

PATENTE DE INVENCION  
=====

Le A 7408-Span.

287917

11 MAY. 1906



## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tio- ó ditiolfosfórico (-fosfónico, -fosfínico)".

-----

*Solicitante:*

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

-----

Por las patentes alemanas 817 057 y 885 176 se conocen ya los ésteres S-(2-carbalcoxifenilo) del ácido O,O-dietilotiolo- ó -tiono tiolfosfórico, es decir, los derivados fosforilizados de los ésteres del ácido tiosalicílico.

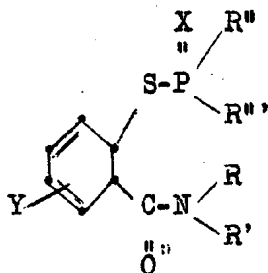
5.



287917  
Según las indicaciones en las mencio

nadas patentes, estos compuestos son muy bien adecuados para combatir los insectos dañinos, chupadores y devoradores.

5. Se ha descubierto ahora que los correspondientes ésteres S-(2-amidoxicarboxi-fenilo) del ácido dialquilotiol- ó -tionotiofosfórico (-fosfónico, -fosfínico) hasta ahora no descritos en la literatura, de la fórmula general



10. es decir, derivados fosfóricos, (fosfónicos, fosfínicos) de amidas del ácido tiosalicílico, en caso dado N-sustituidas, poseen asimismo excelentes propiedades insecticidas y, por lo tanto, son destacadamente adecuados como medios para combatir los insectos dañinos.

15. En la fórmula arriba mencionada significa R y R' hidrógeno o restos de alquilo. R'' y R''' están preferentemente por grupos de alquilo o alcoxi bajo, mientras que Y es un átomo de hidrógeno o de halógeno así como un grupo nitro o de alquilo bajo y X está por oxígeno o azufre.

20. La obtención de los compuestos según la presente invención se efectúa según métodos - en sí conocidos mediante reacción de los corres-

287917



-pendientes halogenuros del ácido 2-N-alquiloamido- ó 2-N,N-dialquilo-amidocarboxifenil-sulfénico con ésteres O-alquílicos del ácido O,O-dialquilo-(tiol)-fosfórico o alquilo-(tiol)-fosfónico ó ácidos dialquilo(tiol)fosfínicos.

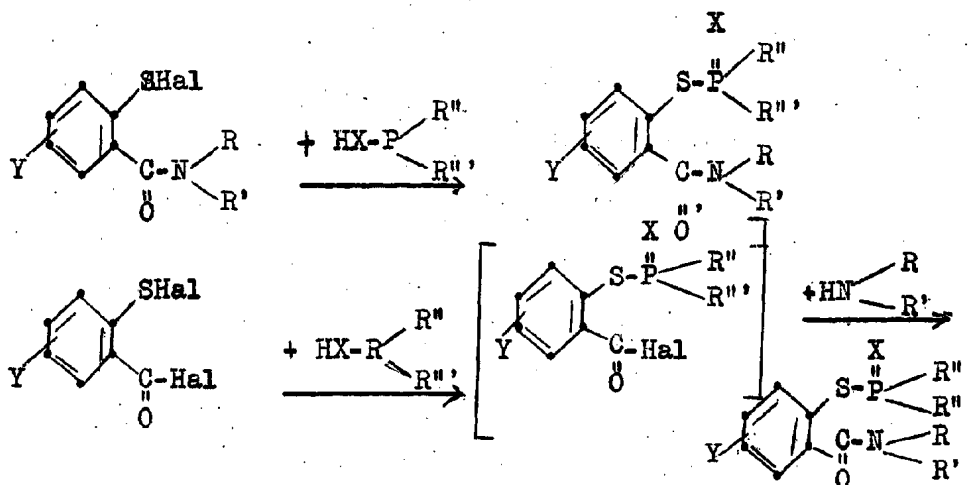
5.

Sin embargo, igualmente se pueden emplear los halogenuros del ácido 2-halogenocarboxifenil-sulfénico como materiales de partida y reaccionar estos primeramente con los mencionados ésteres del ácido (tiol)-fosfórico (-fosfónico) ó ácidos (tiol)fosfínicos y a continuación convenientemente sin aislamiento de los productos intermedios - con amoníaco, aminas N-alquílicas ó N,N-dialquílicas.

10.

15.

El transcurso de la reacción según la presente invención sea explicada con más detalle a base del esquema de fórmulas a continuación:



20.

En las ecuaciones mencionadas tienen los símbolos R hasta R'', X e Y el significado señalado más arriba, mientras que Hal está por -



-4-  
287917

un átomo de halógeno.

5. La reacción según la presente invención se efectúa preferentemente en presencia de disolventes orgánicos inertes. Como tales se han acreditado especialmente los hidrocarburos alifáticos clorificados, tales como el cloruro metilénico, cloroformo o tetraclorocarbono.

10. Los halogenuros del ácido 2-halógeno- ó 2-amidocarboxifenil-sulfénico en caso dado N-sustituidos, necesarios para el procedimiento según la presente invención como materiales de partida, se obtienen en forma fundamentalmente conocida por disociación de los correspondientes bisulfuros de bis-(2-halógeno- ó 2-amido- ó 2-N-alquilo-amido ó 2-N,N-dialquiloamido-carboxi-fenilo)

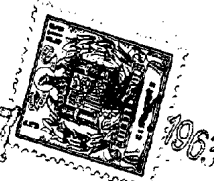
15. con medios de halogenización tal como cloro elemental o bromo o cloruro sulfurílico. Aquí no es necesario aislar los halogenuros del ácido sulfénico en substancia, sino que más bien se pueden reaccionar los productos de reacción de los bisulfuros de

20. bis-(2-halógeno ó 2-amidocarboxi-fenilo) y de los medios de halogenización directamente, en el sentido del procedimiento según la presente invención, con los derivados del ácido dialquilotiol- ó tionotiofosfórico (-fosfónico, -fosfínico) e en caso

25. dado, sin aislamiento de los productos intermedios con amoníaco, aminas N-alquílicas ó N,N-dialquílicas.

30. Los compuestos que se obtienen según la presente invención son, en parte, cristalinos,

287917



en parte, sin embargo representan aceites incoloros hasta ligeramente coloreados que ni aun en vacío se pueden destilar sin descomposición.

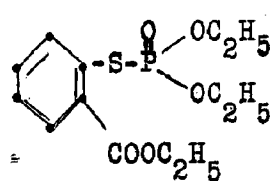
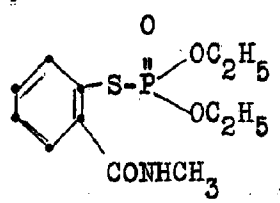
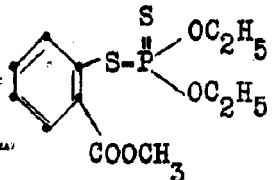
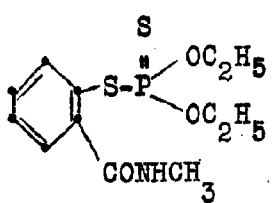
Como ya se ha mencionado más arriba,

5. los productos de la presente invención se caracterizan por su destacado efecto contra una serie de insectos dañinos, tales como pulgones, ácaros de araña, garrapatas y larvas del Bowfly; por lo tanto son sobre este particular destacadamente superiores a los compuestos conocidos de las patentes alemanas 817 057 y 885 176 de composición análoga. Esta superioridad técnicamente valiosamente inesperada de los ésteres del ácido tio- y ditiofosfórico (-fosfónico, -fosfínico) según la presente invención se desprende de la tabla a continuación:

287917

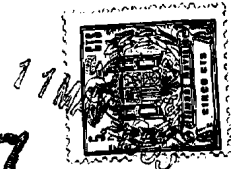


Eficacia insecticida

Compuesto	Aplicación contra	Concentración activa en %	Mortalidad de los insectos en %
	Pulgones (efecto de contacto) Acaros de araña Pulgones (efecto sistema.)	0,01 0,01 0,1	50 0 0
(Conocido de la pat. alem. 817057)			
	Pulgones (efecto de contacto) Acaros de araña Pulgones (efecto sistem.)	0,001 0,001 0,1	60 90 100
(Según la presente invención)			
	Pulgones (efecto de contacto) Acaros de araña Pulgones (efecto sistem.)	0,05 - -	100 - -
(Conocido de la pat. alem. 885176)			
	Pulgones (efecto de contacto) Acaros de araña Pulgones (efecto sistem.)	0,001 0,001 0,1	60 90 100
(según la presente invención)			

Debido a sus excelentes propiedades insecticidas se emplean los compuestos, que se obtienen según la presente invención, como medio para combatir los insectos dañinos, ante todo - para la protección de plantas, así como en el - sector veterinario.

287917

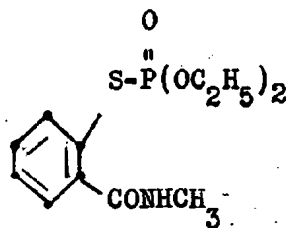


- La aplicación de los productos del -  
 procedimiento según la presente invención para  
 la finalidad indicada se efectúa aquí en la for  
 ma usual para combatir insectos dañinos o medios  
 para la protección de las plantas a base de los-  
 ésteres del ácido fosfórico, es decir, preferen-  
 temente en conexión con materiales inertes ade -  
 cuados, sólidos ó líquidos, en caso dado emplean  
 do emulsionadores y/o medios de adhesión adecua-  
 dos.

10.

Los siguientes ejemplos dan un resu-  
 men sobre el procedimiento reivindicado:

EJEMPLO - 1



15. 100 g (0,3 mol.) de bisulfuro de bis-(2-N-metilo  
 amidocarboxi-fenilo) (obtenido según A.Reissert  
 y E.Manns, "Informes de la Sociedad Química ale-  
 mana" Tomo 61, (1928) Pág. 1312; P.F. 216, 5°C)  
 se suspenden en 700 cm<sup>3</sup> de cloroformo. A esta -  
 suspensión se gotean, a 20 hasta 25°C, bajo en -  
 friamiento externo, 45 g (0,33 mol.) de cloruro  
 20. sulfurílico, la mezcla se agita aún durante 10 -  
 minutos a temperatura de ambiente y entonces se  
 mezcla gota a gota con 92 g (0,66 mol.) de éster  
 del ácido O,O-dietilofosfórico. Se produce una -  
 25. fuerte reacción exotérmica.

Enfriando la mezcla de reacción con  
 agua de hielo se mantiene una temperatura inte-



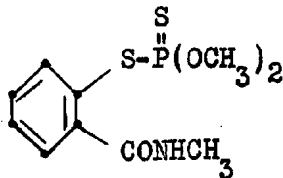
- rior de 20 hasta 30°C. Después de agitar la mezcla durante una hora se destila el disolvente y el residuo de destilación se agita con agua. El aceite precipitado se recibe en benzol y la solución benzólica se lava brevemente con solución de bicarbonato sódico. Finalmente se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico, el disolvente se destila y se obtienen como residuo 122 g (57% de la teoría) del éster S-(2-N-metiloamidocarboxi-fenilo) del ácido O,O-dietilotiofosfórico en forma de un aceite viscoso teñido de amarillo-naranja, que no se puede destilar ni en alto vacío.
- 5.
- 10.

Análisis:

Calculado para C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>NSP (Peso molecular 303,3):

15. N 4,62 %; S 10,57 %; P 10,21 %  
 Encontrado: N 4,60 %; S 10,64 %; P 10,09 %.

EJEMPLO - 2



- A una suspensión de 83 g. (0,25 mol.) de bisulfuro de bis-(2-N-metilamidocarboxi-fenilo) en 700 cm<sup>3</sup> de cloroformo se gotean, bajo refrigeración exterior, 37 g (0,275 mol.) de cloruro sulfúrico, la mezcla se agita aún durante 10 minutos, se mezcla entonces gota a gota con 69 g (0,55 mol.) de éster del ácido O,O-dimetilo-tiofosfórico y a continuación se agita aún durante 2 1/2 horas a 20 hasta 25°C, hasta que las partes sólidas se hayan disuelto. Seguidamente se agita la mezcla de reac
- 20.
- 25.

2879171 MAY 1969



-ción con agua, se separa la fase orgánica y se lava con solución de carbonato potásico hasta la reacción neutra. Después de destilar el disolvente queda el éster S-(2-N-metiloamidocarboxi-fenilo) del ácido O,O-dimetiltionotiofosfórico en forma de un aceite que, al frotar con éter de petróleo, solidifica en forma cristalina. Recristalizado de una mezcla de partes iguales de éster etílico del ácido acético y éter de petróleo se obtiene el compuesto en agujitas casi incoloras del P.F. 112 hasta 113°C.

El rendimiento asciende a 105 g (56,7 % de la teoría).

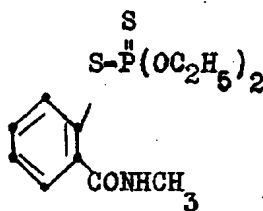
Análisis:

15.	Calculado para C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NS <sub>2</sub> P (Peso molecular 291,3):	N 4,81 %, P 10,64 %
	Encontrado	N 4,94 %, P 10,98 %

En la rata, per os, muestra el preparado una toxicidad aguda (DL<sub>95</sub>) de 500 mg por Kg. de animal.

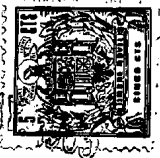
20.

EJEMPLO - 3



Se suspenden 83 g (0,25 mol) de bisulfuro de bis-(2-N-metiloamidocarboxi-fenilo) en 700 cm<sup>3</sup> de cloroformo, a esta suspensión se gotean, a 20 hasta 25°C, enfriando, 37 g (0,275 mol.) de cloruro sulfurílico (22,3 cm<sup>3</sup>), la mezcla se agita aún durante 10 minutos y seguidamente se mezcla

25.



287917

gota a gota con 85 g (0,55 mol.) de éster del ácido O,O-dietilotiofosfórico. En el transcurso de 2 horas sube la temperatura de la mezcla de reacción a 34 hasta 35°C, disolviéndose todos los componentes sólidos. Después de destilar el disolvente solidifica el residuo en forma cristalina. El éster S-(2-N-metiloamidocarboxi-fenilo) del ácido O,O-dietilotionotiofosfórico se puede recrystalizar de una mezcla de éter/éter de petróleo y funde entonces a 76 hasta 78°C. El rendimiento asciende a 122 g (76,4 % de la teoría).

Análisis

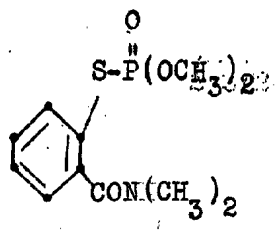
Calculado para C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>P (Peso molecular 319,4)

N 4,39 %; S 20,08 %; P 9,70 %

Encontrado : N 4,42 %; S 20,41 %; P 9,72 %

La toxicidad media del compuesto (DL<sub>50</sub>) asciende en la rata, per os, a 5 mg por kg de animal.

EJEMPLO - 4



Una solución de 36 g (0,1 mol.) de bisulfuro de bis-(2-N,N-dimetilamidocarboxi-fenilo) (P.F. 132°C) en 150 cm<sup>3</sup> de cloruro metilénico se mezcla, a 20°C, gota a gota con 15 g (0,11 mol.) de cloruro sulfurílico. Se presente una reacción ligeramente exotérmica. La temperatura de la mezcla se mantiene mediante correspondiente enfriamiento exterior a 20 hasta 25°C. 10 minutos después de terminar la reacción se gotean-

-11-  
287917



- 27,5 g (0,25 mol.) de éster del ácido O,O-dimetilfosfórico a la mezcla de reacción, después de otros 10 minutos se destila el disolvente, el residuo se agita con agua y el aceite precipitado se recibe en cloruro metilénico. La solución cloruro-metilénica se lava con agua hasta la reacción neutra, después se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico y el disolvente se destila de nuevo. El residuo solidifica en forma cristalina.
5. Después de recrystalizar de éster etílico del ácido acético se obtiene el éster S-(2-N,N-dimethylamidocarboxi-fenilo) del ácido O,O-dimethylfosfórico en forma de cristales bastos, incolores, del P.F. 76°C. El rendimiento asciende a 45 g (78 % de la teoría).
- 10.
- 15.

Análisis

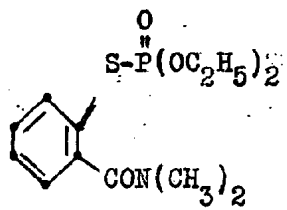
Calculado para  $C_{11}H_{16}O_4NSP$  (peso molecular 289,3)

N 4,84 %; S 11,08 %; P 10,71 %;

Encontrado N 4,64 %; S 11,42 %; P 10,57 %;

20. La toxicidad aguda del compuesto (DL<sub>95</sub>) en la rata, per os, es de 25 mg por kg de animal.

EJEMPLO - 5



25. 36 g (0,1 mol.) de bisulfuro de bis-(2-N,N-dimethylamidocarboxi-fenilo) se disuelven en 150 cm<sup>3</sup> de cloruro metilénico. A esta solución se go-tean a 20°C 15 g (0,11 mol.) de cloruro sulfurí-

287917

17 MAY 1955



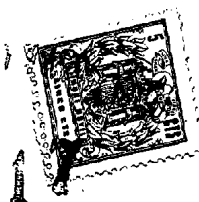
- lífico, con lo que se presenta una reacción ligeramente exotérmica. La temperatura de la mezcla se mantiene, mediante correspondiente enfriamiento exterior de esta última, a 20 hasta 25°C.
5. 10 minutos después de terminada la reacción se mezcla la mezcla de reacción con 35 g (0,25 mol) de éster del ácido O,O-tietilofosfórico, después de otros 10 minutos se destila el disolvente, se agita el residuo con agua y el aceite precipitado se recibe en cloruro metilénico. La solución cloruro metilénica se lava con agua hasta la reacción neutra, se seca sobre sulfato sódico y finalmente se destila de nuevo el disolvente. Se obtienen 54 g (85,7 % de la teoría) del éster S-(2-N,N-dimetilamidocarboxi-fenilo) del ácido O,O-dietilotiolfosfórico como aceite viscoso, verde amarillento, que no se puede destilar.
- 10.
- 15.

Análisis

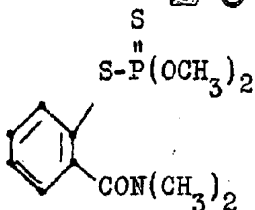
20. Calculado para  $C_{13}H_{20}O_4NSP$  (Peso molecular 317,3):
- N 4,42 %; S 10,10 %; P 9,76 %;
- Encontrado: N 4,41 %; S 10,06 %; P 9,84 %;

La toxicidad aguda del compuesto -  
 ( $DL_{95}$ ) asciende en la rata, per os, a 2,5 mg por kg de animal.

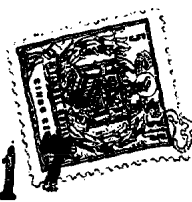
28791



EJEMPLO- 6



- A una solución de 36 g (0,1 mol) de bisulfuro de bis-(2-N,N-dimetiloamidocarboxi-fenilo) en 150 cm<sup>3</sup> de cloruro metilénico se gotean, a 20°C, 15 g (0,11 mol.) de cloruro sulfurílico.
5. Se presenta una reacción ligeramente exotérmica. La temperatura de la mezcla se mantiene mediante correspondiente enfriamiento exterior a 20 - hasta 25°C. 10 minutos después de terminada la adición se gotean 28 g (0,22 mol.) de éster del
10. ácido O,O-dimetiltioniofosfórico a la mezcla de reacción, se agita esta última aún durante 10 - minutos y entonces se lava con agua y solución de bicarbonato sódico hasta que la reacción sea neutra. Después de secar la fase orgánica sobre
15. sulfato sódico se destila el disolvente. El residuo de la destilación solidifica en forma cristalina. Se recristaliza de éter (solubilidad - aprox. 1 g/ 2 cm<sup>3</sup>) con lo que se obtiene el éster S-(2-N,N-dimetiloamidocarboxi-fenilo del -
20. ácido O,O-dimetiltioniofosfórico en forma de cristales bastos, incoloros del P.F. 67°C. El - rendimiento asciende a 50 g (83,7 % de la teoría).



28791

Análisis

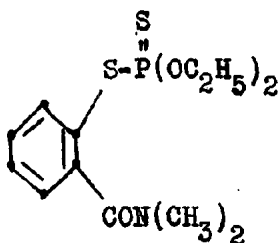
Calculado para  $C_{11}H_{16}O_3NS_2P$  (peso molecular 305,4):

N 4,58 %; S 20,99 %; P 10,14% ;

Encontrado: N 4,44 %; S 20,53 %; P 10,12 %;

5. La toxicidad media del compuesto -  
(DL<sub>50</sub>) asciende a 100 mg por kg de rata en apli-  
cación oral.

EJEMPLO - 7



- Se disuelven 36 g (0,1 mol.) de bisul-  
furo de bis-(2-N,N-dimetilo-amidocarboxi-fenilo)  
en 150 cm<sup>3</sup> de cloruro metilénico y a esta solu-  
ción se gotean, a 20°C, 15 g (0,11 mol.) de cloru-  
ro sulfurílico. Se presenta una reacción ligera -  
mente exotérmica. La temperatura de la mezcla se  
15. mantiene a 20 hasta 25°C mediante enfriamiento .-  
10 minutos después de terminada la adición se mez-  
cla la mezcla de reacción, gota a gota, con 33 g  
(0,22 mol.) de éster del ácido O,O-dietilotiolfos-  
fórico, después de agita durante otros 10 minutos  
20. y finalmente se lava con agua y solución de bicar-  
bonato sódico hasta la reacción natra. Después de  
secar la fase orgánica sobre sulfato sódico se -  
destila el disolvente y se obtiene el éster S-(2,  
N,N-dimetiloamidocarboxi-fenilo) del ácido O,O-die-  
25. tilo-tionetiolfosfórico en forma de un aceite vis

287917



-coso, amarillo, tirando a verde, que no se puede destilar. El rendimiento asciende a 57 g (86,4 % de la teoría).

Análisis

5. Calculado para  $C_{13}H_{20}O_3NSP$  (Peso molecular 333,4)

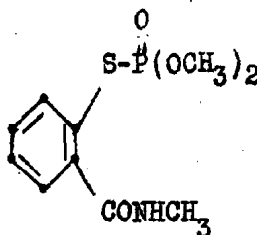
N 4,20 %; S 19,23 %; P 9,29 %

Encontrado : N 3,62 %; S 20,06 %; P 9,32 %

En la rata, per os, asciende la toxicidad aguda del compuesto ( $DL_{95}$ ) a 10 mg por kg de animal.

10.

EJEMPLO - 8



68,5 g (0,2 mol.) de bisulfuro de bis-(2-clorocarboxi-fenilo) se suspenden en 250 cm<sup>3</sup> de cloruro metilénico. A esta suspensión se gotean, a 20°C ,

15. 30 g (0,22 mol.) de cloruro sulfurílico, la mezcla de reacción se agita durante 10 minutos a temperatura de ambiente y a continuación se mezcla, gota a gota, a 10 hasta 20°, enfriando desde el exterior, con 55 g (0,5 mol) de éster del ácido 0,0-dimetilfosfórico. Después de agitar brevemente -

20. se gotea esta mezcla a 154 cm<sup>3</sup> de una solución metiloamínica al 27,2 % (1,25 mol.), la mezcla de reacción se sigue agitando  $\frac{1}{4}$  de hora, se separa la fase orgánica, se seca sobre sulfato sódico y

2879



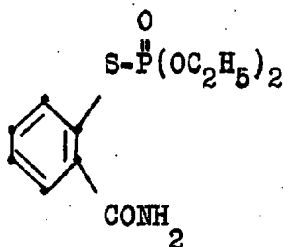
- el disolvente se destila. El aceite residual se recibe en benzol, la solución benzólica se lava con solución de carbonato potásico, la capa orgánica se seca y se libera del disolvente. El -
5. aceite que queda solidifica en forma cristalina. Recristalizando de una mezcla de benzol/éter de petróleo se obtiene el éster S-(2-N-metiloamido carboxi-fenilo) del ácido O,O-dimetiltiofosfórico en forma de agujitas incoloras del P.F. 75°C.
10. El rendimiento asciende a 35 g (31,9 % de la teoría).

Análisis

Calculado para C<sub>10</sub> H<sub>14</sub> O<sub>4</sub> NSP (Peso molecular 275,3):

- |     |            |                                |
|-----|------------|--------------------------------|
|     |            | N 5,08 %; S 11,65 %; P 11,25 % |
| 15. | Encontrado | N 4,96 %; S 11,98 %; P 11,49 % |

EJEMPLO - 9



- A una suspensión de 68,5 g (0,2 mol) de bisulfuro de bis-(2-clorocarboxi-fenilo) en 250 cm<sup>3</sup> de cloruro metilénico se gotean, a 20°C,
20. 30 g (0,22 mol) de cloruro sulfurílico y la mezcla se agita durante 15 minutos a temperatura de ambiente.

- A continuación, y enfriando desde el exterior, a 20 hasta 25°C, se mezcla la mezcla de reacción con 70 g (0,5 mol) de éster del
- 25.



287917

ácido O,O-dietilofosfórico y entonces, a 20 hasta 30°C, continuando el enfriamiento, se gotea a una solución de 110 cm<sup>3</sup> de amoníaco concentrado en - 110 cm<sup>3</sup> de agua. Seguidamente se agita la mezcla -

5. aún durante una hora, se separa la capa cloruro - metilénica y se lava una vez con agua. Después de secar la fase orgánica sobre sulfato sódico se - destila el disolvente. El residuo solidifica en forma cristalina. Recristalizando el mismo de una

10. mezcla de benzol/éter se obtienen 100 g (86,6 % de la teoría) de éster S-(amidocarboxi-fenilo) del ácido O,O-dietilotiolfosfórico en forma de cristales incoloros del P.F. 92°C.

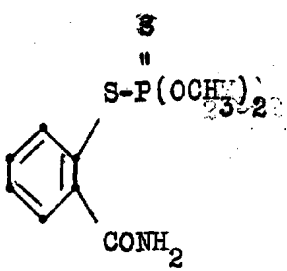
Análisis

15. Calculado para C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NSP (Peso molecular 289,3)

N 4,84 %; S 11,08 %; P 10,71 %;

Encontrado : N 4,89 %; S 10,89 %; P 11,05 %;

EJEMPLO - 10



20. Se suspenden 68,5 g (0,2 mol) de bisulfuro de bis-(2-clorocarboxi-fenilo) en 250 cm<sup>3</sup> de cloruro metilénico, a 20°C se gotean 30 g (0,22 mol) de cloruro sulfurílico a esta suspensión y se agita durante 15 minutos a temperatura de ambiente. A continuación se mezcla, enfriando desde

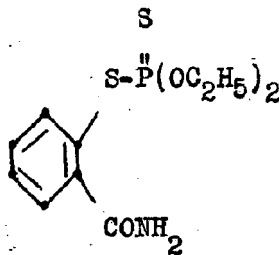
11 MAY

287917



- el exterior, la mezcla de reacción, a 20 hasta 25°C, con 63 g (0,5 mol) de éster del ácido O,O-dimetilotioniolfosfórico. Esta mezcla se gotea entonces a 20 hasta 30°C, continuando el enfriamiento, a una solución de 110 cm<sup>3</sup> de amoniaco-concentrado en 110 cm<sup>3</sup> de agua, la mezcla de reacción se agita aún durante 1 hora, se separa la capa cloruro metilénica y se lava una vez con agua. Después de secar la fase orgánica sobre sulfato sódico se destila el disolvente. El residuo solidifica en forma cristalina. Mediante recristalización de benzol se obtienen 93 g (84,6 % de la teoría) de éster S-(2-amidocarboxi-fenilo) del ácido O,O-dimetilotioniolfosfórico en forma de cristales incoloros del P.F. 76°C.

EJEMPLO - 11



- 68,5 g (0,2 mol) de bisulfuro de bis-(2-clorocarboxi-fenilo) se suspenden en 250 cm<sup>3</sup> de cloruro metilénico. A esta suspensión se gotean, a 20°C, 30 g (0,22 mol) de cloruro sulfurílico, la mezcla de reacción se agita durante 15 minutos a temperatura de ambiente y se mezcla a continuación enfriando desde el exterior, a 20 hasta 25°C, con 70 g (0,5 mol) de éster del ácido

11 MAY  
28791



O,O-dietilotioniolfosfórico. Esta mezcla se gotea entonces a 20 hasta 30°, continuando el enfriamiento, a 110 cm<sup>3</sup> de amoniaco concentrado, disuelto en 110 cm<sup>3</sup> de agua, todo ello se sigue-

5. agitando durante 1 hora, la fase orgánica se separa y se lava una vez con agua. Después de secar la solución cloruro metilénica sobre sulfato sódico se destila el disolvente. El residuo que queda solidifica en forma cristalina .

10. Recristalizando de una mezcla de benzol/éter de petróleo se obtiene el éster S-(2-amidocarboxi-fenilo) del ácido O,O-dietilotioniolfosfórico como polvo cristalino del P.F. 50°C. El rendimiento asciende a 107 g (87,5 % de la teoría).

15.

Análisis :

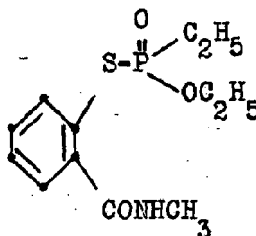
Calculado para C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>P (Peso molecular 305,4):

N 4,59 %; S 21,00 %; P 10,14 %

Encontrado N 4,56 %; S 20,07 %; P 9,85 %

20.

EJEMPLO - 12



A una suspensión de 29 g (0,0875 mol) de bisulfuro de bis(2-N-metilo-amido-carboxi-fenilo) en 100 cm<sup>3</sup> de cloroformo se gotean, a 20 hasta 25°C, enfriando exteriormente, primeramente -

11 MAY  
-20-  
287917



13 g (0,096 mol.) de cloruro sulfurílico y a continuación, después de agitar brevemente y continuando la refrigeración, a la temperatura indicada, 23,4 g (0,192 mol.) de éster O-etílico del ácido etilotiolfosfórico.

5.

La mezcla de reacción se agita aún durante breve tiempo, después se destila el disolvente, el residuo se recibe en benzol y se elabora en la forma repetidas veces descrita. Se obtienen 33 g (72,2 % de la teoría) del éster O-etilo-S-(2-N-metilamidocarboxi-fenilo) del ácido etilotiolfosfónico en forma de un aceite verdoso-amarillo, que tampoco bajo presión fuertemente reducida se puede destilar sin descomposición.

10.

15.

#### NOTA

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 este invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 14 de junio de 1.962 nº F 37 067 IVb/12, accogiéndose, 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

20.

25.

30.

17 MAY.

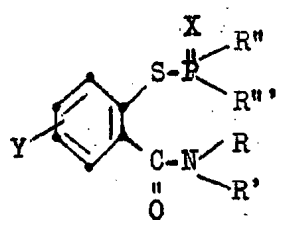


-21- 287917

PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO TIO- O DI  
TIOFOSFORICO (-FOSFONICO, -FOSFINICO)"; caracte-  
rizándose por lo siguiente:

- 1a-"Procedimiento para la obtención
5. de ésteres del ácido tio- ó ditionofosfórico (-fosfónico, -fosfínico) caracterizado, porque éster del ácido O,O-dialquilo-(tiol)fosfórico o alquilo-(tiol)-O-alquilo fosfónico o ácidos dialquilo-(tiol)fosfínicos se reaccionan con halogenuros -
10. del ácido 2-amido- ó 2-N-alquilo- ó 2-N,N-dialquiloamidocarboxi-fenilsulfénico, que en el resto fenílico están en caso dado sustituidos por - átomos de halógeno, nitro o grupos de alquilo bajo, o porque los mencionados éster del ácido
15. (tiol)fosfórico(-fosfónico) resp. ácidos tiol(fosfínicos) primeramente se reaccionan con halogenuros del ácido 2-halógeno-carboxi-fenilsulfénico - y a continuación - convenientemente sin aislamiento de los productos intermedios- con amoníaco, -
20. aminas N-alquílicas o aminas N,N-dialquílicas.

2a - Los ésteres S-(2-amidocarboxi-fenilo) del ácido dialquilotiol- ó -tionotiol-fosfórico (-fosfónico, -fosfínico) de la fórmula general



25. donde R y R' significan hidrógeno o restos de al



287917

PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO TIO- O DI  
TIOFOSFORICO (-FOSFONICO, -FOSFINICO)"; caracte-  
rizándose por lo siguiente:

- 1ª - "Procedimiento para la obtención  
5. de ésteres del ácido tio- o ditiofosfórico (-fos-  
fónico, -fosfínico) caracterizado, porque ésteres  
del ácido O,O-dialquilo-(tiol)fosfórico o alqui-  
lo-(tiol)-O-alquilofosfónico o ácidos dialquilo-  
(tiol)fosfínicos se hacen reaccionar con haloge-  
10. nuros del ácido 2-amido- ó 2-N-alquilo- ó 2-N,N-  
dialquiloamidocarboxi-fenilsulfénico, que en el  
resto fenílico están en caso dado sustituidos por  
átomos de halógeno, nitro o grupos de alquilo ba-  
jo, o porque los mencionados ésteres del ácido -  
15. (tiol)fosfórico-(-fosfónico) o ácidos tiol(fosfí-  
nicos) primeramente se hacen reaccionar con halo-  
genuros del ácido 2-halógeno-carboxi-fenilsulféni-  
co- y a continuación -convenientemente sin aisla-  
20. miento de los productos intermedios- con amoníaco,  
aminas N-alquílicas o aminas N,N-dialquílicas.

2ª - Procedimiento para la obtención -  
de ésteres del ácido tio- o ditiofosfórico (-fos -  
fónico, -fosfínico)", tal y como queda sustancial-  
mente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 14 MAY 1953

FARBENFABRIKEN/BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

GOMEZ ABEJO Y MODEP