



ES 459627 A1
FECHA DE PRESENTACION
- 8 JUN. 1977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 25 764.7	9 de junio 1976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL COFF/AOIN	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para la preparación de ésteres trifluorometiltio-
-fenílicos de los ácidos tiofosfórico y di-tiofosfórico"

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Hellmut Hoffmann
Erich Klauke
Ingeborg Hammann
Wilhelm Stendel

73 TITULAR (ES)

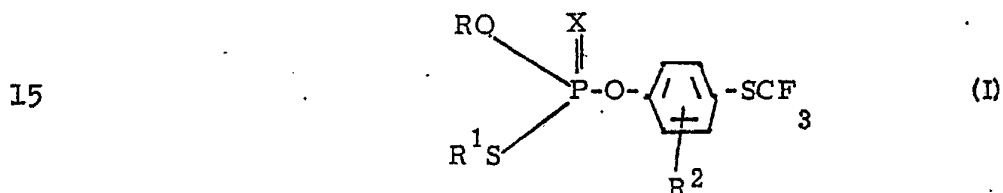
74 REPRESENTANTE

Gómez-Acebo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos ésteres trifluorometiltio-fenílicos de ácidos tiofosfórico y ditiofosfórico, útiles como insecticidas y acaricidas.

5 Ya es conocido que ésteres trifluorometiltio-fenílicos de los ácidos tiofosfórico y tiofosfónicos, por ejemplo el éster O, O-dimetil-O-(3-metil-4-trifluorometiltio-fenílico) del ácido tiofosfórico y el éster O-etil-O-(2-metil-4-trifluorometiltio-fenílico) del ácido tionoetanofosfónico, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese Patente publicada de la Rep. Fed. 10 de Alemania No. 1.153.747).

Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres trifluorometiltio-fenílicos de los ácidos tiofosfórico y di-tiofosfórico de fórmula



en la cual

R y R¹ representan radicales alquilo iguales o diferentes,

R² representa hidrógeno o alquilo y

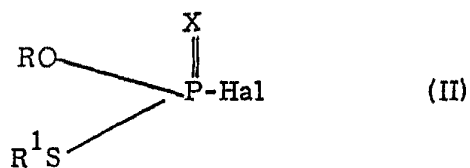
X oxígeno o azufre,

20 se distinguen por fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

Además se ha encontrado que los ésteres trifluorometiltio-fenílicos de los ácidos tiofosfórico y di-tiofosfórico

(I) son obtenidos, si

- a) halogenuros diésteres O, S-dialquílicos de los ácidos tiofosfórico y di-tiofosfórico de fórmula



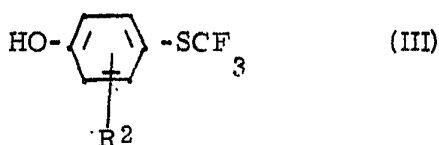
5

en la cual

R, R¹ y X tienen los significados arriba indicados y

Hal representa halógeno, preferiblemente cloro,

se hacen reaccionar con 4-trifluorometiltio-fenoles de fórmula



10

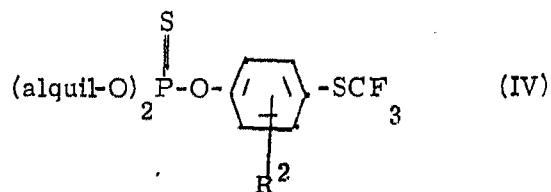
en la cual

R² tiene el significado arriba indicado eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un disolvente o diluyente,

o

15

- b) ésteres O, O-dialquil-O-(4-trifluorometiltio-fenílicos) del ácido tionofosfórico de fórmula

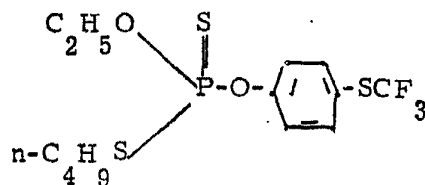
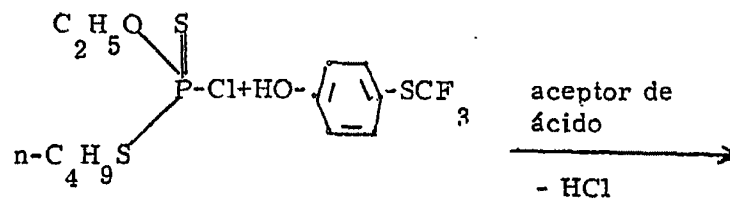


en la cual

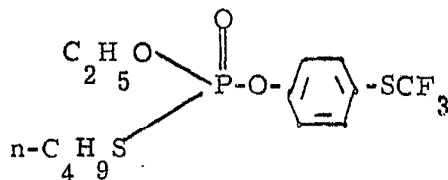
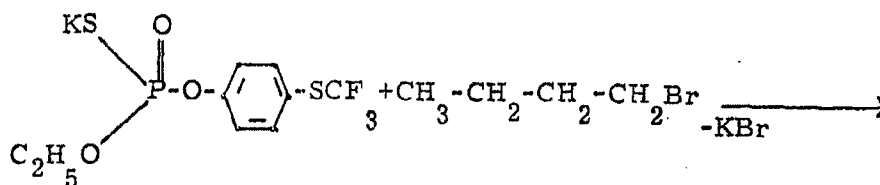
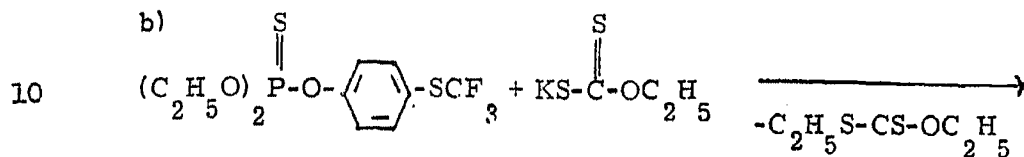
ácido tionotiofosfórico y el 4-trifluorometiltiofenol, o bien el éster O,O-dietil-O-(4-trifluorometiltio-fenlico) del ácido tionofosfórico, etil-xantogenato de potasio y 1-bromo-n-butano, el desarrollo de la reacción de las dos variantes de procedimiento (a)

5 y (b) puede ser representado por los siguientes esquemas de fórmulas.

a)



b)



Las sustancias de partida a emplear están definidas en forma general por las fórmulas (II) a (VI).

En las mismas, sin embargo, representan con preferencia.

5 R alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono, particularmente etilo,

R¹ alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, particularmente n-propilo,

R² hidrógeno o metilo y

M un equivalente de sodio o de potasio.

10 Los halogenuros diésteres O, S-di-alquílicos de los ácidos tiofosfórico y di-tiofosfórico (II) son conocidos y preparables según procedimientos usuales, lo mismo que los 4-trifluorometiltio-fenoles (III), los ésteres O, O-dialquil-O-(4-trifluorometiltio-fenílicos) del ácido tiofosfórico (IV), los xantogenatos alcalinos (V), así como los halogenuros de alquilo (VI).

15

Como ejemplos de los halogenuros diésteres O, S-dialquílicos de los ácidos tiofosfórico y di-tiofosfórico (II), en detalle sean mencionados:

20 los cloruros diésteres O, S-dimetílico, O, S-dietílico, O, S-di-n-propílico, O, S-di-iso-propílico, O, S-di-n-butílico, O, S-di-iso-butílico, O-etil-S-n-propílico, O-etil-S-iso-propílico, O-etil-S-n-butílico, O-etil-S-sec-butílico, O-n-propil-S-etílico, O-n-propil-S-iso-propílico, O-n-butil-S-n-propílico y O-sec-butil-S-etílico del ácido tiofosfórico y los correspondientes tiono-análogos.

25

Como ejemplos de los 4-trifluorometiltio-

fenoles (III) sean mencionados:

4-trifluorometiltiofenol,

3-metil-4-trifluorometiltiofenol,

Además, como ejemplos de los ésteres

5 O, O-dialquil-O-(4-trifluorometiltio-fenlicos) del ácido tionofos-
fórico (IV), en detalle sean mencionados:

éster O, O-dimetil-O-(4-trifluorometiltio-fenlico) del ácido tiono-
fosfórico,

10 éster-O, O-dietil-O-(4-trifluorometiltio-fenlico) del ácido tiono-
fosfórico,

éster O, O-di-n-propil-O-(4-trifluorometiltio-fenlico) del ácido
tionofosfórico,

éster O, O-dimetil-O-(3-metil-4-trifluorometiltio-fenlico) del ácido
tionofosfórico,

15 éster O, O-dietil-O-(3-metil-4-trifluorometiltio-fenlico) del ácido
tionofosfórico,

éster O, O-di-n-propil-O-(3-metil-4-trifluorometiltio-fenlico) del
ácido tionofosfórico.

20 Como xantogenatos (V) sean mencionados
los xantogenatos de sodio y de potasio.

Además, como ejemplos de los halogenu-
ros de alquilo (VI), sean mencionados en detalle:

bromometano, bromoetano, 1-bromopropano, 2-bromopropano,
1-bromobutano.

25 El procedimiento para la producción de los

compuestos según la invención es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes, y diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente los

5 hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, nafta, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, los éteres, por ejemplo, éter dietílico y éter dibutílico, dioxano, además las cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metiliso-

10 butilcetona; además los nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

Como aceptores de ácido pueden encontrar empleo todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como los carbonatos de sodio y de potasio, los metilatos o etilatos de sodio y de potasio, además las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, como por ejemplo trietilamina, trimetil-

15 amina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina.

La temperatura de reacción puede ser

20 variada entre márgenes amplios. Por lo general se trabaja entre 0 y 120°C, preferiblemente entre 20 y 85°C.

Por lo general se deja desarrollar la reacción a la presión normal.

Para la realización de la variante de procedimiento (a), se aplican las sustancias de partida preferiblemente

25

en la proporción equimolar. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta ninguna ventaja substancial. Por lo general, los componentes de reacción son reunidos en uno de los disolventes indicados en presencia de un aceptor de ácido y, en la mayoría de los casos, son agitados a una temperatura más elevada durante una o varias horas para completar la reacción. Subsiguientemente se agrega un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno, a la mezcla y se elabora la fase orgánica como usualmente, por lavado, secado y destilación del disolvente.

Para la realización de la variante de procedimiento (b), preferiblemente se agrega el xantogenato en un exceso del 10 al 15% al éster del ácido fosfórico y se calienta la mezcla de reacción durante varias horas a la temperatura de ebullición con reflujo, se la enfria y se la mezcla con agua y éter. Las fases son separadas, la fase acuosa es filtrada, el agua es eliminada por destilación, el aceite que queda es mezclado sin purificación ulterior con un exceso de halogenuro de alquilo eventualmente en presencia de un disolvente y es calentado durante varias horas con reflujo. Después del enfriamiento se agrega un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno, a la mezcla y se elabora la fase orgánica como usualmente por lavado, secado y eliminación del disolvente por destilación.

Los nuevos compuestos se presentan en forma de aceites insolubles en agua que en parte no pueden ser destilados sin descomposición, pero que pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles y así purificados por la llamada "desti-

lación incipiente", vale decir, por un calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su caracterización sirve el índice de refracción.

Como ya se ha mencionado varias veces,
5 los ésteres trifluorometiltio-fenlicos de los ácidos tiosfórico, y di-tiosfórico se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobresaliente. Son eficaces no solamente contra parásitos de plantas, antihigiénicos y de provisiones, sino también en el sector de la medicina veterinaria contra parásitos animales (ectoparásitos),
10 tales como larvas parasitarias de moscas y tienen con baja fitotoxicidad, un buen efecto contra insectos tanto chupadores como mordedores y contra ácaros.

Por esta razón los compuestos según la invención pueden ser aplicados con buen resultado como parasiticidas en el sector de la protección de plantas, así como en los sectores de la higiene y de la protección de provisiones y de la veterinaria.
15

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 eficaces contra especies normalmente sensibles y resistentes, así
20 como contra todos los estados o estados individuales de desarrollo
25

A los parásitos arriba mencionados

pertenece:

del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscius asellus*,

Armadillidium vulgare, *Porcellio scaber*,

5 del orden de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*,

del orden de quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,

Scutigere spec,

del orden de Symphyla, por ejemplo *Scutigereella immaculata*,

del orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*,

10 del orden de Collembola, por ejemplo *Onychiuros armatus*,

del orden de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta*

americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta*

domesticus, *Grylotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*,

Melanoplus differentialis, *Schistocerca gregaria*.

15 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*, *Pemphigus*

spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus*

spp.,

20 del orden de Mallophaga, por ejemplo *Trichodectes* spp., *Damalinea*

spp.,

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

Thrips tabaci,

del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster* spp., *Dysder-*

25 *cus 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 brassicae, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*,
5 *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*, *Nilapar-*
vata lugens, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus*
10 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 chrysoorrhoea. *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*,
15 *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias*
insulana, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*,
Panolis flammea, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia*
ni, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubi-*
lalis, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*,
20 *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*,
Homona magnanima, *Tortrix viridana*,
- del orden de los colepópteros, por ejemplo *Anobium punctatum*,
Rhixopertha dominica, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*,
Hylotrupes bajulus, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*,
25 *Pahedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*,

- Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzophilus surinamensis,
Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus,
Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assisimilis, Hypero
positica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp.,
5 Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp.,
Niptus hololeucus, Gibbium Psylloides, Tribolium spp., Tenebrio
molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha,
Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
- del orden de los himenópteros, por ejemplo Diprion spp., Hoplo-
10 campa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.,
del orden de los dípteros, por ejemplo aedes spp., Anopheles spp.
Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp.,
Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp.,
Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys
15 spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp.,
Biblio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomya hyoscyami,
Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa,
del orden de los sifonápteros, por ejemplo Xenopsylla cheopis,
Ceratophyllus spp.,
- 20 del orden de los arácnidos, por ejemplo Scorpio maurus, Latrodec-
tus mactans,
del orden de los ácaros, por ejemplo Acarus sirp, Argas spp.,
Ornithodoros spp., Dermanysus gallinae, Eriophyes ribis,
Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp.,
25 Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp.,

Chorintes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia
praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.,

5 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 formulaciones.

10 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 entre 0,0000001 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.

15 En la aplicación contra parásitos antihi-
giénicos y de provisiones, las sustancias activas se distinguen por un sobresaliente efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

20 Las sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos arrojables, suspensiones, polvos preparados de espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsion, polvos desinfectantes de semillas, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas,
25 en capsulaciones finísimas en sustancias polímeras y en envolturas

para 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.

5 Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo por mezclado de las sustancias activas 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
10 agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

15 Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos; 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,
20 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 gaseos, por ejemplo gases impelentes de
25 aerosoles, tales como hidrocarburos 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

5 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

10 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

15 de arilo, así como hidrolizados de proteínas, como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes tales como carboximetilcelulosa, polímeros pulverulentos, granulares o en forma de látices naturales y sintéticos,

20 tales como goma arábiga, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como alizarina,

25 colorantes azoicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales

como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

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

5

Ejemplo A

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

10

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

15

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

20

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100% que fueron matados todos los pulgones, mientras que 0% significa que no fué matado ningún pulgón.

25

Las sustancias activas, sus concentraciones los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla A:

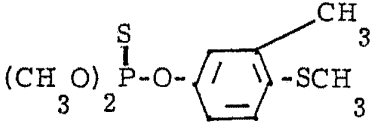
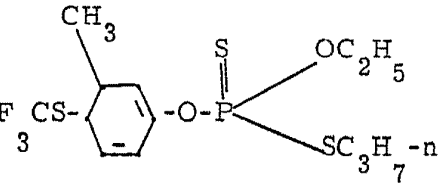
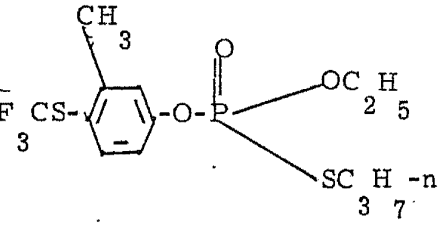
TABLA A

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día.
<p>(conocido)</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 0</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 98</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>

TABLA B

(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días.
 <p>(conocido)</p>	0,1	0
	0,1	100
	0,1	100

Ejemplo C

Ensayo con larvas de moscas parasitantes

Disolvente: 35 partes en peso de éter etileno-poliglicólico-mono-
metílico

5 Emulgente: 35 partes en peso de éter nonil-fenol-poliglicólico.

10 Para la preparación de una formulación de sustancia activa adecuada se mezclan 30 p.e.p. de la sustancia activa correspondiente con la cantidad indicada de disolvente que contiene la proporción de emulgente indicada arriba, diluyéndose el concentrado así obtenido a la concentración deseada con agua.

Se colocan en un tubito de ensayos que contiene unos 2 cm³ de músculo de caballo, unas 20 larvas de moscas (*Lucilia cuprina*).

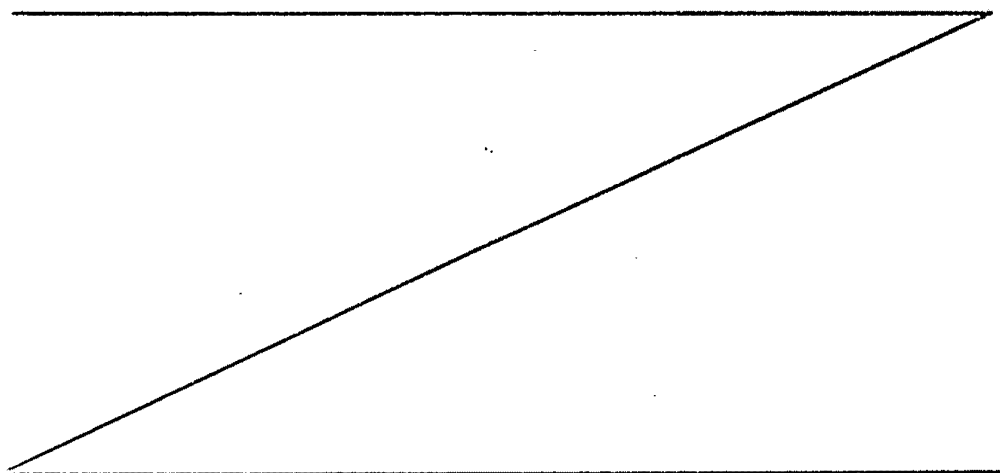
15 Sobre esta carne de caballo se colocan 0,5 ml de la fórmula de sustancia activa. Luego de 24 hs se determina el grado de mortandad en %, significando el 100% que han muerto todas las larvas y el 0% que no ha muerto ninguna.

20 Las sustancias activas ensayadas, las concentraciones de sustancia activa y los resultados obtenidos del ensayo se pueden observar en la tabla C que sigue.

TABLA C

Ensayo con larvas parasitarias de moscas (*Lucilia cuprina*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en ppm.	grado de destrucción en %
<p> $\begin{matrix} \text{C H O} \\ 2 \ 5 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{P} \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{SCF}_3 \\ \\ \text{C} \\ 3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{n-C H S} \\ 3 \ 7 \end{matrix}$ </p>	<p>100 30 10</p>	<p>100 100 100</p>
<p> $\begin{matrix} \text{C H O} \\ 2 \ 5 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{P} \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{SCF}_3 \\ \\ \text{C} \\ 3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{n-C H S} \\ 3 \ 7 \end{matrix}$ </p>	<p>100 30 10</p>	<p>100 100 100</p>



Ejemplo D

Ensayo de concentración límite / nematodos.

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

10 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 de emulgente y se diluye la concentración con agua hasta la concentración deseada.

15 La preparación de sustancia activa es mezclada intimamente 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 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.

20 Al cabo de cuatro semanas, se examinan 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 igual modo.

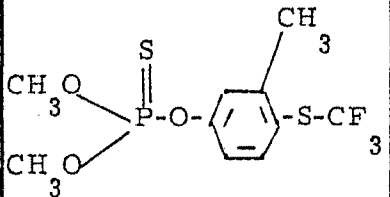
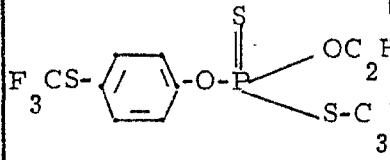
25

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

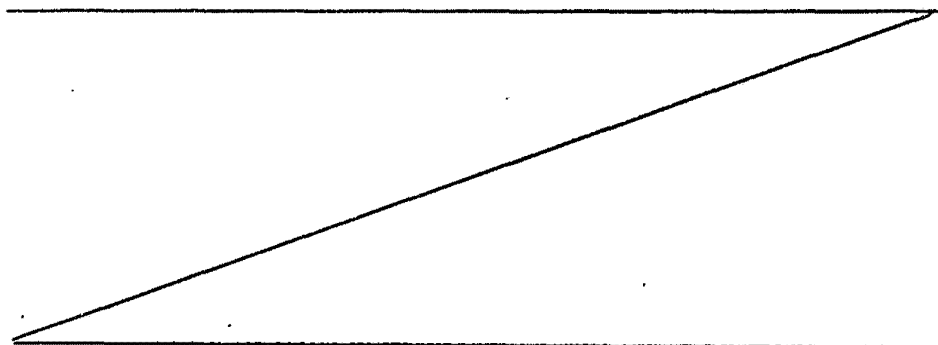
TABLA D

Ensayo de concentración límite/nematodos

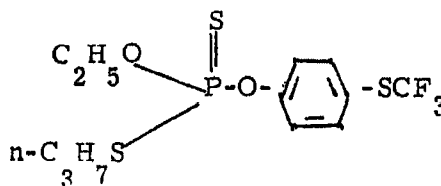
(Meloidogyne incognita)

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 5 ppm.
<div style="text-align: center;">  <p>(conocido)</p> </div>	0
<div style="text-align: center;">  </div>	100

5



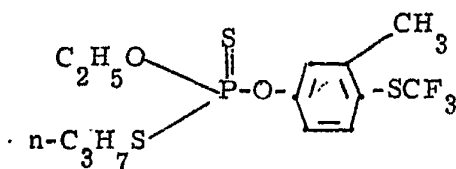
Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1:

- En un matraz con agitador, embudo de goteo y termómetro, se disuelven 19,4 g (0,1 mol) de 4-trifluorometiltiofenol en 100 cm³ de acetonitrilo y se mezcla la solución obtenida con 15 g de polvo de carbonato de potasio (10% de exceso). En esta suspensión se instilan dentro de 20 minutos 22 g (0,1 mol) de cloruro diéster O-etil-S-n-propílico del ácido ditiofosfórico, subiéndose así la temperatura desde 25° hasta 48° C. Se sigue agitando la mezcla de reacción durante 2 horas a la temperatura ambiente, se la recoge en tolueno y se lava la solución toluénica sucesivamente con agua, con una lejía de soda cáustica al 5% y nuevamente con agua. La fase orgánica es deshidratada con sulfato de sodio, filtrada y liberada del disolvente bajo presión reducida. Se obtienen 34,2 g (91% de la teoría) del éster O-etil-S-n-propil-O-(4-trifluorometiltiofenílico) del ácido fosfórico en forma de un aceite insoluble en agua y de color amarillo claro con índice de refracción $n_D^{25} : 1,5282$.

20

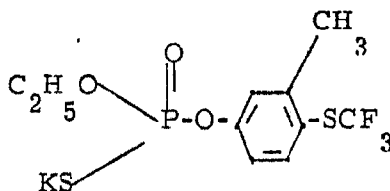
La preparación del compuesto



procede en forma análoga. El rendimiento asciende a un 82% de la teoría. El producto tiene índice de refracción n_D^{22} : 1.5283.

Ejemplo 2

a)



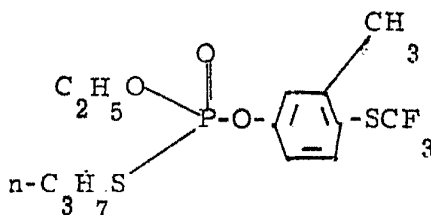
5

10

15

A una solución de 90 g (0,25 moles) del éster O,O-dietil-O-(3-metil-4-trifluorometiltio-fenilico) del ácido tionofosfórico en 250 cm³ de acetonitrilo se agregan 45 g (0,28 moles) de xantogenato de potasio, subsiguientemente se calienta la mezcla durante aproximadamente 4 horas a temperatura de ebullición con reflujo, se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se la mezcla con 200 cm³ de agua y 200 cm³ de éter dietílico. En un embudo separador, se separa cuidadosamente la fase acuosa inferior y se la libera por filtración mediante un filtro de papel de restos remanentes de disolvente. Después de la eliminación del agua por destilación bajo presión reducida, quedan 93 g (aproximadamente 100% de la teoría) de tiofosfato de O-etilo-O-(3-metil-4-trifluorometiltio-fenilo) y potasio en forma de un aceite viscoso que, sin otra purificación puede hacerse reaccionar ulteriormente.

b)



20

A una solución de 93 g (0,25 moles) de tiolfosfato de O-etilo-O-(3-metil-4-trifluorometiltio-fenilo) y potasio obtenible como se ha descrito bajo a), en 200 cm³ de acetonitrilo, se agregan 40 g (0,32 moles) de 1-bromopropano, y se la calienta durante 3 horas a temperatura de ebullición con reflujo. Después del enfriamiento de la solución se la diluye con tolueno y se la lava dos veces con agua; después de la separación de la fase orgánica, ésta es deshidratada con sulfato de sodio y es filtrada y el disolvente es eliminado del filtrado por destilación bajo presión reducida.

Se obtienen 69 g (74% de la teoría) del éster O-etil-S-n-propil-O-(3-metil-4-trifluorometiltio-fenílico) del ácido tiolfosfórico en forma de un aceite insoluble en agua de color amarillo claro y con índice de refracción n_D^{25} : 1,5009.

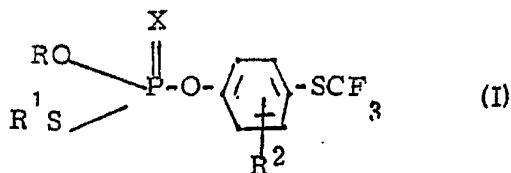
Descrita suficientemente la naturaleza de la invención así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento

para la preparación de ésteres trifluorometiltio-
fenlicos de los ácidos tiosfórico y di-tiosfórico de fór-
mula

5



en la cual

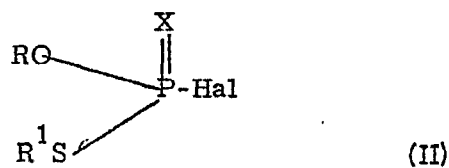
R y R¹ representan radicales alquilo iguales o diferentes,

R² representa hidrógeno o alquilo y

10

X oxígeno o azufre; caracterizado porque:

a) halogenuros diésteres O, S-dialquílicos de los ácidos tiosfó-
co y di-tiosfórico de fórmula



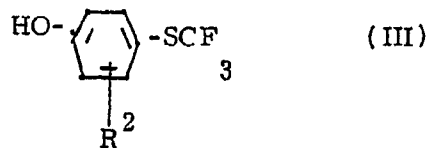
en la cual

R, R¹ y X tienen los significados indicados anteriormente

15

m/e

Hal representa halógeno, preferiblemente cloro, se hacen reaccionar con 4-trifluorometiltio-fenoles de fórmula

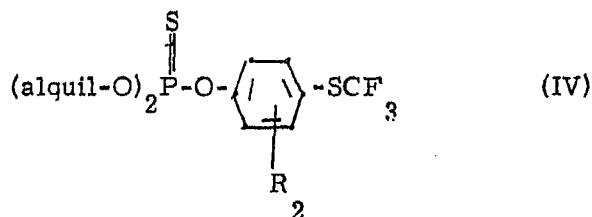


en la cual

5 R² tienen el significado indicado anteriormente, eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un disolvente o diluyente.

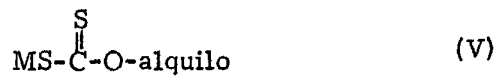
o

10 b) ésteres O,O-dialquil-O-(4-trifluorometiltio-fenílicos) del ácido tionofosfórico de fórmula



en la cual

15 R² tiene el significado indicado anteriormente, y "alquilo" significa alquilo de bajo peso molecular, se hacen reaccionar primeramente con un xantogenato alcalino de fórmula

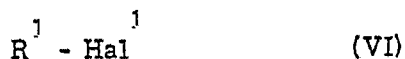


en la cual

mCe

"alquilo" tiene el significado arriba indicado, y

M significa un equivalente de metal alcalino y subsiguientemente con un halogenuro de alquilo de fórmula



5 en la cual

R¹ tiene el significado indicado anteriormente y

Hal¹ significa halógeno, preferiblemente cloro o bromo, eventualmente en presencia de un disolvente.

10 2.- Procedimiento para la preparación de ésteres trifluorometiltio-fenlicos de los ácidos tiofosfórico y di-tiofosfórico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 8 JUN. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ AGERO Y POMBO
p. p. Firmador J. Suarez Diaz



MG