

305.916

12 MAR



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

C.H. BOEHRINGER SOHN, de nacionalidad alemana, residente en Ingelheim/Rhein (República Federal Alemana), por:

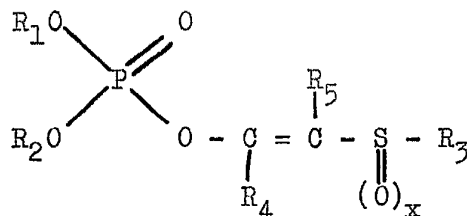
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES DE ACIDO FOSFORICO".

- - - - -

Memoria descriptiva

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general

5



y a su empleo como sustancias activas en productos plaguicidas. En esta fórmula, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, significan grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R<sub>3</sub> un grupo

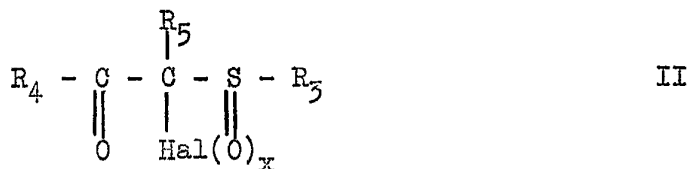
305916 12 MAR



10 alquilo con 1-12 átomos de carbono, eventualmente sustituido por  
 un grupo de éster de ácido carboxílico, o un grupo arilo eventual-  
 mente sustituido por uno o más grupos alquilo con 1 a 3 átomos de  
 carbono, uno o más halógenos y/o grupos nitro, R<sub>4</sub> es grupos alquilo  
 con 1 a 4 átomos de carbono y x es el número 0, 1 ó 2 y R<sub>5</sub> es hidró-  
 15 geno, un grupo carboxialcohilo con 1 a 5 átomos de carbono, que,  
 eventualmente, puede significar un grupo carboxiamida sustituido una  
 o dos veces por grupos alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, un grupo  
 alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o cloro, con la condición de que,  
 cuando R<sub>3</sub> significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y  
 20 al mismo tiempo R<sub>5</sub> es hidrógeno o halógeno y x es el número 0, R<sub>4</sub> no  
 puede ser metilo.

La obtención de los compuestos de la fórmula I se realiza por  
 la reacción de los alcanantioéteres halogenados o de sus productos  
 de oxidación de la fórmula general

25



donde Hal significa cloro o bromo y R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y x poseen la signi-  
 ficación antes indicada, con fosfitos de trialquilo y, eventualmente,  
 30 por oxidación posterior del azufre, preferiblemente con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La reacción de los fosfitos de trialquilo con los compuestos  
 de la fórmula II se realiza a temperaturas entre 10 y 120°. El haluro  
 de alquilo que se separa en el curso de la reacción es eliminado  
 ventajosamente de la mezcla de reacción por introducción de un gas  
 35 inerte. La reacción puede llevarse a cabo tanto sin disolvente como  
 también en presencia de disolventes inertes, por ejemplo, benceno,  
 tolueno, éter.

Los nuevos ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general I

305916 12 MAR



son excelentemente apropiados para combatir plagas animales. Son  
40 en especial insecticidas y acaricidas muy activos y de acción rápida,  
con un amplio campo de utilización como tóxicos por contacto y por  
ingestión.

Los ésteres de ácido fosfórico empleados de acuerdo con el in-  
vento son poco tóxicos para los animales de sangre caliente, como lo  
45 demuestran los datos numéricos siguientes:

Fosfato de O,O-dimetil-O-(1-metil-2-metoxi-carbonil-  
metilmercapto-etenilo-1).

DL<sub>50</sub>: 120 mg/kg. en el ratón.

50 Fosfato de O,O-dimetil-O-(1-metil-2-dodecilmercapto-  
etenilo-1).

DL<sub>50</sub>: 170 mg/kg. en el ratón.

Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-p-clorofenil-  
mercapto-etenilo-1).

DL<sub>50</sub>: 67 mg/kg en el ratón.

55 El empleo de las sustancias activas de acuerdo con el invento  
se realiza en la forma usual para los compuestos plaguicidas. Los  
compuestos de la fórmula I pueden emplearse tanto sobre portadores  
gaseosos, como líquidos o sólidos, eventualmente con adición de  
emulsores, cargas inertes así como de agentes mejoradores de la  
60 adherencia. Los compuestos pueden emplearse sólo o en mezcla con  
otros productos plaguicidas. Como ejemplos de formas de empleo  
adecuadas citaremos: productos para espolvorear, emulsiones, solucio-  
nes, aerosoles o pomadas. La concentración preferente de sustancia  
activa asciende a 0,01 hasta 5%.

65 Los siguientes ejemplos servirán para explicar el invento con  
más detalle pero sin limitarlo.

Ejemplo 1

305916 12M



Fosfato de O,O-diisopropil-O-(1,2-dimetil-2-etilmercapto-etenilo-1)

70 A 16,6 grs. de 2-etilmercapto-2-clorobutanona-3 (0,1 moles) se añadieron gota a gota 22 grs. de fosfito de triisopropilo (0,11 moles). La temperatura subió entonces de 20 a 30<sup>o</sup> C. Para eliminar el cloruro de isopropilo que se libera se introdujo nitrógeno con lentitud. Después de 5 horas de calentamiento a 90-100<sup>o</sup>C.,  
75 la reacción estaba terminada. El exceso de fosfito de triisopropilo se expulsó por destilación con trompa de agua y el residuo se calentó en baño maría hirviente durante 10 minutos con vacío de bomba de aceite. Se obtuvieron 26 g de un aceite, lo que corresponde al 87,8% del rendimiento teórico. El aceite poseía a una presión de  
80 0,05 mm. Hg. un punto de ebullición de 102-103<sup>o</sup>C.

Valores analíticos: Fósforo, calc. 10,48%, hallado 10,31%.  
Azufre, calc. 10,81%, hallado 11,0%

85 DL<sub>50</sub> = 70 mg/kg en el ratón.

De manera análoga a este Ejemplo se prepararon los siguientes compuestos:

Fosfato de O,O-dimetil-O-(1-metil-2-isopropoxicarbonilmetilmercapto-etenilo-1)

90 Fósforo calc. 10,4%, hallado 10,35%  
Azufre calc. 10,72%, hallado 10,85%.

Fosfato de O,O-dimetil-O-(1-metil-2-dodecilmercapto-etenilo-1)

Fósforo calc. 8,48%, hallado 8,3%  
95 Azufre calc. 8,75%, hallado 8,55%

Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-p-clorofenilmercapto-etenilo-1)

Cloro calc. 8,96%, hallado 9,10%

305916

12 MAY



- Azufre calc. 9,2%, hallado 9,05%
- 100 Fosfato de O,O-dimetil-O-(1-metil-2-metoxicarbonilmetilmercapto-etenilo-1)
- Fósforo calc. 11,48%, hallado 11,30%
- Azufre calc. 11,85%, hallado 11,95%.
- Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-dodecilmercapto-
- 105 etenilo-1)
- Fósforo calc. 7,87%, hallado 7,75%
- Azufre calc. 8,13%, hallado 8,22%.
- Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-metoxicarbonil-
- metilmercapto-etenilo-1)
- 110 Fósforo calc. 10,4%, hallado 10,28%
- Azufre calc. 10,72%, hallado 10,90%
- Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-isopropoxicarbonil-
- metilmercapto-etenilo-1)
- Fósforo calc. 9,5%, hallado 9,4%
- 115 Azufre calc. 9,81%, hallado 9,95%
- Fosfato de O,O-dimetil-O-(1-metil-2-butoxicarbonil-
- metilmercapto-etenilo-1)
- Fósforo calc. 9,93%, hallado 9,80%
- Azufre calc. 10,25%, hallado 10,40%
- 120 Fosfato de O,O-dimetil-O-(1-metil-2-etoxicarbonil-
- metilmercapto-etenilo-1)
- Fósforo calc. 10,91%, hallado 10,75%
- Azufre calc. 11,25%, hallado 11,40%
- Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-etoxicarbonil-
- 125 metilmercapto-etenilo-1)
- Fósforo calc. 9,95%, hallado 9,90%
- Azufre calc. 10,25%, hallado 10,30%

Ejemplo 2

Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-fenilsulfonilettenilo-1)

305916 12 MAR



130 23,3 grs. de 1-fenilsulfonil-1-cloroacetona (0,1 moles)  
se disolvieron en 50 ml. de tolueno. A la solución se le añadieron  
gota a gota 18,5 g. de fosfito de trietilo (0,11 moles). La tempera-  
tura subió entonces de 20 a 45°C. Para eliminar el cloruro de etilo  
que se libera se hizo pasar lentamente nitrógeno por la mezcla de la  
135 reacción. Después de 5 horas de calentamiento en baño maría hirviente,  
la reacción estaba terminada. El tolueno fué expulsado por destilación  
y el residuo fué calentado todavía 15 minutos en baño maría hirviente  
bajo el vacío de la bomba de aceite. Se obtuvieron 32 grs. de un acei-  
te no destilable, lo que corresponde a 95,6% del rendimiento teórico.

140 Valores analíticos:

Fósforo calc. 9,30%, hallado 9,17%

Azufre calc. 9,58%, hallado 9,65%

Análogamente a este Ejemplo se prepararon los compuestos siguien-  
tes:

145 Fosfato de O,O-dietil-O-(1-etil-2-etilmercapto-etenilo-1)

P. eb. 0,05 mm. Hg = 92-93°C.

Fósforo calc. 11,55%, hallado 11,48%

Azufre calc. 11,95%, hallado 11,87%.

150 Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-isopropil-2-etilmercapto-  
etenilo-1)

P. eb. 0,05 mm Hg = 100-101°C

Fósforo calc. 10,48%, hallado 10,57%

Azufre calc. 11,81%, hallado 11,74%

Fosfato de O,O-dimetil-O-(1-metil-2-etilsulfoxil-etenilo-1)

155 Fósforo calc. 12,80%, hallado 12,74%

Azufre calc. 13,20%, hallado 13,31%

Fosfato de O,O-dimetil-O-(1-metil-2-cloro-2-etilsulfoxil-etenilo-1)

Fósforo calc. 11,21%, hallado 11,14%

Azufre calc. 11,55%, hallado 11,67%

305916

12 MA



- 160 Cloro calc. 12,81%, hallado 12,63%  
Fosfato de O,O-dimetil-O-(1-metil-2-etoxicarbonil-2-etilmercapto-etenilo-1)  
Fósforo calc. 10,4%, hallado 10,53%  
Azufre calc. 10,75%, hallado 10,65%
- 165 Fosfato de O,O-dietil-O-(1-n-propil-2-etilmercapto-etenilo-1)  
Fósforo calc. 10,99%, hallado 11,12%  
Azufre calc. 11,35%, hallado 11,28%
- Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-etil-2-etilmercapto-etenilo-1)  
Fósforo calc. 10,99%, hallado 11,0%
- 170 Azufre calc. 11,35%, hallado 11,50%
- Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-n-butil-2-etilmercapto-etenilo-1)  
Fósforo calc. 10,0%, hallado 10,2%  
Azufre calc. 10,32%, hallado 10,43%
- 175 Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-p-nitrofenilmercapto-etenilo-1)  
Fósforo calc. 8,94%, hallado 9,05%  
Azufre calc. 9,22%, hallado 9,33%
- Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-p-metilfenilsulfoxi-etenilo-1)  
180 Fósforo calc. 9,35%, hallado 9,52%  
Azufre calc. 9,65%, hallado 9,47%
- Fosfato de O,O-dietil-O-(1-metil-2-(2',4',5'-triclorofenilmercapto)-etenilo-1)
- 185 Fósforo calc. 7,64%, hallado 7,80%  
Azufre calc. 7,89%, hallado 7,63%  
Cloro calc. 26,2%, hallado 26,0%

Ejemplo 3

Emulsión

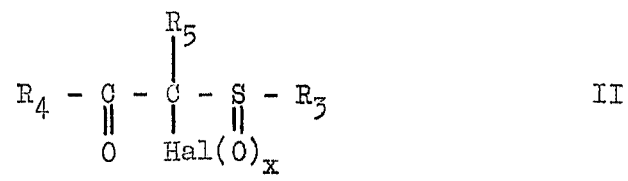


305916



220 donde  $R_1$  y  $R_2$ , que pueden ser iguales o diferentes, significan grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,  $R_3$  un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, eventualmente sustituido por un grupo éster de ácido carboxílico o un grupo arilo eventualmente sustituido por uno o más grupos alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, uno o más halógenos y/o grupos nitro,  $R_4$  grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,  $R_5$  hidrógeno, un grupo carboxialquilo con 1 a 5 átomos de carbono que, eventualmente, puede significar un grupo carboxiamida sustituido una o dos veces por grupos alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o cloro, y  $x$  es el número 0, 1 ó 2, con la condición de que si  $R_3$  es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y, al mismo tiempo  $R_5$  es hidrógeno o halógeno así como  $x$  es el número 0,  $R_4$  no puede ser metilo caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula general

235

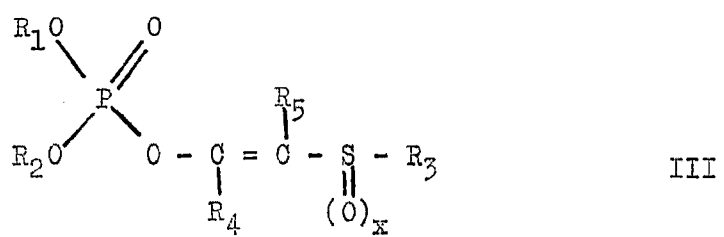


donde Hal significa cloro o bromo y  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $x$  tienen la significación antes indicada, con fosfitos de trialquilo, eventualmente con oxidación posterior del azufre ventajosamente con  $H_2O_2$ .

240

2). Un procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general:

245



en la que  $R_1$  es el resto etilo o metilo,  $R_3$  es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,  $R_4$  es un resto alquilo con 1 a 3 átomos de carbono y  $R_5$  es hidrógeno, cloro, un resto metilo y etilo.

