

303555

PATENTE DE INVENCION

Le A 8318-Sp.

Memoria Descriptiva
sobre



"Procedimiento para la obtención de
compuestos fosforosos".

=.=.=.=.=.=.=.

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

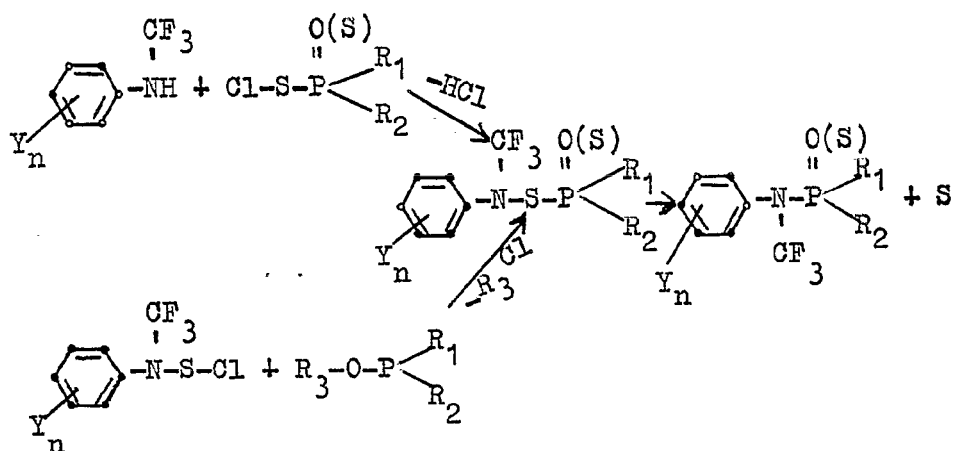
=.=.=.=.=.=.=.

El objeto de la presente invención es un
procedimiento para la obtención de nuevos compues-
tos de fósforo con valiosas propiedades biológicas,
especialmente insecticidas y acaricidas.

5. Se ha descubierto que se obtienen nuevos



- compuestos fosforosos si, o bien las N-trifluorometil-anilinas se reaccionan con cloruros fosforilsulfénicos o bien las N-trifluorometilo-N-clorosulfenilanilinas con compuestos del fósforo trivalentes a los que se tiene acceso en una reacción de Arbusov. El procedimiento según la presente invención se puede explicar por el siguiente esquema de reacciones:



- En las fórmulas arriba indicadas están R_1 y R_2 por grupos de alquilo o alcoxi, preferentemente bajos, o por restos de arilo o aroxi, en caso dado sustituidos.
- R_3 está por un resto alquílico, preferentemente bajo, o hidrógeno o un equivalente de metal alcalino. Y puede estar por hidrógeno, preferentemente por restos de alquilo bajo, alcoxi, alquilomercapto o restos de halógenoalquilo o por restos de halógeno, nitro o amino,
- n está por un número entero de 1 hasta 5.

- En la reacción de anilinas N-trifluorometílicas con cloruros fosforilsulfénicos se reaccionan los cloruros fosforilsulfénicos convenientemente con cantidades equimoleculares de anilina N-trifluoro-

303555

28 AGO



- 3 -

- metilica o sus derivados sustituidos en el núcleo, preferentemente en presencia de disolventes o diluyentes inertes. Para ligar el clorohidrógeno, que se libera, se recomienda el empleo de una amina terciaria o de otra base indiferente como recogedor del ácido. La reacción es por lo general ligeramente exotérmica de manera que como mejor se trabaja es en el margen de temperaturas entre -20 hasta $+70^{\circ}\text{C}$. De la mezcla de reacción se puede obtener, después de separar el clorohidrógeno formado o del hidrocloruro amínico, el nuevo compuesto fosfórico en forma conocida, por ejemplo por concentración por evaporación de la solución, en forma de un aceite amarillo claro hasta marrón, que no se puede destilar sin descomposición.
5. Los compuestos empleados como productos de partida se pueden obtener fácilmente según métodos conocidos.
10. La reacción de las anilinas N-trifluorometilo-N-clorosulfénicas con los compuestos del fósforo trivalente se efectúa según la reacción de Michaelis-Arbusov, en la cual preferentemente los halogenuros N-trifluorometilo-anilinsulfénicos se reaccionan con cantidades equivalentes de tales derivados del fósforo trivalente que, por lo general, son accesibles a una
15. reacción según Michaelis Arbusov. Como también, por lo general, esta reacción es exotérmica se recomienda el empleo simultáneo de disolventes o diluyentes inertes.
20. Los halogenuros N-trifluorometilo-anilinsulfénicos empleados en este caso como componentes
- 25.
- 30.



de partida se obtienen fácilmente según métodos conocidos. Como derivados del fósforo trivalente adecuados para la reacción sean mencionados como ejemplo los siguientes:

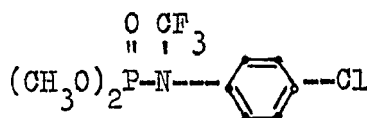
5. Fosfitos trialquílicos, fosfitos dialquílicos o sus sales alcalinas o amónicas, fosfonitos alquílicos, fosfinitos alquílicos, éster alquílico del ácido amidofosfórico y amidofosfónico.
De la mezcla de reacción se pueden obtener
10. los nuevos compuestos de fósforo después de separar el halogenuro alquílico, halogenuro alcalino o halógeno-hidrógeno, formado durante la reacción, en forma en si ya conocida, por ejemplo por evaporación del disolvente en vacío.
15. En ambos métodos aquí indicados se forma primeramente el aniluro N-trifluorometilo-fosforilsulfénico, que, sin embargo, no es estable y durante o después de su formación se transforma bajo disociación de azufre en el aniluro N-trifluorometilo-fosforílico.
20. El que ambos métodos conduzcan a compuestos químicamente iguales se puede demostrar con seguridad con ayuda de la espectroscopia infrarroja. Además, los compuestos muestran siempre un comportamiento biológico unitario, sin importar el método según el cual hayan sido obtenidos.
25. Los nuevos compuestos son excelentes medios para combatir los insectos dañinos, especialmente insecticidas y acaricidas y se caracterizan aquí ante todo por un efecto de iniciación extraordinariamente
30. rápido.

303555



Los compuestos según la presente invención se pueden emplear como tales o utilizarse formulados en la forma usual. Las formulaciones pueden ser suspensiones, dispersiones, o polvos. Se obtienen en la forma usual empleando los usuales alargadores, diluyentes o medios de emulsión.

Ejemplo 1:



En una solución de 27,2 g de N-trifluorometilo-N-cloro-sulfenil-4-cloroanilina en 50 ml de benzol se gotea, agitando, una solución de 12,4 g de fosfito trimetílico en 50 ml de benzol. Enfriando con agua de hielo se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción a $<+30^\circ\text{C}$. A continuación se calienta la solución amarillo claro aún durante 10 minutos a unos 50°C , con lo que se destila cloruro metílico. El disolvente se destila en vacío y se obtienen 33 g de un aceite amarillo claro. Al fraccionar al vacío de bomba de aceite se puede obtener solo una parte de este aceite como destilado sin descomponer. P.E._{0,1} = 95 hasta 105°C .

Análisis:

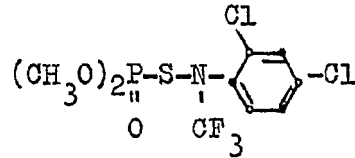
Calculado:	C 35,6	H 3,2	N 4,6	P 10,2	Cl 11,7	F:18,8
Encontrado:	35,0	3,3	4,6	9,7	11,7	17,6

En forma correspondiente se puede reaccionar por ejemplo N-trifluorometilo-N-clorosulfenil-4-cloroanilina con cantidades equimoleculares de fosfito trie



tílico, triisopropílico o triisobutílico, obteniéndose los correspondientes ésteres dietílico, diisopropílico y dibutílico, que tampoco se pueden destilar sin descomposición.

5.

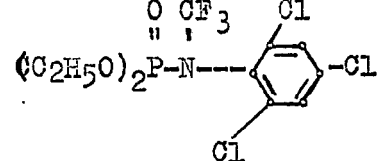
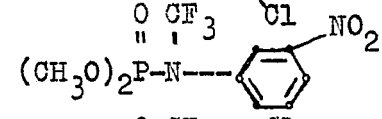
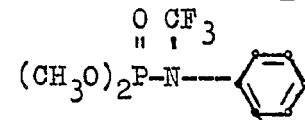
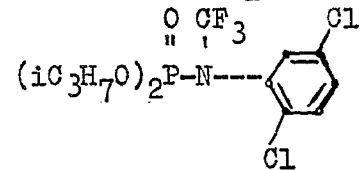
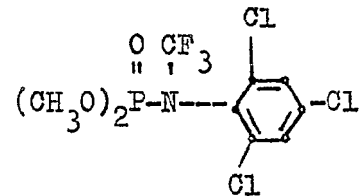
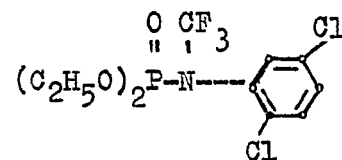
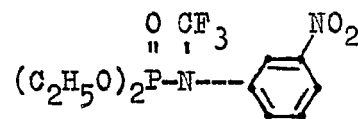
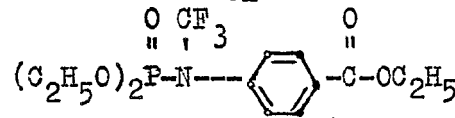
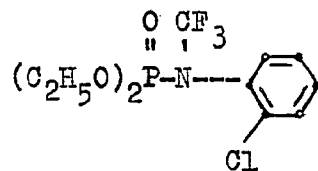
Ejemplo 2:

10.

Una solución benzólica de 14,8 g de N-trifluorometilo-N-clorosulfenil-2,4-dicloroanilina se reacciona como descrito en el ejemplo 1 con una solución benzólica de 6,2 g de fosfito trimetílico. Después de destilar el disolvente se obtienen 18 g de un aceite marrón rojizo claro.

15.

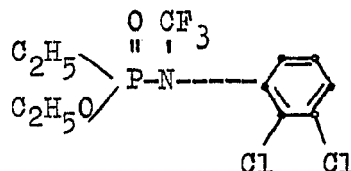
En igual forma se pueden obtener, al reaccionar los fosfitos trialquílicos correspondientes con las N-trifluorometilo-N-clorosulfenil-anilinas correspondientes sustituidas en el núcleo, los compuestos siguientes:



303555

- 7 -

Ejemplo 3:

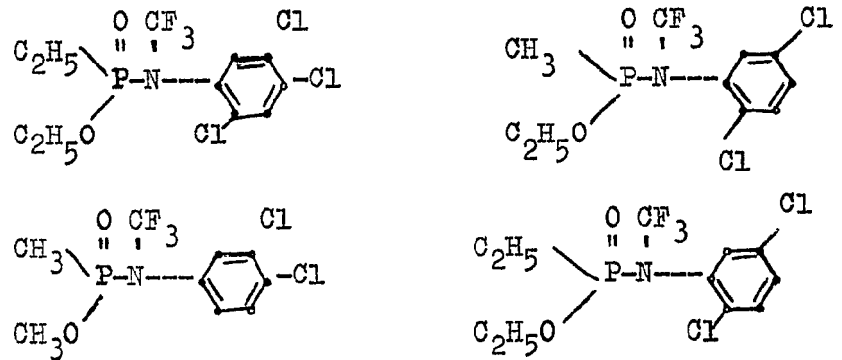


- En una solución de 15 g de éster dietílico del ácido etilofosfónico en 50 ml de éter se gotea agitando y enfriando con hielo una solución de 32,4 g de N-trifluorometilo-N-clorosulfenil-2,3-dicloroanilina en 75 ml de éter. Se agita durante 3/4 de hora a aproximadamente 30°C y entonces se evapora el éter. Se obtienen 43 g de un aceite marrón claro. El aceite solo se puede fraccionar en vacío a la bomba de aceite bajo fenómenos de descomposición.
- 5.
10. A un P.E._{0,1} = 80 hasta 105° se obtiene aproximadamente la mitad en forma de un destilado amarillo claro.

Análisis del destilado:

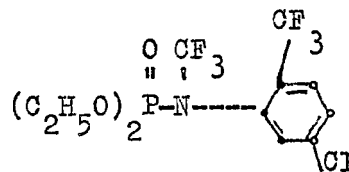
	Calculado:	N 4,0	P 8,9	Cl 20,3	F 16,3
15.	Encontrado:	4,0	9,1	19,7	15,7

En igual forma se pueden obtener de los ésteres dialquílicos del ácido alquilo fosfónico correspondientes los compuestos siguientes:



-800555

Ejemplo 4:

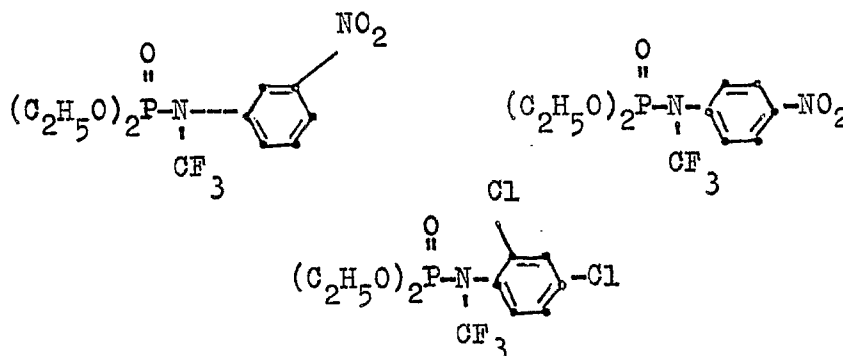


Una solución de 25,3 g de anilina 2-tri-
 fluorometilo-5-cloro-N-trifluorometílica en 200 ml
 de benzol se mezcla con 20,5 g de cloruro sulfenílico
 del ácido 0,0-dietilofosfórico. En esta solución se
 m5. gotean agitando 12 g de amina trietífica. Así sube
 la temperatura de la mezcla de reacción a unos 35
 hasta 40°C. Se sigue agitando durante 1/2 hora y se
 aspira el cloruro trietilamónico precipitado. Al eva-
 10. porar el filtrado en vacío se obtienen 39 g de un acei-
 te amarillo.

Análisis:

Calculado: C 36,1 H 3,3 N 3,5 P 7,8
 Encontrado: 36,1 3,4 4,0 7,5

15. En igual forma se obtienen, al reaccionar
 cloruro sulfenílico del ácido 0,0-dietilofosfórico
 con las correspondientes anilinas N-trifluorometíli-
 cas sustituidas, los compuestos siguientes:



Ejemplo 5:

El efecto biológico de los compuestos que se obtienen según la presente invención sea explicado a base de los resultados de ensayos indicados a continuación. Los ensayos se efectuaron aquí en la forma usual con soluciones acéticas o suspensiones acuosas del material activo.

En la tabla a continuación se indica bajo a) V₁ (Valor TL₁₀₀) y b) V₂ (Muertes en %).

Concentración en %	Moscas		Mosquitos a)	Grillos b)	Calandria b)	DL ₅₀ mg/kg Rata
	a)	b)				
<chem>CCOP(=O)(OC(F)(F)F)c1ccc(Cl)cc1</chem>	0,01	15'	60'	100	100	25
	0,001	150'	60'	0	0	
	0,0008	-	-	-	-	
	0,00016	60	-	-	-	
<chem>CCOP(=O)(OC(F)(F)F)c1ccccc1</chem>	0,01	10'	60'	100	100	25
	0,001	180'	60'	0	0	
	0,0008	-	-	-	-	
	0,00016	100	-	-	-	
<chem>CCOP(=O)(OC(F)(F)F)c1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	0,01	20'	60'	100	100	25
	0,001	150'	120'	0	0	
	0,004	-	-	-	-	
	-	100	-	-	-	
<chem>CCOP(=O)(OC(F)(F)F)Oc1ccc(Cl)cc1</chem>	0,01	15'	60'	100	100	75
	0,001	150'	60'	0	0	

303555



Concentración en %	Moscas a) b)	Mosquitos a) b)	Grillos b)	Calandria granaria b)	DL50 mg/kg rata
<chem>CCOP(=O)(OC)c1ccc(Cl)cc1</chem>	20'	60'	100	100	1.00
	120'	60'	0	0	
<chem>CCOP(=O)(OC)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>	20'	60'	100	100	2.00
	120'	60'	0	0	
<chem>CCOP(=O)(OC)c1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	20'	60'	100	100	
	75'	60'	60	0	
<chem>CCOP(=O)(OC)c1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	20'	60'	100	100	
	40'	60'	60	0	

303555

- 11 -



N O T A

- 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, nº F 40.647 IVb/120, con fecha 31 de agosto de 1963, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 OBTENCIÓN DE COMPUESTOS FOSFOROSOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos fosforosos, caracterizado porque reaccionan anilinas N-trifluorometílico-N-clorosulfenílicos con compuestos del fósforo trivalente que son accesibles a una reacción de Arbusov.
- 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a la temperatura de 35 a 40°C.
- 3ª.- "Procedimiento para la obtención de compuestos fosforosos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

3035528



- 12 -

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

Madrid,

28 AGL. 1934

FABRIL FABRIKEN BAYER AG.-

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO