;

5 O-metil-O-metil-(2,5-dicloro-4-metilmercaptofenil)-tionofosfato,

O-metil-O-etil-(2,5-dicloro-4-yodofenil)-tionofosfato;

O-metil-O-n-hexil-(2,4-diclorofenil)-tionofosfato;

10 O,O-di-etil-O-(2,4,5-triclorofenil)-tionofosfato;

O-etil-O-isopropil-(4-bromo-2,5-dicloro-fenil)-tionofosfato.

Las sustancias precedentes son homogéneas según cromatografía en capa delgada y no contienen ninguno de los correspondientes difeniltiofosfatos empleados como materiales de partida. Los análisis elementales corresponden a los valores calculados. Los productos obtenidos son insecticidas y acaricidas muy eficaces.

20

REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva

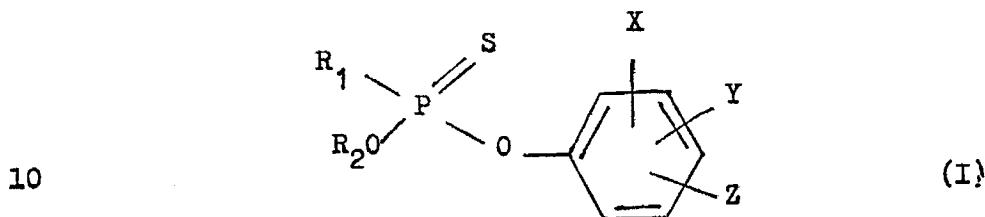
12.9.73

417578



que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula



15 en la que R_1 es un grupo alcoholo inferior eventualmente sustituido con cloro o un grupo fenilo eventualmente sustituido con halógeno o con alcoholo inferior, o es el grupo R-O-; en donde R significa un radical alcoholo con 1 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por oxígeno o puede estar sustituido con el grupo -COOR' (en que R' es igual a alcoholo inferior), o significa un radical alqueno con 3 a 20 12 átomos de carbono; R_2 representa un grupo alcoholo inferior y X, Y y Z, que pueden ser iguales o diferentes, designan hidrógeno, cloro, bromo, yodo, un 25 grupo alcoholo inferior o el grupo nitro, y en el que

12.9.73

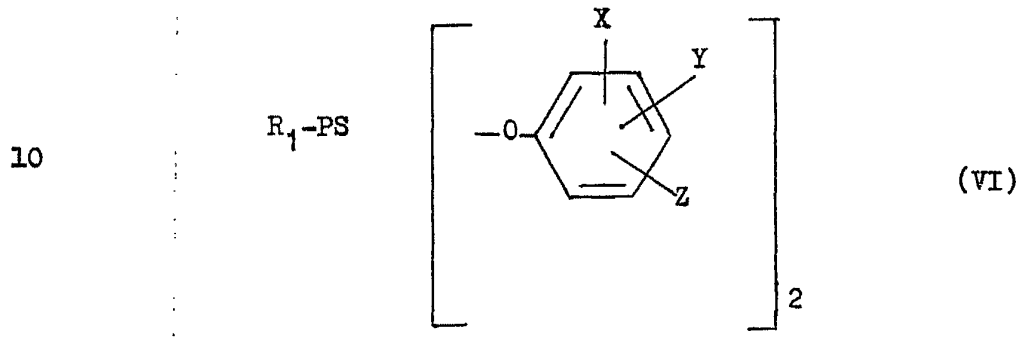
- 26 -

22 SET. 1973



417578

Z puede representar además el grupo nitrilo, el grupo acetilo o el grupo $-S(O)_nR''$, en el que R'' significa un radical alcohilo inferior y n significa 0, 1 ó 2, caracterizado porque se transesterifica en presencia de bases un correspondiente éster difenílico de ácido tionofosfónico de la fórmula



15 con el alcohol de la fórmula



20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de base, por cada mol del compuesto VI se utiliza un mol de un alcoholato de metal alcalino del alcohol R_2OH o un mol de hidróxido de metal alcalino, disuelto en agua o en el alcohol R_2OH , en calidad de catalizador.

25

12.9.73



22 111
417578

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a o 2^a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre la temperatura ambiente y aproximadamente -10°C .

5

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque en calidad de base se utiliza amoníaco anhidro.

10

5^a.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido tiofosfórico y de ácido tiofosfónico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

15

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

Madrid,

P.A.

12.9.73

JGA.