

10 OCT. 1939



PALENTE DE INVENCION

Le A 5063-Sp.

252602

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiofosfórico, fosfónico o fosfínico".

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

Los ésteres del ácido O,O-dialquilo-S- \sphericalangle (alquilo-mercapto-fenilo)-mercapto-metilo₇-fosfórico, fosfónico, fosfínico o sus ésteres tiono-ácidos hasta ahora no se conocen por la literatura. Esta nueva clase de compuestos

5. tiene, como se ha descubierto, un efecto insecticida

252602¹⁸ OCT. 1953



excelente, parcialmente también contra insectos devoradores.

Los nuevos compuestos se pueden obtener en forma y modo conocida en principio, por ejemplo, por reacción de halogenuros (alquilomercapto-fenilo)-mercapto-metílicos con sales de los ácidos O,O-dialquilotio- o ditiofosfórico, fosfónico o fosfínico. La reacción se efectúa preferentemente a temperatura de ambiente o ligeramente más elevada, trabajándose convenientemente en presencia de disolventes o diluyentes inertes.

5.

10.

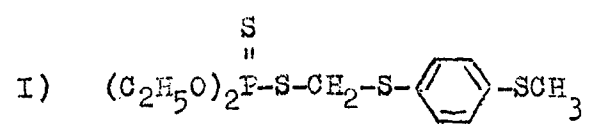
El empleo de los nuevos compuestos se efectúa en forma y modo conocida en principio, es decir, en combinación con agentes extendedores o diluyentes sólidos o líquidos. Como tales agentes extendedores se han acreditado ante todo creta, talco, bentonita, tierra de infusorios, etc. En caso de que se hayan de emplear combinaciones líquidas, éstas se compondrán preferentemente de emulsiones acuosas, que empleandose agentes disolventes adecuados y emulsionadores usuales en el mercado se pueden obtener fácilmente de los compuestos antes mencionados.

15.

20.

Con relación a los ésteres del ácido tiofosfórico conocidos por la literatura, los compuestos que se obtienen según la presente invención se caracterizan por su mayor eficacia contra orugas y pulgones. Se comparó el éster que se obtiene según la presente invención de la siguiente fórmula

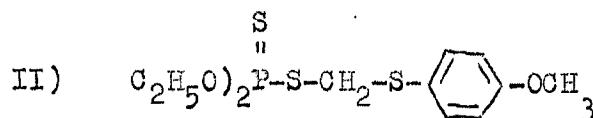
25.





252602

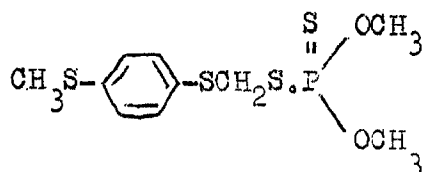
y el éster conocido por la literatura de la fórmula



Orugas (<i>Plutella maculipennis</i>)		Pulgones (<i>Doralis fabae</i>)	
% de materia activa	% de muertes	% de m. activa	% de muertes
I) 0.1	100	0.1	100
		0.01	100
II) 0.1	0	0.1	100
		0.01	50

De los siguientes ejemplos se puede apreciar la obtención de los nuevos compuestos:

EJEMPLO 1.



5. En una solución de 45 g. de amonio ácido dimetilo-tionotiofosfórico en 150 cm³ de acetona se gotean a 45°, 42 g. (0,2 mol.) de sulfuro α-clorometilo-p-metilo-mercaptofenílico y a continuación se calienta durante 1 hora en el baño maría hirviendo. La mezcla de reacción enfriada se introduce y agita en cloruro metilénico y se filtra de la sal. El filtrado se lava varias veces con agua y en vacío se separa el disolvente de la capa cloruro metilénica secada. El éster se precipita en forma de un aceite ligeramente amarillo que tampoco en
- 10.

7070



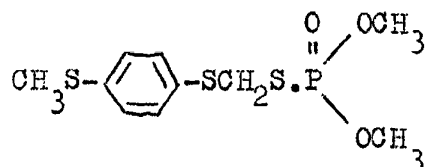
012802

alto vacío se puede destilar sin descomposición.

Rendimiento 51 g. = 78,5 % de la teoría.

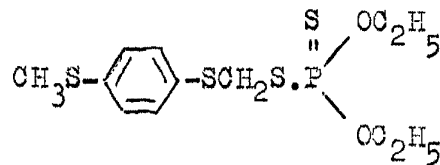
Toxicidad en la rata, per os, DL₅₀ 100 mg/kg.

EJEMPLO 2.



5. 40 g. de amonio ácido dimetilo-tiolfosfórico se reaccionan con 42 g. de sulfuro α -clorometilo-p-metilomercapto-fenílico en igual forma a como descrito en el ejemplo 1. Se obtienen 34 g. del nuevo éster en forma de un aceite amarillo claro que tampoco en alto vacío se puede
10. destilar sin descomposición.
Toxicidad en la rata, per os, DL₅₀ 50 mg/kg.
Los ácaros de araña se destruyen con soluciones al 0,01 % en un 100 %.

EJEMPLO 3.



15. 40 g. de amonio dietilotionotiolfosfórico se disuelven en 150 cm³ de acetona y a 35° se gotean 30,5 g. de sulfuro clorometilo-p-metilomercapto-fenílico. La temperatura sube aquí, bajo separación de cloruro amónico, a 47°. Se calienta durante media hora en el
20. baño maría hirviendo y finalmente se elabora como en el

10 OCT.

252602

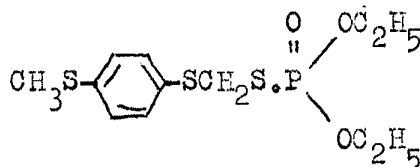


ejemplo 1. El nuevo éster obtenido se disuelve claramente en ciclohexano y se limpió cromatográficamente en óxido de aluminio.

Rendimiento: 53 g. = 99 % de la teoría.

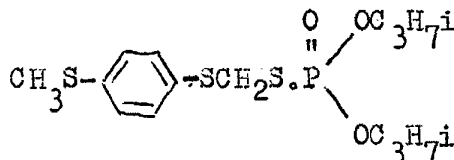
- 5. Toxicidad en la rata, per os, DL₅₀ 10 mg/kg
- Soluciones al 0,001 % matan ácaros de araña en un 100 %.
- Soluciones al 0,01 % matan pulgones en un 100 %.

EJEMPLO 4.



- 10. 45 g de amonio ácido dietilotiofosfórico se reaccionan en 150 cm³ de acetona en igual como forma como descrito en el ejemplo 3 con 43 g de sulfuro cloro-metilo-p-metilo-mercapto-fenílico y se elabora. Rendimiento 65 g = 97,5% de la teoría. El éster se obtiene en forma de un aceite amarillo claro que tampoco en
- 15. alto vacío se puede destilar sin descomposición.

EJEMPLO 5.



- 20. Según el método descrito en el ejemplo 1 se reaccionan 50 g de amonio ácido diisopropilotiofosfórico con 43 g de sulfuro clorometilo-p-metilomercaptofenílico en acetona y se elabora en igual forma. Rendimiento

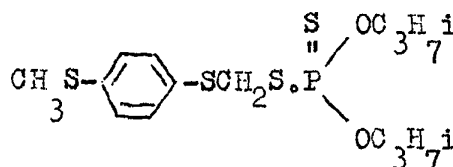
252602



71 g = 97% de la teoría. El éster se obtiene en forma de un aceite amarillo claro, que tampoco en alto vacío se pudo destilar sin descomposición.

- 5. Toxicidad en la rata, per os, DL₅₀ 100 mg/kg.; los pulgones se destruyen con una solución al 0,01 % en un 100 %.

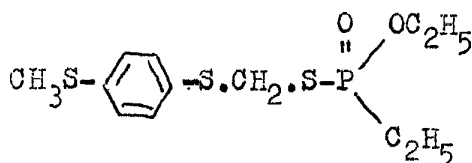
EJEMPLO 6.



- 10. Si según lo indicado en el ejemplo 1 se reaccionan 26 g de amonio diisopropilo-tionotiofosfórico a 50-60° con 24 g de sulfuro clorometilo-p-metilomercaptofenílico en acetona, entonces se obtienen, después de igual elaboración, 39 g del nuevo éster (= 91 % de la teoría) en forma de un aceite amarillo claro, que tampoco en alto vacío se pudo destilar sin descomposición.

- 15. Toxicidad en la rata, per os, DL₅₀ 100 mg/kg. Soluciones al 0,1 % matan pulgones en un 100 %.

EJEMPLO 7.



- 20. 42 g (0,2 mol) de potasio ácido fosfónico del éster etilo-monotio-O-etílico se disuelven en 100 cm³ de nitrilo acetónico. Agitando se agregan a

252602

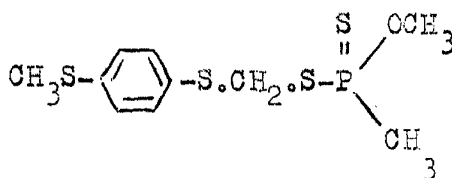


- 40º 42 g (0,2 mol.) de tioéter α -clorometilo-(p-metilo-mercapto-fenílico) (P.E.₂ 130º), disueltos en 50 cm³ de nitrilo acétonico. Se calienta durante una hora a 60º y se enfría a temperatura de ambiente. El producto de
5. reacción se vierte en 200 cm³ de agua de hielo. El aceite precipitado se recibe en 300 cm³ de benzol. La solución benzólica se lava en neutro con agua y a continuación se seca con sulfato sódico. Al destilar el benzol quedan 63 g del nuevo éster como aceite incoloro poco soluble
10. en agua. Rendimiento 97 % de la teoría. Acaros de araña se matan en un 100 % con soluciones al 0,001 %. Soluciones al 0,001 % matan pulgones en un 100 %.

Calculado para mo. 322: S 29,8 % P 9,6 %

Encontrado: S 29,2 % P 9,8 %

15. EJEMPLO 8.



- 21 g (0,1 mol) de potasio ácido ditiofosfónico del éster metilo-O-metilico se disuelven en 75 cm³ de nitrilo acetónico. A 40º se agrega una solución de 21 g (0,1 mol) de tioéter α -clorometilo-(p-metilo-mercapto-fenílico), en 50 cm³ de nitrilo acetónico. Se calienta durante una hora a 60º y se elabora entonces como en el
20. ejemplo 1. Se obtienen 28 g del nuevo éster como aceite amarillo insoluble en agua. Rendimiento 90% de la teoría. Calculado para mol. 310 S 41,3 % P 10,0 %
25. Encontrado: S 40,9 % P 9,6 %

252602

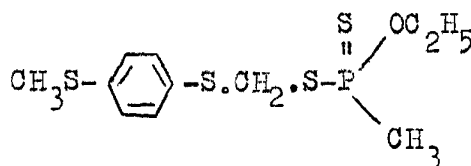
1000



Acaros de araña se matan con soluciones al 0,001 % en un 100 %.

Fulgonos con soluciones al 0,01 % en un 100 %.

EJEMPLO 9.



5. 23 g (0,1 mol) de potasio ácido ditiofosfónico del éster metilo-O-etílico se disuelven en 50 cm³ de nitrilo acetónico. Agitando se agregan a 40° 21 g de (0,1 mol) de tioéter α-clorometilo-(p-metilo-mercaptofenílico), disueltos en 50 cm³ de nitrilo acetónico. Se calienta durante una hora a 65° y se elabora entonces en forma usual. Se obtienen 30 g del nuevo éster como aceite amarillo insoluble en agua. Rendimiento 92 % de la teoría.

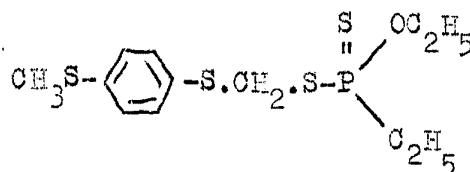
Calculado para mol: 324: S 39,4 % P 9,5 %

15. Encontrado: S 38,8 % P 9,1 %

Soluciones al 0,0001 % matan ácaros de araña en un 80 %.

Fulgonos se matan en un 100 % con soluciones al 0,01 %.

EJEMPLO 10:



20. 23 g (0,1 mol) de potasio ácido ditiofosfónico del éster etilo-O-etílico se disuelven en 50 cm³ de nitrilo



252602

10 OCT.

5. acetónico. Agitando se vierten a 40° 21 g (0,1 mol) de tioéter α -clorometilo-(p-metilomercapto-fenílico), disueltos en 50 cm³ de nitrilo acetónico. Se calienta durante una hora a 65° y entonces se elabora en la forma usual. Se obtienen 31 g del nuevo éster como aceite amarillo insoluble en agua.

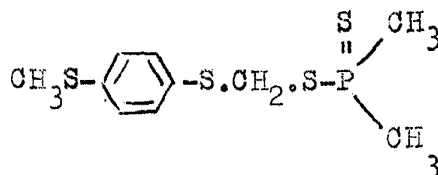
Rendimiento 91 % de la teoría.

Calculado para mol. 338 S 37,8 % P 9,1 %

Encontrado: S 37,9 % P 8,9 %

10. Acaros de araña se matan con soluciones al 0,0001 % en un 80 %. Los pulgones se matan en un 60 % con soluciones al 0,001 %.

EJEMPLO 11:



15. 20 g (0,1 mol) de potasio ácido dimetilotionotiol-fosfínico se disuelven en 50 cm³ de nitrilo acetónico. Agitando se le agregan a 30-40° 21 g (0,1 mol) de tioéter α -clorometilo-(p-metilomercaptofenílico), disueltos en 50 cm³ de nitrilo acetónico. Se calienta durante una hora a 70° y se elabora entonces en la forma usual. Se obtienen así 27 g del nuevo éster como aceite ligeramente amarillo insoluble en agua. Rendimiento 91 % de la teoría.

Calculado para mol. 294 S 43,5 % P 10,5 %

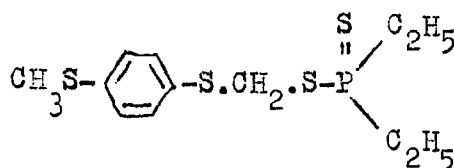
Encontrado: S 43,3 % P 10,3 %

252602



Acaros de araña y pulgones se matan en un 100 % con soluciones al 0,01 %.

EJEMPLO 12.



5. 46 g (0,2 mol) de potasio ácido dietilo-ditiofosfínico se disuelven en 100 cm³ de nitrilo acetónico. A 30° se agregan agitando 42 g (0,2 mol) de tioéter α-clorometilo-(p-metilomercaptofenílico) disuelto en 50 cm³ de nitrilo acetónico. Se calienta durante una hora a 70° y entonces se elabora en la forma usual. Se obtienen así 62 g del nuevo éster como aceite amarillo, insoluble en agua.
10. Rendimiento 95 % de la teoría.
- | | | | | |
|-------------------------|---|--------|---|-------|
| Calculado para mol 323: | S | 39,6 % | P | 9,6 % |
| Encontrado: | S | 38,9 % | P | 9,5 % |

15. Acaros de araña se matan en un 100 % con soluciones al 0,001 %. Soluciones al 0,01 % matan pulgones en un 100 %.

↓ N O T A

20. 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 las solici-

252602



tudes de patentes presentadas en Alemania, núms.

F 26.841 IVb/12 o de 17 de octubre de 1958 y F 28.411 IVb/12

o de 9 de mayo de 1959, acogiéndose por lo tanto a los

beneficios que conceden los convenios internacionales en

5. 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 del ácido tiofosfórico, fosfónico o fosfínico"; caracterizándose por lo siguiente:

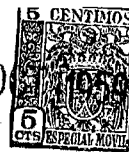
10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiofosfórico, fosfónico o fosfínico, caracterizados porque halogenuros alquil mercapto-fenilo-mercapto-metílicos se reaccionan con sales de ácidos O,O-dialquilo-tio- o ditiofosfórico, fosfónico o fosfínico.

15. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se efectúa preferentemente a temperatura ambiente o ligeramente más elevada, trabajándose convenientemente en presencia de disolventes o diluyentes inertes.

20. 3ª.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el empleo de los nuevos compuestos se efectúa en combinación con agentes extendedores o diluyentes sólidos o líquidos, agentes extendedores tales como creta, talco, bentonita y
25. tierra de infusorios; al emplearse combinaciones líquidas éstas se componen preferentemente de emulsiones acuosas obtenidas de los compuestos antes mencionados.

4ª.- Procedimiento de obtención de ésteres del ácido tiofosfórico, fosfónico o fosfínico; tal y

100



252602

como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 OCT. 1959

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT.

DR. GABRIEL ROSEN Y MORENO