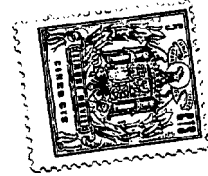


293 517

PATENTE DE INVENCION
=====

Le A 7729-Sp.

293517



Memoria Descriptiva

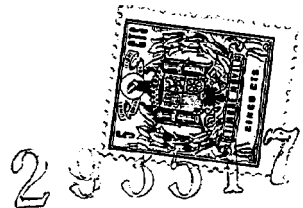
sobre:

"Procedimiento para la obtención de compuestos fósforo-orgánicos".

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos fósforo-orgánicos que poseen propiedad insecticidas.

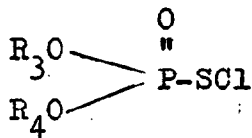
5. Ya se conoce que se obtienen disulfu



293517

se hacen reaccionar con cloruros dialcoxifosforilsulfenílicos de constitución general

5.



(III)

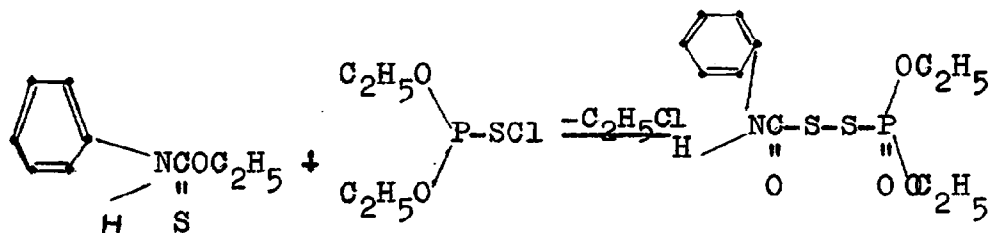
10.

En las fórmulas últimamente mencionadas - R_1 y R_2 representan átomos de hidrógeno, restos de alquilo, alqueno, cicloalquilo o restos de arilo, en caso dado sustituidos, R_3 y R_4 grupos de alquilo-bajo con 1 hasta 4 átomos de carbono.

15.

Si en la reacción según la presente invención se parte del éster etílico del ácido N-feniltionocarbamídico y de cloruro dietoxifosforilsulfenílico, entonces el curso de la reacción se puede representar mediante la siguiente ecuación:

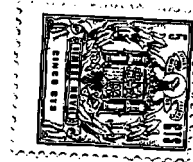
20.



25.

Los cloruros dialqui-oxi-fosforilsulfenílicos, a emplear para el procedimiento según la presente invención, ya están descritos en la literatura. Se pueden obtener por ejemplo de las sales alcalinas de los ésteres del ácido O,O-dialquilotiofosfórico y cloruro sulfurílico.

30.



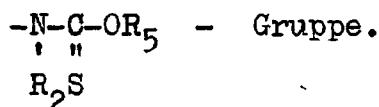
- 4 -

293517

En detalle sean mencionados como ejemplo:

el cloruro dietoxi-, dimetoxi-, diisopropoxi y dibutoxi-fosforil-sulfenílico.

- Los tionocarbamatos, a emplear además como-
5. materiales de partida, ya están definidos por la fórmula (II) indicada. En ella R_1 y R_2 representan preferentemente grupos de alquilo o alquenilo con 1 hasta 12 átomos de carbono; los símbolos mencionados significan además el resto ciclopentílico, ciclohexílico, fenílico y naftílico. Todos estos restos pueden poseer como-
10. sustituyente un grupo



15.

Al emplear compuestos de la estructura últimamente mencionada reaccionan 2 moléculas de cloruro dialcoxifosforilsulfenílico con 1 molécula de tionocarbamato.

20.

Si los símbolos R_1 y R_2 representan restosarílicos, entonces éstos pueden estar sustituidos además por restos nitro, alcoxi, bajo o restos alquilo, - así como por átomos de halógeno, preferentemente cloro y bromo.

25.

R_5 representa en la fórmula (II), preferentemente restos metilo, etilo, isopropilo y butilo.

Como ejemplos de los tionocarbamatos a emplear según la presente invención sean mencionados en-

detalle:

30.

El éster etílico del ácido metilo-, metoxi-



metilo-, alilo-, butilo-, dodecilo-, ciclohexilo-, fenilo, 2,4-diclorofenilo-, 3-4-nitrofenilo-, 4-etoxifenilo-, naftilo y hexametileno-bis-tionocarbamídico, así como los correspondientes ésteres metílico e isobutílico.

5. Los tionocarbamatos a emplear según la presente invención también se conocen ya por la literatura técnica correspondiente. Se pueden obtener por ejemplo por adición de alcoholes a aceites de mostaza. Además es posible obtener estos compuestos mediante reacción de las sales alcalinas de monoésteres del ácido ditiocarbónico con sodio ácido cloroacético y ulterior reacción de aminas dialquílicas sobre el producto de reacción obtenido.

10. En la ejecución del procedimiento según la presente invención es posible y conveniente el empleo de disolventes orgánicos inertes. Para ello entran especialmente en consideración las cetonas, tal como acetona, cetona metiletílica, metilisopropílica y metilisobutílica, en caso dado los hidrocarburos alifáticos y aromáticos clorizados, por ejemplo benzol, xilol, además tolueno, clorobenzoles, éter, por ejemplo dioxano y tetrahidrofurano.

15. La reacción según el presente procedimiento se puede efectuar dentro de un amplio margen de temperaturas. Por lo general se trabaja a temperaturas entre 0 y 80°C, preferentemente a 0 hasta 50°C.

20. En la realización de la reacción según la presente invención se reúnen los dos componentes de partida, en caso dado junto con un disolvente, en un recipiente de reacción. La reacción transcurre en la mayo-



293517

ria de los casos exotérmicamente. Por esta razón no es por general necesaria una alimentación de calor durante la reacción. Por el contrario, frecuentemente resulta conveniente enfriar ligeramente la mezcla des
5. de fuera.

Los nuevos compuestos de fósforo orgánicos que se obtienen según la presente invención, poseen , con solo reducida toxicidad para los animales de sangre caliente, un destacado efecto insecticida y en es
10. te aspecto son especialmente eficaces contra los dípteros. Ya empleándose en reducidas concentraciones — destruyen totalmente a los insectos tales como mosquitos y moscas, pero también a los escarabajos (por — ejemplo calandra granaria). Los productos se emplean—
15. aquí en la forma usual para los insecticidas a base — de éster del ácido fosfórico.

Se pueden emplear en combinación con materiales vehículo líquidos y sólidos, pero también en forma de fumigación.

20. Algunos ejemplos representativos de la eficacia de los compuestos a obtener según la presente — invención, están contenidos en las tablas siguientes.

De los valores numéricos allí resumidos se desprende que los productos del presente procedimien—
25. to tienen un efecto excelente contra insectos de las— más distintas clases, tales como cucarachas, grillos, escarabajos, moscas y mosquitos.

La Tabla a continuación da un resumen so—
30. bre el efecto biológico de los compuestos según la — presente invención. Para realizar los ensayos corres—

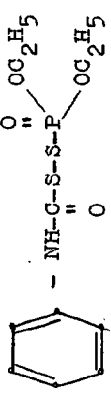
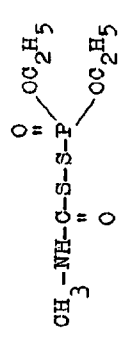
293517



pondientes se impregnan trozos de papel filtrante con soluciones acetónicas de los distintos preparados y - después de evaporar el disolvente se ocupan con los - animales de ensayo correspondientes. La ejecución del ensayo se efectua en bandejas de cristal cerradas.

5.

293517

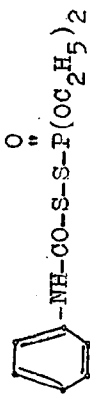
Compuesto (Constitución)	Concentración de material activo en %	Eficacia insecticida			Tiempo letal LT ₁₀₀ al aplicar contra Musca domestica. Aedes aegypti
		Muertes en % al aplicar contra Periplaneta orientalis.	Calandra granaria	Gryllus domesticus	
	0,1	100	100	100	20'
	0,01	0	100	100	110'
	0,001	0	0	0	>8h
	0,1	100	100	100	20'
	0,01	100	100	100	40'
	0,0001	0	0	0	>8h

Significa: LT₁₀₀ = el tiempo que es necesario hasta matar totalmente los insectos.

29351

Recintos ocupados con Musca doméstica se rocían con los preparados abajo mencionados en forma de aerosoles. -
 A continuación se determina el efecto sobre las moscas de terminando el tiempo que es necesario hasta matar un 5% /LT₅, 50% (LT₅₀ y 95% (LT₉₅) de insectos.

Compuesto (Constitución)	Efecto insecticida Concentración de material activo en mg/m ³ .	LT ₅	LT ₅₀	LT ₉₅ en minutos
--------------------------	--	-----------------	------------------	-----------------------------

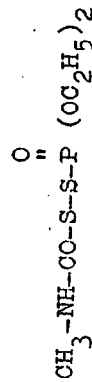


20

18,5

24

30



20

8

10

14

10

12

17,5

21,5

5

12

17

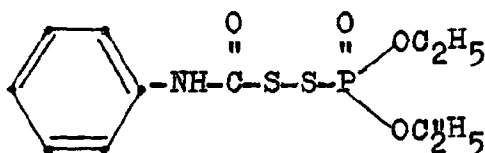
26



Ejemplo 1

293517

5.



10.

Se disuelven 18,1 g. de éster etílico del ácido N-Feniltionocarbamídico en 100 ml de bencol y esta solución se mezcla a temperatura ambiente con 20,4-g de cloruro dietoxifosforilsulfenílico, disuelto en bencol. La temperatura de la mezcla se mantiene enfriando con agua a unos 30°C. Después de terminar la reacción exotérmica se concentra la mezcla de reacción por evaporación en vacío y se obtienen 31 g del disulfuro de la constitución de arriba en forma de un aceite marrón no destilable.

15.

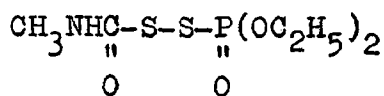
Análisis.

	Calculado: N 4,36%	S 19,9%	P 9,65%
20.	Encontrado N 4,42%	S 18,7%	P 8,45%

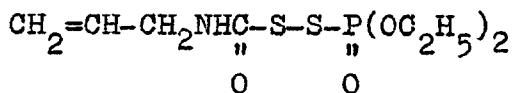
Al emplear el éster del ácido tionocarbamídico correspondiente se pueden obtener en igual forma los compuestos siguientes que asimismo se presentan en forma aceitosa:

25.

Constitución



30.



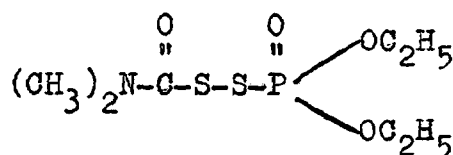


293517

Análisis

	Cal.	S	24,7%	P	11,9%	
	Encon.	S	25,0%	P	11,25%	
	Cal.	N	4,92%	S	22,5%	P 10,87%
5.	Encon.	N	4,97%	S	20,05%	P 9,80%

Ejemplo 2



10.

Una solución de 13,3 g de éster del ácido - N,N-dimetiltionocarbamídico en 50 ml de benzol se mezcla a temperatura ambiente gota a gota con una solución benzólica de 20,4 g de cloruro dietoxi-fosforil-sulfenílico. Aquí sube la temperatura de la mezcla - hasta 42°C. Terminada la reacción se evapora el disolvente y como residuo se obtienen 26,5 g del producto de la estructura de arriba en forma de aceite amarillo.

15.

20.

Análisis.

Calculado: C 30,7% H 5,86% N 5,12% S 23,45%

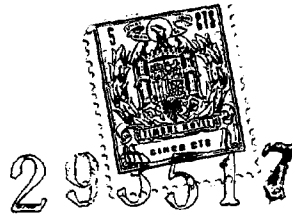
Encontrado C 32,12% H 6,08% N 5,20% S 22,95%

N O T A

25.

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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Alema-

30.



nia con fecha y número de prioridad F 38 308 IVb/120 de 14 de noviembre de 1962, 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, sobre: - "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS FOSFORO-ORGANICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

+ 1ª "Procedimiento para la obtención de -

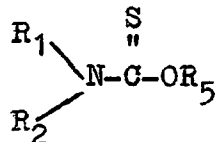
10.

compuestos fósforo-orgánicos caracterizado, porque se hacen reaccionar tionocarbamatos con cloruros -- dialcoxifosforilsulfenílicos. + --

2ª Procedimiento según la reivindica -

ción 1ª, porque los tionocarbamatos de fórmula general

15.

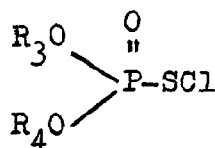


20.

en la que R₁ y R₂ representan átomos de hidrógeno, - restos alquilo, alquenoilo cicloalquilo o restos ari- lo en caso dado sustituidos y R₅ significa un resto- alquilo bajo con 1 hasta 4 átomos de carbono,

25.

se hacen reaccionar con cloruros dialcodifosforilsul- fenílicos de fórmula general



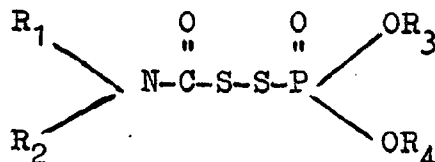
30.



29351

en la que R_3 y R_4 representan restos alquilo bajo con 1 hasta 4 átomos de carbono, a compuestos fosforosos orgánicos de fórmula general

5.



10.

× 3^o Procedimiento para la obtención de compuestos fósforo-orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de dieciseis hojas-escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, 14 NOV. 1963

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ ACEDO Y MODST
P.S.