

1er CERTIFICADO DE ADICION

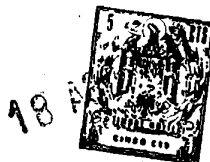
SC.2062A-THIOPHOSPHATES D'ALCOYL-S
THIOGLYCOL-AMIDES.- Addition a SC. 1770.

=====

26 9982

Memoria Descriptiva

sobre:



" Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal N° 259.445, concedida en 15 de septiembre de 1960, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS COMPUESTOS PARASITICIDAS "".

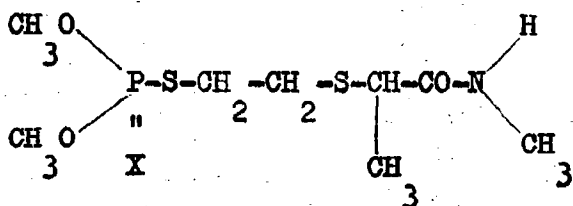
=====

Solicitante:

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC,
entidad francesa, residente en:
21, rue Jean-Goujon, PARIS, Francia.

=====

Este invento se refiere a los ésteres fosfóricos, ópticamente activos, de fórmula

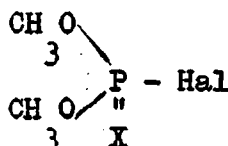




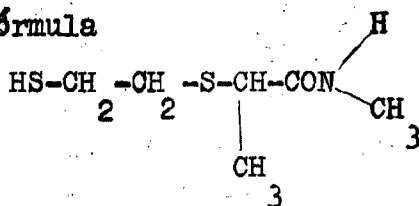
269982

en la que X representa un átomo de oxígeno o de azufre. Estos derivados pueden prepararse por condensación de un derivado fosfórico con el compuesto apropiado.

- De acuerdo con este invento, esta condensación puede llevarse a cabo haciendo reaccionar
5. un halogenofosfato de la fórmula



10. -en la que X representa un átomo de oxígeno o de azufre, y "Hal" representa un átomo de halógeno, con preferencia el cloro- con un compuesto ópticamente activo de fórmula



15.

Con preferencia la reacción se realiza en medio disolvente orgánico a una temperatura inferior a 150° C, en presencia de un agente de condensación básico.

20.

Con preferencia puede emplearse, como solvente, un alcohol alifático, tal como etanol o metanol, una cetona alifática tal como acetona o metiletiletetona, o un hidrocarburo clorado; como agente de condensación básico, un metal alcalino o uno

25.

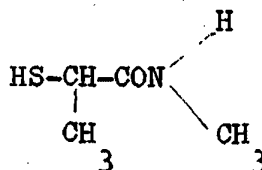
de sus derivados, con preferencia hidróxido o carbonato. La reacción puede también realizarse sin agentes de condensación, si el tiol se sustituye por uno de sus derivados alcalinos.

30.

Según otra puesta en práctica de este invento, la condensación puede realizarse haciendo



269982



en una forma ópticamente activa.

5. Esta variante del procedimiento puede aplicarse igualmente en medio solvente orgánico, por ejemplo alcohol alifático o cetona, a una temperatura comprendida entre 15 y 150°, o sea, muy a menudo, a la temperatura de ebullición del solvente empleado.
10. Los nuevos derivados fosforados tienen notables propiedades parasiticidas: actúan muy especialmente como insecticidas y acaricidas sistémicos. Con respecto a los parasiticidas sistémicos a base de ésteres fosfóricos, conocidos, tienen
15. la ventaja de una mayor persistencia y de una toxicidad inferior con respecto a los animales de sangre caliente.
- Las composiciones parasiticidas que contienen por lo menos un éster fosfórico de fórmula general anteriormente indicada, en asociación con uno o más diluyentes compatibles, están comprendidos en este invento. Estas composiciones contienen, con preferencia, de 0,005 a 50% en peso de éster fosfórico. Pueden afectar todas las formas.
20. Si son sólidas, podrán emplearse en ellas diluyentes sólidos compatibles tales como talco, tierra de infusorios, fosfato tricálcico, corcho pulverizado, carbón absorbente, kaolines, bentonitas. Las composiciones pueden también presentar la forma de
25. suspensiones, emulsiones o soluciones. Se utili-
- 30.



269982

- zan en tal caso, diluyentes líquidos en los que el derivado fosforado se halla disuelto o dispersado. Pueden emplearse, con este objeto, los hidrocarburos aromáticos, tales como el tolueno o
5. el xileno, aceites minerales, vegetales o animales, o mezclas de estos productos. Cuando las composiciones líquidas se destinan a pulverizarse en aerosoles, se añaden gases licuados, destinados a la propulsión de la composición.
10. Las composiciones pueden contener agentes de mojadura, de dispersión, o emulsionadores de tipos iónicos o no-iónicos, por ejemplo sulfo-ricinoleatos, derivados de amonio cuaternario o productos de condensación del óxido de etileno, o derivados
15. del sorbitol.
- El empleo de los compuestos no-iónicos resulta preferible por ser insensibles a los electrolitos.
- Las composiciones que contienen el éster fosfórico pueden prepararse en forma de concentrados auto-emulsionables, que contengan la sustancia activa disuelta o dispersada en el agente de dispersión, un solvente o un diluyente compatible con él; la
20. sencilla adición de este concentrado al agua, produce composiciones dispuestas para el uso.
25. Las composiciones sólidas, se preparan, con preferencia, machacando los diluyentes sólidos con el éster fosfórico, o impregnándolas de una solución al éster fosfórico, en un disolvente volátil,
30. evaporando la solución y, en caso necesario, tritú-



rando el producto para obtener un polvo.

Las nuevas composiciones, pueden emplearse en mezclas con otros parasiticidas, entre ellos los que pueden tener un efecto sinérgico.

5. EJEMPLO 1-

A 220 cc de una solución acuosa de dimetiltionofosfato de sodio, 1,6 N, se añaden 63,6 g. de N-metil 5-cloro 3-tia 2-metil valeramida ópticamente activa $(\alpha)_{D}^{21} = -60$ (c = 10 cloroformo), y luego 100 cc de agua. Se agita a 30-35° durante 7 horas. Después de una noche en reposo, la mezcla de reacción limpia se trata con carbón decolorante y se extrae con 100 cc y luego tres veces con 50 cc de cloruro de metileno. La soluciones clorometilénicas se reúnen y secan sobre sulfato sódico.

Después de concentración a presión reducida, hasta que no quede disolvente, se obtienen 88 g. de un líquido viscoso cuyo análisis indica que se trata de N-metil(O.O dimetiltiolofosforil)-5, 3-tia 2-metil valeramida levogira, $(\alpha)_{D}^{21} = -79^{\circ}$ (c = 10 en agua).

La N-metil 5-cloro 3-tia 2-metil valeramida levogira, que funde a 72°, utilizada en este ejemplo, se prepara por acción del 1-cloro 2-bromoetano, sobre la N-metil tiolactamida levogira, $(\alpha)_{D}^{21} = -35^{\circ}$, (C = 10, agua) en presencia de trietilamina.

EJEMPLO 2.

A 29 g. de N-metil 5-cloro 3-tia 2-metil valeramida dextrogira $(\alpha)_{D}^{21} = +56^{\circ}$ (c = 5, cloroformo)



18 200082

en suspensión en 80 cc de agua, se agregan 100 cc de una solución acuosa de 0.0 dimetiltionofosfato de sodio, 1,6 N, y se agita durante 7 horas a 29 - 35°. Después de una noche en reposo, la mezcla de reacción

5. se trata como en el Ejemplo 1. Se obtienen finalmente, 38,4 g. de N-metil(0.0dimetiltiolofosforil)-5, 3-tia 2-metil valeramida dextrogira, en forma de un aceite ópticamente activo $(\alpha)_{D}^{23} = + 73^{\circ}$ (c = 5, agua).

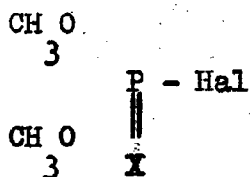
10. La N-metil 5-cloro 3-tia 2-metil valeramida dextrogira, utilizada en este ensayo, fundía a 70-71°. Se había preparado como su isómero levogiro, pero partiendo de N-metiltiolactamida dextrogira $(\alpha)_{D}^{21} = +33^{\circ}$ (c = 5, agua).

EJEMPLO 3.

15. A 20 g. de N-metil (0.0 dimetiltiofosforil)-5, 3-tia 2-metil valeramida dextrogira, se añaden 10 g. de un producto de condensación del octil fenol y de óxido de etileno, a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por cada molécula de fenol, y se completa
20. la mezcla hasta 100 cc, con tolueno. La solución obtenida se utiliza después de dilución en 100 litros de agua, para destruir los pulgones y las arañas rojas.

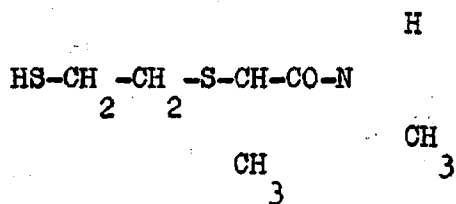
EJEMPLO 4.

25. A 50 g. de N-metil (0.0 dimetiltiolofosforil)-5, 3-tia 2-metil valeramida levogira, se agregan 15 g. de un producto de condensación del octil fenol y de óxido de etileno (a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por molécula de fenol, y
30. se completa hasta 100 cc, con anisol, La solución

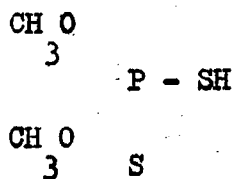


982

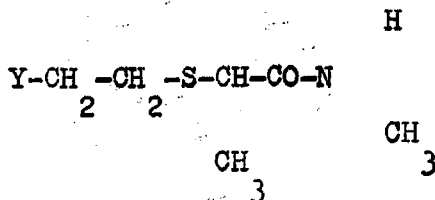
5. - en la que Hal representa un átomo de halógeno- con un tiol ópticamente activo, de fórmula



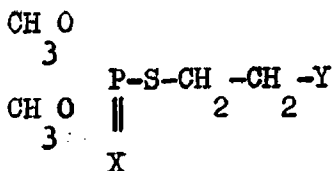
10. o se hace reaccionar un derivado fosfórico de fórmula



15. con un éster reactivo, ópticamente activo, de fórmula



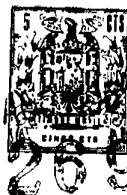
20. en la que Y representa un residuo de éster reactivo, o se hace reaccionar un derivado fosfórico de fórmula



25. - en la que Y representa un residuo de éster reactivo con un compuesto de fórmula



en una forma ópticamente activa.



3ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 259.445, concedida en 15 de septiembre de 1.960, por Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos parasiticidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 18 AGO. 1961

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES
RHONE-BOULENC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P.