



PATENTE DE INVENCION.

Le A 8498-Sp.

307804

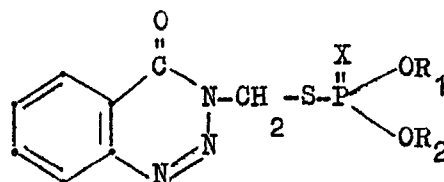
Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la obtención de ésteres asimétricos del ácido tiol- o tionotiofosfórico:"

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

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres asimétricos del ácido tiol- y tionotiofosfórico de constitución general

5.



307804



En la fórmula anterior, es R_1 un grupo alquílico de cadena lineal, mientras que R_2 representa un resto alquílico ramificado o un resto cicloalquílico y X es un átomo de oxígeno o azufre.

5. El símbolo R_1 representa especialmente restos alquílicos bajos de cadena lineal con 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como el resto metílico y etílico; R_2 es ante todo el grupo isopropílico, butilo secundario y terciario, y además el grupo pinacolílico y ciclohexílico.
- 10.

Se ha descubierto que los compuestos de estructura general como arriba se indica, se obtienen en una reacción lisa y de curso unitario, así como en muy buenos rendimientos, si los ácidos asimétricos O,O-dialquilo- ó O-alquilo-O-cicloalquilo-tiol- ó -tionotiolfosfóricos, bien en forma de sus sales o en presencia de medios ligadores de ácido, se reaccionan con benzacimidias N-halogenometílicas.

15.

La reacción según la presente invención se efectúa preferentemente en presencia de disolventes orgánicos inertes. Como tales entran ante todo en consideración las cetonas alifáticas bajas y los nitrilos, tales como acetona, cetona metiletílica, metilisopropílica y metilisobutílica, así como aceto- y propionitrilo, además los hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benzol, tolueno, xilol. Asimismo es también posible trabajar en medio acuoso ó acuoso-alcohólico por ej. en una mezcla de iguales partes en volumen de metanol y agua.

20.

25.

Además ha demostrado ser conveniente dejar transcurrir la reacción a temperaturas ligera hasta mo-

30.



307804

deradamente elevada (30 hasta 100°C, preferentemente -
40° hasta 70°C) y además seguir agitando la mezcla de
reacción, una vez reunidos los componentes de partida,
aún durante cierto tiempo (1 hasta 3 horas o durante -
5. la noche) eventualmente bajo calentamiento a las tempe-
raturas indicadas. En este caso se obtienen los produc-
tos del procedimiento en pureza especial y con rendi-
mientos excelentes.

Los ácidos O,O-dialquilo- ó O-alquilo-O-ci-
10. cloalquilo-tiofosfóricos asimétricos, a emplear como -
materiales de partida para el procedimiento según la
presente invención, se pueden obtener según las indica-
ciones de G.Schrader "El desarrollo de nuevos ésteres
del ácido fosfórico insecticidas" 3ª edición, Edito-
15. rial Chemie, 1963, pág. 112 o la patente USA 2.983.644
como sigue:

Se agita una mezcla compuesta de 2 moles de -
un alcohol de cadena recta y de un alcohol ramificado
alifático o cicloalifático a temperatura ambiente o li-
20. geramente aumentada con 1 mol. de pentasulfuro fosfó-
rico. La mezcla que se forma en el transcurso de 5 has-
ta 10 horas del correspondiente ácido tiofosfórico -
asimétrico y sus dos homólogos simétricos se separa a
continuación mediante lavado fraccionado de las partes
25. solubles en agua o extracción por disolución de los -
componentes de reacción ácida más fuerte con un exceso
en alcali. Las sales de los ácidos O,O-dialquilo- ó
O-alquilo-O-cicloalquilotiofosfóricos asimétricos, que
de esta manera son fácilmente accesibles en mayor esca-
30. la - preferentemente se emplean las sales alcalinas y

307804



amónicas - son lo bastante puras para la ulterior reacción en el sentido de la presente invención.

5. Las benzacimidias N-halógeno-metílicas, a emplear como segundo componente de partida, especialmente los correspondientes compuestos de N-cloruro, ya han sido descritos en la literatura (véase por ej. la patente alemana 927-270).

10. Los productos de la presente invención se precipitan, después de la elaboración usual de la mezcla de reacción, primeramente en la mayoría de los casos en forma de aceites incoloros hasta ligeramente teñidos de amarillo, que, sin embargo, al enfriar o después de reposar cierto tiempo, solidifican en forma cristalina. Los cristales así obtenidos se pueden seguir limpiando facilmente mediante lavado con agua y ulterior secado al aire o mediante recristalización de los disolventes o mezclas de disolventes usuales.

15. Los ésteres del ácido tiol- y tionotiofosfórico, que se obtienen según la presente invención, se caracterizan por sus excelentes propiedades pesticidas, especialmente insecticidas y acaricidas. Aquí muestran los compuestos O-metilo-O-ramificado-alquílicos y entre estos los derivados O-metilo-O-isopropílicos un máximo en efecto.

20. En comparación con los ésteres asimétricos del ácido O,O-dialquilo-tiofosfórico del benzacimida N-metílica, conocidos de la patente alemana 927.270 y de constitución análoga, que se encuentran en el mercado como preparados punta, poseen los productos del presente procedimiento una eficacia mucho mas superior

25. -

30. -

307804



contra los ácaros de araña. Esta valiosa superioridad totalmente sorprendente de los compuestos que se obtienen según la presente invención se desprende de los resultados de ensayos resumidos a continuación en

5. la siguiente tabla:

Compuesto nº	Constitución	Efecto acaricida al emplearse contra ácaros resistentes	Concentración de los ácaros muertos de los ácaros en %
I		0,01	100
		0,004	40

(Según el presente procedimiento, ejemplo 1)

II		0,01	0
		0,004	0

(Conocido de la patente alemana 927.270)

- Además, los ésteres del ácido O-metilo-O-isopropilotionotiofosfórico del benzacimida N-metílico, que se obtienen según la presente invención, se destacan del compuesto O,O-dimetílico de constitución análoga por una reducida solubilidad en agua, lo que implica una reducción de la fitotoxicidad. Finalmente posee el producto I según la presente invención, en comparación con el conocido preparado II, una estabilidad térmica considerablemente superior. Debido a sus destacadas propiedades pesticidas se emplean los éste
- 10.
- 15.

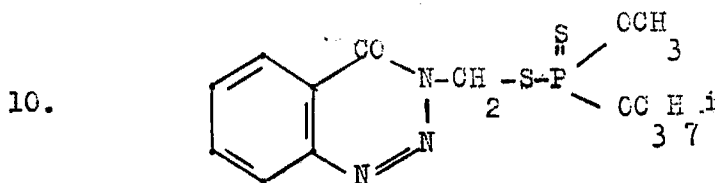
307804 - 4



res del ácido tiol- o tionotiofosfóricas, que se obtienen según la presente invención, como medicos para combatir los insectos dañinos, ante todo para la protección de las plantas.

5. Los ejemplos siguientes explican el procedimiento reivindicado.

Ejemplo 1.



15. En una solución de 48,5 g (0,25 mol) de benzacimida N-clorometílica (P.F. 125°C) en 150 cm³ de acetona se introducen agitando 56 g (0,27 mol) de amonio ácido O-metilo-O-isopropilo-tionotiofosfórico (P.F. 165° bajo descomposición) y la mezcla se agita a continuación aún durante 2 horas a 45 hasta 50°C o durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se aspira el cloruro amónico separado y del filtrado se destila en vacío el disolvente. El aceite residual se recibe en benzol, la solución benzólica se lava primeramente con agua y después una vez con solución de hidrogenocarbonato. Después de secar la fase orgánica sobre sulfato sódico y destilar el disolvente se obtiene el éster del ácido O-metilo-O-isopropilo-S-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-il-metilo)-tionotiofosfórico como aceite viscoso amarillo que -

20. cristaliza lentamente. El rendimiento asciende a 71 g

25. (82,4 % de la teoría). Después de recristalizar de una

30.

307804



mezcla de éter-éter de petróleo (1:1) se precipita el producto en forma de agujitas incoloras del P.F. 68°C.

Análisis:

Calculado para un peso molecular

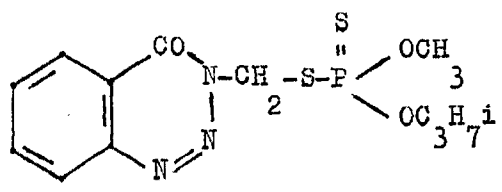
5. de 345,4: N 12,17 %; S 18,53 %; P 8,9 %

Encontrado N 12,26 %; S 18,59 %; P 9,07 %

La toxicidad media (DL₅₀) del compuesto en la rata per os asciende a 5 mg por kg de animal.

Ejemplo 2.

10.



15.

Una solución de 114,5 g (0,55 mol) de sodio ácido O-metilo-O-isopropilotionotiofosfórico en 360 cm³ de agua y 360 cm³ de metanol se agita junto con

20. 97,5 g (0,5 mol) de benzacimida N-clorometílica durante 2 horas a 50 hasta 60°C. Después de breve tiempo se ha formado un aceite. Durante la reacción se mantiene, mediante goteado de aprox. 5 cm³ de sosa caustica 2-n, en la mezcla de reacción un valor pH de 7

25. hasta 7,5. Al enfriar la mezcla y agitar rapidamente solidifica el aceite en forma de bolas. La masa cristalica se aspira, se lava con agua y los cristales se secan al aire. El rendimiento asciende a 132 g (76,6% de la teoría). El éster del ácido O-metilo-O-isopropilo-S-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriacin-3-il-metilo)

30.

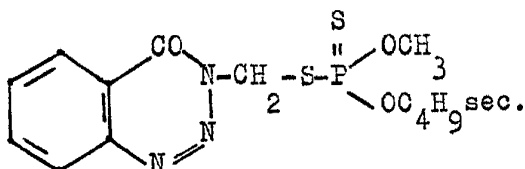
307804



-tionotiofosfórico, obtenido de esta manera, tiene un punto de fusión de 65°C.

Ejemplo 3.

5.



10. 111 g (0,5 mol) de sodio ácido O-metilo-O-butilo sec.-tionotiofosfórico se disuelven en 400 cm³ de acetonitrilo. A esta solución se agregan agitando 94 g (0,5 mol) de benzacimida N-clorometílica, la mezcla de reacción se agita a continuación durante 3 horas a 60 hasta 70°C. y entonces se enfría a temperatura ambiente. A continuación se vierte la mezcla de reacción en 400 cm³
15. de agua de hielo, el aceite precipitado se recibe en 400 cm³ de benzol, la solución benzólica se lava varias veces, cada vez con 50 cm³ de agua, la fase orgánica - se seca sobre sulfato sódico y finalmente se evapora el
20. disolvente en vacío. El residuo que queda se calienta bajo una presión de 0,5 Torr durante media hora a una temperatura del baño de 70 hasta 80°C. De esta manera se obtienen 138 g (77 % de la teoría) del éster del ácido O-metilo-O-butilo sec.-S-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriacín-3-il-metilo)-tionotiofosfórico en forma
25. de un aceite viscoso insoluble en agua.

Análisis:

Calculado para un peso molecular

de 359 : P 8,7 %; S 17,8 %; N 11,7 %

30.

Encontrado

P 9,1 %; S 18,2 %; N 10,8 %

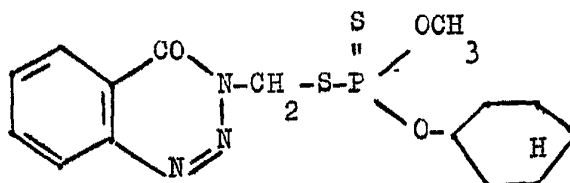
307804



La toxicidad media (DL₅₀) del compuesto asciende en la rata per os a 5 mg por kg de animal.

Ejemplo 4.

5.



10.

Se disuelven 124 g (0,5 mol) de sódio ácido O-metilo-O-ciclohexilo-tionotiofosfórico en 400 cm³ de acetonitrilo, a esta solución se agregan agitando 94 g de benzacimida N-clorometílica, la mezcla de reacción se agita a continuación durante 3 horas a 60 hasta 70°C. y entonces se elabora como descrito en el ejemplo 3. Como residuo se obtienen 108 g (56 % de la teoría) del éster del ácido O-metilo-O-ciclohexilo-S-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriacín-3-il-metilo)-tionofosfórico en forma de un aceite viscoso insoluble en agua. Después de reposar brevemente solidifica el compuesto en forma cristalina y tiene entonces el punto de fusión de 78°C.

15.

20.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de

385: P 8,1%; S 16,6 %; N 10,9 %;

Encontrado P 8,5%; S 16,8 %; N 10,4 %;

En la rata, per os, tiene el producto una toxicidad media (DL₅₀) de 5 mg por kg de animal.

25.

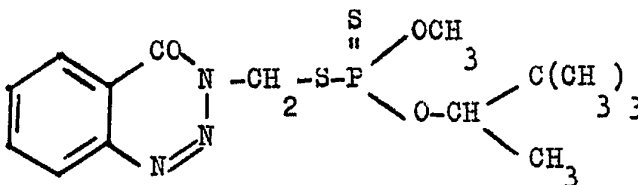
50

- 4 ENE 1965

307804

Ejemplo 5.

5.



10.

75 g (0,3 mol) de sodio ácido O-metilo-O-pinacolil-tionotiofosfórico se disuelven en 300 cm³. de acetonitrilo. A esta solución se agregan agitando 59 g de benzacimida N-clorometílica. La temperatura de la mezcla de reacción asciende, durante la adición,

15.

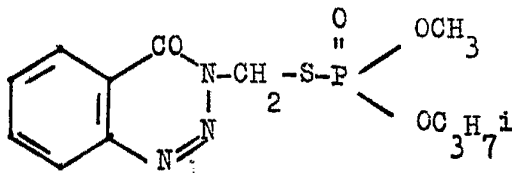
por si misma a unos 45°C. La mezcla se calienta a continuación aún durante 2 horas a 60 hasta 70°C. y se elabora entonces como descrito en los ejemplos anteriores. Se obtienen así 74 g (64 % de la teoría) del

20.

éster del ácido O-metilo-O-pinacolil-S-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriacín-3-il-metilo)-tionotiofosfórico del P.F. 73 hasta 74°C. El compuesto es soluble en disolventes orgánicos, pero en agua solo se disuelve con dificultad.

Ejemplo 6.

25.



30.



Una solución de 53 g (0,25 mol) de potasio - ácido O-metilo-O-isopropilo-tiofosfórico en 250 cm³. de acetona se mezclan, agitando, con 54 g (0,25 mol) de benzacimida N-bromometílica, la mezcla se calienta a 5. continuación aún durante una hora a 50°C, se enfría entonces a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se vierte en 500 cm³. de agua de hielo. El aceite precipitado se recibe en 300 cm³ de éter, la solución eté- ca se neutraliza con una solución de bicarbonato sódico 10. al 3%, a continuación se seca sobre sulfato sódico y finalmente se evapora el disolvente en vacío. El residuo aceitoso que queda se calienta breve tiempo bajo una presión de 1 Torr a una temperatura del baño de 50°C. y de esta manera se obtienen 60 g (73 % de la teoría) del 15. éster del ácido O-metilo-O-isopropilo-S-(3,4-dihidro-4 oxo-1,2,3-benzotriacín-3-il-metilo)-tiofosfórico como aceite amarillo insoluble en agua.

Análisis:

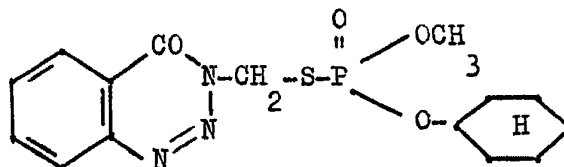
Calculado para un peso molecular de

20. 329: N 12,76 %, S 9,74%; P 9,41%

Encontrado: N 12,33 %, S 9,9 %; P 9,28%

Ejemplo 7

25.



30.

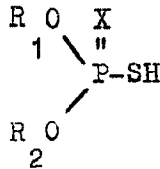
307804-4



para la obtención de ésteres asimétricos del ácido tiol o tionotiofosfórico," caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- "Procedimiento para la obtención de ésteres asimétricos del ácido tiol- o tionotiofosfórico," caracterizado, porque los ácidos asimétricos O,O-dialquilo- ó O-alquilo-O-ciclo-alquilo-tiol- ó -tionotiofosfóricos de la fórmula general

10.



15. donde R₁ es un grupo alquílico de cadena recta, mientras R₂ representa un resto alquílico o cicloalquílico ramificado y X es un átomo de oxígeno o azufre, en forma de sus sales o en presencia de medios ligadores de ácido, se reacciona con benzacimidias N-halogeno-metilicas.
- 20.

2ª.- "Procedimiento para la obtención de ésteres asimétricos del ácido tiol- o tionotiofosfórico," tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

- 4 ENE 1965

307804



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

Madrid, - 4 ENE. 1965

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO y MODA