

PATENTE DE INTRODUCCION

SC 2260

285068

*Memoria Descriptiva*

sobre:

12 FEB



"Procedimiento de preparación de ésteres de  
ácidos tiofosfóricos".

-----

*Solicitante:*

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

-----

Según el presente invento, se obtienen  
nuevos ésteres neutros muy interesantes de ácidos  
tiofosfóricos haciendo reaccionar N-halógeno-metil-  
benzoxazolones con sales de ácidos dialcohiltiofos-  
fóricos y dialcohilditio-fosfóricos.

5.

285066 12 FEB

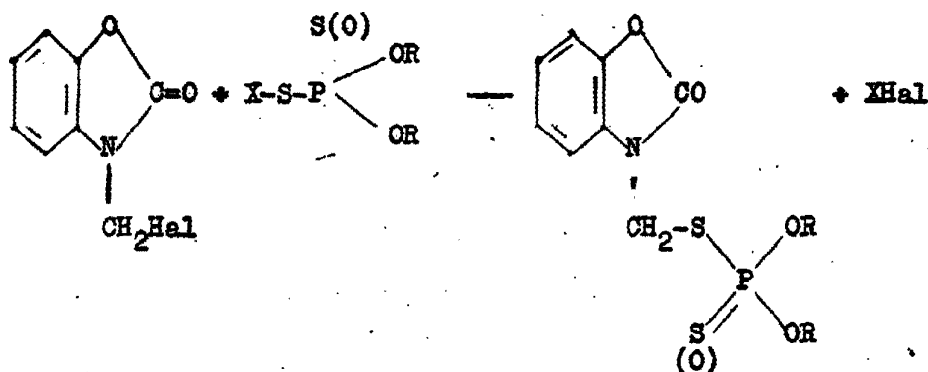


-2-

El cambio del halógeno contra el grupo éster de ácido fosfórico tiene por regla general lugar a la temperatura ordinaria, pero es sin embargo ventajoso en muchos casos para acelerar y obtener

5. la reacción operar a temperaturas más elevadas, de preferencia entre 50 y 70°C. La reacción puede efectuarse en solución acuosa de acetona o en acetona o una cetona de categoría más elevada sola; alcoholes, el dioxano, el tetrahidrofurano así como el benceno,

10. el tolueno y el tetracloruro de carbono son también disolventes apropiados. La reacción según el invento tiene lugar según el esquema siguiente:



15. en el que X indica un ión de metal alcalino o de amonio y R un radical alcohilo cuya cadena contiene cuatro C como máximo.

20. En lugar de las sales se pueden hacer reaccionar los ácidos correspondientes en presencia de agentes de fijación de halogenuros de hidrógeno, tales como aminas terciarias, por ejemplo, la piridina. El núcleo bencénico puede sustituirse por

285066 12



-3-

uno o varios halógenos.

5. Los N-halógeno-metilbenzoxazolones necesarios para la reacción pueden prepararse del modo conocido a partir de benzoxazolones pasando por compuestos N-hidroximetilados. La introducción del halógeno en el núcleo bencénico se efectúa convenientemente partiendo de N-clorometilbenzoxazolón.

10. Los ésteres de ácidos tiofosfóricos obtenidos según el invento son compuestos cristalinos. Se distinguen por su buena acción insecticida y acaricida, así como por el hecho de que son bien soportados por las plantas y desarrollan además una acción fungistática. Estos ésteres cuya toxicidad para los animales de sangre caliente es reducida, se utilizan como productos para combatir los seres perjudiciales.

15. Los ejemplos, no limitativos, que vienen a continuación, permitirán comprender con facilidad el modo en que la invención puede ejecutarse en la práctica.

EJEMPLO 1 -

20. Se mezclan, a la temperatura ordinaria, 5,35 partes en peso de N-clorometilbenzoxazolón, disueltas en 75 partes de dioxano, con una solución de 5,24 partes en peso de O,O-dimetil-S-ditiofosfato de sodio en 10 partes en peso de dioxano. Cuando el cloruro de sodio se ha formado completamente, se filtra y se retira el disolvente en vacío.

25. Se obtiene el nuevo éster en forma de un pro-

30.

285066

-4-

12 FEB.



ducto bruto cristalino que, después de recristalización en una mezcla de benceno y de ligroína, funde entre 68 y 72°. El rendimiento es de 7,5 partes en peso (84% del rendimiento teórico).

5. EJEMPLO 2 -

Se neutraliza con una solución de bicarbonato de sodio 1,58 partes en peso de ditiofosfato de O,O-dimetilo y, agitando enérgicamente, se introduce en ella a la temperatura ordinaria, una solución de 1,83 partes en peso de N-clorometilbenzoxazon en 45 partes en peso de metilisobutilcetona. Después de haber agitado durante una hora, se separa la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio y se retira el disolvente mediante destilación en vacío. Se obtiene el nuevo éster en forma de una masa cristalina que se lava con un poco de metanol. Punto de fusión: 63 a 68°. Rendimiento: 1,8 parte en peso (59% del rendimiento teórico).

15. EJEMPLO 3 -

20. Se neutraliza 1,58 parte en peso de ditiofosfato de O,O-dimetilo con amoniaco y se le mezcla a la temperatura ordinaria con 1,83 parte en peso de N-clorometilbenzoxazon disuelto en 32 partes en peso de acetona. Después de haberle dejado en reposo durante 20 horas, se reduce la solución clara a la mitad, de modo que el nuevo éster se separe en forma de cristales blancos. Punto de fusión: 58 a 65° y después de recristalización en metanol 68 a 73°.

25.

28506612 FEB



-5-

EJEMPLO 4 -

5. Se mezclan 5,49 partes en peso de N-clorometilbenzoxazolón disuelto en 112 partes en peso de acetona a la temperatura ordinaria, con 6,24 partes en peso de O,O-dietil-S-ditiofosfato de sodio disuelto en 24 partes en peso de acetona. Después de haber dejado reposar durante tres horas, se separa el producto del cloruro de sodio y se retira el disolvente. Se obtiene un aceite ligeramente amarillo que poco a poco se fija en estado cristalino. Punto de fusión: 120 a 128°. Rendimiento: 8,8 partes en peso (88,1% del rendimiento teórico).
- 10.

EJEMPLO 5 -

15. Se añaden a la temperatura ordinaria, 2,18 partes en peso de N-clorometil-6-clorobenzoxazolón disuelto en 25 partes de dioxano a 1,8 parte en peso de O,O-dimetil-S-ditiofosfato de sodio disuelto en 15 partes en peso de dioxano. Después de haberle dejado en reposo durante 24 horas, se separa el cloruro de sodio formado y se concentra el filtrado por vaporización en vacío. Queda un aceite amarillo que enfriándose se fija en estado cristalino. Después de recristalización en una mezcla de benceno y de éter de petróleo, se obtiene el
20. nuevo éster en forma de cristales blancos que funden a 55-57°. Rendimiento: 2,8 partes en peso (82,5% del rendimiento teórico):
- 25.

EJEMPLO 6 -

30. Se disuelven, calentando ligeramente, 2,18 partes en peso de N-clorometil-6-clorobenzoxa-

285066 127



zolon en 160 partes en peso de tetracloruro de carbono, luego se añade a la solución que se halla a una temperatura de alrededor de 35°, 1,58 parte en peso de ditiofosfato de 0,0-dimetilo neutralizado con bicarbonato de sodio, a la vez que se agita energicamente. Después de haber agitado durante cinco horas a la temperatura ambiente, se separa la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio y se retira el disolvente en vacío. Se obtienen cristales blancos que después de recristalización en una mezcla de benceno y de éter de petróleo, funden a 55-59°. Rendimiento: 2 partes en peso (58,8% del rendimiento teórico).

EJEMPLO 7 -

15. 1,3 parte en peso de N-clorometil-6-bromobenzoxazolón disuelto en 10 partes en peso de dioxano dá con 0,9 parte en peso de 0,0-dimetil-S-ditiofosfato de sodio disuelto en 10 partes en peso de dioxano después de reposo durante tres días a la temperatura ambiente, separación del cloruro de sodio y eliminación del disolvente, un nuevo éster en forma de un aceite amarillo que se fija rápidamente en estado cristalino. Punto de fusión: 87-90°.

EJEMPLO 8 -

25. Se mezclan 5,49 partes en peso de N-clorometilbenzoxazolón disuelto en 96 partes en peso de acetona con 5,40 partes en peso de 0,0-dimetil-ditiofosfato de potasio. Después de haberlo dejado en reposo durante 8 horas a la temperatura ambiente, se calienta durante algunas horas a 60°, para conse

28506612 FEB



-7-

5. guir la reacción. Después de separación del cloruro de potasio y eliminación del disolvente, se obtiene el nuevo éster en forma de un aceite amarillento que se hace cristalino al enfriarse. Por recristalización en el metanol, se obtienen unos cristales blancos que funden entre 52 y 55°. Rendimiento: 6,7 partes en peso (77,3% del rendimiento teórico).

10. Las reivindicaciones que vienen a continuación y que no presentan carácter alguno limitativo tienen simplemente, por objeto enunciar cierto número de particularidades principales y secundarias del invento, pudiendo ser consideradas separadamente o en cualesquiera combinaciones posibles.

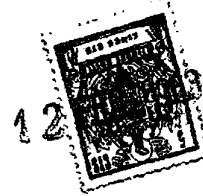
#### N O T A

15. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOPOSFORIOS"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª - Procedimiento de preparación de ésteres de ácidos tiofosfóricos, o ditiofosfóricos, caracterizado porque se hace reaccionar en un disolvente inerte un N-halogenometilbenzoxazolón o sus derivados halogenados en el núcleo benzoénico,

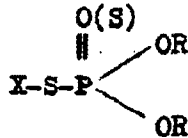
30.

985066



-8-

con sales de ésteres de ácido tiofosfórico o ditiofosfórico de la fórmula:



en la que R es un radical alcohilo que contiene hasta cuatro átomos de carbono y X un metal alcalino o amonio.

5.

2ª - Procedimiento según se especifica en la reivindicación 1ª, caracterizado porque se reemplazan las sales de ésteres de ácido tiofosfórico o ditiofosfórico por los ácidos correspondientes, en presencia de agentes de fijación de halogenuro de hidrógeno.

10.

3ª - Procedimiento de preparación de ésteres de ácidos tiofosfóricos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

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

Madrid,

12 FEB. 1903

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC

GOMEZ ACEBO Y MODEI