



302952

PATENTE DE INVENCION

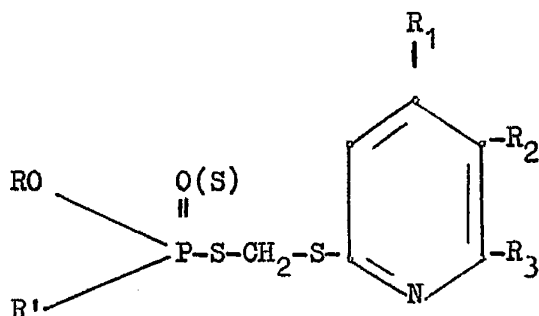
Le A 8225-Sp.

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la obtención de ésteres del
ácido tiol- ó tionotiofosfórico (-fosfónico)"

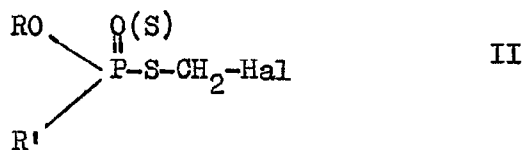
Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT;
entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

La invención se refiere a un procedi-
miento para la obtención de ésteres del ácido tiol-
ó tionotiofosfórico (-fosfónico) de la fórmula ge-
neral

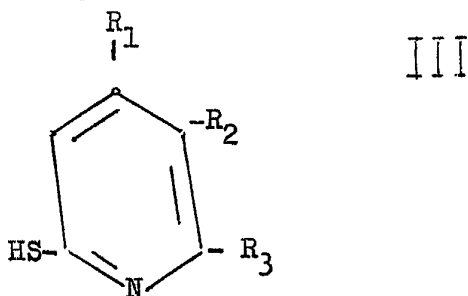


5. En la fórmula anterior están R y R' por grupos de alquilo bajo iguales o distintos, R' puede ser además también un resto de RO, R₂ y R₃ significan átomos de hidrógeno o están conjuntamente por un anillo benzólico anelizado, mientras R₁ es un átomo de hidrógeno o, en caso de que R₂ y R₃ sean miembros de un anillo benzólico anelizado, representa un grupo metílico.

10. Se ha descubierto que los compuestos de la composición arriba mencionada se obtienen una reacción llena y unitaria si el éster S-halógeno-metílico del ácido dialquilotiol- ó tionotiofosfórico (-fosfónico) de la fórmula



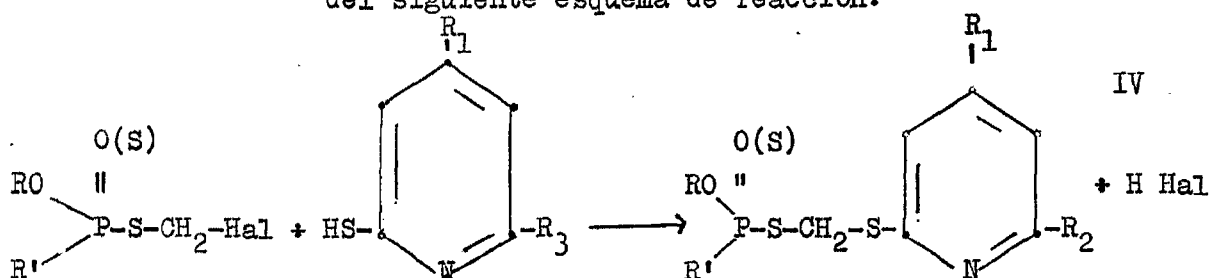
15. se reacciona con 2-mercapto-piridinas o -quinolinas de la estructura general





donde en las fórmulas mencionadas los símbolos R, R', R₁, R₂ y R₃ tienen el significado antes indicado, mientras Hal está por un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro o de bromo.

5. El curso del procedimiento según la presente invención sea explicado con más detalle a base del siguiente esquema de reacción:



En la ecuación mencionada poseen los restos R, R', R₁, R₂, R₃ y Hal el significado indicado más arriba.

10.

La reacción según la presente invención se efectúa preferentemente en presencia de un disolvente o diluyente orgánico inerte, así como en presencia de aceptadores de ácido. Como disolventes entran especialmente en consideración los alcoholes alifáticos

15.

bajos o las cetonas, por ejemplo metanol, etanol, acetona, cetona metiletílico, metilsopropílica o metil-

20.

oisobutílica, además formamida dimetílica, mientras que como medios ligadores de ácido se han acreditado ante todo los alcoholatos y carbonatos alcalinos, por ejemplo metilato y etilato sódicos, así como carbonato potásico. En lugar de trabajar en presencia de medios ligadores de ácido es asimismo posible partir de las sales, preferentemente de las sales alcalinas de



302552

-4-

5. las 2-mercaptopiridinas ó-quinolinas arriba mencionadas y reaccionar estas en el sentido de la presente invención con los correspondientes ésteres S-halogenometílicos del ácido dialquilotiol- ó tionotiolfosfórico (-fosfónico).

10. Además, para lograr rendimientos especialmente buenos y productos del procedimiento puros, se efectúa la reacción según el presente procedimiento a temperatura ambiente o ligera- hasta moderadamente elevada (20 hasta 80°C) y además, la mezcla de reacción se sigue agitando bajo calentamiento a la temperatura indicada después de la reunión de los componentes de partida durante cierto tiempo (1 hasta 3 horas o durante la noche). Asimismo demuestra ser frecuentemente
15. ventajoso el agregar cantidades catalíticas de yoduro alcalino para la aceleración del transcurso de la reacción.

20. Los materiales de partida necesarios para el procedimiento según la presente invención se conocen de la literatura. Así se pueden obtener por ejemplo los ésteres S-clorometílicos del ácido dialquiltionotiolfosfórico (-fosfónico) según las indicaciones de las patentes alemanas 1. 015.794 y 1.099.531 de las sales ácido dialquiltionotiolfosfóricas
25. (-fosfónicas) mediante reacción con clorobromometano. La 2-mercaptopiridina, además necesaria, se obtiene fácilmente según Phillips y Shapiro (Journal of the Chemical Society, 1942 pág. 584) por hidrólisis del bromuro tiurónico correspondiente, mientras que un
30. método para la obtención de las 2-mercaptoquinolinas

302952



-5-

se describe por E.Rosenhauer, H.Hoffmann y W.Reuser en "Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" Tomo 62 (1.929) pág. 2730.

5. Los ésteres del ácido tiol- y tionotiol-
fosfórico (-fosfónico), que se obtienen según la presente invención, se presentan en la mayoría de los casos en forma de aceites incoloros hasta amarillo claro, en parte destilables bajo presión fuertemente reducida. Parcialmente se pueden obtener también como
10. substancias cristalinas sólidas con puntos de fusión exacto y en este caso se pueden seguir limpiando ulteriormente con facilidad por recristalización de los disolventes usuales.
15. Los productos del presente procedimiento se destacan por una excelente eficacia insecticida, especialmente contra los pulgones, ácaros de araña y ectoparásitos, por ejemplo garrapatas; en este aspecto son claramente superiores a los compuestos de constitución análoga hasta ahora conocidos y propuestos
20. para la misma finalidad de empleo. Así se destruyen por ejemplo los ácaros de araña por soluciones al 0,001%, las garrapatas hasta ún por soluciones al 0,00005% del éster S- [piridilo-(2)-mercapto-metilico] del ácido 0,0-dietilotionotiolfosfórico en un
25. 100%, mientras que los pulgones mismos se matan hasta por soluciones al 0,0001 % del mismo compuesto aún en un 40 %.

Debido a estas excelentes propiedades insecticidas se emplean los productos del presente

30. procedimiento como medio para combatir los insectos



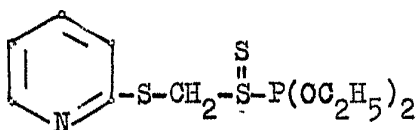
dañinos, ante todo para la protección de las plantas así como para su empleo en el sector médico-veterinario.

Los ejemplos siguientes explican el procedimiento reivindicado:

5.

cedimiento reivindicado:

Ejemplo 1



- 49 g (0,44 mol) de 2-mercaptopiridina (P.F. 125°C) se suspenden en 200 cm³ de metanol y mediante la adición de una cantidad de metilato de sodio, correspondiente a 0,44 mol. de sodio, se pone en solución. Después de agregar 5 g de yoduro sódico se mezcla la mezcla, gota a gota, con 94 g (0,4 mol) de éster S-cloro-metílico del ácido O,O-dietiltionotiofosfórico y a continuación se agita durante la noche a temperatura ambiente.
- 10.
- 15.
- A la mañana siguiente se han precipitado ya cantidades apreciables de cloruro sódico. Para completar la reacción se calienta aún la mezcla de reacción durante 1 hora a 60°C, después de enfriar se vierte en un litro de agua y el aceite precipitado se recibe en éter de petróleo. Se separan las fases y la solución acuosa-metanólica se agita nuevamente con éter de petróleo. Las soluciones de éter de petróleo reunidas se lavan con agua y se agitan una vez con 40 cm³ de sosa cáustica 2-n. Finalmente se lava la capa orgánica con agua hasta la reacción neutra, se seca sobre sulfato sódico
- 20.
- 25.
- y se destila. Después de evaporar el disolvente y una

302528



-7-

- pequeña cantidad de producto previo, destila el éster S- [piridilo-(2)-mercaptometílico] del ácido O,O-dietilotionotiofosfórico prácticamente sin residuo alguno bajo una presión de 0,01 Torr a 124°C como aceite amarillo claro. El rendimiento asciende a 98 g (79% de la teoría).

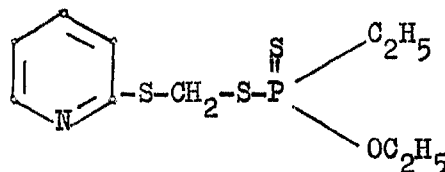
Análisis:

Calculado para $C_{10}H_{16}O_2NS_3P$ (Peso molecular 309,4):

N 4,54 %; S 31,08 %; P 10,01 %;

10. Encontrado: N 4,54 %; S 30,88 %; P 10,07 %.

Ejemplo 2:



- Se suspenden 49 g (0,44 mol) de 2-mercaptopyridina (P.F. 125°C) en 140 cm³ de metanol y las partes insolubles se disuelven mediante adición de una cantidad de metilato sódico correspondiente a 0,44 mol. de sodio. A continuación se mezcla la mezcla comenzando a 20°C, gota a gota, con 88 g (0,4 mol) de éster O-etilo-S-etilmercaptometílico del ácido etilo-tionotiofosfónico. En el transcurso de una hora sube aquí la temperatura de la mezcla de reacción a 27 hasta 28°C. Esta última se calienta entonces aún durante 2 horas a 50 hasta 60°C, se enfría, se retira el cloruro sódico formado por filtración y el filtrado se vierte en agua, El aceite precipitado se recibe en éter, la solución etérea se agita primeramente en agua, después una vez con sosa caústica 2-n y finalmente de nuevo



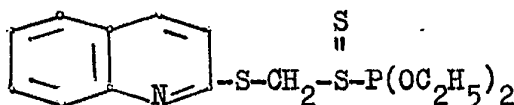
5. con agua hasta la reacción neutra. Después de secar la fase orgánica sobre sulfato de sodio se destila el disolvente y el residuo se fracciona. El éster O-etilo- [piridilo-(2)-mercapto-metílico] del ácido etilotiono- tiolfosfórico destila bajo una presión de 0,01 Torr a 120°C como aceite amarillo claro. El rendimiento asciende a 105 g (89,4 % de la teoría).

Análisis

10. Calculado para $C_{10}H_{16}ONS_3P$ (Peso molecular 293,4):
 N 4,77 %; S 32,79%; P 10,56 % ;
 Encontrado: N 4,75 %; S 32,68%; P 10,43 % ;

La toxicidad media (DL_{50}) del compuesto asciende en la rata per os a 5 mg por kg. de animal.

Ejemplo 3



15. 38 g (0,22 mol) de la sal potásica de 2-mercapto-4-metiloquinolina (obtenida del cloruro S-2-lepidilotiurónico e hidróxido potásico en solución acuosa-alcohólica) se molturan finamente y se suspenden en 150 cm³ de acetona. A esta suspensión se gotean, comenzando a 20°C, 35,5 g (0,15 mol) de éster S-clorometílico del ácido O,O-dietilotiono-tiolfosfórico. En el transcurso de una hora sube la temperatura interior de la mezcla a unos 30°C. A continuación se agita la mezcla de reacción durante la noche a temperatura ambiente, se aspira el cloruro potásico formado y el filtrado se vierte en agua. Después de breve tiempo solidifica el aceite precipitado en forma cristalina.
- 20.
- 25.

302952



-9-

5. Se aspira la masa de cristales, se lava con agua y se recristaliza de ligroina (solubilidad 1 g/20 cm³). El éster S- [4-metilo-quinolil-(2)-mercapto-metílico] del ácido O,O-dietilotionotiofosfórico se obtiene en forma de agujas amarillo claro, casi incoloras, del P.F. 105 hasta 106°C. El rendimiento asciende a 12 g (21,5% de la teoría).

Análisis

10. Calculado para C₁₅H₂₀O₃NS P (Peso molecular 373,5):
N 3,75 %; S 25,70 %; P 8,29 % ;
Encontrado N 3,71 %; S 25,62 %; P 8,42 % ;

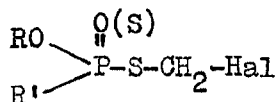
1000 mg del compuesto por kg de animal producen en la rata per os solo la presencia de síntomas, pero ningún caso de muerte.

15. N O T A

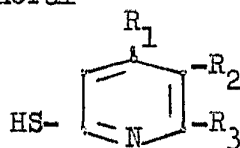
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 8 de agosto de 1.963, nº F 40 454 IVd/12p acciéndose, 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 PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO TIOL- 6 TIONOTIOLFOSFORICO (-FOSFONICO)"; caracterizándose por lo siguiente:
- 30.



- 1ª.- "Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiol- ó tionotiofosfórico (-fosfónico)", caracterizado, porque el éster S-halógenometílico del ácido dialquilotiol- ó -tionotiofosfórico (-fosfónico) de la fórmula



se reacciona con 2-mercapto-piridinas o -quinolinas de la fórmula general



- preferentemente en presencia de medios ligadores de ácido, estando en las fórmulas mencionadas R y R' por grupos de alquilo iguales o diferentes, R' además también por un resto RO, R₂ y R₃ significan átomos de hidrógeno o conjuntamente están por un anillo benzólico anelizado, mientras R₁ es un átomo de hidrógeno o, en el caso de R₂ y R₃ sean miembros de un anillo benzólico anelizado, representa un grupo metílico y Hal está por un átomo de halógeno.

- 2ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiol- ó tionotiofosfórico (-fosfónico), tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

WORMS