

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 593-Spa.



Int. Cl.²: C07F/A01N

418204

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS TIOL- Y
TIONOTIOL-FOSFORICOS Y -FOSFONICOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar ésteres de ácidos tiol- y tionotiol-fosfóricos y -fosfónicos que tienen propiedades insecticidas y acaricidas.

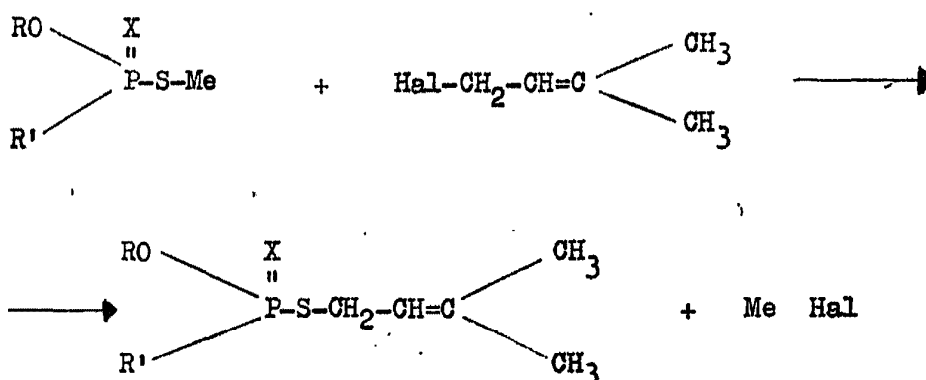
5. Ya es conocido que los ésteres de ácidos amido-



los R, R' y X tienen los significados arriba definidos, mientras que Me representa un equivalente de metal monovalente, preferiblemente un átomo de metal alcalino, o el grupo amonio y Hal un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de bromo.

5. Sorprendentemente, los productos según la invención se distinguen, frente a los compuestos conocidos de constitución análoga y de igual orientación de efecto y más comparables con ellos, por una eficacia insecticida y acaricida esencialmente mejor y/o una fitotoxicidad considerablemente menor;
10. los compuestos mencionados en primer lugar representan por lo tanto un enriquecimiento de la técnica de sumo avance.

El desarrollo del procedimiento de preparación puede ser representado por el siguiente esquema de reacción.



15. En las precitadas fórmulas, los símbolos R, R', X, Me y Hal tienen los significados más arriba definidos.

20. Sin embargo, R y R' representan preferiblemente radicales alquilo iguales o distintos con 1 a 3 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n- e iso-propilo, R' representa además preferiblemente un radical alcoxi o alquilmercapto cada uno con 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, metilmercapto, etilmercapto, n- e iso-propilmercapto. Me representa preferiblemente un anión de potasio, sodio o

418204

- 4 -



amonio y Hal un átomo de bromo.

El procedimiento para la producción de las nuevas sustancias es realizada, de preferencia, en presencia de disolventes o diluyentes.

5. Comprobaron ser particularmente eficaces para esta reacción disolventes orgánicos polares, por ejemplo cetonas alifáticas de bajo peso molecular o nitrilos, tales como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, acetonitrilo y propionitrilo.
10. Además, al objeto de completar la reacción y, con ésto, lograr buenos rendimientos y la obtención de productos puros, es ventajoso llevar a cabo la reacción a la temperatura ambiente o a una temperatura débil hasta moderadamente elevada (20 a 80°C, preferiblemente 50 a 80°C) y, además, agitar la mezcla de reacción, después de la reunión de los componentes de partida, todavía durante un tiempo prolongado, eventualmente bajo calentamiento.
15. La elaboración de la mezcla se hace de una manera en principio conocida, diluyéndose, después del enfriamiento de la mezcla hasta la temperatura ambiente, primeramente la preparación con otro disolvente orgánico. Comprobaron ser aptos para este fin, sobre todo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, xileno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tri- y tetracloroetano.
20. Subsiguientemente se lava la solución con agua y se seca la capa orgánica. Después del secamiento de la fase orgánica y de la evaporación del disolvente bajo presión reducida, queda el producto de reacción, en la mayoría de los casos, en forma de un aceite incoloro hasta debilmente coloreado que puede ser ya sea destilado o sea liberado de las úl-
- 25.
- 30.



timas impurezas volátiles por un breve calentamiento a temperaturas débiles hasta moderadamente elevadas (40 a 80°C).

5. Los tiol- y tionotiol-fosfatos y fosfonatos, respectivamente, de la fórmula general II necesarios como materiales de partida para la producción de las nuevas sustancias, son conocidas de la literatura y son preparables fácilmente también a una escala industrial.

10. También el compuesto (III) de 1-halógeno-, particularmente 1-bromo-3-metil-buteno-2 a emplear como segundo componente de reacción, es obtenible de una manera en principio conocida, por ejemplo por adición de ácido halogenhídrico a isopreno (compárese: G. Laber, Liebigs Annalen der Chemie, tomo 588 [1954], página 31)

15. Como ya se ha mencionado arriba, los ésteres de ácidos tiol- y tionotiol-fosfóricos y -fosfónicos según la invención se distinguen por una actividad insecticida y acaricida sobresaliente contra insectos chupadores y mordedores, dípteros y ácaros, por ejemplo piojuelos, ácaros hiladores, orugas y moscas, teniendo los productos no solamente un efecto insecticida muy bueno por contacto, sino también un excelente efecto sistémico. Por otra parte, los nuevos compuestos muestran una fitotoxicidad tan solo relativamente baja.

25. Gracias a estas propiedades, los productos según la invención encuentran aplicación como medios para la lucha contra las plagas particularmente en la tarea de la protección de las plantas, así como en la lucha contra insectos antihigiénicos y nocivos para provisiones.
- 30.



Entre los insectos chupadores se encuentran esencialmente los pulgones y piojuelos (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habas (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de guisantes (5. *Macrosiphum silanifolii*); además el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus Korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, las cochinillas y 10. los pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo, el pulgón de hiedra (*Aspidiotus hederæ*) y las especies *Lecanium hesperidum* y *Pseudococcus maritimus*, los tinasópteros, tales como *Hercinothrips femoralis* y las chinches, 15. por ejemplo, la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche fiera (*Rhodnius prolixus*), la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además las cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y 20. *Nephotettix bipunctatus*.

En cuanto a los insectos mordedores, se han de mencionar principalmente, las orugas de mariposas (Lepidóptera), tales como el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la 25. esfinge ano de oro (*Euproctis chryorrhoea*) y la esfinge caracol (*Melacosoma neustria*); además la noctuela de las coles (*Manestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña géometra (*Cheimatobia brumata*), 30. el gusano de algodón egipcio (*Prodenia litura*), la tor-



418204

cedora de hojas de encina (*Tortrix viridana*) y el gusano de antiope (*Laphygma frugiperda*); además, la polilla de hilados (*Hiponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia Hübnella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).

5. Además, pertenecen a los insectos mordedores los coleópteros, por ejemplo, el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decamineata*) el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes
10. (*Phaedon cochlearias*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes seneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de habichuelas (*Bruchitis* = *Acanthoscelides obtectus*), el desmesto (*Dermetes frischii*), el coleóptero de Krapra (*Trogoderma granarium*), el
15. coleóptero pardo rojizo de la harina de arroz (*Tribolium castaneum*), el coleóptero de maiz (*Calandra* o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y el gorgojo chato (*Oxyzaepphilus surinamensis*), pero también las especies que
20. habitan en la tierra, por ejemplo las larvas de los eláteros (*Agriotes spec.*) y las larvas de los abejorros (*Mololontha mololontha*), las cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blatella germánica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha
25. oriental (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha negra (*Blaberus fuscus*), así como *Hanschoutedenia flexivitta*, además, los ortópteros, por ejemplo, el grillo (*Gryllus domesticus*), las termitas, tales como la termita blanca de la
- 30.

418204



tierra (*Reticulitermes flavipes*) y los himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo, la hormiga de las praderas (*Lasius niger*).

- Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanos (*Drosophila melanogaster*), la mosca de las frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y la moscarda (10. *Calliphora erithrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*) además los mosquitos, por ejemplo, los cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles Stephensi*).
15. A los ácaros (Acarí) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus urticae*), el ácaro hilador de frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), los ácaros de 20. agallas, por ejemplo, el ácaro de agalla de groselleros (*Eriophyes ribis*) y los tarsonemidos, por ejemplo, el ácaro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latua*) y el ácaro de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*), finalmente los aradores, tales como el arador de cuero (*Ornithodoros moubata*).
25. En la aplicación contra insectos nocivos para la higiene y provisiones particularmente moscas y mosquitos, los productos del procedimiento se distinguen además, por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así 30. como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encala-



das. 418204

- Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas, y granulados. Estas se preparan en forma en sí conocida, por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, así como también solventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como solventes líquidos entran basicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como los éteres y ésteres, cetonas, tal como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua; bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo freón; como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos molidos tales como ácido
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como agentes emulsionantes entran en consideración emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxi-etilénicos de ácidos grasos, éteres polioxi-etilénicos de alcoholes grasos por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico,
5. alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos, como agentes dispersantes, por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

- Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.
- 10.

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

- Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la
- 15.
20. forma usual por ejemplo por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

- Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.
- 25.

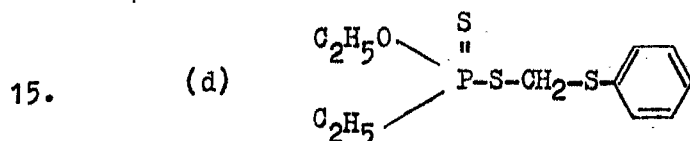
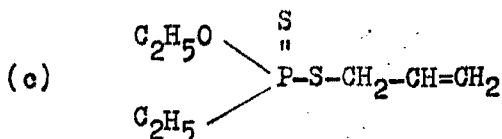
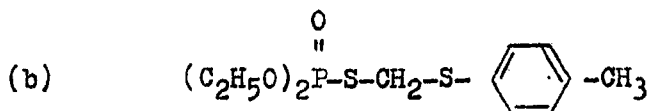
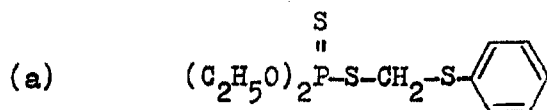
- Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultrabajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 %
- 30.



o hasta de un 100 %.

En los siguientes ejemplos biológicos A hasta E los productos según la invención descritos más adelante en los ejemplos de preparación con sus fórmulas de estructura son comparados con compuestos conocidos de constitución análoga y de igual orientación de actividad, en cuanto a la eficacia insecticida y acaricida se refiere, y están identificados detalladamente por los números entre paréntesis en las Tablas 1 a 5.

10. En cuanto a los conocidos preparados de comparación (a) hasta (d) se trata de sustancias de la constitución:



EJEMPLO A

Ensayo con *Drosophila*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.



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

5.

Con una pipeta se aplica 1 cm³ de la preparación de sustancia activa sobre un disco de papel para filtrar de 7 cm de diámetro. Se coloca el disco en condición mojada sobre un vaso en el cual se encuentran 50 moscas drosófilas (*Drosophila melanogaster*), y se lo tapa con una placa de vidrio.

10.

Al cabo del tiempo indicado, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las moscas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna mosca.

15.

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y el grado de destrucción se encuentran indicados en la siguiente tabla:

T A B L A 1

20.

Ensayo con *Drosophila*

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
(a)	0,1	90
(conocida)	0,01	0
(b)	0,1	80
(conocida)	0,01	0
(1)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	100



T A B L A 1 (Continuación)

Ensayo con Drosophila

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
(2)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
(3)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
(5)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
(7)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95

EJEMPLO B

Ensayo con larvas de Phaedon

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
10. Se rocía la preparación de sustancia activa sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de gotas y sobre las hojas se colocan larvas de



la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*).

Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna larva.

5.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

T A B L A 2

10.

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
(c) (conocida)	0,1	0
(1)	0,1	100
	0,01	55
(2)	0,1	100
	0,01	100
(7)	0,1	100
	0,01	100

EJEMPLO C

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

15.

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia



activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

5. Se pulveriza la preparación de sustancia activa sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de rocío, y sobre las hojas se colocan orugas de la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*).

10. Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna oruga.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de la evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

15.

T A B L A 3

Ensayo con *Plutella*

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
(a)	0,1	60
(conocida)	0,01	0
(b)	0,1	90
(conocida)	0,01	0
(c)	0,1	100
(conocida)	0,01	0
(d)	0,1	100
(conocida)	0,01	0
(1)	0,1	100
	0,01	100



T A B L A 3 (Continuación)

Ensayo con Plutella

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
(2)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
(5)	0,1	100
	0,01	100
(7)	0,1	100
	0,01	100
(6)	0,1	100
	0,01	100

EJEMPLO D

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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

10. La preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de col (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por el pulgón del duraznero (*Myzus persicae*), hasta su mojadura al grado de formación de gotas.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina en



% el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras 0 % significa que no fué matado ningún pulgón.

5. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

T A B L A 4

Ensayo con Myzus

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
(c)	0,1	100
(conocida)	0,01	0
(1)	0,1	100
	0,01	100
(2)	0,1	100
	0,01	95
	0,001	25
(5)	0,1	100
	0,01	100
(7)	0,1	100
	0,01	100

EJEMPLO E

Ensayo con Tetranychus (resistente)

10. Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la producción de una preparación adecuada de



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

5. La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de habichuela (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuela están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.

10. Al cabo de los tiempos indicados, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es indicado en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún ácaro hilador.

15. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

20.

T A B L A 5

(Ensayo con *Tetranychus* / resistente)

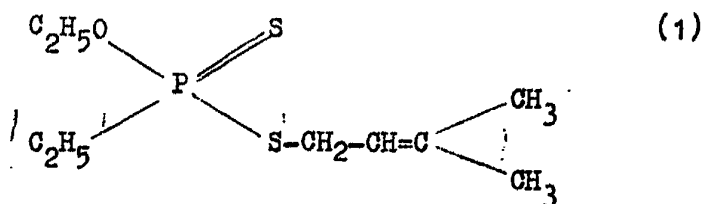
Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
(a) (conocida)	0,1	0
(b) (conocida)	0,1	0



T A B L A 5 (Continuación)
(Ensayo con Tetranychus / resistente)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
(c) (conocida)	0,1	0
(d) (conocida)	0,1	0
(2)	0,1	100

EJEMPLO 1



Preparación de reacción 0,35-molar:

- Se instilan 53 g de 1-bromo-3-metil-buten-(2) (P.e.55 =60°C), bajo agitación energética a 25-30°C en una solución de 75 g de etil-O-etil-tionotiofosfonato de potasio en 300 cm³ de acetonitrilo. Entonces se calienta la mezcla bajo agitación ulterior durante 1 hora a 60°C. Subsiguientemente se enfría la preparación hasta la temperatura ambiente. Ahora se introduce la mezcla de reacción con 300 cm³ de benceno; después de un buen mezclamiento se separa la capa bencénica y se lo lava varias veces, cada vez con 50 cm³ de agua helada. Se seca la solución bencénica



sobre sulfato de sodio y se evapora el disolvente bajo presión reducida. Así se obtienen 70 g (84 % de la teoría) del éster del ácido etil-O-etil-S- $\sqrt{3}$ -metil-buten-(2)-il-tionotiolfosfónico como un aceite debilmente amarillo insoluble en agua con el índice de refracción de $n_D^{22} = 1,5349$.

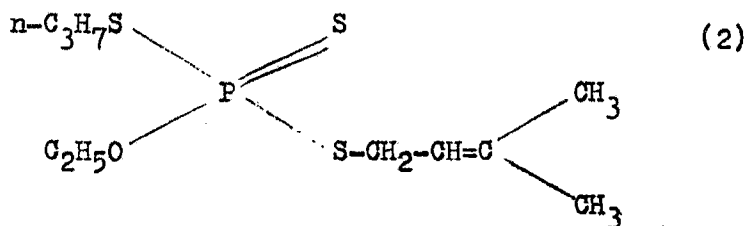
5.

Calculado para un peso molecular de 238,

	26,9 %	13,0 %
Encontrado	S 26,5 %	P 13,0 %

EJEMPLO 2

10.



Preparación de reacción 0,35-molar:

15.

Se disuelven 90 g de O-etil-S-(n-propil)-tionotiol-fosfato de potasio en 300 cm³ de acetonitrilo. A esta solución se agregan bajo agitación enérgica a 30-40°C, 53 g de 1-bromo-3-metil-buteno-(2). Entonces se calienta la solución todavía durante una hora bajo agitación a 60°C y subsiguientemente se la elabora como se ha descrito en el ejemplo precedente. De esta manera se obtienen 82 g (82 % de la teoría) del éster del ácido O-etil-S-(n-propil)-S- $\sqrt{3}$ -metil-

20.

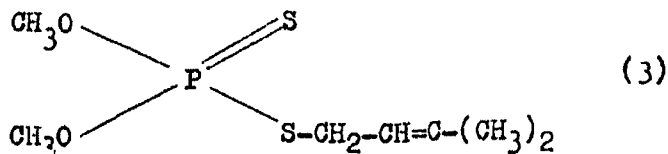
buten-(2)-il-tionoditiolfosfórico con el índice de refracción de $n_D^{22} = 1,5569$.

Calculado para un peso molecular de 284:

	S 33,8 %	P 10,9 %
Encontrado	S 33,6 %	P 11,1 %



EJEMPLO 3

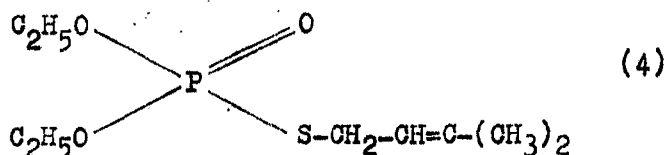


Preparación de reacción 0,35-molar:

- Se disuelven 70 g de 0,0-dimetil-tionotiofosfato de potasio en 300 cm³ de acetonitrilo. A la temperatura de 25-30°C, en esta solución se instilan bajo agitación 53 g de 1-bromo-3-metil-buten-(2), se agita la preparación todavía durante 1 hora a 60-65°C y entonces se la elabora como se ha descrito en el ejemplo 1. Así se obtienen 56 g (71 % de la teoría) del éster del ácido 0,0-dimetil-S-β-metil-buten-(2)-il-tionotiofosfórico como un aceite amarillo insoluble en agua, con el índice de refracción de $n_D^{24} = 1,5293$.
- Calculado para un peso molecular de 226:

	S 28,3 %	P 13,72 %
15. Encontrado	S 28,1 %	P 13,8 %

EJEMPLO 4



Preparación de reacción 0,35-molar:

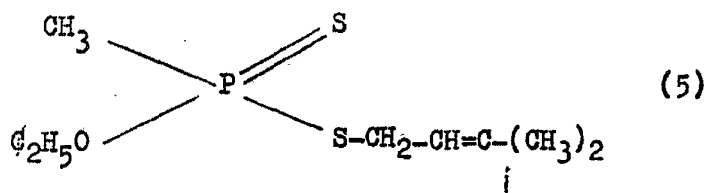
- Se disuelven 70 g de 0,0-dietil-tiofosfato de amonio en 300 cm³ de acetonitrilo. En esta solución se instilan a 25-30°C bajo agitación 53 g de 1-bromo-3-metil-buten-(2); subsiguientemente se calienta la mezcla de reacción todavía durante 2 horas bajo agitación a 60-70°C y entonces se la elabora como en el ejemplo 1. Así se obtienen 62 g (74 % de



la teoría) del éster del ácido 0,0-diethyl-S- β -metil-buten-(2)-il γ -tiofosfórico como un aceite debilmente amarillo insoluble en agua con el índice de refracción de $n_D^{24} = 1,4780$.
Calculado para un peso molecular de 238:

5.	S 13,44 %	P 13,02 %
Encontrado	S 13,4 %	P 12,9 %

EJEMPLO 5

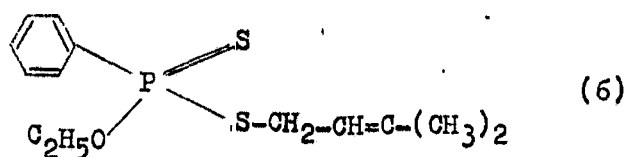


Preparación de reacción 0,35-molar:

10. Se disuelven 70 g de metil-0-etil-tionotiofosfato de potasio en 300 cm³ de acetonitrilo. En esta solución se instilan a 30-40°C bajo agitación 53 g de 1-bromo-3-metilbuten-(2); subsiguientemente se calienta la mezcla todavía durante 1 hora a 60°C entonces se la elabora como se ha descrito en el ejemplo 1, y se obtienen 51,5 g (64 % de la teoría) del éster del ácido metil-0-etil-S- β -metil-buten-(2)-il γ -tionotiofosfónico como un aceite debilmente amarillo insoluble en agua, con el índice de refracción de $n_D^{24} = 1,5339$.
15. Calculado para un peso molecular de 224:

	S 28,6 %	P 13,82 %
Encontrado	S 28,4 %	P 13,7 %

EJEMPLO 6





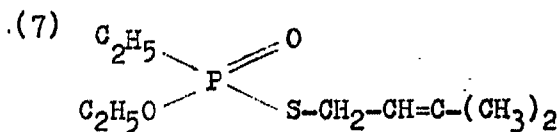
Preparación de reacción 0,3-molar:

5. Se disuelven 70 g de fenil-O-etil-tionotiofosfato de potasio en 300 cm³ de acetonitrilo. A esta solución se agregan bajo agitación a 25°C 45 g de 1-bromo-3-metil-buteno-(2), se la calienta todavía durante 1 hora a 60-75°C y entonces se elabora la mezcla de reacción en la forma descrita en el ejemplo 1. Se obtienen 50 g (58 % de la teoría) del éster del ácido fenil-O-etil-S-[3-metil-buten-(2)-il]-tionotiofosfónico como un aceite amarillo insoluble en agua, con el índice de refracción de $n_D^{24} = 1,5818$.

Calculado para un peso molecular de 286:

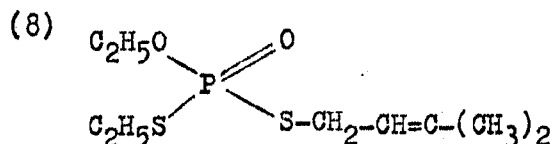
	S 22,37 %	P 10,82 %
Encontrado	S 22,3 %	P 10,8 %

15. En forma análoga pueden obtenerse los compuestos de la siguiente constitución:



Rendimiento: 73 % de la teoría.

Índice de refracción:
 $n_D^{23} = 1,5237$



Rendimiento: 76 % de la teoría.

Índice de refracción:
 $n_D^{24} = 1,5202$.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el

beg



o el grupo de amonio y Hal es un átomo de halógeno; en presencia de un disolvente o diluyente orgánico inerte, a temperaturas de 20 a 80°C, preferiblemente de 50 a 80°C.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente orgánico inerte, se emplea preferentemente benceno, tolueno o xileno.

3.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos tiol- y tionotiol-fosfóricos y -fosfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 ENE. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

P. p. Firmador: L. García Fernández
[Handwritten signature]

[Handwritten mark]