



222978

222978

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por «PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPUESTOS DE FÓSFORO», a favor de CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, de nacionalidad suiza, domiciliada en BASEL (Suiza).

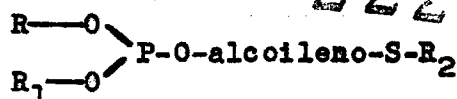
MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a valiosos compuestos de fósforo, utilizables como medios antiparasitarios, si se acumula azufre a derivados del ácido fosforoso que contienen, enlazados al átomo de fósforo, tres radicales orgánicos enlazados por un átomo de oxígeno, e dos radicales enlazados por un átomo de oxígeno y uno por un átomo de nitrógeno, de los cuales a lo menos un grupo éster representa un radical interrumpido por un átomo de azufre.

Como materiales de partida entran en consideración, particularmente compuestos de fórmula general



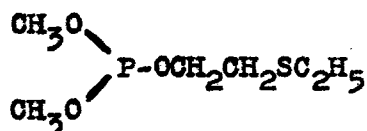
222978

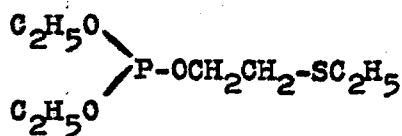


en la cual significan

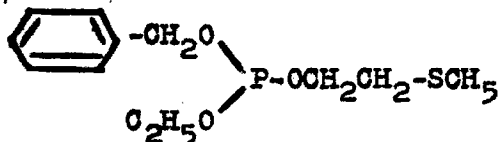
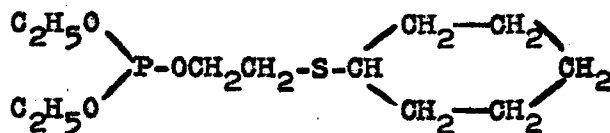
R, R₁ y R₂ cualesquier radicales orgánicos, y
alcoileno un radical alcoileno de peso molecular inferior,
por ejemplo el radical etileno o propileno.

5. Los radicales R, R₁ y R₂ pueden pertenecer a la serie alifática, cicloalifática, aralifática, o heterocíclica. Se cita a título de ejemplo, de la serie alifática los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hexilo, 2-etilbutilo, octilo, 2-butiloctilo, laurilo, oleilo, octadecilo, alilo,
10. además entran en consideración tales radicales con ulteriores substituyentes como grupos halógeno, sulfociano, ciano, nitró, éter, éster. De la serie aromática se cita los radicales fenilo, p-clorofenilo, o el radical naftilo. Entre los aralifáticos se menciona el radical bencilo, entre los cicloalifáticos el radical ciclohexilo, y entre los heterocíclicos el radical tetrahidrofurfurilo. Muy valiosos compuestos de partida de la fórmula indicada son, por ejemplo, aquellos en los que R, R₁ y R₂ significan radicales alcoilo idénticos o diferentes, además aquellos en los cuales R y R₁ significan radicales alcoilo idénticos e diferentes y R₂ un radical cicloalcoilo y, finalmente aquellos en los cuales R y R₂ simbolizan radicales alcoilo idénticos o diferentes y R₁ simboliza el radical bencilo. Se menciona como ejemplos los compuestos que tienen las siguientes fórmulas:





222978



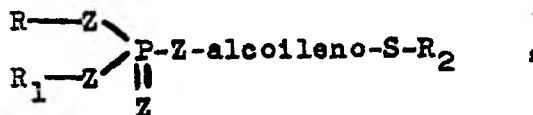
Para la acumulación de azufre según la invención, se utiliza, de preferencia, el propio azufre, pero también es posible el empleo de materias que ceden azufre, como tiosulfuro de fósforo. La acumulación del azufre puede llevarse a cabo a temperatura ordinaria o aumentada, a menudo transcurre de modo exotérmico, debiendo ser enfriada la mezcla reaccional, o ser diluida con disolventes inertes. Es sabido que los tiosulfatos durante el calentamiento se isomerizan parcialmente. Por esta razón con el presente procedimiento se obtiene asimismo, según la duración del calentamiento a temperatura más alta, productos que están parcial o totalmente isomerizados.

El procedimiento según la invención conduce a productos, en parte conocidos, en parte nuevos. Los compuestos nuevos son derivados del fósforo pentavalente, en el cual 3 radicales orgánicos están enlazados al átomo de fósforo por heteroátomos, de los cuales a lo menos uno es un radical alifático, cuya cadena de carbono está interrumpida por un átomo de azufre, siendo los otros dos radicales distintos entre sí, un heteroátomo es un átomo de azufre y a lo sumo un heteroátomo es un átomo de nitrógeno, y siendo los heteroátomos res-



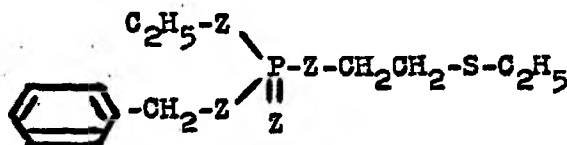
222978

tantes átomos de oxígeno. Compuestos de la naturaleza caracterizada son por ejemplo los que corresponden a la fórmula general



en la cual significan

5. una Z azufre, y las demás Z oxígeno,
R y R₁ radicales orgánicos distintos entre sí,
R₂ un radical alifático, y
alcoileno un radical alcoileno de peso molecular inferior.
- Entre los compuestos que responden a la fórmula indicada ha de mencionarse, particularmente, compuestos en los cuales R y R₂ significan radicales alcoílo de peso molecular inferior, y R₁ un radical alcoílo de peso molecular más elevado o un radical cicloalifático, heterocíclico o aralifático. Se cita el
10. compuesto de fórmula



15. en la cual una Z significa azufre y las demás Z oxígeno.
- Los compuestos que pueden ser preparados según la invención son, como ya se ha mencionado al principio, valiosos medios antiparasitarios, que en muchos casos, al ser aplicados a la protección de plantas, desarrollan un efecto sistémico, pudiendo ser utilizados, por lo tanto, para combatir los insectos chupadores, como pulgones.
- 20.

En los siguientes ejemplos, las partes significan partes en peso. La relación entre parte en peso y parte en



222978

volumen es la misma que la existente entre el kilogramo y el litro. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

5. A 28 partes de (ciclohexiltioetil)-dietil-fosfito, se
adiciona en pequeñas porciones 3.2 partes de azufre finamente
molido, teniendo cuidado, mediante enfriamiento, de que la
temperatura no rebase 70°. Seguidamente se añade aún un pe-
queño exceso de 0.62 parte de azufre, calentando la masa
10. reaccional durante 10 minutos a 70°. El azufre ya no reaccio-
na. Después del enfriamiento el azufre no transpuesto es fil-
trado, recuperándose prácticamente todo el exceso. El produc-
to de adición es un aceite difícilmente volátil, y constituye
un valioso medio antiparasitario sistémico que resulta eficaz
contra los pulgones.

15. El (ciclohexiltioetil)-dietilfosfito utilizado como
material de partida, puede ser obtenido por reesterificación
de trietilfosfito con sulfuro de beta-hidroxietil-ciclohexilo.

EJEMPLO 2.

20. Se procede como se describe en el ejemplo 1, pero se
utiliza 150.6 partes de (beta-etiltioetil)-dietil-fosfito y
21.29 partes de azufre que se adiciona con intensa generación
de calor. Se obtiene 171.9 partes de (beta-etiltioetil)-die-
tiltiofosfato que destila a 124-128°/0.2 mm. La gran eficacia
25. insecticida sistémica contra los pulgones, del producto obte-
nido, es conocida.

Bajo idénticas condiciones se puede acumular asimismo
azufre a di-(beta-etiltio-etil)-etil-fosfito. También este
producto desenvuelve acción sistémica contra los pulgones.

EJEMPLO 3.

30. Se procede tal como se describe en el ejemplo 1, pero



222078

E J E M P L O 4.

5. A 28.8 partes de bencil-etil-(beta-etiltioetil)-fosfito se agregan 3.2 partes de azufre, y la mezcla reaccional es calentada a 100° durante 20 minutos después de atenuada la reacción. El producto de adición así obtenido representa un excelente producto aficida y acaricida, que es relativamente poco tóxico para los seres de sangre caliente.

10. La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

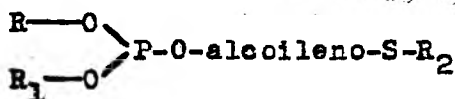
15. Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones:

20. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos de fósforo, caracterizado porque se acumula azufre en derivados del ácido fosforoso que contienen, enlazados con el átomo de fósforo, tres radicales orgánicos por un átomo de oxígeno, o dos radicales por un átomo de oxígeno y uno por un átomo de nitrógeno, de los cuales a lo menos un grupo éster es un radical interrumpido por un átomo de azufre.

25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se acumula azufre en un compuesto de fórmula



222978



en la cual significan

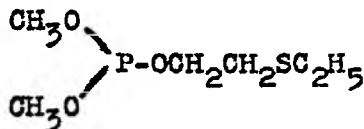
R, R₁ y R₂ cualesquier radicales orgánicos, y alcóileno un radical alcóileno de peso molecular inferior.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se acumula azufre en un compuesto correspondiente a la fórmula indicada en la reivindicación 2, en la cual R, R₁ y R₂ significan radicales alcóilo idénticos o diferentes.

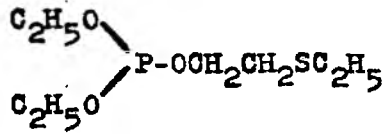
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se acumula azufre en un compuesto que responde a la fórmula indicada en la reivindicación 2, en la cual R y R₁ significan idénticos o diferentes radicales alcóilo, y R₂ un radical cicloalcóilo.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se acumula azufre en un compuesto correspondiente a la fórmula indicada en la reivindicación 2, en la cual R y R₂ significan radicales alcóilo idénticos o distintos, y R₁ el radical bencilo.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque se acumula azufre en el compuesto de fórmula

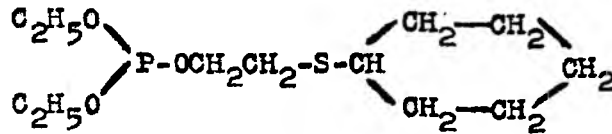


7. Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque se acumula azufre en el compuesto de fórmula

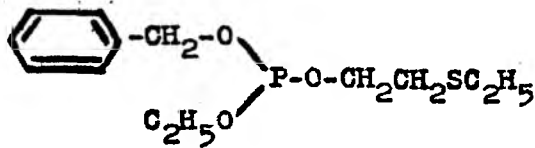


222978

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizado porque se acumula azufre en el compuesto de fórmula



9. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 5, caracterizado porque se acumula azufre en el compuesto de fórmula



10. Procedimiento para la preparación de compuestos de fósforo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de nueve hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, para Madrid, a 8 de Julio de 1955.

CIBA Sociéte Anonyme.

p.a. JARME ISERN

[Handwritten signature]

tr: jpt
o/mp.