



28 MAY 1949

188414

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

188414

28 MAY. 1949

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCIÓN

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N. Y. Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR ESTERES FOSFATICOS ORGANICOS".-

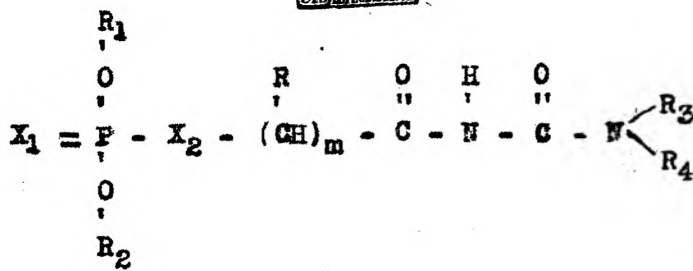
El presente invento se refiere a esteres de fosfatos orgánicos nuevos y útiles y a métodos para prepararlos.

Estos nuevos compuestos son esteres fosfaticos que se conforman a la fórmula general:

5



188414



5

donde X_1 y X_2 son azufre u oxígeno, R es hidrógeno o un radical alcohólico, R_1 y R_2 son radicales alcohólicos, gralcohólicos o arílicos, R_3 y R_4 son hidrógeno, o radicales alcohólicos o arílicos, y $-m-$ representa un número entero pequeño.

10

En los nuevos compuestos, R_1 y R_2 pueden ser los mismos o diferentes radicales. Además, ha de entenderse que cuando R_1 y R_2 representan radicales alcohólicos, representan los radicales hidrocarburos tanto de cadena recta como de cadena ramificada, saturados e insaturados y los cicloalifáticos. Los radicales R_1 y R_2 pueden llevar también sustituyentes halógenos, especialmente cloro y bromo. Ejemplos típicos de estos radicales son el metilo, el etilo, el n-propilo, el isopropilo, el isobutilo, el amilo sec., el n-hexilo, el 2-etilhexilo, el n-otilo, el n-decilo, el n-dodecilo, el oleílo, el cetilo, el cerilo, el alilo, el bromoetilo, el 2-cloretilo, el ciclohexilo, el bencilo, el fenilo, el p-clorofenilo, y el o-, m- y p-nitrofenilo.

15

20

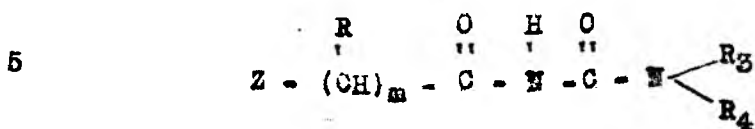
Los compuestos de este invento poseen características generales pesticidas, incluyendo propiedades insecticidas rodenticidas y fungicidas. También pueden emplearse como protectoras contra la corrosión, plastificantes, agentes de flotación y adiciones para el petróleo.

25

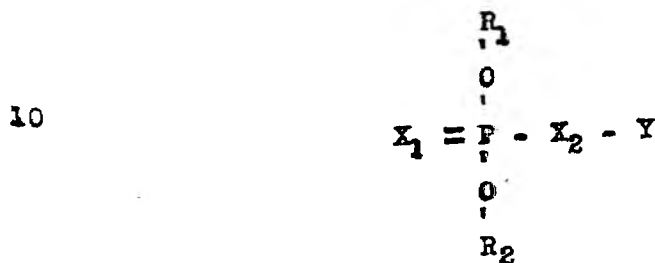


188414

De acuerdo con el invento, estos esteres de fosfatos orgánicos se preparan haciendo reaccionar una haloacilurea de la fórmula general:



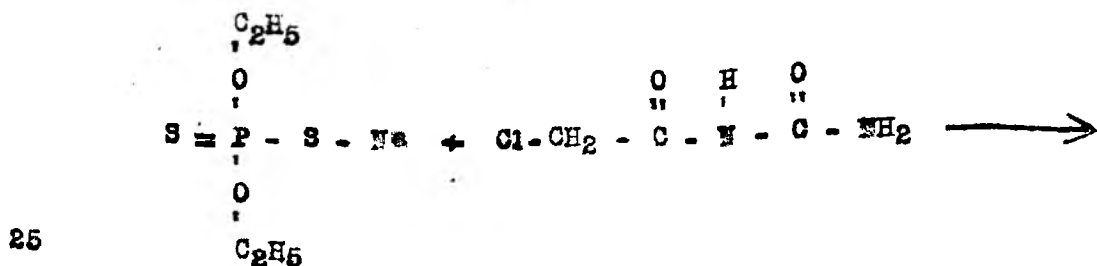
donde Z es cloro o bromo, con un fosfato de la fórmula general:



donde Y representa un metal formador de álcali.

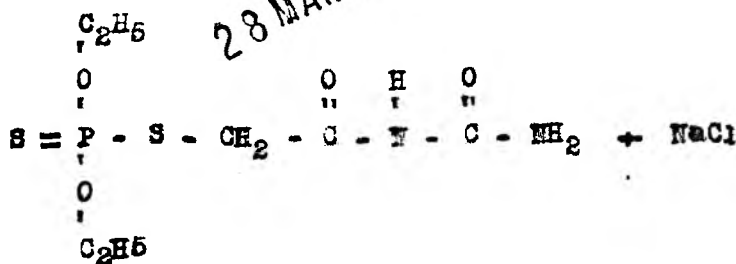
La expresión "metal formador de álcali" según se usa en esta Memoria preterde cubrir los metales alcalinos (con inclusión del amonio), y los metales alcalino-térreos.

Una reacción típica en la cual ditiofosfato sodio O, O-dietílico se hace reaccionar con cloroacetilurea para producir ditiofosfato de O, O-diétil mercaptoacetilurea puede ilustrarse como sigue:





188414



5

10

15

20

25

Se obtienen grandes rendimientos de los productos deseados realizando la reacción en presencia de un disolvente. Tales disolventes incluyen el agua, los alcoholes monovalentes alifáticos de bajo peso molecular, las cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, metil bencil cetona, ciclohexanona, acetofenona, y similares; ésteres alifáticos tales como acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de 2-etilhexilo, propionato de metilo, butirato de metilo, butirato de etilo, y butirato de isopropilo; nitrilos alifáticos saturados, tales como acetonitrilo y propionitrilo; dioxano, nitrobenzono, clorobenceno, tolueno, xileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dimetoxietano, y los fosfatos trialcohólicos tales como fosfato trimetílico, fosfato trietílico, y fosfato triisopropílico.

La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura dentro de la escala desde unos 20° a 150°C. Sin embargo, pueden emplearse temperaturas fuera de esta escala, de acuerdo con el tipo de reactivos y disolventes utilizados.

Un método alternativo de acuerdo con el invento consiste en emplear en lugar del fosfato de metal formador de álcali el ácido correspondiente y un compuesto básico de metal formador de álcali, teniendo el último alcalinidad suficiente

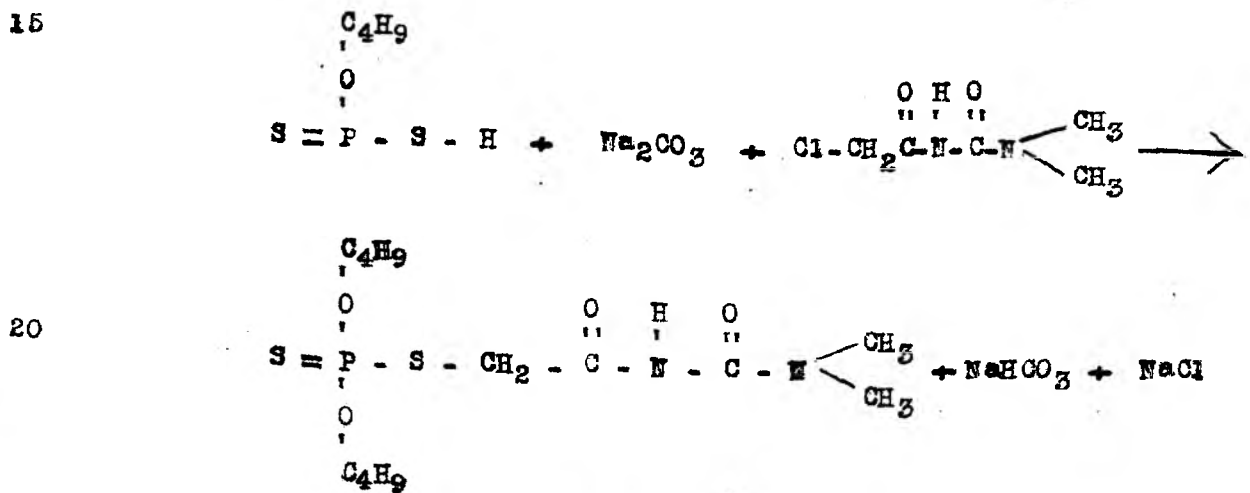


1949

188414

para neutralizar dicho ácido. Evidentemente, este procedimiento evita la preparación inicial y el aislamiento del fosfato de metal formador de álcali. Tales compuestos básicos de metal formador de álcali incluyen, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato bórico, carbonato magnésico, carbonato lítico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico, hidróxido de estroncio, hidróxido de magnesio, hidrosulfuro sódico, borato sódico, arsenato tripotásico, arsenito tripotásico, pirofosfato sódico, pirofosfato magnésico, pirofosfato potásico, fosfato de bario, fosfato trisódico, y similares.

Empleando el mencionado procedimiento en la preparación de ditiofosfato de O,O-di-n-butil 1-mercaptoacetil-3,3-dimetilurea, la reacción puede ilustrarse como sigue:



Las halocetilureas utilizadas en la preparación de los compuestos del presente invento son compuestos conocidos preparados por métodos bien divulgados, por ejemplo, la cloroacetilurea se produce haciendo reaccionar cloruro de cloroacetileno con urea.



188414

Los ejemplos siguientes en las cuales las partes son en peso ilustran todavía el invento.

Ejemplo 1.

5 50 partes de ácido O,O-diethyl ditioposfórico (93 %) se añadieron lentamente a una mezcla bien agitada de 26.5 partes de carbonato sódico anhídrido suspendidas en 100 partes de metil isobutil cetona. La temperatura de la mezcla subió espontáneamente a unos 40°C. 34.1 partes de cloroacetilurea se añadieron lentamente y la mezcla resultante se matuvo
10 a 60-65°C con agitación continuada durante un período de 6 horas. La mezcla de reacción caliente se filtró a través de un embudo de vidrio sinterizado. El filtrado se calentó bajo vacío para expulsar por destilación la metil isobutil cetona, y el sólido resultante se recristalizó desde tetracloruro de carbono. El producto, ditioposfato de O,O-diethyl mercaptoacetilurea, era un material cristalizado incoloro que fundió
15 a 93-95°C.

Ejemplo 2.

20 Se empleó el procedimiento del ejemplo 1 usando 43.8 partes de ácido O,O-dimetil ditioposfórico (90 %), 26.5 partes de carbonato sódico anhídrido, 100 partes de metil isobutil cetona, y 34.1 partes de cloroacetilurea. El producto ditioposfato de O,O-dimetil mercaptoacetilurea, después de recristalización desde tetracloruro de carbono, era un material cristalizado incoloro, que fundía a 117-118°C.
25



188414

28
Ejemplo 3.

5 El procedimiento del ejemplo 1 se repitió usando 40 partes de ácido O,O-dietil ditioposfórico (93 %), 21.2 partes de carbonato sódico anhidro, 150 partes de metil isobutil cetona, y 44.6 partes de alfa-bromoisovalerilurea. El producto, ditioposfato de O,O-dietil alfa-mercaptoisovalerilurea, después de recristalización desde una mezcla de tetracloruro de carbono y hexano (partes iguales en volumen) era un material cristalizado incoloro que fundía a 96-97°C.

10 Ejemplo 4.

15 Se empleó el procedimiento del ejemplo 1 usando 25.3 partes de ácido O,O-diisopropil ditioposfórico (92 %), 11.6 partes de carbonato sódico anhidro, 75 partes de metil isobutil cetona, y 15 partes de 1-cloroacetil-3-metil-urea. Se obtuvieron 31 partes (rendimiento 95 %) de ditioposfato de O,O-diisopropil 1-mercaptoacetil-3-metilurea. Después de recristalización desde hexano, el producto era un material cristalizado incoloro que fundía a 97-98°C.

20 Ejemplo 5.

25 31.9 partes de ácido O,O-di-n-amil ditioposfórico (85 %) se añadieron lentamente a una mezcla bien agitada de 11.6 partes de carbonato sódico anhidro suspendidas en 100 partes de metil isobutil cetona. Se añadieron 13.7 partes de cloroacetilurea y la mezcla resultante se mantuvo a 60-70°C. con agitación durante 3 horas. La mezcla de reacción se lavó tres veces con agua fría, se secó sobre sulfato sódico

188414



1949

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

anhidro, y se filtró. La metil isobutil cetona se eliminó del filtrado por destilación en vacío, dejando 35 partes (rendimiento, 95 %) de ditiofosfato de O,O-di-n-amil mercaptoacetilurea, un residuo oleoso que se endureció rápidamente para formar un sólido céreo. Después de recristalización, primero desde hexano y luego desde éter de petróleo, el producto era un sólido céreo incoloro, que fundía a 47-48°C.

Ejemplo 6.

45.5 partes de ácido O,O-di-n-decil ditiofosfórico (90 %) se añadieron lentamente a una mezcla bien agitada de 11.6 partes de carbonato sódico anhidro en suspensión en 100 partes de metil isobutil cetona. Se añadieron 21.3 partes de 1-cloroacetil-3-fenilurea y la mezcla resultante se mantuvo a 60-65°C. con agitación continuada durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente y se filtró. El filtrado se lavó tres veces con agua, se secó sobre sulfato sódico anhidro, y luego se libertó de disolvente por destilación en vacío. El producto residual, ditiofosfato de O,O-di-n-decil 1-mercaptoacetil-3-fenilurea, se obtuvo en rendimiento de 90 % en forma de líquido ambarino viscoso con un índice de refracción de n_D^{25} 1.5222.

Ejemplo 7.

Una mezcla consistente en 20.5 partes de monotiofosfato de potasio y O,O-di-etilo y 13.5 partes de cloroacetilurea disueltas en 75 partes de metilisobutil cetona se calentó a 60-70°C. durante 10 horas con agitación, y luego se filtró. El filtrado se lavó dos veces con agua, se secó

188414

28



sobre sulfato sódico anhidro, se filtró y se liberto de disolvente por destilación en vacío. El producto residual, mono-
5 ditiofosfato de O,O-diethyl mercaptoacetilurea, después de recris-
talización, primero desde tetracloruro de carbono y luego des-
de benceno, era un material cristalizado incoloro que fundía
a 74-75°C.

Ejemplo 8.

El procedimiento del ejemplo 1 se empleó usando
10 28.2 partes de ácido O,O-difenil ditiofosfórico, 11 partes
de carbonato sódico anhidro, 100 partes de acetona, y 12.7
partes de cloroacetilurea. Se obtuvieron 35.4 partes (ren-
dimiento de 93 %) de ditiofosfato de O,O-difenil mercapto-
acetilurea. Después de recristalización desde benceno, el
15 producto era un material incoloro acicular cristalizado que
fundía a 99-100°C.

Ejemplo 9.

34.6 partes de clorofosfato dietílico se añadieron
a gotas durante un período de una hora a una solución bien
agitada de 25.2 partes de hidróxido potásico (89 %) en 160
20 partes de etanol mantenida a 10-15°C. La mezcla se mantuvo
a 20-25°C. durante 1 1/2 horas, seguido por eliminación de
90 partes de etanol por destilación en vacío. Se añadieron
100 partes de acetona y 27.4 partes de cloroacetilurea, y la
mezcla se mantuvo a 25-35°C. durante 6 horas. La mezcla
25 de reacción se filtró, y la acetona y el etanol se separaron
del filtrado por destilación en vacío. El producto residual,
(48.6 partes, rendimiento, 96 %), fosfato de dietil glicolilurea,
era un líquido pajizo con un índice de refracción n_D^{25} 1.4382.



1949

188414

Los esteres fosfáticos de este invento pueden emplearse para reprimir muchos tipos de insectos y mitas tales como, por ejemplo, el áfido del haba negra, el áfido del durazno verde, el áfido del guisante, el áfido del crisantemo, los insectos de invernadero, el pulgón rojo de California, la araña roja del limonero, la araña roja de invernadero, el escarabajo de asclepias, el escarabajo de la harina, cochinitilla de tierra, cucaracha alemana, gusano del sur, mosquito de la fiebre amarilla, mosquito de la malaria, escarabajo del frijol mejicano, escarabajo confuso de la harina, y escarabajo negro de las alfombras.

Estos nuevos compuestos pueden usarse también en combinación con insecticidas tales como arseniato de plomo, nicotina, rotenona, pelitre, hexacloruro de benceno, 1,1,1-tricloro-2,2-di(p-clorofenil)etano, tiocianato dodecilico, fenotiamina, y similares; con fungicidas tales con el azufre, diversos compuestos de cobre, sales de mercurio y similares; y diversos tipos de abonos y fertilizantes para las plantas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de America, el 5 de junio de 1948, bajo el número 31.397, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- E O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en

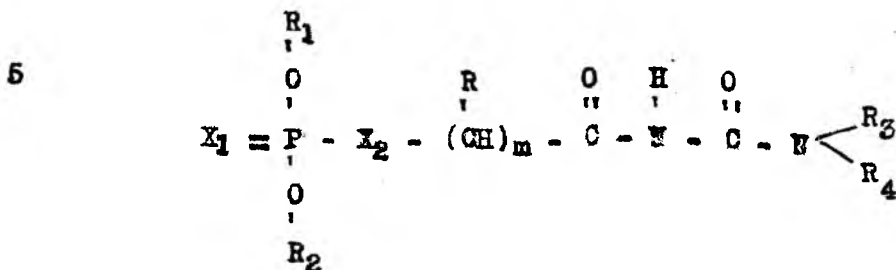


188414

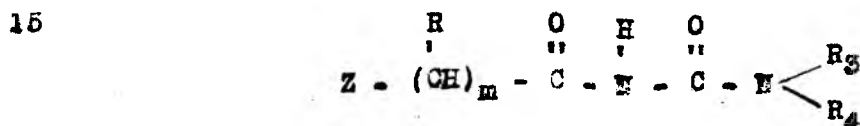
28

Especie, por VEINTE años, son los siguientes:

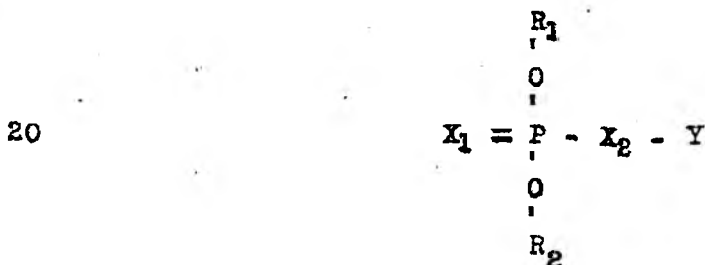
1º.- Un método de preparar un ester fosfático orgánico de la fórmula general



10 donde X_1 y X_2 son azufre u oxígeno, R es hidrógeno o un radical alcohílico, R_1 y R_2 son radicales alcohólicos, aralcohólicos o arílicos, R_3 y R_4 son hidrógeno, radicales alcohólicos, o arílicos, y -m- representa un número entero pequeño, caracterizado por hacer reaccionar una halocilurea de la fórmula general



donde Z es cloro o bromo, con un fosfato de la fórmula general



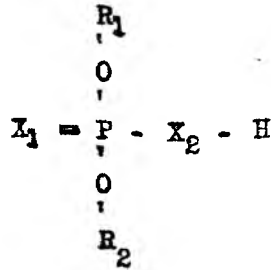
donde Y representa un metal formador de álcali.



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

188414

29.- Un método según se reivindica en el punto 19, caracterizado porque dicha haloacilurea se hace reaccionar con un fosfato ácido de la fórmula general



y un compuesto básico de metal formador de álcali con alcalinidad suficiente para neutralizar dicho fosfato ácido.

31.- Un método según se reivindica en el punto 2, caracterizado porque dicho compuesto básico de metal formador de álcali es carbonato sódico.

41.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un disolvente.

51.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura dentro de la escala desde unos 20°C. a unos 150°C.

61.- Un método de preparar esteres fosfaticos orgánicos.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

28 MAY. 1949

Madrid,

P. A.
Alberto de Elizaburu
Por Poder