

AÑO

Expediente núm.



247178

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad
entidad alemana domiciliado en Leverkusen-Bayerwerk,
~~establecimiento~~ Alemania. núm.

por:

« Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido
tiofosfórico".

Nº 12914

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCION

Le A 4648.-

247178



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de ésteres de
"ácido tiofosfórico".

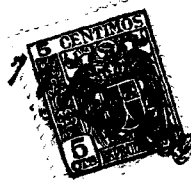
Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER Aktiengesellschaft, entidad
alemana, domiciliada en Leverkusen Bayerwerk, Alemania.

Se ha descubierto que el éster del ácido
O,O-dialquilotiol- ó -tionotiofosfórico o el éster
del ácido O-alkilotiol- ó -tionotiofosfórico, cuyos
grupos tiólicos llevan un ulterior resto alcoxifenílico,
5. alquilomercaptofenílico, alquilsulfoxilofenílico o alqui-
losulfonilofenílico son excelentes agentes antiparasi-
tarios.

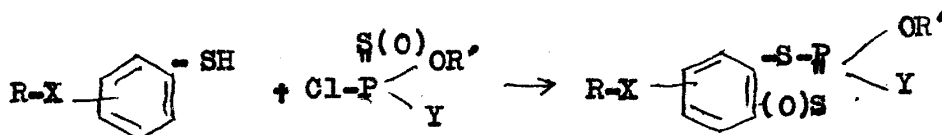
Estos compuestos se pueden obtener en forma
fundamentalmente conocida, por ejemplo, por reacción de
10. los correspondientes tiofenoles con los respectivos

247178

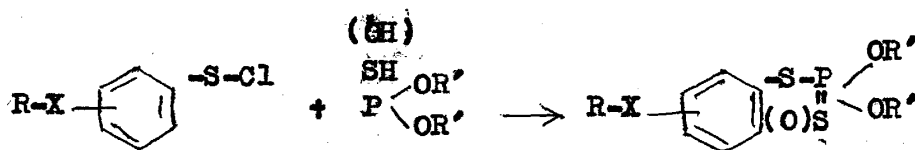


- 2 -

cloruros del ácido O,O-dialquilo ó -tionofosfórico o con los correspondientes cloruros del ácido O-alquilo- ó -tionofosfónicos. El siguiente esquema sirve para aclarar esta reacción:



5. R y R' significan en esta fórmula un resto alquílico preferentemente bajo, X está por oxígeno, azufre, el grupo sulfoxílico SO o el grupo sulfonílico SO₂, Y puede asimismo ser OR₁ o el resto de un ácido fosfórico orgánico.
10. Los compuestos según la presente invención se pueden obtener además de los correspondientes cloruros de ácido sulfénico aromáticos (que se obtienen con facilidad de los correspondientes disulfuros) y correspondientes O,O-dialquilofosfitos ó -tiofosfitos o los correspondientes fosfonitos. Esta reacción está representada por la siguiente ecuación:
- 15.



X, R y R' tienen en esta ecuación el mismo significado antes descrito.

20. En caso de que hayan de obtenerse compuestos sulfoxílicos o sulfonílicos se pueden seguir oxidando los ésteres según la presente invención, que contienen grupos mercaptánicos, en forma en principio conocida, a sulfóxidos o sulfones.

24717811



- 3 -

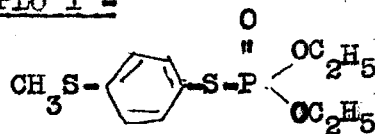
Por la patente española nº 234.309 se conocen ya los compuestos tiónicos análogos a isómeros a los ésteres de ácido fosfórico o fosfónico nuevos según la presente invención. Los nuevos ésteres de ácido fosfórico o fosfónico se destacan de estos compuestos análogos o isómeros, sin embargo, por su mejor eficacia con respecto a ciertas clases de insectos.

Los nuevos compuestos según la presente invención se emplean en la forma usual para los otros insecticidas de ácido fosfórico de la clase usual, preferentemente, por lo tanto, en composición con alargadores o diluyentes adecuados sólidos o líquidos. Alargadores sólidos son ante todo talco, creta, bentonita, carbón y similares. Como diluyentes líquidos entran en consideración, ante todo agua, ésta en unión con disolventes adecuados, por ejemplo acetona o formamida dimetánica y empleándose emulsionadores adecuados, preferentemente emulsionadores de reacción neutra a base de éteres poliglicólicos.

Los compuestos según la presente invención actúan contra gran número de insectos dañinos, tales como ácaros, piojuelos, moscas, etc. Parcialmente tienen también efectos contra insectos devoradores, tales como por ejemplo orugas. Una parte de los compuestos según el presente invento tienen asimismo un destacado efecto sistémico.

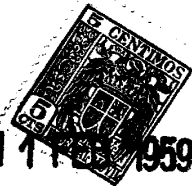
Los siguientes ejemplos sirven para dar una orientación sobre la presente invención

EJEMPLO 1 -



31 g. (0,1 mol.) de disulfuro p.p'-metilo-

247178



mercapto-difenílico (punto fusión 91°) se disuelven en 150 cm³ de cloruro metilénico y se introducen 7,1 g. (0,1 mol.) de cloro. La temperatura se mantiene a 0°. En la solución rojo oscuro obtenida de 38,1 g. (0,2 mol.) de

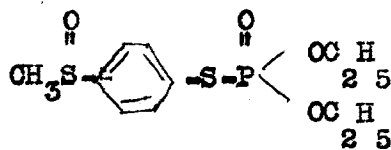
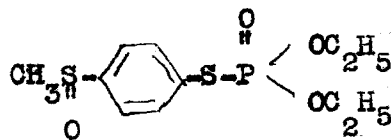
5. cloruro p-metilomercapto-fenilo-sulfenílico se gotean a 20° 35 g. (0,25 mol.) de O,O-dietilfosfito. Terminada la reacción se calienta aun durante 1 hora hasta hervir. Después se deja enfriar el producto de reacción, se lava con solución de bicarbonato y con agua y la solución separada se seca sobre sulfato sódico libre de agua. Después de destilar el disolvente se obtienen 58 g. del nuevo éster en forma de aceite amarillo claro que se destiló a 0,03 mm. a 160°. Rendimiento 99% de la teoría.
- 10.

El éster, muestra en la rata , per os, un

15. DL₉₅ de 25 mg/kg. Los ácaros de araña se destruyen en un 100% con soluciones al 0,001 %. Las orugas se matan en un 100% con soluciones al 0,1 %.

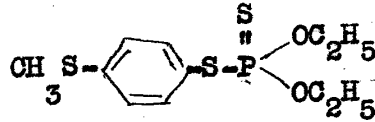
Mediante la oxidación del éster de ácido fosfórico arriba mencionado, según los datos de la patente española 234.309, se pueden obtener los correspondientes ésteres sulfonílicos o sulfonílico de las siguientes fórmulas

20.





EJEMPLO 2 -

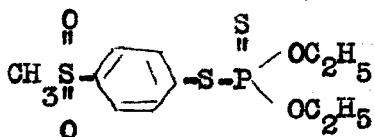
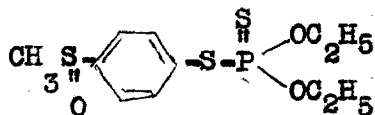


5. Como descrito en el ejemplo 1 se gotean en una solución de 38,1 g. (0,2 mol.) de cloruro p-metilomercapto-fenilosulfenilico en 150 cm³ de cloruro metilénico a 20° 38 g. (0,25 mol.) de O,O-dietilotiofosfite y terminada la reacción se calienta aún durante 1 hora a 40°. Se sigue elaborando como descrito en el ejemplo 1. Después de destilar en alto vacío se obtienen 35 g. del nuevo éster en forma de aceite amarillo del punto de ebullición a 0,02 de 140°. Rendimiento 57 % de la teoría.

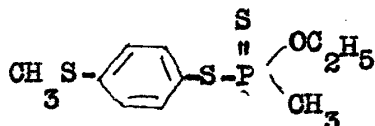
10. El éster muestra en la rata, per os, un DL⁹⁵ de 50 mg/kg. Los pulgones se matan en un 100% con soluciones al 0,01 %. Los ácaros de arañas se matan con seguridad con soluciones al 0,001 %. El éster tiene un efecto extraordinariamente ovicida sobre los huevos de la araña roja. También los insectos devoradores (por ejemplo orugas) se destruyen en un 100 % con soluciones al 0,1 %.

15. Mediante oxidación del éster de ácido fosfórico arriba mencionado según las indicaciones en la patente española 234.309 se pueden obtener los correspondientes ésteres sulfoxílico o sulfonílico de las siguientes fórmulas

20.



EJEMPLO 3 -

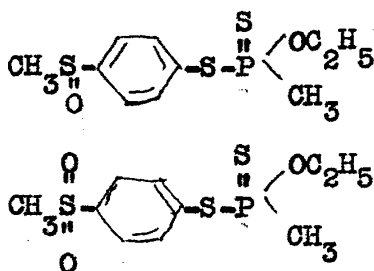


- 34,5 g (0,22 mol.) de p-metilomercapto-tiofenol (Punto de ebullición a 0,01 67^o) se disuelven en 100 cm³ de metanol. Agitando se agrega a ello una solución de metilato sódico que contenga 0,22 moléculas de sodio disueltas.
5. Se agita durante media hora a temperatura de ambiente y entonces, a 0- +5^o se gotean a la solución obtenida 40 g. (0,25 mol.) de cloruro de ácido O-etilo-metilo-tionofosfónico (Punto de ebullición a 12 61^o). Para completar la reacción se calienta aún durante una hora en el baño
 10. Maria hirviendo. Después se enfría a temperatura de ambiente, se diluye con 100 cm³ de cloroformo y se aspira la sal común precipitada. El filtrado se lava varias veces con agua. La solución clorofórmica residual se seca con sulfato sódico. A continuación se retira el
 15. disolvente en vacío. Al fraccionar se obtienen 61 g. del nuevo éster del punto de ebullición a 0,01 de 147^o.

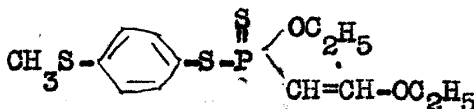


Rendimiento 99% de la teoría. El éster tiene en la rata, per os, un DL₉₅ de 10 mg/kg. Por oxidación del éster de ácido fosfórico arriba mencionado según los datos de la patente española 234.309 se pueden obtener los correspondientes ésteres sulfoxilico o sulfonílico de las siguientes fórmulas

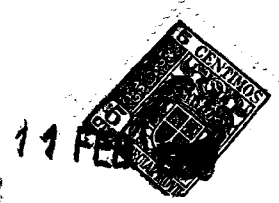
5.



EJEMPLO 4.-



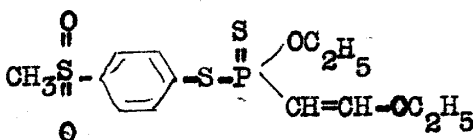
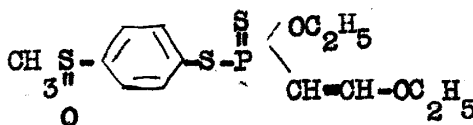
- 34,5 g. (0,2 mol. de p-metilomercapto-tiofenol se disuelven en 100 cm³ de metanol y agitando se mezcla con una solución de metilato sódico que contenga 0,2 moléculas de sodio disueltas. Como indicado en ejemplo 3 se
10. gotean ahora, continuando la agitación, a 0 - +5°, 50 g. (0,23 mol. de cloruro del éster de ácido O-etilo-β-etoxivinilo-tionofosfónico del punto de ebullición a 0,01 de 60°. Después de terminar la reacción se calienta este producto de reacción aún durante una hora hasta
15. hervir y se continúa la elaboración como indicado en el Ejemplo 3. Se obtienen 63 g. del nuevo éster en forma de un aceite amarillo claro, insoluble en agua.



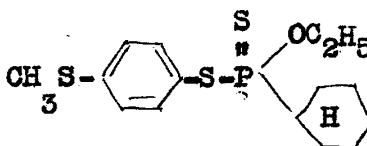
Rendimiento 94 % de la teoría. En la rata, per os, muestra el nuevo éster un DL₉₅ de 10 mg/kg.

Por oxidación del éster de ácido fosfórico según los datos de la patente española 234.309 se pueden obtener los

- 5. correspondientes ésteres sulfoxílico o sulfonílico de las siguientes fórmulas:



EJEMPLO 5 -

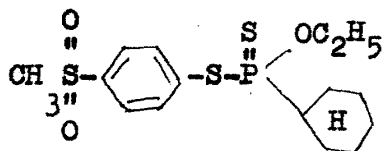
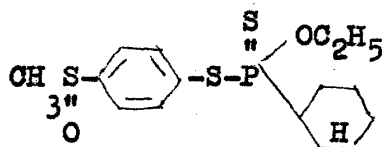


- 10. 34,5 g. de p-metilomercapto-tiofenol se disuelven en 100 cm³ de metanol y agitando se mezcla con una solución de metilato sódico que contenga disueltos 0,2 moléculas de sodio. A + 5° se gotean, continuando la agitación, 46 g. (0.2 mol.) de cloruro de éster etílico de ácido ciclohexilo-tionofosfónico (punto de ebullición a 0,01 de 54°). Terminada la reacción se sigue calentando durante una hora hasta hervir. Después de la elaboración usual

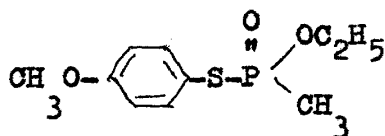


se obtienen 67 g. del nuevo éster en forma de un aceite amarillo claro, insoluble en agua. Rendimiento 97% de la teoría. DL⁹⁵ en la rata per os 250 mg/kg.

5. Por oxidación del éster de ácido fosfónico arriba mencionado, según los datos de la patente española nº 234309 se pueden obtener los correspondientes ésteres sulfoxílico o sulfonílico de las siguientes fórmulas:



EJEMPLO 6 -



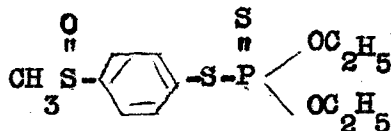
10. A una solución de 28 g. (0,2 mol.) de 1-metoxi-4-tiofenol (punto de ebullición a 0,01 de 42°) en 150 cm³ de alcohol abs. se agregan agitando una solución de metilato sódico que contenga 0,2 moléculas de sodio disueltas. Agitando se gotean ahora a 0 - +5° 56 g. (0,2 mol.) de cloruro del éster etílico de ácido metilo-tionofosfónico (punto de ebullición a 12 de 61°). Terminada la reacción se sigue calentando aún durante 1 hora hasta hervir.
15. Después de la elaboración usual se obtienen 26 g. del nuevo éster, que hierve bajo una presión de 0,01 mm. a 111°. Rendimiento 50% de la teoría. El nuevo éster es un aceite amarillo claro insoluble en agua.

11 FEB

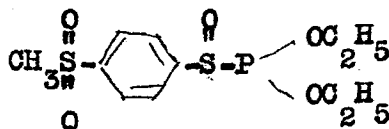


-10 -

247178

EJEMPLO 7 -

- 36 g. (0,113 mol.) de éster de ácido 0,0-dietilo-p-metilomercapto-tiofenilo-tiofosfórico (punto de ebullición a 0,01 mm. de 135°) se disuelven en 150 cm³ de metanol y se acidifica con algunas gotas de ácido sulfúrico al 50%. A esta solución se gotean a 20° 11,5 cm³ (0,113 mol.) de peróxido de hidrógeno al 35% y después de reposar durante varias horas a temperatura de ambiente se neutraliza con carbonato potásico. La solución filtrada se libera cuidadosamente en vacío del disolvente. El residuo se mantiene durante breve tiempo a una temperatura del baño de 50° bajo una presión de 0,01 mm.Hg. Se obtienen 35,5 g. del nuevo éster como aceite amarillo claro insoluble en agua. Rendimiento 97 % de la teoría. La toxicidad media en la rata, per os, es de 10 mg/kg.

EJEMPLO 8 -

A una suspensión de 24 g. de permanganato potásico y 23 g. de sulfato de magnesio en 100 cm³ de agua y 100 cm³ de acetona se gotea a una temperatura de 30-40° una solución de 31,5 g. (0,108 mol.) de éster de ácido 0,0-



- dietilo-p-metilomercaptotiofenilo-fosfórico (punto de ebullición 0,01 mm/117°). Terminada la reacción se introduce dióxido de sulfuro hasta que se haya disuelto el peróxido de manganeso. El éster formado se extrae con cloruro metilénico de la mezcla de reacción y la solución se seca sobre sulfato sódico. Terminada la destilación del disolvente en vacío se mantiene el residuo durante breve tiempo a una temperatura del baño de 100° bajo una presión de 1 mm. Se obtienen 31 g. del nuevo éster como aceite amarillo claro, insoluble en agua. Rendimiento 88,5 % de la teoría.
- 5.
- 10.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 12 de febrero de 1958 nº F 25.029 IVb/12 o, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido tiofosfórico"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.

- 1°.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido tiofosfórico o de ésteres de ácido tiofosfónico caracterizado porque alcoxi-, alquilomercapto-, alquilo-sulfoxilo- ó alquilosulfonilo-fenilomercaptos se
- 30.

11 FEB



reaccionan con monocloruros de ácido O,O-dialquilo-
fosfórico ó -tiofosfónico o con cloruros de ácido
O-alquilo fosfónico ó -tiofosfónico ó porque los di-(alcoxi-
ó alquilomercapto- ó -alquilosulfoxilo- ó alquilosulfonilo-
5. fenilo) -disulfuros se transforman con cloro en los
correspondientes cloruros de ácido sulfénico y éstos, a
continuación, se reaccionan con O,O-dialquilo fosfitos ó
-tiofosfitos.

2ª.- Procedimiento en modificación de lo especi-
10. ficado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque el
éster de ácido S-(alquilomercaptofenilo)-O,O-dialquilo-tiol
ó -tionotiofosfórico ó bien O-alquilotiol- ó -tiono-
tiofosfónico ulteriormente se oxida a los correspondientes
sulfóxidos o sulfones.

15. 3ª.- Procedimiento para la obtención de
ésteres de ácido tiofosfórico; tal y como queda substan-
cialmente descrito en la presente memoria, que consta
de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 FEB. 1959

FABRIKEN BAYER Aktiengesellschaft.

J. GOMEZ ARBO Y MODET
P.P.