



PATENTE DE INVENCION

Le A 8290-Sp.

303556

Memoria Descriptiva

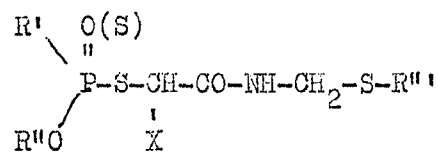
sobre:

"Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiol- y tionotiolfosfónicos".

Solicitante:

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

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiol- y tionotiolfosfónicos de la fórmula general

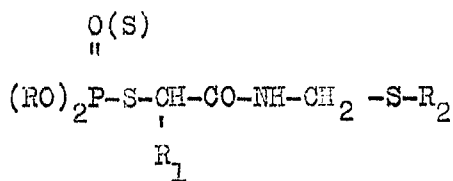


303550



5. donde R' y R'' están preferentemente por restos de alquilo bajo, R' significa además también un resto arílico, en caso dado halógeno-sustituído, preferentemente un resto fenílico, mientras que R'' significa un resto alquílico o arílico, en caso dado halógeno-sustituído, especialmente un resto fenílico, y X está por un átomo de hidrógeno, un resto de alquilo bajo o fenilo.

10. De una publicación de G. Rossi en la "Gazzetta Chimica Italiana", tomo 89 (1959) págs. 1324 hasta 1331 se conocen ya los ésteres del ácido tiol- y tionotiolfosfórico de la estructura general



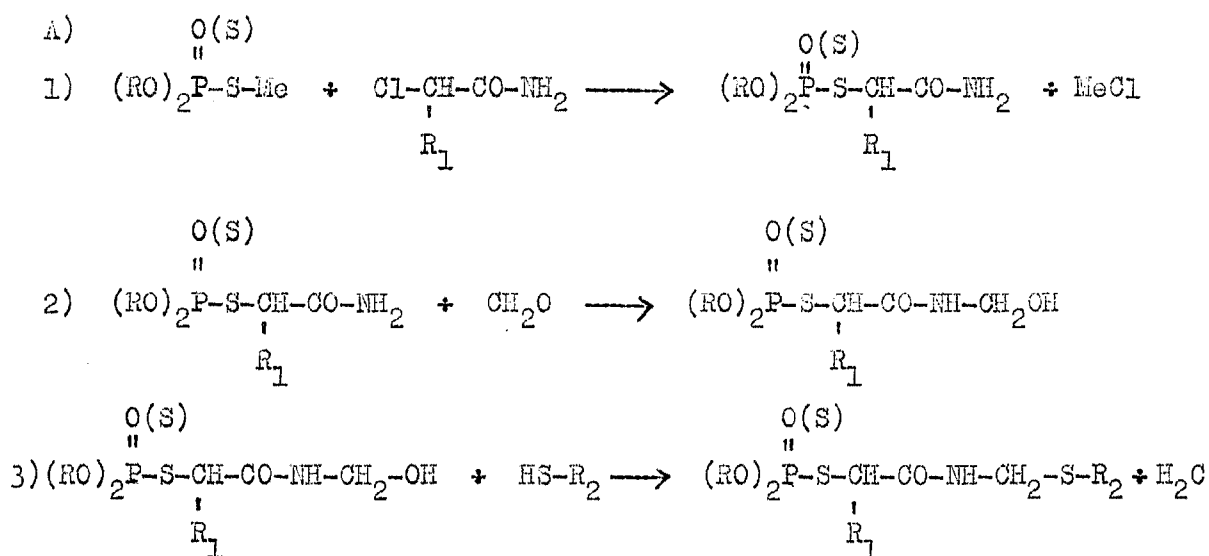
15. en la fórmula mencionada en último lugar está R por un resto metílico o etílico, R₁ significa un átomo de hidrógeno, un resto metílico o fenílico y R₂ un grupo alquílico o arílico.

20. Los compuestos descritos por Rossi poseen una buena eficacia insecticida, especialmente sistémica, La síntesis de los productos de la estructura antes mencionada se efectúa según las indicaciones del autor de las maneras siguientes.

25. A) Se reaccionan sales alcalinas o amónicas ácido O,O-dimetilo- ó O,C-diétilo-(tiono)tiolfosfóricas con amida del ácido monocloroacético o el correspondiente amida del ácido fenilacético o propiónico



- α -clorizado, las amidas del ácido O,O-dimetilo- ó dietilo-(tiono)tiolfosforilacético, -fenilacético o -propiónico se reaccionan con formaldehído y las amidas del ácido N-(hidroxi-metilo)-alcanocarbónico fosforiladas en la posición α se condensan a continuación con mercaptanos alquílicos o arílicos.
5. B) Primeramente se preparan de amida del ácido monocloroacético ó monoclorofenilacético o α -monocloropropiónico y formaldehído los correspondientes derivados del amida del ácido N-(hidroxi-metilo)-alcanocarbónico, estos se condensan en una segunda etapa de reacción con mercaptanos alifáticos o aromáticos y las amidas N-(mono-alquilomercapto- ó -arilomercapto)metílicas del ácido alcanocarbónico monoclorizadas en la posición α se reaccionan con sales alcalinas ácido O,O-dimetilo- ó dietilo-(tiono)tiolfosfórico. El curso de la reacción en las distintas variantes del procedimiento sea descrito a base del siguiente esquema de reacción:
- 10.
- 15.

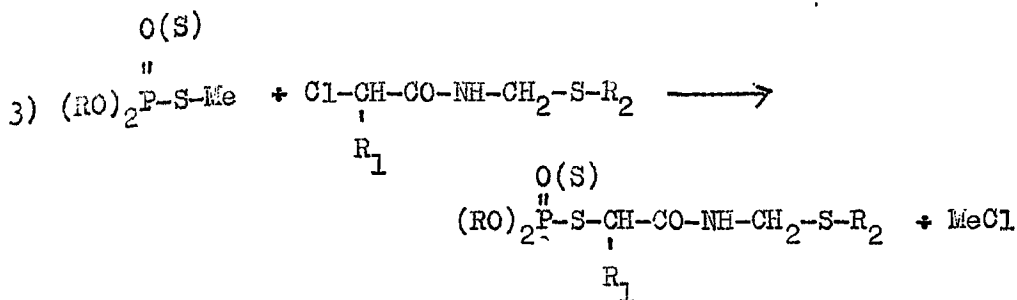
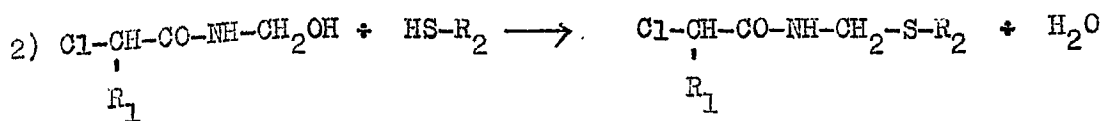
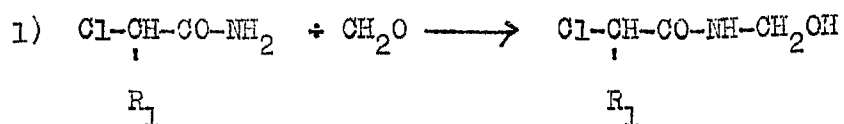


3035562

-4-



B)



En las ecuaciones mencionadas tienen los símbolos R, R₁ y R₂ el significado indicado más arriba, mientras que Me está por un átomo de metal alcalino o el grupo amónico.

5. Se ha descubierto ahora que la reacción antes mencionada se puede efectuar también sin más para la reacción de los correspondientes derivados del ácido alquilo- ó arilo-(tiono)tiolfosfónico. Aquí se obtienen compuestos que no solo tienen un destacado efecto especialmente insecticida, sino que a este respecto son claramente superiores a los ésteres del ácido (tiono)tiolfosfórico de composición análoga.

10.

Esta inesperada superioridad técnica valiosa de los productos del presente procedimiento se documenta a base de los resultados de ensayos com-

15.



parativos resumidas en las tablas siguientes:

Compuesto (Constitución)	Eficacia insecticida		
	Aplica ción contra:	Concentra ción mate rial acti vo en %	Muertes de los in sectos da ñinos en %
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	Orugas	0,1 0,01	70 0
	Acaros de araña	0,01	0
	Pulgones	0,1 0,01	100 0
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{S} \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array}$ <p>(según la invención, ejemplo 2)</p>	Orugas	0,1 0,01	100 100
	Acaros de araña	0,01	100 efec to ovi- cida
	Pulgones	0,01	100

Como se desprende de los datos de ensayos de arriba posee el compuesto según la invención invención, en comparación con el preparado de comparación conocido de constitución análoga, aún aplicándose en una concentración de material activo en una potencia de diez menor, un efecto insecticida aún considerablemente mejor.

- 5.
10. El procedimiento según la presente invención se efectúa preferentemente en presencia de disolventes o diluyentes orgánicos inertes. Para esta finalidad se han acreditado ante todo las cetonas alifáticas bajas y los nitrilos, tales como acetona, cetona metiletílica, metilisopropílica, metilisobutílica así
15. como aceto- y propionitrilo.

La reacción según la presente invención

303556 28



-6-

se efectúa preferentemente a temperatura ambiente o temperatura ligeramente aumentada. Como la reacción transcurre frecuentemente con una formación de calor positiva más o menos fuerte, en muchos casos es necesario enfriar la mezcla de reacción desde el exterior.

5. Finalmente ha demostrado ser ventajoso, para lograr rendimientos especialmente buenos y productos más puros, seguir agitando la mezcla después de la reunión de los componentes de partida aún durante un cierto tiempo, preferentemente durante la noche, a temperatura ambiente.

10. La reacción se efectúa preferentemente con las sales, especialmente las sales alcalinas o amónicas de los correspondientes ésteres del ácido alquilo- ó arilo-(tio)tiolfosfónico. En su lugar también es posible trabajar en presencia de medios ligadores de ácido por ej. alquiloalcoholatos o -carbonatos.

15. Los materiales de partida necesarios para la realización del procedimiento según la presente invención se pueden obtener según el método descrito por Rossi (loc. cit.)

20. Los compuestos que se obtienen según la presente invención se precipitan en parte en forma de aceites que tampoco se pueden destilar bajo presión fuertemente reducida sin que se descompongan; parcialmente representan los productos de la presente invención sin embargo también sustancias sólidas cristalinas que se pueden seguir limpiando fácilmente por recristalización de los disolventes

25.

30.



o mezclas de disolventes usuales.

Debido a sus excelentes propiedades insecticidas se emplean los ésteres del ácido tiónotiolfosfónico, que se obtienen según la presente invención, como medio para combatir los insectos dañinos, ante todo para la protección de las plantas.

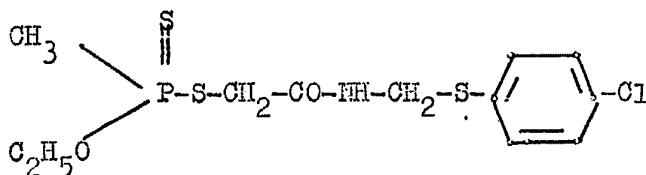
5.

Los ejemplos siguientes explican el

procedimiento reivindicado:

10.

EJEMPLO 1 -



15.

50 g (0,20 mol) de amida N-(4-clorofenilmercapto)-metílica del ácido monocloroacético del P.F. 83 hasta 86°C (obtenida según las prescripciones de G.Rossi, loc,cit.) se disuelven en 120 cm³ de acetona. A esta solución se le agregan a temperatura ambiente y agitando 42 g (0,216 mol) de potasio ácido metilo-O-etilotionotiolfosfónico. Después de unos 30 minutos se ha puesto a una temperatura interior de 34°C. Enfriando desde el exterior con agua se enfría la mezcla a 20°C y esta última

20.

se agita después de terminar la reacción exotérmica, sin ulterior enfriamiento, aún durante 20 horas a temperatura ambiente. Seguidamente se aspira la sal precipitada, se retira en vacío la parte principal del disolvente, el residuo se recibe en

303578



-8-

- benzol y la solución benzólica se lava con una solución diluida de bicarbonato sódico. Se seca entonces la capa orgánica sobre sulfato sódico y después se destila el disolvente en vacío, finalmente bajo una presión de 2 Torr a una temperatura del baño de calentamiento de 100°C. se obtiene el compuesto de la fórmula de arriba como aceite insoluble en agua que solidifica al reposar en el frigorífico y después de recristalizar de una mezcla de benzol/éter de petróleo tiene el P.F. 21 hasta 24°C.

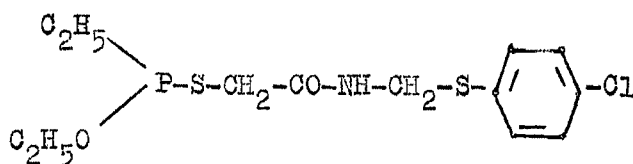
El rendimiento asciende a 55 g (75% de la teoría).

ANALISIS:

- Calculado para $C_{12}H_{17}O_2NClPS_3$ (peso molecular 369,5):
 N 3,79%; P 8,40%; S 26,00%;
 Encontrado: N 3,85%; P 8,24%; S 25,52%

- Las orugas se matan totalmente por soluciones al 0,1%, los pulgones con soluciones al 0,01% y los ácaros de araña hasta aún por soluciones al 0,001% del preparado. En una concentración de material activo de 0,1% posee el producto una eficacia del 100% contra los huevos de los ácaros de araña así como un efecto sistémico contra los pulgones de avena.

EJEMPLO 2 -



3-3556



1938/AGO. 1964

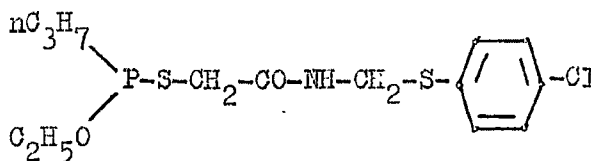
-9-

5. Se disuelven 50 g (0,20 mol) de amida N-(4-clorofenilo-mercapto)-metilica del ácido monocloroacético en 120 cm³ de acetona y esta solución se mezcla agitando con 45 g (0,216 mol) de potasio ácido etilo-O-etilo-tionotiofosfónico.

10. Después de agitar 24 horas la mezcla de reacción a temperatura ambiente se elabora en la forma descrita en el ejemplo 1. Se obtienen 46 g (60% de la teoría del compuesto de la constitución de arriba en forma de un aceite insoluble en agua.

Soluciones al 0,01% del producto matan aún en un 100% las orugas, pulgones y ácaros de araña.

EJEMPLO 3 -



15. Los compuestos de la estructura de arriba se obtienen según la forma de trabajo descrita en los ejemplos 1 y 2 de amida N-(clorofenilo-mercapto)metilica del ácido monocloroacético y potasio ácido n-propilo-O-etilo-tionotiofosfónico en acetona como disolvente. Se obtienen en forma de aceite insoluble en agua. El rendimiento asciende al 56% de la teoría.

Sobre la eficacia insecticida del producto informa la tabla siguiente:

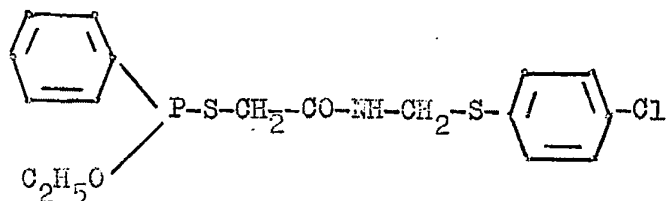
303556



1964

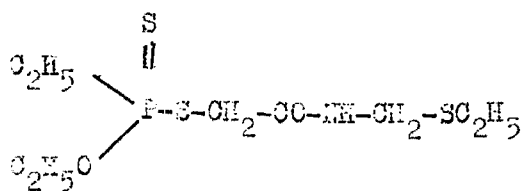
-10-

<u>Aplicación</u> <u>contra</u>	<u>Concentración del</u> <u>material activo en %</u>	<u>Muerte de los animales dañi-</u> <u>nos en %</u>
Acaros de araña	0,1	100. (también efecto ovicida)
	0,01	40
Pulgones	0,01	100
	0,001	80

EJEMPLO 4 -

El producto se obtiene del amida N-(4-clorofenilmercapto)-metilica del ácido monocloroacético y potasio ácido fenilo-O-etilo-tionotiofosfónico en igual forma como en los ejemplos anteriores. El

5. preparado posee después de recrystalizar de una mezcla de benzol/éster de petróleo el P.F. 64 hasta 67°C. El rendimiento asciende al 82% de la teoría.

EJEMPLO 5 -

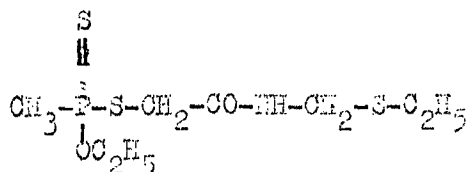
El compuesto se obtiene en igual forma como descrito en los ejemplos anteriores de amida

10. 1-etilomercaptometilica del ácido monocloroacético (P.F. 43 hasta 44°C, obtenido seg. G.Rossi (loc.cit.) y potasio ácido etilo-O-etilo-tionotiofosfónico como aceite insoluble en agua en un rendimiento del



76% de la teoría.

EJEMPLO 6 -



- a) 50 g de solución del formaldehído al 30% (conteniendo aprox. 0,5 mol. de formaldehído) se agregan primeramente 1 g de carbonato potásico, después, agitando a 40°C, 64 g (0,3 mol) de amida del ácido metilo-0-etilo-tionotiofosfonil-acético (obtenido según las indicaciones de la patente alemana 1.137.013), la mezcla se calienta a continuación durante una hora a 50 hasta 60° y la solución caliente obtenida se filtra.
5. El filtrado se extrae, a continuación se extrae con cloroformo, después con cloruro metilénico y los extractos se secan sobre sulfato sódico. Seguidamente se extrae totalmente el disolvente, finalmente bajo una presión de 2 Torr a una temperatura del baño de calentamiento de 100°C y se obtienen 58 g (80% de la teoría) de amida N-(hidroximetílica) del ácido metilo-0-etilo-tionotiofosfonil-acético.
10. b) 81 g (0,33 mol) de amida N-(hidroximetílica) del ácido metilo-0-etilo-tionotiofosfonil-acético se disuelven en 150 cm³ de benzol. A esta solución se agregan a temperatura ambiente, agitando, 31 g (0,5 mol) de mercaptano etílico, se disuelve en 100 cm³ de benzol y a continuación se gotean 15 cm³ de benzol que previamente saturó en frío con clorohidrógeno. Después se agita la mezcla de reacción durante 15 horas
- 15.
- 20.
- 25.

23 AGO 1944



5. a 40 hasta 45°C, seguidamente se enfría, la solución obtenida se lava primeramente con agua de hielo y seguidamente con solución de bicarbonato sódico. Finalmente se seca la capa orgánica sobre sulfato sódico y entonces se evapora totalmente el disolvente, finalmente bajo una presión de 2 Torr y a una temperatura del baño de calentamiento de 100°C. Se obtienen 78 g del producto de la constitución de arriba en forma de un aceite que tiene el índice de refracción $n_D^{23} = 1,5672$.

10.

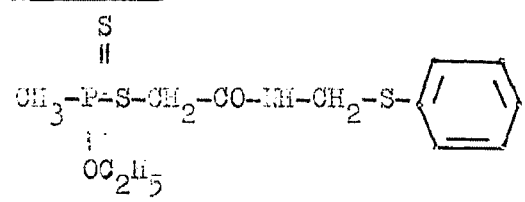
ANALISIS

Calculado para $C_8H_{18}O_2NP_3$ (peso molecular 287)

N 4,38% ; P 10,80% ; S 33,45%

Encontrado: N 4,78% ; P 10,61% ; S 32,76%

EJEMPLO 7 -



15. Se disuelven 61 g (0,25 mol) de amida N-(hidroxi-metílica) del ácido metilo-O-etilo-tionotiofosfonil-acético (obtenido según el ejemplo 6a) en 150 cm³ de benzol, a esta solución se agregan a temperatura ambiente 44 g (0,4 mol) de tiofenol, disuelto en 50 cm³ de benzol y a continuación se gotean a la mezcla agitando, 10 cm³ de benzol que a 0°C se saturó con clorohidrógeno. Se calienta entonces la mezcla de reacción durante 15 horas a 40°C, después se enfría y se elabora como descrito en el ejemplo anterior.

20.

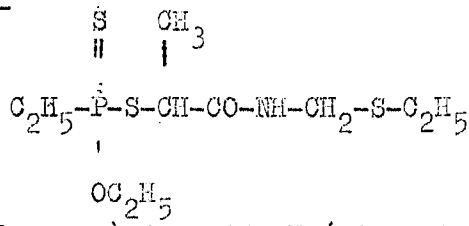
25. Se obtiene el compuesto de la estructura arriba



indicada en forma de un aceite con el índice de refracción $n_D^{23} = 1,6060$.

El rendimiento asciende a 77 g (92 % de teoría)

5. EJEMPLO 8 -



- a) 73 g (0,4 mol) de amida N-(hidroxi-metílica) del ácido α -monobromopropiónico (P.F. 90 hasta 92°C) se agregan agitando 30 g (0,484) de mercaptano etílico, disueltos en 120 cm³ de éster etílico del ácido acético y entonces se gotean a la mezcla a temperatura ambiente, continuando la agitación 8 cm³ de benzol que a 0°C se había saturado con clorohidrógeno. A continuación se calienta la mezcla de reacción durante 6 horas a 45°C, después se enfría, se lava con una solución de bicarbonato sódico y finalmente se seca sobre sulfato sódico. Después de extraer el disolvente bajo presión reducida queda la mezcla de reacción en forma de un aceite que al enfriar solidifica en forma cristalina y después de recrystalizar de ciclohexano tiene el punto de fusión 34 hasta 36°C. El rendimiento asciende a 76 g (84 % de la teoría)
- b) 76 g (0,336 mol) de amida N-(etilomercapto)-metílica del ácido α -monobromopropiónico se disuelven en 200 cm³ de acetona. A esta solución se agre-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

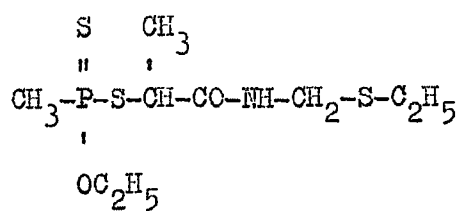
3556



- gan, agitando, 70 g (0,336 mol) de potasio ácido etilo-O-etilo-tionotiofosfónico. La temperatura de la mezcla baja primeramente debido al consumo de calor solución a unos 9°C, sube entonces sin embargo en el transcurso de 20 minutos de nuevo a 33°C. Se sigue agitando la mezcla aún durante 24 horas, entonces se aspira la precipitación, se la lava con benzol y del filtrado se extrae la parte principal del disolvente bajo presión reducida. El residuo se recibe en éter y la solución etérica se lava entonces con solución de bicarbonato sódico fría. Finalmente se seca la capa orgánica sobre sulfato sódico, se extrae totalmente el disolvente y se obtiene el compuesto de la fórmula de arriba en forma de aceite que lentamente solidifica en forma cristalina. Después de recristalizar de éter de petróleo se encuentra el punto de fusión del producto en 48 hasta 51°C.

El rendimiento asciende a 90 g (85% de la teoría).

EJEMPLO 9 -



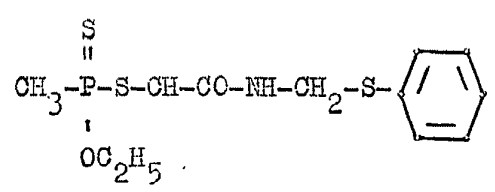
En una solución de 70 g (0,31 mol) de amida N-(etilomercapto)-metílica del ácido α-mono-bromopropiónico en 200 cm³ de acetona se introducen

23556



- agitando 60 g (0,31 mol) de potasio ácido metilo-0-etilo-tionotiolfosfónico. Después de haber bajado la temperatura de la mezcla de reacción debido al consumo de calor de solución sube entonces en el transcurso de 30 minutos nuevamente hasta 30°C. La mezcla se sigue agitando durante 24 minutos, se aspira entonces las partes insolubles, el residuo de filtración se lava con benzol y la mezcla se elabora como indicado en el ejemplo anterior. Se obtienen 77 g (82% de la teoría) del preparado de la fórmula de arriba que después de recristalizar de una mezcla de benzol/éter de petróleo tiene el punto de fusión 43 hasta 46°C.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 10 -



- a) 70 g de una solución al 30% de formaldehído (conteniendo aprox. 0,7 mol. de formaldehído) se mezclan primeramente con 1 g de carbonato potásico y después agitando con 108 g (0,475 mol) de amida del ácido metilo-0-etilo-tionotiolfosfonil- α -propiónico (obtenido según las indicaciones del DAS 1 137 013). A continuación se calienta la mezcla durante una hora a 50 hasta 60°C y entonces se filtra en calor. El filtrado se enfría y se extrae con cloroformo. El extracto se seca sobre sulfato sódico y entonces se extrae el disolvente bajo presión fuertemente redu-
- 15.
- 20.

303556

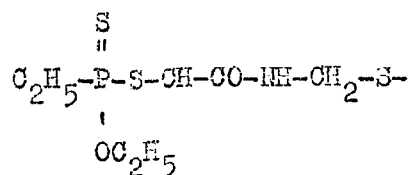
28



-16-

- cida, finalmente bajo 2 Torr y una temperatura del baño de calentamiento de 100°C. Se obtienen 102 g (84% de la teoría) de amida N-(hidroximetílica) del ácido metilo-O-etilo-tionotiofosfonilo- α -propiónico.
- 5.
- b) 52 g (0,2 mol) de amida N-hidroximetílica) del ácido metilo-O-etilo-tionotiofosfonil- α -propiónico se disuelven en 200 cm³ de benzol. A esta solución se agregan primeramente agitando 24 g (0,218 mol) de tiofenol, a continuación se gotean a temperatura ambiente 5 cm³ de benzol saturado en frío con clorhidrógeno y la mezcla de reacción se calienta entonces aún 15 horas a 40°C. Para elaborar la mezcla se lava ésta primero con agua de hielo, después con una solución de bicarbonato sódico y después se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico. Se destila entonces el disolvente totalmente, finalmente bajo una presión de 2 Torr a una temperatura del baño de agua de 100°C y se obtienen 51 g (73% de la teoría) del compuesto
- 10.
- 15.
20. de la constitución de arriba en forma de un aceite marrón claro, que tiene el índice de refracción $n_D^{21} = 1,5884$.

ANEXO 11 -



a) En forma análoga al ejemplo anterior se obtiene

303556



- de formaldehído acuoso y amida del ácido etilo-O-etilo-tionotiofosfonil- α -propiónico en un rendimiento del 31% de la teoría el amida N-(hidroximetílico) del ácido etilo-O-etilo-tionotiofosfonil- α -propiónico.
5. b) A una solución de 45 g (0,165 mol) de amida N-(hidroximetílica) del ácido etilo-O-etilo-tionotiofosfonil- α -propiónico en 150 cm³ de bencol se vierten agitando 19 g (0,173 mol) de viscofenol y a la mezcla se gotean a temperatura ambiente 5 cm³ de bencol saturado en frío con clorhidrógeno. Después de terminado el goteo se calienta la mezcla de reacción aún durante 15 horas a 40°C y entonces se elabora en la forma varias veces descrita. Se obtienen 43 g (30 % de la teoría) del compuesto de la estructura de arriba en forma de un aceite marrón rojizo con el índice de refracción $n_D^{21} = 1,5824$.
10. 15.

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 corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 40 648 IVb/12o, de 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
20. 25. 30.

303556



-19-

2º - Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiol- y tionotiofosfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola persona.

Madrid,

FABRICA FABRIKON BAYER ARBEITENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY