

443513

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le. A. 14. 597-I-Sp.

Int. Cl.: CO7F, A01M

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar ésteres de ácidos halogenoalquiltionofosfóricos.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres de ácidos halogenoalquiltionofosfóricos, insecticidas y nematocidas.

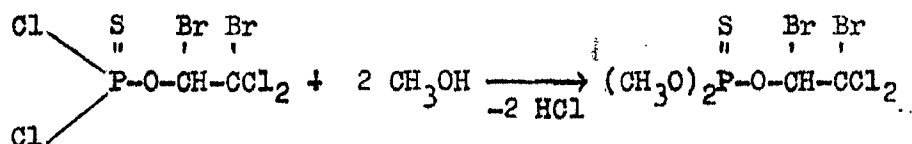
5

Ya es conocido que ésteres de ácidos haloge

5 constitución análoga y de igual orientación de actividad, pu
diendo aplicarse los nuevos productos no solamente contra in
sectos dañosos para las plantas, sino también contra insectos
antihigiénicos e insectos nocivos para provisiones. Por con-
10 siguiente, las sustancias según el invento representan un ver
dadero enriquecimiento de la técnica. Además, contribuyen a
una reducción de la gran necesidad de sustancias activas siem
pre nuevas en el campo de los productos para combatir las pla
gas. Esta necesidad se debe a que a los productos que se en-
15 cuentran en el comercio, justamente en atención a cuestiones
de la protección del medio ambiente, se imponen exigencias
cada vez más severas, tales como una baja fitotoxicidad y una
baja toxicidad para animales de sangre caliente, una rápida
descomposición en y sobre las plantas en breves tiempos de ca
rencia, una eficacia contra parásitos resistentes, etc.

Si, como materiales de partida, se emplean por ejem
plo, dicloruro de éster O-(1,2-dibromo-2,2-dicloroetil)-tiono
fosfórico y metanol, el desarrollo de la reacción puede ser
representado por el siguiente esquema de fórmulas:

20



25

Las sustancias de partida están terminantemente de
fenidas en forma general por las fórmulas (II) y (III). En
las mismas, sin embargo, R representa preferiblemente alquilo
con 1 a 3 átomos de carbono.

30

Como ejemplos de alcoholes (III) a aplicar según el
procedimiento, sean detallados: metanol, etanol y n-propanol.

Los alcoholes a emplear como sustancias de partida son conocidos en su totalidad.

5 El dicloruro de éster de ácido O-(1,2-dibromo-2,2-dicloroetil)-tionofosfórico puede ser obtenido, por ejemplo, a partir de dicloruro de éster de ácido O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico, descrito en la Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana No. 2.150.108, por adición de bromo.

10 El procedimiento de la invención para la producción de los nuevos ésteres de ácidos halogenoalquiltionofosfóricos (I), es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes o diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente hidrocarburos 15 alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina (nafta), cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; éteres, por ejemplo, éter dietílico, éter dibutílico, dioxano; además, 20 cetonas, acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo, y alcoholes, tales como metanol, etanol y propanol.

En dicho procedimiento, la temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se 25 trabaja entre 10 y 100°C, preferiblemente entre 20 y 50°C.

La reacción es llevada a cabo generalmente a la presión normal.

Según la invención se hace reaccionar el dicloruro de ácido fosfórico (II) con el correspondiente alcohol (III), 30 pudiendo servir un exceso del último como disolvente. La ela-

boración de la mezcla es efectuada según métodos usuales.

5 En la mayoría de los casos, los nuevos compuestos se presentan en forma de aceites que en parte no pueden ser destilados sin descomposición, pero que por la llamada "destilación inicial", vale decir, por calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas, pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles y así purificados. Para su caracterización sirve el índice de refracción.

10 La constitución de las sustancias fué verificada por análisis, el espectro IR (infrarrojo) y el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN).

15 Como ya se ha mencionado varias veces, los ésteres de ácidos halogenoalquiltionofosfóricos según la invención se distinguen por una eficacia insecticida y nematocida sobresaliente contra parásitos de plantas de provisiones y antihigiénicos. A una baja fitotoxicidad tienen un buen efecto tanto contra insectos chupadores, como también contra insectos mordedores; además, tienen por ejemplo, también una
20 eficacia fungicida.

25 Por esta razón, los compuestos según la invención son aplicados con buen resultado como agentes para la lucha contra las plagas en la tarea de la protección de plantas, así como en el sector de la higiene y de la protección de provisiones.

30 A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habichuelas (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de las papas (*Ma*

5 crosiphum solanifolii); además, el pulgón de agalla del grosellero (*Cryptomyzus korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de la hiedra (*Aspidiotus hederae*) la cochinilla de los agrios (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinches, por ejemplo, la

10 chinche de las remolachas (*Piasma quadrata*), la chinche del algodón (*Dysdercus intermedium*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

15 En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de mencionarse las orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales como la palomilla de las coles (*Plutella masculipennis*), la lagarta peluda (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysoorrhoea*), la oruga de librea (*Malacosoma neustria*); además, la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*),

20 y la noctuela de los sembrados (*Agrotis segetum*), la gran píeride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña falena invernal (*Cheimatobia Brumata*), la lagarta pequeña de la encina (*Tortrix viridana*), la oruga negra de antiope (*Laphygma frugiperda*) y la rosquilla negra del algodón egipcio (*Prudenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de la harina (*Ephestia kühniella*) y la gran polilla de la cera (*Galleria mellonella*).

25 Además, a los insectos mordedores pertenecen los

30 coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo, el gorgojo (*Sitophilus*

granarius) = (*Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*), el escarabajo brillante de la colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero del frambueso (*Byturus tomentosus*), el gorgojo de las habichuelas (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*dermestes frischi*), el escarabajo de Khapra (*Trogoderma granarium*), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribolio castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo del maiz (*Calandra o Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*) y la carcoma dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, por ejemplo, larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea o Rhyparobia madeirae*), la cucaracha negra de las cocinas (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*; además, ortópteros, por ejemplo, el grillo (*Acheta domesticus*), comejenes, tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).

Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterraneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca doméstica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y el

moscón azul de la carne (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*); además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

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 como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

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 si 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 y/o agentes espumantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como solventes líquidos entran básicamente 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, sol

ventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetil sulfóxido, así como agua; 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 silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como agentes emulsionantes y/o agentes espumantes entran en consideración emulsionantes no-ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, ésteres polioxietilénicos de alcoholes grasos por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina de desecho de sulfito y metilcelulosa.

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, espumas, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo, por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

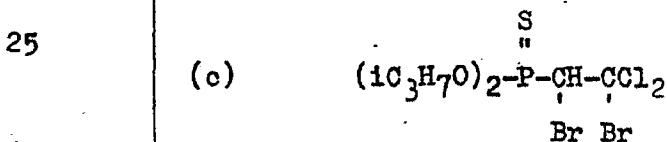
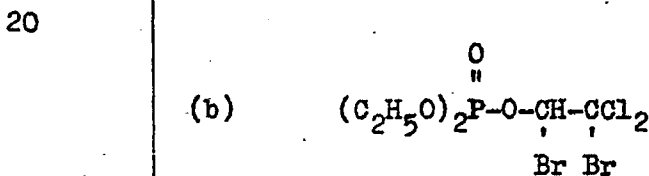
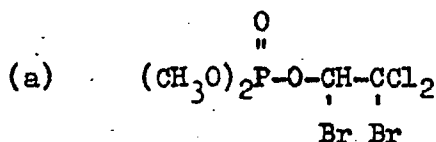
Las concentraciones de la sustancia activa en las

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 %.

5 Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultrarrojo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.

10 En los siguientes ejemplos biológicos A a E, los productos según la invención, identificados por sus fórmulas de estructura más adelante indicadas, fueron comparados con compuestos conocidos de una constitución análoga y de igual orientación de actividad, y fueron indicados detalladamente en las Tablas 1 a 5 con los números puestos entre paréntesis.

15 En cuanto a los preparados conocidos de comparación (a) hasta (c), se trató de sustancia de la constitución:



Ejemplo A

30 Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros.

Insectos de ensayo: *Aedes aegypti*.

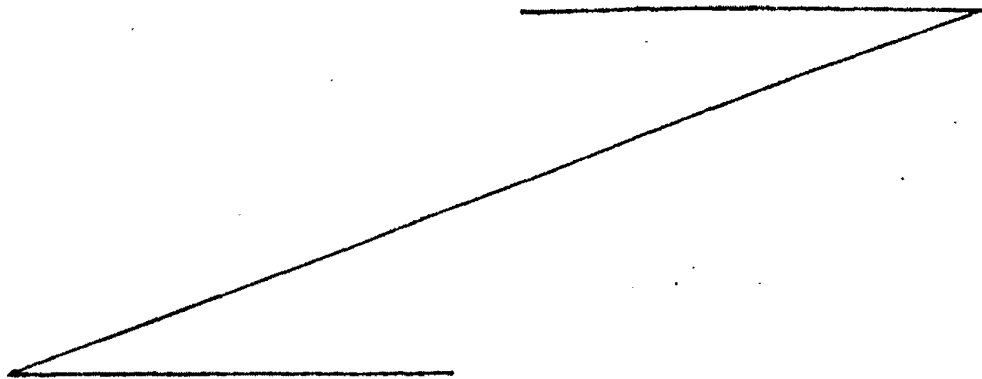
Disolvente: acetona.

Se recogen 2 partes en peso de sustancia activa en 1000 partes en peso del disolvente. Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta la concentración menor deseada.

Con una pipeta se introducen 2,5 ml de la solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri permanece abierta, hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta diferente la cantidad de sustancia activa por m² de papel para filtrar. Subsiguientemente se colocan unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

Se vigila continuamente el estado de los insectos de ensayo. Se determina el tiempo necesario para una destrucción al 100 %.

Los insectos de ensayo, las sustancias activas, sus concentraciones y los tiempos, dentro de los cuales se obtiene una destrucción al 100 %, se encuentran indicados en la siguiente tabla 1.



T A B L A 1.

(Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros)

	Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en la solución en ‰	TL ₁₀₀
5	(c)	0,2	120'
	(conocido)	0,04	4 ^h
	(1)	0,2	30'
10		0,04	60'
		0,008	60'
		0,0016	90'
		0,00032	150'
		0,000064	6 ^h
15	(3)	0,2	30'
		0,04	60'
		0,008	90'
		0,0016	150'
		0,00032	210'
20	(4)	0,2	60'
		0,04	60'
		0,008	6 ^h
	(5)	0,2	60'
25		0,04	105'
		0,008	6 ^h

Ejemplo B.

Ensayo de dosis letal DL₁₀₀

30 Insectos de ensayo: Sitophilus granarius

Disolvente: acetona.

Se recogen 2 partes en peso de la sustancia activa en 1000 partes en volumen de disolvente. Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta las concentraciones deseadas.

Con una pipeta se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri queda abierta hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta diferente la cantidad de sustancia activa por m² de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

Se examina el estado de los insectos de ensayo al cabo de 3 días a contar de la iniciación de los ensayos. Se determina la destrucción en %.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los insectos de ensayo y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 2.

T A B L A 2.

(Ensayo de dosis letal DL₁₀₀)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en la solución en %	Grado de destrucción en %
(c) (conocido)	0,2	75
(1)	0,2	100
	0,04	100

TABLA 2 (Continuación)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en la solución en %	Grado de destrucción en %	
5	0,008	100	
	0,0016	55	
(3)	0,2	100	
	0,04	100	
	0,008	100	
10	0,0016	100	
	(4)	0,2	100
15	0,04	100	
	0,008	50	
	(5)	0,2	100
	0,04	85	

Ejemplo C

Ensayo de dosis letal DL_{100}

20 Insectos de ensayo: larvas de *Trogoderma granarium*

Disolvente: acetona.

25 Se recogen 2 partes en peso de la sustancia activa en 1000 partes en volumen de disolvente. Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta las concentraciones deseadas.

30 Con una pipeta se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri queda abierta hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente.

5 Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta diferente la cantidad de sustancia activa por m² de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

Se examina el estado de los insectos de ensayo al cabo de 3 días a contar de la iniciación de los ensayos. Se determina la destrucción en %.

10 Las sustancias activas, sus concentraciones, los insectos de ensayo y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 3:

T A B L A 3.

(Ensayo de dosis letal DL₁₀₀)

15	Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en la solución en %	Grado de destrucción en %
	(a)	0,2	100
		0,04	100
20	(conocido)	0,008	100
		0,0016	0
	(b)	0,2	100
		0,04	100
	(conocido)	0,008	100
25		0,0016	0
	(1)	0,2	100
		0,04	100
		0,008	100
30		0,0016	100

TABLA 3 (Continuación)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en la solución en %	Grado de destrucción en %
(3)	0,2	100
	0,04	100
	0,008	100
	0,0016	100

Ejemplo D.

Ensayo con Ceratitis.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

Con una pipeta se aplican 2 cm^3 de la preparación de sustancia activa a un disco de papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 10 cm de diámetro. Se coloca este disco de papel en un vaso, en el cual se encuentran unas 30 moscas de frutas (Ceratitis capitata), y se cubre el vaso con una placa de vidrio.

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

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 4:

T A B L A 4

(Ensayo con Ceratitis)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de un día
5 (a)	0,0008	100
(conocido)	0,00016	95
	0,000032	5
10 (1)	0,0008	100
	0,00016	100
	0,000032	100
	0,0000064	100

15

Ejemplo E.

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo

Insecto de ensayo: crías de la mosca de col (*Phorbia brassicae*).

20

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

25

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

30

La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con tierra, no siendo prácticamente de ninguna importancia la concentración de la sustancia activa en la preparación, decisiva es tan solo la cantidad de la sustancia activa.

5 tiva por unidad de volumen de la tierra, que es indicada en ppm (por ejemplo mg/l). Se introduce la tierra en macetas y se dejan las macetas en reposo a la temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otras 48 horas, se determina el grado de eficacia de la sustancia activa en %, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de eficacia es de un 100 %, si fueron matados todos los insectos de ensayo, y de un 0 %, si sigue viviendo un número de insectos de ensayo exactamente igual a aquel de insectos testigos.

10

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

T A B L A 5

(Phorbia brassicae - larvas en el suelo)

15

Sustancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de						
	40	20	10	5	2,5	1,25	0,625 ppm
(a) (conocido)	95	50	0				
(1)	100	100	100	100	100	95	50
(3)	100	100	100	100	100	100	95
(4)	100	100	100	75	30		

20

25

Ejemplo F.

Ensayo de concentración límite / nematodos

Nematodo de ensayo: Meloidogyne incognita

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

30

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, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

5

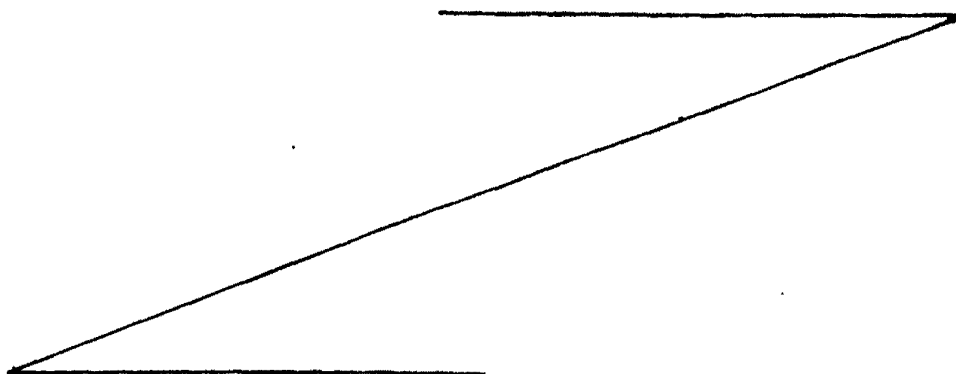
Se mezcla la preparación de sustancia activa íntimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación es prácticamente sin importancia, decisiva es tan solo la cantidad de sustancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad de sustancia activa se indica en ppm. Se introduce la tierra en macetas, se siembra lechuga y se mantienen las macetas a una temperatura de invernáculo de 27°C. Al cabo de 4 semanas, se examinan las raíces de las plantas de lechuga en cuanto al ataque de nematodos y se determina en % el grado de acción de la sustancia activa. El grado de acción es de un 100 %, si el ataque es evitado completamente; el mismo es de un 0 %, si el ataque es exactamente igual a aquel en las plantas testigos cultivadas en tierra no tratada, pero igualmente infestada.

10

15

20

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 6:

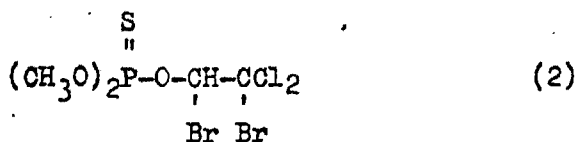


T A B L A 6

(Meloidogyne incognita)

Sustancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de					
	40	20	10	5	2,5	1,25 ppm
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\underset{\text{Br}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}-\text{CCL}_2 \end{array}$	100	100	100	99	95	90
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\underset{\text{Br}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}-\text{CCL}_2 \\ \\ \text{(conocido)} \end{array}$		0				

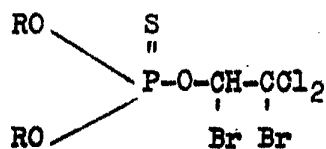
Ejemplo 1



En 120 g (0,1 mol) de metanol se instilan 40,6 g (0,1 mol) de dicloruro de éster de ácido O-(1,2-dibromo-2,2-dicloroetil)-tionofosfórico. Por enfriamiento exterior se procura que la temperatura interna de la mezcla no exceda de 40°C. Después de un reposo de la preparación durante varias horas (10 a 15 horas), se elimina el metanol en exceso por destilación bajo presión reducida, se recoge el residuo en cloruro de metileno, se lava la solución de cloruro de metileno dos veces con agua y subsiguientemente se la seca. Después de la eliminación del disolvente por destilación, se ob-

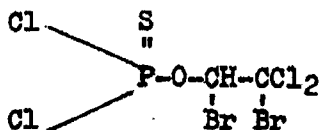
tienen 26 g (65,5 % de la teoría) de éster de ácido O,O-dimetil-O-(1,2-dibromo-2,2-dicloroetil)-tionofosfórico como sustancia aceitosa. En el caso necesario puede seguir una purificación por destilación. El producto destilado que tiene el punto de ebullición de 128°C/1 mm Hg, tiene el índice de refracción $n_D^{20} = 1,5550$.

En forma análoga a la descrita en el ejemplo precedente, pueden prepararse los siguientes compuestos:



No. Ejemplo	R	mm Hg	P.e. °C	índice de refracción n_D^{20}	rendimiento % de la teoría
(2)	C ₂ H ₅	0,1	116	1,5290	67
(3)	n-C ₃ H ₇	destilación inicial		1,5121	48,5
(4)	n-C ₄ H ₉	destilación inicial		1,5089	47,5
(5)	n-C ₅ H ₁₁	destilación inicial		1,5042	47
(6)	n-C ₆ H ₁₃	destilación inicial		1,4959	40,5

El dicloruro de éster de ácido O-(1,2-dibromo-2,2-dicloroetil)-tionofosfórico necesitado como producto de partida, puede ser preparado, por ejemplo, como sigue:

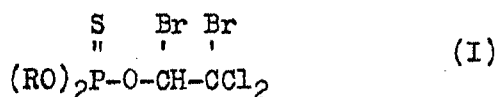


123 g (0,5 moles) de dicloruro de éster de ácido
O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico (descrito en la Patente
publicada no examinada de la República Federal Alemana No.
2.150.108) se disuelven en 200 cm³ de tetracloruro de carbono.
5 En esta solución se instilan a 20°C en el transcurso de
una hora 80 g (0,49 moles) de bromo y, después del decreci-
miento de la reacción debilmente exotérmica, se deja la pre-
paración en reposo durante 10 a 15 horas. Un ligero entur-
biamiento de la solución es eliminado por filtración a suc-
10 ción sobre tierra de diatomeas. Los componentes volátiles
son eliminados por destilación bajo presión reducida, aspirán-
dose brevemente aire seco por el aparato. Se obtienen 196 g
(96,5 % de la teoría) de la sustancia como aceites. En caso
necesario, el producto puede ser purificado por destilación.
15 El mismo tiene el punto de ebullición de 90-92°C/0,01 mm Hg
y el índice de refracción de $n_D^{20} = 1,5850$.

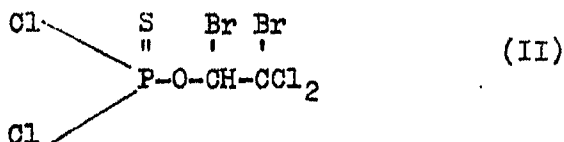
- N O T A -

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
ren su principio fundamental. También se hace constar que el
invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en
Alemania, con fecha 24 de agosto de 1972, bajo el número P 22
25 41 625.7, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que con-
ceden 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 PREPARAR ESTERES DE ACIDOS HALOGENOALQUIL-
30 TIONOFOSFORICOS; caracterizándose por lo siguiente:

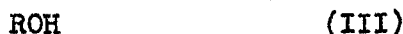
1º.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos halogenoalquiltionofosfóricos, de fórmula general



en la cual R representa un radical alquilo lineal con 1 a 6 átomos de carbono; caracterizado porque dicloruro de éster de ácido O-(1,2-dibromo-2,2-dicloroetil)-tionofosfórico de fórmula (II):



se hace reaccionar con alcoholes de fórmula (III):



en donde R se define como anteriormente, preferiblemente en presencia de un disolvente, a temperaturas entre 10 y 100°C, preferiblemente entre 20 y 50°C.

2º.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos halogenoalquiltionofosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

16 DIC. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEBO Y RUDEZ
Firmado: L. García Fernández