

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11 21	NUMERO 455340	10	A 1
		22	FECHA DE PRESENTACION 11 FEB. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31 NUMERO				
	P 26 05 889.9		13 de febrero de 1.976		Rep. Federal Alemana

34	FECHA DE PUEBLO	31	CLASIFICACION INTERNACIONAL	32	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07F A01N		

34	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para preparar ésteres O-fenílicos de ácidos tiono- fosfónicos.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Fritz Maurer, Dr. Hans-Jochem Riebel, Dr. Rolf Schröder, Dr. Wilhelm Sirrenberg, Dr. Ingeborg Hammann, Bernhard Homeyer, Dr. Herbert Thomas.

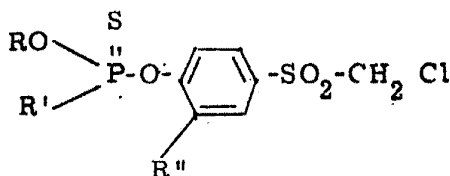
73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar ésteres O-fenílicos de ácidos tionofosfónicos, útiles como insecticidas, acaricidas y nematocidas.

5 Ya es conocido que los ésteres O-fenílicos de los ácidos tionofosfórico, tiolfosfórico o tionotiofosfórico, por ejemplo el éster O-etil-S-n-propil-O-(4-clorometilsulfonil- ó -2-cloro-4-clorometilsulfonilfenílico) ó el éster O-etil-S-metil-O-(4-metilsulfonilfenílico) del ácido tionotiofosfórico y el éster O,O-dietil-O-(4-
10 clorometilsulfonilfenílico) del ácido tionofosfórico, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárense: Patente publicada de la Rep. Fed. de Alemania No. 1.089.209, Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania No. 2.357.526 y Patente australiana No. 255.279).

15 Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres O-fenílicos de ácidos tionofosfónicos de fórmula



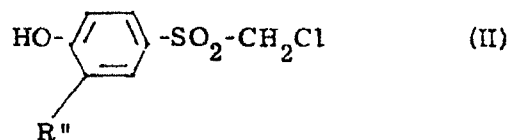
en la cual

- R y R' representan radicales alquilo iguales o diferentes con 1 a 6
20 átomos de carbono,
R' representa además fenilo y
R'' representa hidrógeno o halógeno,

tienen un efecto insecticida, acaricida, y nematocida excelente.

Además se ha encontrado que los nuevos ésteres O-fenílicos de los ácidos tionofosfónicos de fórmula (I) son obtenidos cuando se hacen reaccionar fenoles sustituidos de fórmula

5



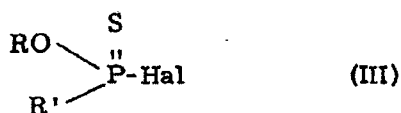
en la cual

R'' tiene el significado arriba indicado,

eventualmente en presencia de un aceptor de ácido o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio, con

10

halogenuros-ésteres O-alquílicos de ácidos tionofosfónicos de fórmula



en la cual

R y R' tienen los significados arriba indicados y

15

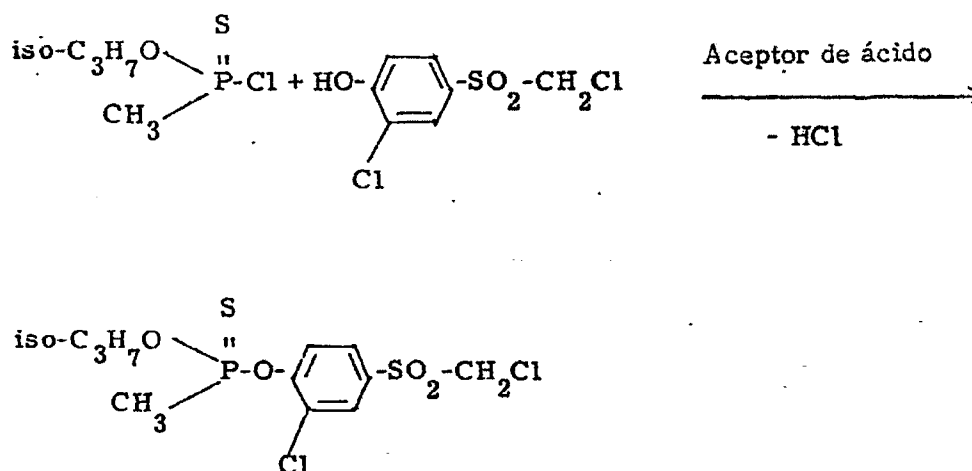
Hal representa halógeno, preferiblemente cloro.

20

Sorprendentemente, los ésteres O-fenílicos de ácidos tionofosfónicos (I) de acuerdo con la invención tienen un efecto insecticida, acaricida y nematocida considerablemente superior a aquel de los compuestos anteriormente conocidos de una constitución análoga y de igual orientación de actividad, con una toxicidad muy baja

para animales de sangre caliente. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

Si se emplean como sustancias de partida a título de ejemplo, cloruro éster O-iso-propílico del ácido metano-
 5 tionofosfónicos y 2-cloro-4-clorometilsulfoniifenil, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas.



Los fenoles sustituidos y los halogenuros-
 10 ésteres O-alquílicos del ácido tionofosfónico a emplear como sustancias de partida estan definidos en forma general por las fórmulas (II) y (III). Sin embargo, en las mismas representan preferiblemente:

- R alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono,
- R' alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono o fenilo y
- 15 R" hidrógeno, cloro o bromo.

Los fenoles sustituidos (II) aplicables como materiales de partida en su mayor parte son conocidos de la literatura o preparables según procedimientos usuales (compárese:

Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania No.
2. 357. 526).

Como ejemplos sean mencionados en
detalle:

5 2-cloro- ó 2-bromo-4-clorometilsulfonilfenol y 4-clorometilsulfonil-
fend.

Los halogenuros-ésteres O-alquílicos de
ácidos tionofosfónicos (III) a emplear además como sustancias de par-
tida son conocidos.

10 Como ejemplos de los mismos sean mencio-
nados:

los ésteres O-metilico, O-etílico, O-n-propílico, O-iso-propílico,
O-n-butílico, O-iso-butílico, O-sec-butílico y O-ter-butílico de los
ácidos metano-, etano-, n-propano-, iso-propano- y feniltionofosfóni-
15 cos.

El procedimiento para la producción de los
compuestos según la invención es realizado preferiblemente con el
empleo concomitante de disolventes o diluyentes apropiados. Como
tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes or-
20 gánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente los hidrocarbu-
ros alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como ben-
ceno, tolueno, xileno, nafta, cloruro de metileno, cloroformo, tetra-
cloruro de carbono, clorobenceno; los éteres, por ejemplo éter
dietílico y éter dibutílico, dioxano; además las cetonas, por ejemplo
25 acetona, metiletílcetona, metilisopropílcetona y metilisobutílcetona;

además los nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

Como aceptores de ácido pueden encontrar aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos de álcali, tales como los carbonatos de sodio y de potasio, los metilatos y etilatos de sodio y de potasio; además, las aminas alifáticas, aromáticas, o heterocíclicas, por ejemplo: trietilamina, trimetilamina, dimetil-anilina, dimetilbencilamina y piridina.

En lugar de trabajar en presencia de aceptores de ácido es también posible preparar primeramente las sales de los derivados del fenol (II), preferiblemente las sales alcalinas o de amonio como sustancia y subsiguientemente hacer reaccionar las mismas ulteriormente.

La temperatura de reacción puede ser variada dentro de un margen amplio. Generalmente se trabaja entre 0° y 120°C, preferiblemente entre 30° y 60°C.

La reacción se deja desarrollar generalmente a la presión normal.

Para la realización del procedimiento se aplican las sustancias de partida preferiblemente en relación equimolar. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta ventajas esenciales. Por lo general los componentes de la reacción son mezclados en uno de los disolventes mencionados y en la mayoría de los casos son agitados durante una o varias horas a una temperatura algo elevada para completar la reacción. Luego se agrega a la mezcla un

disolvente orgánico, por ejemplo tolueno, y se elabora la fase orgánica en la forma usual por lavado, secamiento y eliminación del disolvente por destilación.

Los nuevos compuestos se presentan en forma de aceites que en parte no pueden ser destilados sin descomposición, pero pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles y así purificados por la llamada "destilación incipiente", vale decir, por un calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevada. Para su caracterización sirve el índice de refracción. Si los compuestos se presentan en forma sólida, son cristalinos y tienen un punto de fusión neto.

Como ya se ha mencionado varias veces, los ésteres O-fenílicos de los ácidos tionofosfónicos según la invención se distinguen por una eficacia insecticida, acaricida y nematocida sobresaliente. Son eficaces no solamente contra parásitos de plantas, antihigiénico y de provisiones, sino también en el sector de la medicina veterinaria contra parásitos de animales, tales como nematodos y tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como también mordedores, con una baja fitotoxicidad.

Por esta razón los compuestos según la invención pueden ser aplicados con buen resultado como plaguicidas para la protección de plantas, así como en el sector de la higiene, de la protección de provisiones y de la veterinaria.

A una buena tolerabilidad por las plantas

y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, las sustancias activas se prestan para combatir parásitos animales, particularmente insectos, arácnidos y nematodos que ocurren en la agricultura, en la silvicultura, en el sector de la protección de provisiones y materiales, así como en el sector de la higiene. Son 5 eficaces contra especies normalmente sensibles y resistentes, así como contra todos los estados o estados individuales de desarrollo.

A los parásitos arriba mencionados pertenecen:

Del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscos asellus*, *Armadillidium* 10 *vulgare*, *Porcelio scaber*.

Del orden de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*.

Del orden de quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Del orden de Symphyla, por ejemplo *Scutigera immaculata*,

15 Del orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*.

Del orden de Collembola, por ejemplo *Onychiuros armatus*.

Del orden de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*. 20

Del orden de dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*.

Del orden de los isópteros, por ejemplo *Reticulitermes spp.*

Del orden de Anoplura, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Femphygus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus*

spp.

Del orden de Mallophaga, por ejemplo *Trichodectes* spp. , *Damalinea* spp.

Del orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*,

Thrips tabaci.

- 5 Del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster* spp. , *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

Del orden de los homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*,

Bemisia tabaci, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne*

- 10 *ne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp. *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp. , *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*,

- 15 *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. , *Psylla* spp. .

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*,

Bupalus piniarius, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*,

Hyponomeuta padella, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*,

Euproctis chysorrhoea; *Lymantria* spp. , *Bucculatrix thurberiella*,

- 20 *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp. . *Euxoa* spp. , *Feltia* spp. , *Earias insulana*, *Heliothis* spp. , *Laphigma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp. , *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp. , *Chilo* spp. , *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua*
- 25 *reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona*

magnanima, Tortrix viridana.

Del orden de los coleópteros, por ejemplo Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus,

Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinofarsa decemlineata, Phaeden

5 cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna

varivesti, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus

spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,

Ceuthorrynychusassisimilis, Hypero postica, Dermestes spp., Tro-

goderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp.;

10 Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllioides,

Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp.,

Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Del orden de los himenópteros, por ejemplo Diprion spp., Hoplocampa

spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

15 Del orden de los dípteros, por ejemplo Aedes spp., Anopheles spp.,

Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp.,

Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cutere-

bra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp.,

Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio

20 hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyiscyami,

Ceratitidis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo Xenopsylla cheopis, Cera-
tophyllus spp.,

Del orden de los arácnidos, por ejemplo Scorpio maurus, Latrodectus

25 mactans.

Del orden de los ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas* spp. ,
Ornithodoros spp. , *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,
Phyllocoptura ileivora, *Boophilus* spp. , *Rhipicephalus* spp. , *Amblyomma* spp. , *Hyalomma* spp. , *Ixodes* spp. , *Psoroptes* spp. , *Chorioptes*
5 spp. , *Sarcoptes* spp. , *Tarsonemus* spp. , *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp. , *Tetranychus* spp. .

A los nematodos parasitarios de plantas pertenecen:

Pratylenchus spp. , *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*,
Tylenchulus semipenetrans, *Heterodera* spp. , *Meloidogyne* spp. ,
10 *Aphelenchoides* spp. , *Longidorus* spp. , *Xiphinema* spp. , *Trichodorus* spp. .

La aplicación de las sustancias activas según el invento es efectuada en forma de sus formulaciones corrientes en el comercio y/o de las formas de aplicación preparadas de estas
15 formulaciones.

El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas de las formulaciones corrientes en el comercio, puede variar dentro de límites amplios. La concentración de la sustancia activa de las formas de aplicación puede estar
20 entre 0,000001 y 100% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,01 y 10% en peso.

La aplicación procede en una forma usual adaptada a las formas de aplicación.

En la aplicación contra parásitos antihigiénicos y de provisiones, las sustancias activas se distinguen por
25

un sobresaliente efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

Las sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, 5 polvos arrojables, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos desinfectantes de semilla, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, encapsulaciones finísimas en sustancias polímeras y en envolturas para 10 semillas; además, en formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, latas, espirales y similares de fumigación, así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo;

Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo por mezclamiento de las sustancias activas 15 con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados puestos bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de la utilización del agua como 20 diluyente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración esencialmente, como disolventes; Hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos aromáticos o alifáticos

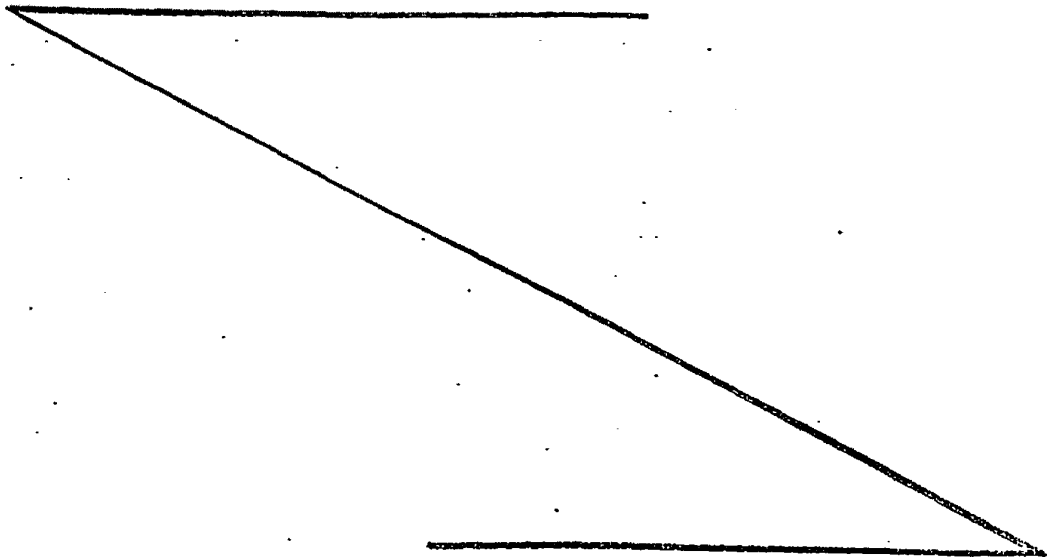
clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o parafinas por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados: líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocaburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono; como vehículos sólidos: minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para granulados: piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como aserrines, cáscaras de nueces de coco, mazorcas y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de proteínas como

agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfuro y metilcelulosa.

5 En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes tales como carboximetilcelulosa, polímeros pulverulentos, granulares o en forma de látices naturales y sintéticos, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

10 Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como alizarina, colorantes azóicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

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



T A B L A 1
(Ensayo con Drosophila)

Substancia activa	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(SC}_3\text{H}_7\text{-n)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$ (conocido)	0,1	100
	0,01	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{-O-P(=S)(SC}_3\text{H}_7\text{-n)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$ (conocido)	0,1	100
	0,01	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Br})\text{-O-P(=S)(CH}_3\text{)(OC}_3\text{H}_7\text{-iso)}$	0,1	100
	0,01	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Br})\text{-O-P(=S)(C}_2\text{H}_5\text{)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1	100
	0,01	100

T A B L A 2
 (Ensayo con larvas de Phaedon)

Substancia activa	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días.
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(SC}_3\text{H}_7\text{-n)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$ (c onocido)	0,1	100
	0,01	90
	0,001	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(OCH}_3\text{)(C}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	85
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{(Cl)-O-P(=S)(OCH}_3\text{)(C}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(CH}_3\text{)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(CH}_3\text{)(OC}_3\text{H}_7\text{-iso)}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95

Tabla 2 (Continuación)
(Ensayo con larvas de Phaedon)

Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{-O-P(=S)(CH}_3\text{)(OC}_4\text{H}_9\text{-sec)}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{-O-P(=S)(C}_2\text{H}_5\text{)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-O-P(=S)(C}_6\text{H}_5\text{)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-O-P(=S)(C}_2\text{H}_5\text{)(OC}_3\text{H}_7\text{-iso)}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

TABLA 3
(Ensayo con Myzus)

Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$\text{CH}_3\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{P} \begin{cases} \text{SCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ <p>(conocido)</p>	0,1 0,01	35 0
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{P} \begin{cases} \text{SC}_3\text{H}_7\text{-n} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ <p>(conocido)</p>	0,1 0,01	90 0
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{P} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$	0,1 0,01	100 100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{P} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$	0,1 0,01	100 99
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{O} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{P} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$	0,1 0,01	100 98
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{P} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	0,1 0,01	100 100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{O} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{P} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	0,1 0,01	100 100

Tabla 3 (Continuación)
(Ensayo con Myzus)

Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(OC}_2\text{H}_5\text{)(CH}_3\text{)}$	0,1	100
	0,01	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(OC}_3\text{H}_7\text{-iso)(CH}_3\text{)}$	0,1	100
	0,01	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{(Cl)-O-P(=S)(OC}_4\text{H}_9\text{-sec.)(CH}_3\text{)}$	0,1	100
	0,01	95
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(OC}_2\text{H}_5\text{)(C}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1	100
	0,01	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{(Cl)-O-P(=S)(OC}_2\text{H}_5\text{)(C}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1	100
	0,01	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(OC}_3\text{H}_7\text{-n)(C}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1	100
	0,01	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(OC}_3\text{H}_7\text{-iso)(C}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1	100
	0,01	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(OC}_4\text{H}_9\text{-iso)(C}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1	99
	0,01	95

TABLA 4
(Ensayo con Tetranychus)

Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(SCH}_3\text{)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$ <p>(conocido)</p>	0,1 0,01	30 0
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2$ <p>(conocido)</p>	0,1 0,01	50 0
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(CH}_3\text{)(OCH}_3\text{)}$	0,1 0,01	98 80
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(CH}_3\text{)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$	0,1 0,01	100 100
$\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P(=S)(CH}_3\text{)(OC}_3\text{H}_7\text{-iso)}$	0,1 0,01	99 95

Ejemplo E

Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo I.

Insectos de ensayo: Larvas de Tenebrio molitor en el suelo

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

5 Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

Para obtener una preparación adecuada de
substancia 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
10 deseada.

Se mezcla la preparación de sustancia
activa íntimamente con tierra. En esto, la concentración de la substan-
cia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia,
decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por uni-
15 dad de volúmen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (= mg/litro).
Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la tempe-
ratura ambiente.

Al cabo de 24 horas, se introducen los ani-
males de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se
20 determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose
los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un
100%, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0%,
si sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente
igual que en la tierra testigo no tratada.

25 Las sustancias activas, sus cantidades de
aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla 5:

T A B L A 5

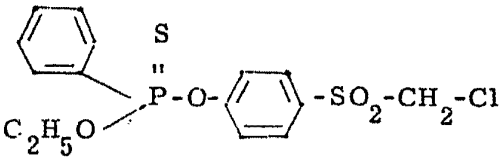
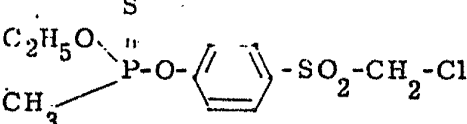
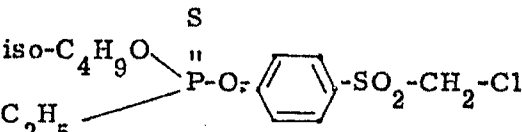
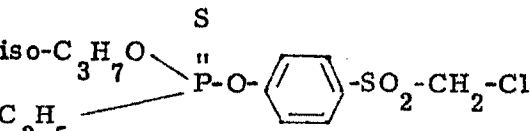
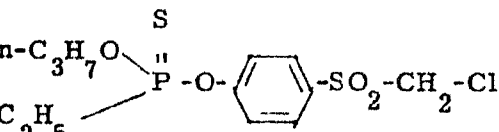
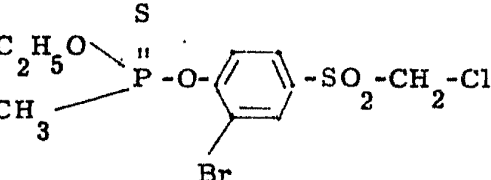
(Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo I)
 (Larvas de Tenebrio molitor en el suelo)

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 10 ppm
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \diagdown \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CH}_3\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \diagdown \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \diagdown \end{array}$	100

Tabla 5 (Continuación)

(Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo I)

(Larvas de Tenebrio molitor en el suelo)

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 10 ppm
	100
	100
	100
	100
	100
	100

Ejemplo F

Ensayo de concentración límite/insectos del suelo II.

Insecto de ensayo: Cresas de Phorbia antiqua en el suelo.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

5 Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

Para obtener una preparación adecuada de
substancia 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
10 deseada.

Se mezcla la preparación de sustancia
activa íntimamente con tierra. En ésto, la concentración de la substan-
cia activa en la preparación no tiene prácticamete ninguna importan-
cia, decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por
15 unidad de volúmen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm
(* mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en
reposo a la temperatura ambiente.

Al cabo de 24 horas, se introducen los ani-
males de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se
20 determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose
los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un
100%, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0 %,
si sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamen-
te igual que en la tierra testigo no tratada.

Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla 6:

T A B L A 6

Ensayo de concentración límite/insectos del suelo II

Insecto de ensayo: Cresas de Phorbia antiqua en el suelo

Sustancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 10 ppm
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \diagdown \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \diagdown \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{S} \diagup \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \diagdown \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \diagup \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \end{array}$	100

Tabla 6 (Continuación)

Ensayo de concentración límite/insectos del suelo II

Insecto de ensayo: Cresas de Phorbia antiqua en el suelo

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 10 ppm
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \diagdown \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \text{---} \diagdown \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{iso-C}_4\text{H}_9\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \diagdown \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \diagdown \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \diagdown \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}) \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \diagdown \end{array}$	100

tabla 6 (Continuación)

Ensayo de concentración límite/insectos del suelo II

Insecto de ensayo: Cresas de Phorbia antiqua en el suelo

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 10 ppm
	100
	100
	100
	100
	100
	100

Ejemplo G

Ensayo de concentración límite/nematodos

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

Para obtener 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 la concentración con agua hasta la concentra-
10 ción deseada.

La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan
15 solo la cantidad de sustancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad se indica en ppm. Se introduce la tierra tratada en macetas, se siembra lechuga y se guardan las macetas a una temperatura de invernáculo de 27°C.

Al cabo de cuatro semanas, se examinan
20 las raíces de la lechuga en cuanto a su ataque por nematodos (agallas de raíces), y se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa. El grado de efecto es de un 100%, si es totalmente evitado el ataque, mientras que es de un 0%, si el ataque es exactamente igual a aquel en las plantas testigos en tierra no tratada, pero infestada de
25 igual modo.

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados, constan en la siguiente tabla 7:

T A B L A 7

Ensayo de concentración límite/nematodos
Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Sustancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 10 ppm
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \text{S} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	100

Ejemplo H

Ensayo con nematodos parasitantes

Unas larvas infecciosas III de *Haemonchus contortus* son expuestas in vitro a diluciones acuosas de las sustancias de ensayo y al cabo de 3 horas son examinadas microscópicamente en comparación con larvas testigos no tratadas en cuanto a la movilidad de las larvas.



Valen los siguientes índices de evaluación:

- 3 = todas las larvas extendidas, sin movimiento,
- 2 = larvas arrolladas en espiral, en parte todavía ligeramente móviles,
- 1 = movimiento de las larvas, en comparación con las larvas testigos, manifiestamente aminorado o movimiento tembloroso rápido,
- 0 = normalmente móviles, como las larvas testigos.

Las sustancias activas ensayadas, las composiciones aplicadas y los resultados obtenidos son apreciables en la siguiente Tabla 8:

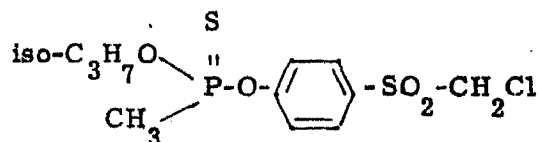
T A B L A 8

Ensayo con nematodos parasitantes

Substancia activa	Concentración en $\mu\text{g/ml}$	Evaluación
$\text{ClCH}_2\text{-SO}_2\text{-}$  $\text{-O-P(=S)(OC}_2\text{H}_5\text{)CH}_3$	10.000	3
	1.000	3
	100	3-2
	30	2
	10	1
	3	0
$\text{ClCH}_2\text{-SO}_2\text{-}$  $\text{-O-P(=S)(OC}_2\text{H}_5\text{)C}_2\text{H}_5$	10.000	2
	1.000	2
	100	2
	30	1
	10	0

Ejemplos de preparación:

Ejemplo No. 1:

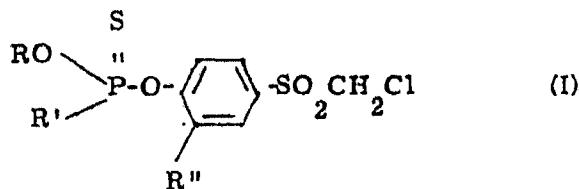


Una mezcla de 20,7 g (0,1 mol) de 4-cloro-


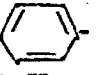
5 metilsulfonilfenol, 15,2 g (0,11 moles) de carbonato de potasio, 300 ml de acrilonitrilo y 17,3 g (0,1 mol) de cloruro éster O-iso-propílico del ácido metano-tionofosfórico, es agitada durante 2 horas a 45°C. Después de la adición de 400 ml de tolueno se lava la mezcla de reac-

10 ción dos veces cada vez con 300 ml de agua, se deshidrata la fase orgánica con sulfato de sodio y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo es sometido a la destilación incipiente. De esta manera se obtienen 24,3 g (72 % de la teoría) del éster O-iso-propil-O-(4-clorometilsulfonilfenílico) del ácido metano-tionofosfónico en forma de cristales incoloros con un punto de fusión de 59°C.

15 En forma análoga pueden prepararse los siguientes compuestos de fórmula



Ejem- plo No. R	R'	R''	Rendimien- to (% de la teoría)	Datos físicos (índice de re- fracción: punto de fusión °C)
20 2 CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	Cl	55	²¹ n _D : 1,5735

Ejemplo No.	R	R'	R''	Rendimiento (% de la teoría)	Datos físicos (índice de refracción, punto de fusión °C)
3	C ₂ H ₅ -		Cl	64	n _D ²¹ : 1,5961
4	C ₂ H ₅ -		H	66	n _D ²⁴ : 1,5909
5	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	H	75	n _D ²⁴ : 1,5575
6	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -	H	68	n _D ²⁰ : 1,5642
7	iso-C ₄ H ₉ -	C ₂ H ₅ -	H	52	n _D ²⁰ : 1,5456
8	iso-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	H	51	n _D ²⁰ : 1,5531
9	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	H	44	n _D ²⁰ : 1,5488
10	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	Br	70	n _D ²⁶ : 1,5832
11	iso-C ₃ H ₇ -	CH ₃ -	Br	38	110
12	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -	Br	52	n _D ²⁶ : 1,5900
13	iso-C ₄ H ₉ -	C ₂ H ₅ -	Br	64	n _D ²³ : 1,5681
14	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	Cl	94	n _D ²⁴ : 1,5550
15	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -	Cl	85	n _D ²⁴ : 1,5672
16	sec-C ₄ H ₉ -	CH ₃ -	Cl	84	n _D ²⁴ : 1,5528
17	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	H	64	n _D ²⁹ : 1,5675
18	CH ₃ -	CH ₃ -	H	41	n _D ²⁰ : 1,5808

La preparación de los materiales de partida

(II), en los cuales R'' representa hidrógeno o cloro, está descrita en la Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania No.

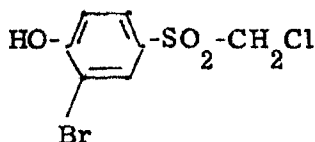
5

2. 357. 526.

Para el caso de que R'' representa bromo, 1:

los compuestos pueden ser preparados por ejemplo como se describe

a continuación.

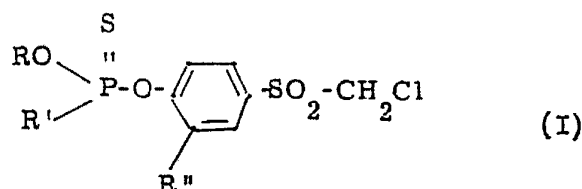


En una solución de 206,5 g (1 mol) de
4-clorometilsulfonilfenol en 500 ml de ácido acético glacial se instilan
5 a temperatura ambiente 160 g (1 mol) de bromo: se agita la mezcla
todavía durante una hora a 45^o C y, después de su enfriamiento, se la
vierte en 1,5 litros de agua helada. El producto precipitado es recogido
por succión y recristalizado en tolueno. Así se obtienen 185 g
(65 % de la teoría) de 2-bromo-4-clorometilsulfonilfenol como polvo
10 incoloro con el punto de fusión de 158-160^o C.

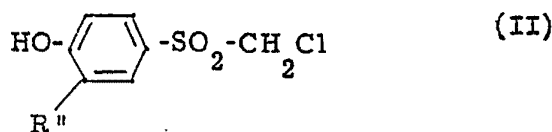
Descrita suficientemente la naturaleza
del invento, así como la manera de realizarse en la práctica,
debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-
cadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
15 no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

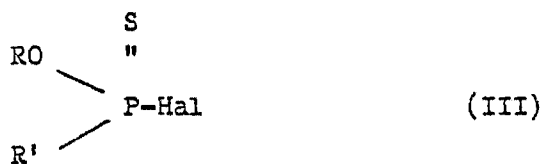
1.- Procedimiento para preparar ésteres O-fenílicos de ácidos tionofosfónicos, de fórmula



5 en la cual R y R' representan radicales alquilo iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono, R' representa además fenilo y R'' representa hidrógeno o halógeno; caracterizado porque se hacen reaccionar fenoles sustituidos de fórmula



10 en la cual R'' tiene el significado arriba indicado, eventualmente en presencia de un aceptor de ácido o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio, con halogenuros-ésteres O-alquílicos de ácidos tionofosfóricos de fórmula



en la cual R y R' tienen los significados arriba indicados y Hal representa halógeno, preferiblemente cloro, a temperaturas entre 0 y 120°C, con preferencia entre 30 a 60°C.

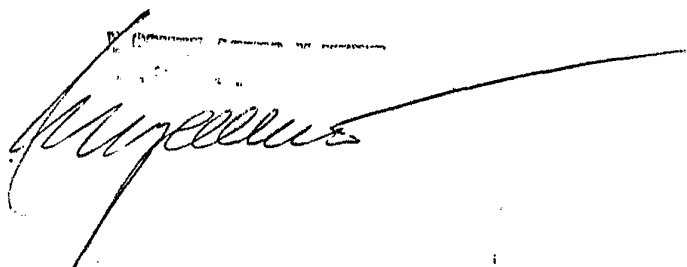
26

2.- Procedimiento para preparar ésteres
O-fenílicos de ácidos tionofosfónicos, tal y como queda sus-
tancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 39 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 FEB. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over a faint, illegible stamp. The signature is highly cursive and extends across the width of the page.

A small, handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page, consisting of a few loops and a tail.