

PATENTE DE INVENCION.

I.C.I. Case No. PP. 17335

309059



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento de obtención de compuestos
lactónicos"

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a compuestos -
orgánicos de fósforo dotados de actividad pestici-
da, a procedimientos para obtenerlos y a composi-
ciones pesticidas que los contengan.

5. De acuerdo con este invento se propor-

3 09059



- cionan nuevos compuestos de lactona que contienen un anillo lactónico con, por lo menos, dos grupos uno de los cuales es un residuo de ácido de fósforo que contiene un átomo de fósforo que lleva un grupo al-
5. quilo o alcoxi, un grupo alquilmercapto, cicloalquilo, cicloalcoxi, cicloalquilmercapto, alquilamina o dialquilamina, y un átomo de oxígeno o de azufre; el mencionado residuo está enlazado a través de un grupo amino o un átomo de azufre, a un átomo de carbono.
10. del anillo lactónico, distinto del átomo de carbono que ocupa la posición β en el anillo.

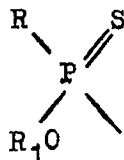
- El tamaño del anillo lactónico puede variar entre amplios límites, aunque los anillos que contengan 5, 6 o 7 átomos son generalmente los más adecuados si bien, se ha comprobado que los más activos son los compuestos derivados de lactonas que contengan 5 átomos en el anillo. Uno de los grupos unidos al anillo lactónico, puede ser un halógeno, con preferencia un átomo de bromo o de cloro, un grupo hidrocarburo alifático, especialmente un grupo alquilo de 1 a 6 átomos, un grupo hidrocarburo aromático, por ejemplo un grupo fenilo, o un grupo halohidrocarburo, especialmente un grupo halo-alquilo. Los grupos preferidos son el metilo y el etilo, y sus derivados mono-bromo y mono-cloro. El grupo distinto del residuo de ácido de fósforo, puede hallarse presente en cualquier átomo de carbono del anillo lactónico, incluyendo el átomo de carbono a que está enlazado el residuo de ácido de fósforo. Sin embargo,
15. los compuestos en los que el átomo de carbono adya-
- 20.
- 25.
- 30.



cente al átomo de oxígeno, lleva un grupo, son generalmente los mas activos. En anillos que contengan 5, 6 o 7 átomos, este átomo de carbono ocupará respectivamente la posición γ , o ϵ . El anillo lactónico puede tambien contener mas de dos grupos, y es posible obtener compuestos en los que en el mismo átomo de carbono se hallan presentes dos grupos.

5. El residuo del ácido de fósforo que forma parte del compuesto lactónico, tiene en general acoplados a un átomo de fósforo pentavalente dos grupos que pueden ser iguales o distintos, y que pueden ser cualquiera de los antes indicados para su acoplamiento con el átomo de fósforo. Los compuestos preferidos contienen un residuo de la fórmula

10.



15.

en la que R es un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono y R_1 es, un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo de 5 o 6 átomos de carbono. El residuo puede enlazarse a través de un

20. átomo de azufre o de un grupo amido, al anillo lactónico y, con preferencia, al átomo de carbono que ocupa la posición α dentro del anillo. Sin embargo, a causa de su mayor actividad, se prefieren los compuestos que contienen un átomo de azufre de enlace. Se pre -
25.veen también, dentro del alcance de este invento, com
30.

3 09059



- puestos en los que estén conectados dos o mas anillos lactónicos mediante grupos amido o átomos de azufre, a un átomo de fósforo único del residuo. Otros compuestos incluidos, son aquellos en los que dos o mas residuos de ácido de fósforo están enlazados a un solo anillo lactónico,. Cuando se halla presente mas de un residuo, a condición de que uno de ellos esté enlazado a través del grupo amido o átomo de azufre al átomo de carbono del anillo lactónico distinto de áquel en que el átomo de carbono ocupa la posición β , que de acoplarse otro residuo al átomo de carbono β .
- 5.
- 10.

Los compuestos pueden prepararse por varios métodos distintos. Por ejemplo un ácido de fósforo

- que tenga los grupos adecuados enlazados al átomo de fósforo, puede hacerse reaccionar con una lactona dotada de un átomo de halógeno sustituible enlazado a un átomo de carbono del anillo lactónico, en condiciones tales que el haluro de hidrógeno que se forma en la reacción, se elimine a medida que se produce. -
- 15.
- 20.
- Esto puede lograrse insuflando un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, a través de la mezcla de reacción o llevando esta a cabo en presencia de un aceptor de ácido, por ejemplo carbonato cálcico, carbonato sódico o acetato sódico. Un método distinto, comprende el poner en reacción una sal de ácido con la halo-lactona. Las sales adecuadas incluyen las de metal alcalino, especialmente el sodio, aunque pueden usarse también sales de amonio y sales de aminas terciarias. -
- 25.
- Las sales pueden prepararse separadamente o formarse "in situ" tratando el ácido con una base apropiada, -
- 30.

3 09059



por ejemplo un alcóxido de metal alcalino, antes de añadir la halolactona. Las lactonas que contienen un átomo de bromo como átomo halógeno sustituible, son especialmente convenientes para usarse, aunque las cloro-lactonas son satisfactorias para fines comerciales ya que los compuestos resultantes son de preparación mas económica.

- Los compuestos que contienen un átomo de halógeno, en el anillo lactónico o presente como parte de un grupo halo-hidrocarburado pueden obtenerse por medio de los procesos anteriores aprovechando el hecho de que de la facilidad con que puede reemplazarse un átomo halógeno, depende en alto grado de la posición en la lactona reactivo. Así, un átomo de halógeno enlazado a un átomo de carbono se separa con mayor facilidad. Así pues, un compuesto lactónico que tenga un residuo de ácido de fósforo acoplado al átomo de carbono α del anillo lactónico, y un átomo halógeno enlazado a otro átomo de carbono del anillo, o presente en el grupo halo-hidrocarburado, puede obtenerse fácilmente tratando una lactona de reacción que tenga un átomo halógeno α y otro átomo o átomos halógenos, con una proporción molecular del ácido de fósforo o de una sal del mismo. En este proceso, el átomo de carbono α se substituye rápidamente. Sin embargo, puede realizarse una reacción lenta con los átomos halógenos menos reactivos y, por tanto, el compuesto de lactona con un residuo ácido en la posición α , puede formarse mezclado con pequeñas cantidades de otros compuestos que tengan un
5. Las cloro-lactonas son satisfactorias para fines comerciales ya que los compuestos resultantes son de preparación mas económica.
10. Los compuestos que contienen un átomo de halógeno, en el anillo lactónico o presente como parte de un grupo halo-hidrocarburado pueden obtenerse por medio de los procesos anteriores aprovechando el hecho de que de la facilidad con que puede reemplazarse un átomo halógeno, depende en alto grado de la posición en la lactona reactivo. Así, un átomo de halógeno enlazado a un átomo de carbono se separa con mayor facilidad. Así pues, un compuesto lactónico que tenga un residuo de ácido de fósforo acoplado al átomo de carbono α del anillo lactónico, y un átomo halógeno enlazado a otro átomo de carbono del anillo, o presente en el grupo halo-hidrocarburado, puede obtenerse fácilmente tratando una lactona de reacción que tenga un átomo halógeno α y otro átomo o átomos halógenos, con una proporción molecular del ácido de fósforo o de una sal del mismo. En este proceso, el átomo de carbono α se substituye rápidamente. Sin embargo, puede realizarse una reacción lenta con los átomos halógenos menos reactivos y, por tanto, el compuesto de lactona con un residuo ácido en la posición α , puede formarse mezclado con pequeñas cantidades de otros compuestos que tengan un
15. Así, un átomo de halógeno enlazado a un átomo de carbono se separa con mayor facilidad. Así pues, un compuesto lactónico que tenga un residuo de ácido de fósforo acoplado al átomo de carbono α del anillo lactónico, y un átomo halógeno enlazado a otro átomo de carbono del anillo, o presente en el grupo halo-hidrocarburado, puede obtenerse fácilmente tratando una lactona de reacción que tenga un átomo halógeno α y otro átomo o átomos halógenos, con una proporción molecular del ácido de fósforo o de una sal del mismo. En este proceso, el átomo de carbono α se substituye rápidamente. Sin embargo, puede realizarse una reacción lenta con los átomos halógenos menos reactivos y, por tanto, el compuesto de lactona con un residuo ácido en la posición α , puede formarse mezclado con pequeñas cantidades de otros compuestos que tengan un
20. Así, un átomo de halógeno enlazado a un átomo de carbono se separa con mayor facilidad. Así pues, un compuesto lactónico que tenga un residuo de ácido de fósforo acoplado al átomo de carbono α del anillo lactónico, y un átomo halógeno enlazado a otro átomo de carbono del anillo, o presente en el grupo halo-hidrocarburado, puede obtenerse fácilmente tratando una lactona de reacción que tenga un átomo halógeno α y otro átomo o átomos halógenos, con una proporción molecular del ácido de fósforo o de una sal del mismo. En este proceso, el átomo de carbono α se substituye rápidamente. Sin embargo, puede realizarse una reacción lenta con los átomos halógenos menos reactivos y, por tanto, el compuesto de lactona con un residuo ácido en la posición α , puede formarse mezclado con pequeñas cantidades de otros compuestos que tengan un
25. Así, un átomo de halógeno enlazado a un átomo de carbono se separa con mayor facilidad. Así pues, un compuesto lactónico que tenga un residuo de ácido de fósforo acoplado al átomo de carbono α del anillo lactónico, y un átomo halógeno enlazado a otro átomo de carbono del anillo, o presente en el grupo halo-hidrocarburado, puede obtenerse fácilmente tratando una lactona de reacción que tenga un átomo halógeno α y otro átomo o átomos halógenos, con una proporción molecular del ácido de fósforo o de una sal del mismo. En este proceso, el átomo de carbono α se substituye rápidamente. Sin embargo, puede realizarse una reacción lenta con los átomos halógenos menos reactivos y, por tanto, el compuesto de lactona con un residuo ácido en la posición α , puede formarse mezclado con pequeñas cantidades de otros compuestos que tengan un
30. Así, un átomo de halógeno enlazado a un átomo de carbono se separa con mayor facilidad. Así pues, un compuesto lactónico que tenga un residuo de ácido de fósforo acoplado al átomo de carbono α del anillo lactónico, y un átomo halógeno enlazado a otro átomo de carbono del anillo, o presente en el grupo halo-hidrocarburado, puede obtenerse fácilmente tratando una lactona de reacción que tenga un átomo halógeno α y otro átomo o átomos halógenos, con una proporción molecular del ácido de fósforo o de una sal del mismo. En este proceso, el átomo de carbono α se substituye rápidamente. Sin embargo, puede realizarse una reacción lenta con los átomos halógenos menos reactivos y, por tanto, el compuesto de lactona con un residuo ácido en la posición α , puede formarse mezclado con pequeñas cantidades de otros compuestos que tengan un

309059 6 FEB 1967

residuo ácido acoplado a otras posiciones en la lactona reactivo. Estas mezclas son sin embargo de elevada eficiencia como insecticidas, y, por consiguiente, la purificación del compuesto es raras veces -

5. necesaria.

Otro proceso que puede utilizarse, comprende el poner en reacción un mercapto, o amina derivado de la lactona, con un halidato de fósforo pentavalente. El derivado puede ser el mercaptan o amina libre, utilizado con preferencia en presencia de un aceptor de ácido. Sin embargo, cuando se precise un átomo de azufre de enlace, se utiliza corrientemente una sal del mercaptan, especialmente la sal sódica.

10.

15.

Los compuestos que contienen dos anillos lactónicos conectados a través de átomos de azufre a un átomo único de fósforo, pueden obtenerse convenientemente poniendo en reacción una parte molecular de un dihalidato de fósforo con dos porciones moleculares de un mercapto derivado de la lactona adecuada.

20.

Los compuestos en que dos o mas residuos de ácido de fósforo están acoplados a un anillo lactónico único, pueden obtenerse poniendo en reacción una halolactona con dos o mas átomos halógenos substitui-

25.

bles, uno de los cuales ocupe una posición distinta de la β , en el anillo lactónico, con una cantidad suficiente de un ácido de fósforo o una sal del mismo, para reaccionar con dos o mas de los átomos de halógeno substituibles.

30.

Cualquiera de los procedimientos antes -



5. descritos, puede aplicarse en presencia de agua o de un disolvente orgánico, por ejemplo éter dietílico, benceno o tolueno. El empleo de alcoholes como disolventes debe eludirse a causa de la posibilidad de que entren en reacciones secundarias, con los compuestos.

10. Los procedimientos pueden desarrollarse a temperaturas susceptibles de variar según el compuesto de lactona a preparar. En el caso de intermedios de la lactona que contengan solamente un sustituyente halógeno, se prefieren temperaturas ligeramente elevadas, por ejemplo de 40 a 80°C. Sin embargo, cuando en el producto final han de hallarse presentes átomos de halógeno, los procesos que utilizan reactivos de lactona con más de un átomo halógeno -

15. sustituible, se realizan a menudo más satisfactoriamente, por lo menos en su etapa inicial, sometidos a condiciones frías, por ejemplo 0 a 20°C.

20. Los compuestos son generalmente aceites susceptibles de extraerse de las mezclas de reacción, mediante técnicas convencionales. Así, si los procesos se realizan en medio acuoso, las mezclas de reacción pueden extraerse con un disolvente insoluble en agua, que sea más volátil que el compuesto, y luego

25. separando el disolvente del compuesto disuelto mediante destilación. Cuando los procesos se llevan a cabo en presencia de un disolvente insoluble en agua, la mezcla de reacción puede lavarse con una solución acuosa de bicarbonato sódico, filtrarse a continuación y obtenerse el producto del disolvente, del modo

30.



antes descrito. Dado que los compuestos son corrientemente aceites que se descomponen al calentarse a sus puntos de ebullición, se identifican convenientemente por métodos de análisis químicos, incluyendo los físicos-químicos, por ejemplo mediciones en espectro infra-rojo o cromatografía de gases y mediciones de índices de refracción.

5. Los compuestos ejercen una toxicidad considerable para una gran variedad de plagas de insectos entre los cuales figuran las larvas de mosquitos (*Aedes aegypti*), pulgón de las habas (*Aphis fabae*), "green aphids" (*Macrosiphum pisi*) araña roja, arañuelo o telaraña (*Tetranychus telarius*), cotton stainer capsid (*Dysdercus fasciatus*), diamond back moth caterpillar (*Plutella maculipennis*), gorgojo de los cereales (*Calandra granaria*), mustard beetle (*Phaedon cochleariae*) y la mosca común (*Musca domestica*). -
10. Aparte de su toxicidad para los mamíferos, apreciablemente inferior a la de los pesticidas fosfóro-orgánicos convencionales, estos compuestos tienen además la ventaja de actuar como pesticidas "sistémicos" que son absorbidos por las raíces de las plantas huéspedes y destruyen pestes o plagas que se alimentan de hojas u otras partes de la planta. Otra ventaja de algunos de los componentes, consiste en el hecho de que ejerce un efecto translaminar, o sea, al aplicarse a la superficie superior de una hoja de una planta huésped, penetran en la hoja y matan la plaga que se alimenta desde su parte inferior. Otra
15. ventaja de algunos de estos compuestos es que en -
- 20.
- 25.
- 30.

3 09059₆ FEB.



contraste con algunos pesticidas convencionales fóforo-orgánicos, tienen una actividad elevada contra distintos tipos de plagas de oruga.

- Aunque los compuestos se aplican en general al follaje infestado con plagas, pueden aprovecharse también con buen éxito contra plagas atacantes en sitios distintos. Por ejemplo pueden aplicarse al terreno en el que se desarrollan las plantas o van a crecer en él, para destruir lombrices, gorgojos, y otras plagas que viven en el suelo. Dado que algunos de los compuestos tienen una toxicidad muy reducida para los mamíferos, pueden también aplicarse a los animales para destruir plagas que se desarrollen en la piel de los mismos.
15. Los compuestos se convierten preferiblemente en preparaciones adecuadas para favorecer su aplicación. Por ejemplo, pueden usarse en forma de composición pulverulenta en la que una pequeña parte del compuesto esté mezclada con una proporción superior del diluyente sólido.
20. Los diluyentes adecuados incluyen caoilin pulverizado, tierra de batanero, yeso, marga, creta, tierra de Hewitt y arcilla. Teniendo en cuenta que un número apreciable de estos compuestos son líquidos a las temperaturas ordinarias, en general se aplican mas convenientemente en forma de preparación líquida en dispersión o emulsión acuosa, que contenga un agente de superficie activa, por ejemplo un agente de humectación o dispersión. Los agentes de superficie activa adecuados, incluyen productos de condensación
- 25.
- 30.

3 09059-6



- ción de óxido de etileno con distintas substancias, - por ejemplo con fenoles alquilados, incluyendo el fe nol octílico y al fenol nonílico, monolaurato de sor bitán, alcohol oleílico, alcohol cetílico y polímero
5. de óxido de propileno. Otros agentes también adecua dos, incluyen el benceno sulfonato de calcio-dodeci- lo el naftaleno-sulfonato de butilo, el ligno-sulfo- nato de calcio, el ligno-sulfonato de sodio, el ligno -sulfonato de amonio y cola. Un método distinto para
10. obtener preparados líquidos comprende el disolver los compuestos en un disolvente orgánico, por ejemplo benceno, metanol, etanol o acetona, y luego agitar la solución con agua que contenga el agente de super ficie activa.
15. Los compuestos se preparan conveniente mente para utilizarlos en forma de concentrado que es una composición que contiene una proporción eleva da del compuesto y que a continuación se precisa di- luir generalmente con agua, antes de su aplicación.
20. Los concentrados es preciso que puedan resistir la conservación durante periodos prolongados y que des- pués de un periodo de conservación sean susceptibles de diluirse fácilmente para formar preparaciones lí- quidas que permanezcan homogéneas durante un periodo
25. suficiente, para que puedan aplicarse por equipo con vencional de rociado. Los concentrados pueden conte- ner de 10 a 85%, en peso del compuesto aunque para fines prácticos se prefiere corrientemente de 25 a 60% en peso,. Un tipo especialmente satisfactorio de
30. concentrado comprende una solución concentrada del

3 09059-6 FEB. 1960



compuesto en un disolvente orgánico que contiene un agente de superficie activa que es también soluble en el disolvente. Las preparaciones diluidas adecuadas para la aplicación y que corrientemente present-

- 5. tan la forma de las dispersiones acuosas, pueden contener cantidades de compuesto variables entre amplios límites. Sin embargo, se obtienen resultados generalmente buenos empleando de 0,025 a 0,2 % en peso del compuesto. Los compuestos formulados pueden aplicarse por métodos convencionales, por ejemplo por espolvoreado o rociado, según que la composición sea sólida o líquida. Los compuestos pueden aplicarse también en forma de aerosol.

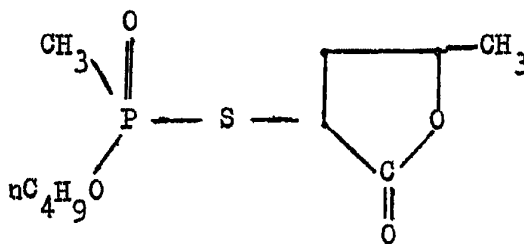
Este invento se aclara por los ejemplos

- 15. siguientes:

EJEMPLO 1.

Este Ejemplo aclara la preparación de un compuesto de lactona de la fórmula

- 20.



- 25.

- 30.



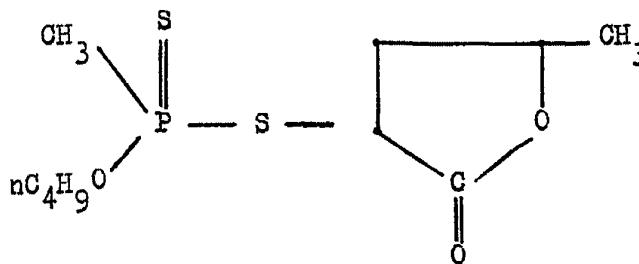
Se disolvieron pequeños pedazos (1/10 -
 mol.) de sodio metálico en 25 cc. de etanol seco. -
 Con agitación, se añadió 1/10 de mol de α -mercapto-
 γ -valerolactona. El frasco que contenía la mezcla
 5. de reacción, se enfrió a continuación rodeándolo con
 agua fría, a la vez que se añadía, con agitación, -
 1/10 de mol de metilfosfonoclorhidrato de n-butoxi,
 disuelto en 75 cc de benceno. La mezcla se calentó -
 30 minutos sometida a reflujo, se enfrió y luego se
 10. lavó con una solución acuosa de bicarbonato sódico.
 El residuo se calentó finalmente a 85°C. a presión -
 reducida (0,1 mm. de mercurio) para eliminar el di -
 solvente y dejar un líquido que contenía el producto
 deseado, que se comprobó que tenía un índice de re-
 15. fracción n_D^{23} 1,4704.

EJEMPLO 2.

Este Ejemplo describe la preparación de
un compuesto de lactona de la fórmula

20.

25.



30.

3 09059



Se suspendieron 9,5 g. de la sal sódica del ácido n-butyl metilfosfonoditioico en 50 cc. de benceno. Luego se añadieron 9 g de α -bromo- γ -valerolactona, y la mezcla se calentó, sometida a refluxo, durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se enfrió y se trató con una solución acuosa de bicarbonato sódico. La capa orgánica se separó, se calentó a la presión atmosférica para eliminar por destilación el benceno disolvente y luego se calentó el residuo a 100°C. sometido a presión reducida (0,1 mm. de mercurio) para separar las impurezas volátiles. El producto tenía un índice de refracción n_D^{25} 1,5311.

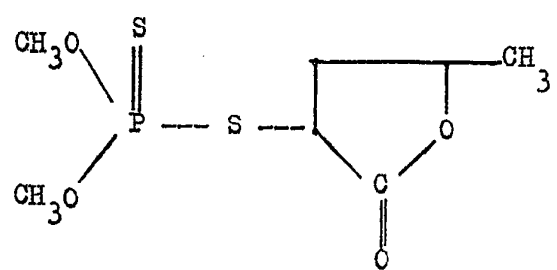
El mismo producto se obtuvo usando la sal de amonio del ácido n-butyl metilfosfonoditioico (9,3 g) en lugar de la sal sódica antes citada.

EJEMPLO 3.

Este Ejemplo describe la preparación de un compuesto de lactona de la fórmula

20.

25.

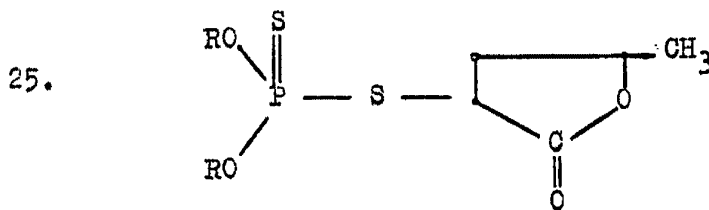


30.

Se disolvieron pequeños pedazos de sodio metálico en 25 cc. de metanol seco. A continuación se añadió, con agitación 1/10 mol de ácido OO-dimetil ditiofosfórico, después de lo cual, el frasco que contenía la mezcla de reacción se enfrió con agua, a la vez que se añadía, gota a gota, 1/10 mol de α -bromovalerolactona disuelta en 75 cc de benceno. Terminada la adición, la mezcla se calentó, sometida a reflujo, durante 30 minutos, se enfrió y se lavó con una solución acuosa de bicarbonato sódico. La solución bencénica del producto, se secó a continuación y se calentó a 85°C. sometida a presión reducida (0,1 mm. de mercurio). El producto final era un líquido que poseía un índice de refracción de n_D^{25} 1.5311.

EJEMPLOS 4 y 5.

Se modificó el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, substituyendo el ácido OO-dimetil ditiofosfórico, por otros ácidos OO-dialquil ditiofosfóricos, para permitir la preparación de nuevos compuestos de lactona, de la fórmula



30.



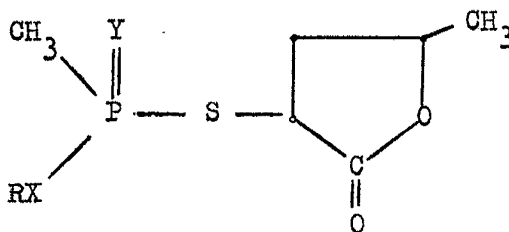
en la que R es como se indica a continuación.

<u>Ejemplo</u>	<u>R</u>	<u>Indice de Refracción.</u>
4	etilo	n_D^{23} 1,5198
5	isopropilo	n_D^{21} 1.5090

5. EJEMPLOS 6 a 26.

Los procedimientos descritos en los -
Ejemplos 1 y 2, se modificaron usando -
otros metilfosfonoclorhidratos y sales de otros -
ácidos metilfosfonoditioicos, para permitir la pre-
paración de nuevos compuestos de lactona, de la -
fórmula

15.



20.

en la que R, X e Y son como se indica a continua -
ción:

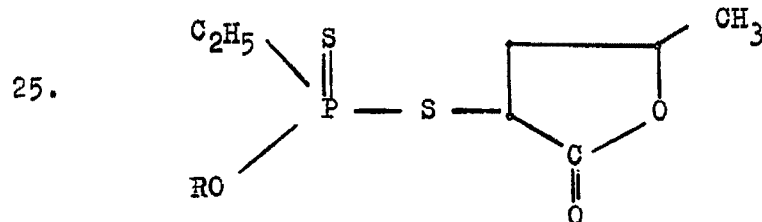
<u>Ejemplo</u>	<u>R</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Indice de Refracción</u>
6	metilo	O	S	n_D^{21} 1.5534
25. 7	etilo	O	S	n_D^{22} 1.5413
8	"	S	S	n_D^{24} 1.5950
9	n-propilo	O	O	n_D^{24} 1.4920
10	"	O	S	n_D^{25} 1.5348
11	isopropilo	O	O	n_D^{23} 1.4930
30. 12	"	O	S	n_D^{25} 1.5308



<u>Ejemplo</u>	<u>R</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Indice de Refracción</u>
13	isopropilo	S	S	n_D^{25} 1.5415
14	n-butilo	S	S	n_D^{25} 1.5702
15	isobutilo	O	S	n_D^{24} 1.5253
5. 16	butilo-sec	O	S	n_D^{22} 1.5273
17	n-amilo	O	S	n_D^{20} 1.5221
18	isoamilo	O	S	n_D^{21} 1.5132
19	1-metilbutilo	O	S	n_D^{24} 1.5238
20	1-etilpropilo	O	S	n_D^{15} 1.5300
10. 21	cicloamilo	O	S	n_D^{23} 1.5467
22	neopentilo	O	S	n_D^{25} 1.5210
23	n-hexilo	O	S	n_D^{21} 1.5165
24	isohexilo	O	S	n_D^{27} 1.5158
25	ciclohexilo	O	S	n_D^{26} 1.5404
15. 26	1-metilheptilo	O	S	n_D^{24} 1.5115

EJEMPLOS 27 a 37.

Los procedimientos descritos en los -
 Ejemplos 1 y 2, se modificaron usando -
 varios etilfosfocloridatos alquílicos y las sa-
 les sódicas de varios ácidos alquil etilfosfodi-
 20. tioicos, para permitir la preparación de nuevos -
 compuestos de lactona, de la fórmula



30.

3 09059



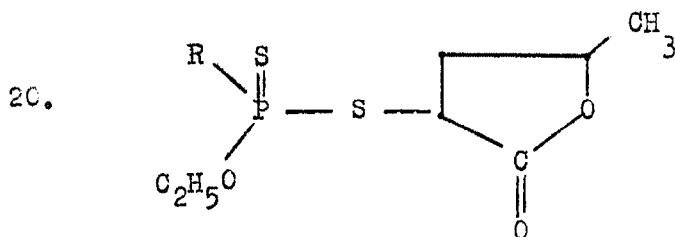
6 FEB 1965

en la que R es como sigue a continuación.

<u>Ejemplo</u>	<u>R</u>	<u>Indice de Refracción.</u>
	metilo	n_D^{19} 1.5458
	etilo	n_D^{21} 1.5354
5.	n-propilo	n_D^{22} 1.5268
	isopropilo	n_D^{22} 1.5225
	n-butilo	n_D^{20} 1.5218
	isobutilo	n_D^{20} 1.5221
	butilo sec	n_D^{20} 1.5195
10.	n-amilo	n_D^{23} 1.5168
	ciclo-amilo	n_D^{20} 1.5405
	n-hexilo	n_D^{23} 1.5128
	ciclo-hexilo	n_D^{23} 1.5382

15. EJEMPLOS 38 y 39.

Se obtuvieron nuevos compuestos de la-
tona de la fórmula



25. en la que R representa, respectivamente, n-propilo e isopropilo, poniendo en reacción la sal de sodio del ácido etil propilfosfonoditioico adecuado, con α -bromo- γ -valerolactona. Los índices de refracción de los compuestos, fueron, respectivamente -



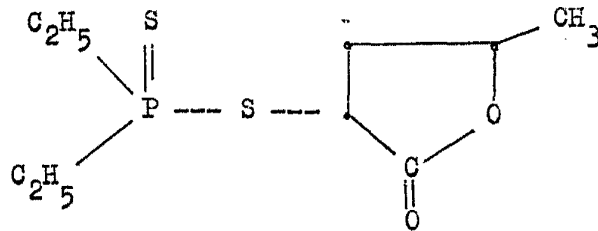
n_D^{25} 1,4923 y n_D^{25} 1,5228.

EJEMPLO 40.

Se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula

5.

10.



15.

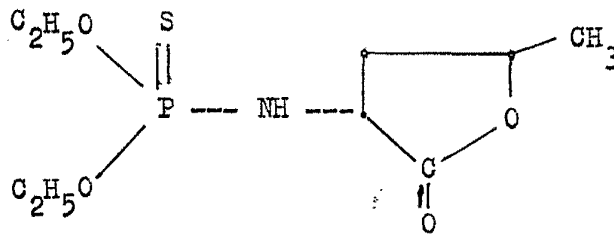
utilizando una mezcla de reacción que contenía la sal sódica de ácido dietilfosfínoditioico y α -bromo- γ -valerolactona. El producto tenía un índice de refracción n_D^{25} 1,5610.

EJEMPLO 41.

20.

De acuerdo con el procedimiento siguiente, se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula siguiente:

25.



30.

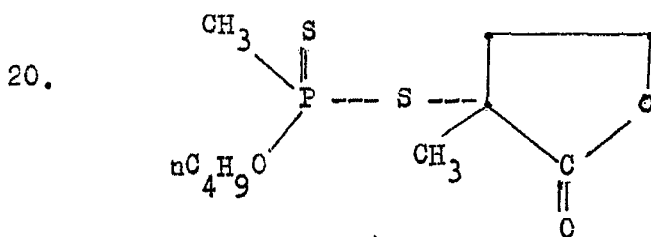
3 09059



5. Se disolvieron en 50 cc de benceno seco, 4 g de OO-dietil fosforamidotioato, y 4,3 g de α -bromo- γ -valerolactona. Para eliminar el bromuro de hidrógeno formado en la reacción, se añadieron 2,4 g de un aceptor de ácido, constituido por trietilamina. La mezcla se calentó luego, durante 3 horas, sometida a reflujo, se enfrió y se lavó con una solución acuosa de bicarbonato sódico. La capa orgánica se separó a continuación, se extrajo el benceno disolvente, por destilación, y el residuo se calentó a 65°C, a presión reducida (0,1 mm. de mercurio). El producto, que era un líquido claro, tenía un índice de refracción de n_D^{24} 1,4909.

EJEMPLO 42.

15. Se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula



25. usando una mezcla de reacción que contenía la sal sódica del ácido O-n-butil-metil fosfonoditioico y α -bromo- γ -metil butirolactona. El producto tenía un índice de refracción n_D^{24} 1,5203.

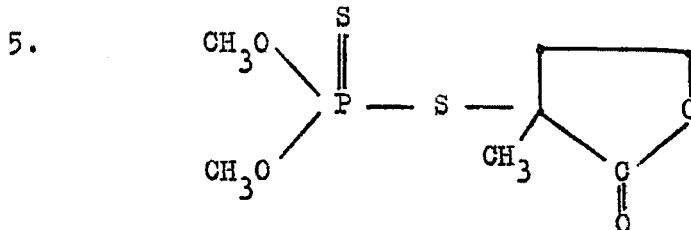
30.

3 09059



EJEMPLOS 43 y 44.

Se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula

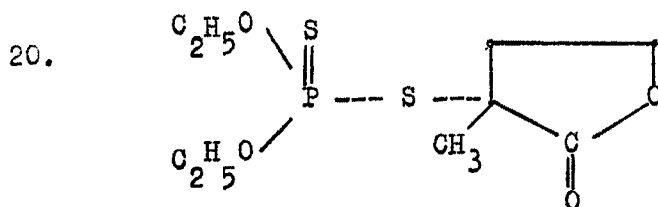


10.

utilizando una mezcla de reacción que contenía la sal de sodio del ácido OO-dimetil ditiofosfórico, y α -bromo- α -metilbutirolactona. El producto tenía un índice de refracción $n_D^{24} 1,5221$.

15.

Substituyendo la sal de sodio del ácido OO-dimetil ditiofosfórico, por la sal de sodio del ácido OO-dietyl ditiofosfórico, se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula



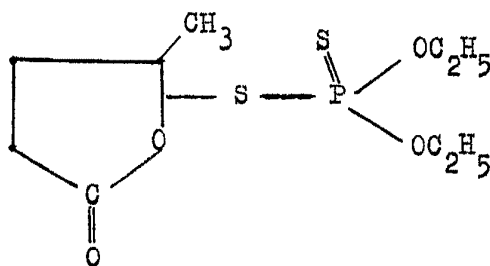
25. en forma de aceite de un índice de refracción $n_D^{22} 1,5167$.

EJEMPLOS 45 y 46.

Se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula

30.

309059-6 065



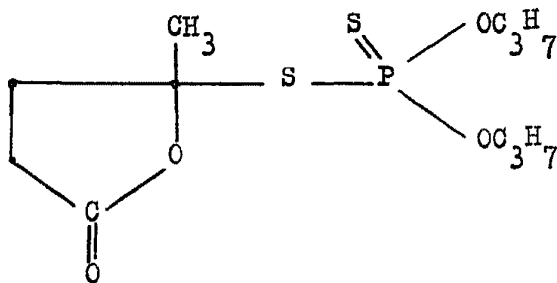
5.

utilizando una mezcla de reacción que contenía la sal sódica del ácido OC-dietil ditioposfórico y γ -cloro- γ -valerolactona. El producto tenía un índice de refracción n_D^{18} 1,5259.

10.

Substituyendo la sal sódica del ácido -OO-dietil ditioposfórico, por la sal sódica del ácido OC-diisopropil ditioposfórico, se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula

15.



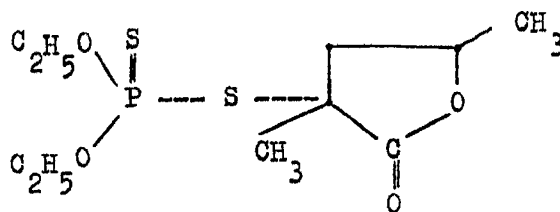
20.

El producto tenía un índice de refracción de n_D^{24} 1,5063.

EJEMPLO 47.

25.

Se obtuvo un compuesto de lactona de fórmula



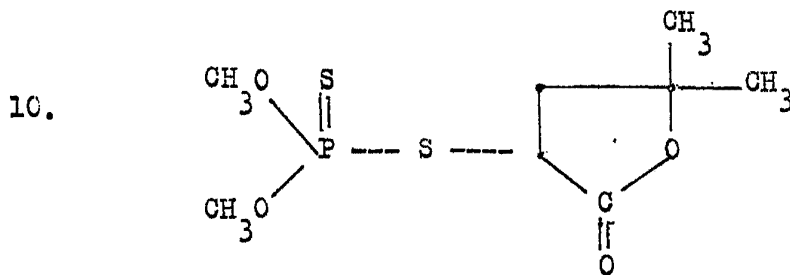
30.



utilizando una mezcla de reacción que contenía la - sal sódica del ácido OO-dietil ditiofosfórico α -bromo- α -metil- γ -valerolactona. El producto tenía un índice de refracción de n_D^{21} 1,5203.

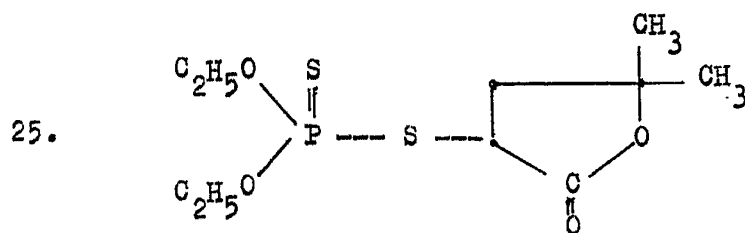
5. EJEMPLOS 48 y 49.

Se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula



15. poniendo en reacción la sal de sodio del ácido OO-di metil ditiofosfórico y α -bromo- γ -metil- γ -valerolac tona. El producto tenía un índice de refracción de 1,587.

20. Utilizando la sal sódica del ácido OO-die til ditiofosfórico, en lugar de la sal de sodio del ácido OO-dimetil ditiofosfórico, se obtuvo una lacto na de fórmula



El producto tenía un índice de refracción

30. n_D^{20} 1,5196.

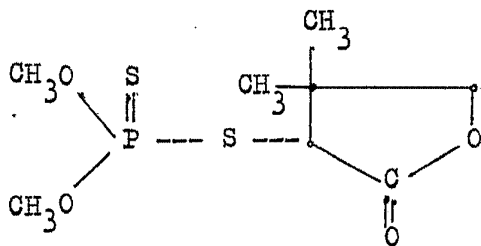
309059



EJEMPLO 50.

Se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula

5.



10.

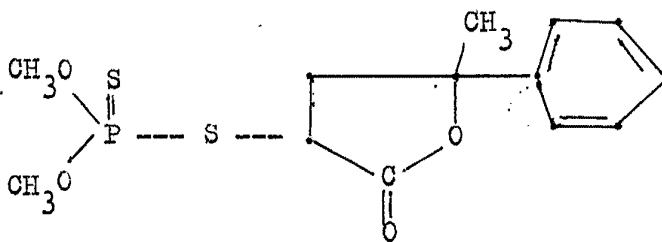
utilizando una mezcla de reacción que contenía la sal sódica del ácido OO-dimetil ditiofosfórico y α -bromo- β -dimetilbutirolactona. El producto tenía un índice de refracción $n_D^{25} 1,5362$.

15.

EJEMPLO 51.

Se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula

20.



25.

utilizando una mezcla de reacción que contenía la sal sódica del ácido OO-dimetil ditiofosfórico y α -bromo- γ -fenil- γ -valerolactona. El producto tenía un índice de refracción $n_D^{20} 1,5347$.

EJEMPLOS 52 a 68.

30.

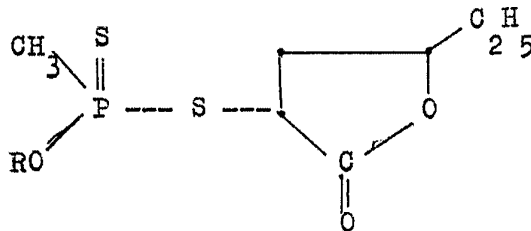
Los procedimientos descritos en los Ejem

309059



plos 1 y 2, se modificaron utilizando α -mercapto- γ -caprolactona y α -bromo- γ -caprolactona, para permitir la preparación de nuevos compuestos de lactona de la fórmula

5.



10.

en la que R es como se indica a continuación.

<u>Ejemplo</u>	<u>R</u>	<u>Indice de Refracción</u>
52	metilo	$n_D^{25} 1.5418$
53	etilo	$n_D^{19} 1.5365$
15. 54	n-propilo	$n_D^{25} 1.5332$
55	isopropilo	$n_D^{23} 1.5293$
56	n-butilo	$n_D^{23} 1.5275$
57	isobutilo	$n_D^{25} 1.5247$
20. 58	butilo-sec	$n_D^{22} 1.5265$
59	n-amilo	$n_D^{26} 1.5235$
60	iso-amilo	$n_D^{30} 1.5198$
61	1-metilbutilo	$n_D^{16} 1.5225$
25. 62	1-etilpropilo	$n_D^{21} 1.5227$
63	ciclo-amilo	$n_D^{21} 1.5448$
64	neopentilo	$n_D^{24} 1.5162$
65	n-hexilo	$n_D^{22} 1.5190$
66	isohexilo	$n_D^{20} 1.5225$
67	ciclohexilo	$n_D^{23} 1.5412$
30. 68	n-decilo	$n_D^{25} 1.4853$

3 09059

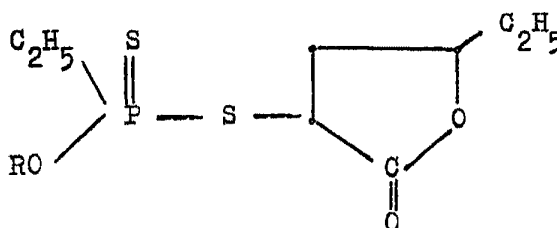
-6 FEB



EJEMPLOS 69 a 74.

Por modificación adecuada de los procedimientos descritos en los Ejemplos 1 y 2, se obtuvieron nuevos compuestos de lactona de la fórmula

5.



10.

en la que R se indica a continuación.

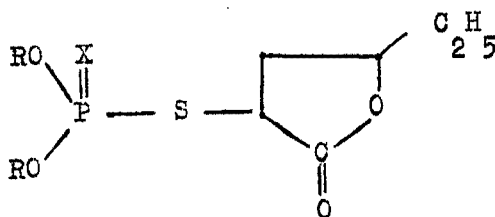
<u>Ejemplo</u>	<u>R</u>	<u>Índice de Refracción</u>
69	metilo	$n_D^{22} 1.5428$
70	etilo	$n_D^{25} 1.5325$
71	n-propilo	$n_D^{25} 1.5273$
72	isopropilo	$n_D^{25} 1.5245$
73	n-butilo	$n_D^{24} 1.5215$
74	isobutilo	$n_D^{25} 1.5182$

15.

20.

EJEMPLOS 75 a 78.

Se obtuvieron nuevos compuestos de lactona, de la fórmula



25.

30.

en la que R y X se indican a continuación, haciendo reaccionar la sal sódica del ácido OO-dialquil ditio



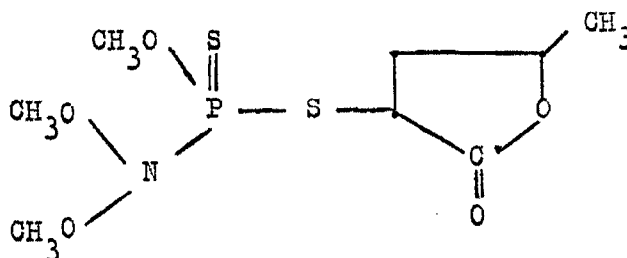
fosfórico adecuado, y α -bromo- γ -caprolactona.

Ejemplo	R	X	Indice de Refracción
75	metilo	S	n_D^{25} 1.5305
76	etilo	S	n_D^{23} 1.5210
5. 77	isopropilo	S	n_D^{29} 1.5051
78	metilo	O	n_D^{25} 1.4951

EJEMPLOS 79 y 80.

Se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula siguiente

10.



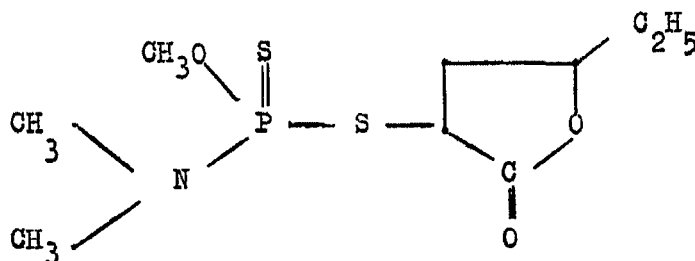
15.

utilizando una mezcla de reacción que contenía O-metil n-n-dimetil fosforamida cloridotiolato y la sal sódica de α -mercapto- γ -valerolactona. El producto tenía un índice de refracción n_D^{24} 1,4980.

20.

Substituyendo la sal sódica de α -mercapto- γ -valerolactona por la sal sódica de α -mercapto- γ -caprolactona, se obtuvo un compuesto de la fórmula

25.



30.

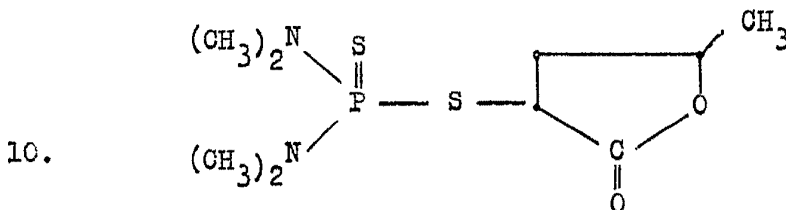
3 090596 FEB 1965



el producto tenía un índice de refracción de n_D^{23} 1,5185.

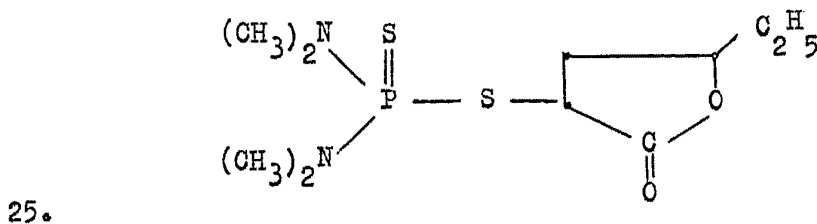
EJEMPLOS 81 y 82.

5. Se obtuvo un compuesto de lactona de -
la fórmula



15. utilizando una mezcla de reacción que contenía -
N,N,N',N'-tetrametil fosforodiamidocloridato y la
sal sódica de α -mercapto- γ -valerolactona. El
producto tenía un índice de refracción de n_D^{24} 1,4971.

20. Substituyendo la sal sódica del α -mer-
capto- γ -valerolactona por la sal sódica del α -mer-
capto- γ -caprolactona, se obtuvo un compuesto de
la fórmula



El producto tenía un índice de refrac-
ción de n_D^{23} 1,3062.

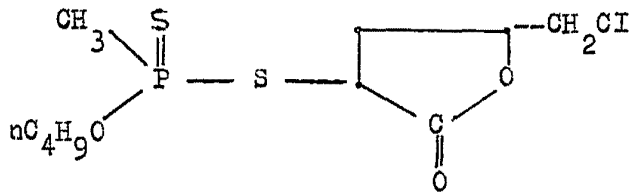
EJEMPLOS 83 y 84.

30. Se obtuvo un compuesto de lactona de -
la fórmula

309059



5.

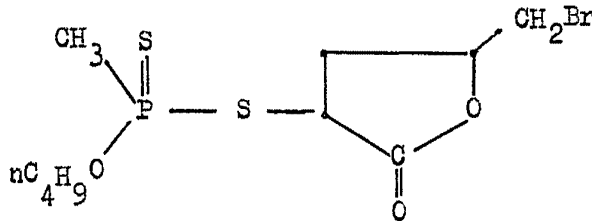


10.

utilizando una mezcla de reacción que contenía la sal sódica de ácido O-n-butil metilfosfonoditioico y α -bromo-cloro- γ -valerolactona. El producto tenía un índice de refracción de $n_D^{25} 1,5445$.

Substituyendo la α -bromo-cloro- γ -valerolactona por la α -bromo-bromo- γ -valerolactona se obtuvo un compuesto de la fórmula

15.



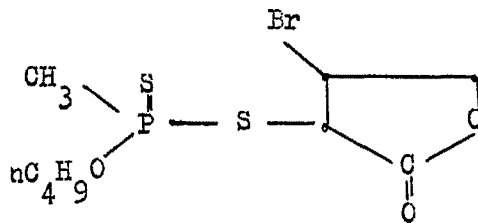
20.

El producto tenía un índice de refracción de $n_D^{25} 1,5385$.

EJEMPLO 85.

Se obtuvo un compuesto de lactona de la fórmula

25.



30.

309059



de acuerdo con el procedimiento siguiente:

Se disolvieron 4 g. de sal sódica de ácido n-butoxi O-n-butyl metilfosfonoditioico, en 20 cc. de etanol, y la solución se añadió luego, con

5. agitación, a una solución enfriada de α β -dibromo- γ -butirolactona disuelta en 50 cc de benceno. La mezcla se dejó reposar a 0°C. durante una hora, y después, permanecer a la temperatura ambiente durante

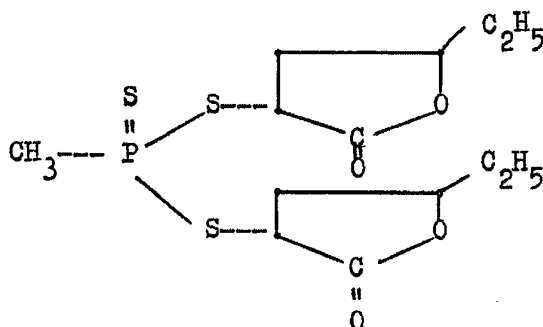
10. otra hora, después de lo cual la mezcla se lavó con solución acuosa de bicarbonato sódico; la capa orgánica se separó y el etanol disolvente se extrajo de la capa orgánica, por destilación. Finalmente el

15. residuo se calentó a 130°C. a presión reducida (0,1 mm. de mercurio). El producto se comprobó que tenía un índice de refracción de $n_D^{25} 1,5690$.

EJEMPLO 86.

Este Ejemplo describe la preparación de un compuesto de lactona de la fórmula

20.



25.

Se añadieron 1,5 g. de α -mercapto- γ -caprolactona a una mezcla de reacción de 0,23 g -
30. de sodio y 10 cc. de etano, y la mezcla se diluyó

309059

-6 FEB



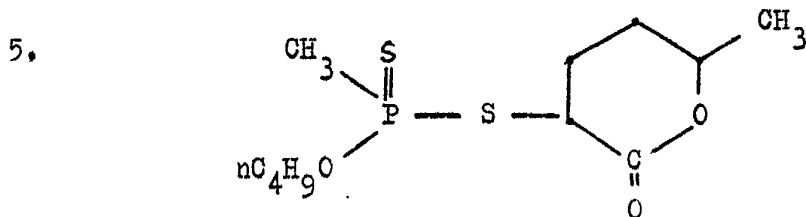
con 50 cc. de benceno. Con agitación, se añadió -
 1,5 g. de dicloruro de metilfosfonotioico. La mez-
 cla se calentó a continuación a 70°C. durante 30
 minutos, se enfrió y se lavó con solución acuosa -
 5. de bicarbonato sódico. La capa bencénica se secó -
 con sulfato sódico y el benceno se extrajo por des-
 tilación. Las impurezas volátiles se retiraron ca-
 lentando la mezcla a 100°C. y a presión reducida -
 (0,1 mm. de mercurio). El producto obtenido al es-
 10. tado de aceite amarillo tenía un índice de refrac-
 ción de n_D^{25} 1,5580.

EJEMPLO 87.

Los compuestos de lactona en los que -
 el anillo lactónico contiene 6 ó 7 áto-
 15. mos pueden obtenerse por procedimientos completa -
 mente análogos a los descritos en la preparación ..
 de los compuestos de lactona a que se refieren los
 ejemplos anteriores. Así, un cuerpo reactivo de -
 lactona contiene una α -bromo-valerolactona o una
 20. α -bromo-caprolactona con un substituyente adicio -
 nal que comprende un grupo alquilo o un grupo halo-
 alquilo, de 1 a 6 átomos de carbono, 1 átomo haló -
 geno o 1 grupo fenilo. Esta masa de reactivo, expe-
 rimenta fácilmente la reacción con una proporción
 25. molecular de sal sódica del ácido O-alquil alquil-
 fosfonoditioico o la sal sódica de un ácido OO-di-
 alquil ditiofosfórico del modo descrito en los -
 Ejemplos 2 y 3 para obtener compuesto de lactona -
 análogos a los descritos en los Ejemplos 2 a 39, 42
 30. a 78 y 83 a 85.

309059

Un ejemplo específico de un compuesto de lactona que contiene 6 átomos en el anillo es un compuesto de la fórmula



10.

fácilmente asequible utilizando una mezcla de reacción que contenga 4,8 g. de α -bromo-caprolactona y la sal sódica del ácido O-n-butil metilfosfonoditioico (4,75 g). El producto tenía un índice de refracción de $n_D^{23} 1,5352$.

15.

EJEMPLO 88.

Este Ejemplo se refiere a un concentrado que comprende un aceite miscible, fácilmente convertible, por dilución con agua, en una preparación líquida adecuada para los fines de rociado. El concentrado tiene la composición siguiente

20.

	% Peso.
Compuesto del Ejemplo 2	25
IUBROL L (condensado alquilfenol/óxido de etileno)	2.5
Dodecil bencenosulfonato de calcio	2.5
ARAMASOL H (alquilbencenodisolvente)	70

25.

Un concentrado muy satisfactorio que contiene el mismo compuesto fosforo-orgánico, comprende 50 % en peso del compuesto y 50 % en peso

30.

309059



FEB 1965

de "Pluronic L62" que se cree es un producto de condensación de óxido de etileno y polímero de óxido de propileno.

EJEMPLO 89.

- 5. Este Ejemplo aclara la obtención de un concentrado también al estado de aceite miscible, cuya composición es como sigue:

	% peso.
Compuesto del Ejemplo 23	25
10. IUBERCL I-	4.0
Emulsor SE (dodecilmencenosulfonato de calcio)	6.0
ARAMASOL H	65.0

- 15. Otras distintas formas de este concentrado, incluyen el empleo de 45 % de "Aramasol H" y 20% de aceite mineral o aceite de soja.

EJEMPLO 90.

Se refiere a un polvo humedecible de la composición siguiente

	% peso
20. Compuesto del Ejemplo 56	25
Silicato sódico	5
Lignosulfonato de calcio	5
Caolin	65

25. EJEMPLO 91.

Este Ejemplo se refiere a un fluido atomizable que comprende una mezcla constituida por 25 % en peso del compuesto del Ejemplo 7, y 75 % en peso de xileno.

30.

3 09059



EJEMPLO 92.

Este Ejemplo se refiere a un polvo para -
espolvorear susceptible de aplicarse di -
rectamente a plantas u otras superficies y comprende
5. 1 %. en peso del compuesto del Ejemplo 60 y 99 %. en
peso del talco.

EJEMPLO 93.

Este Ejemplo se refiere a la toxicidad de
una serie de compuestos de lactona con -
10. respecto a varias plagas de insectos. Los compuestos,
en todos los casos, se emplearon en forma de una pre
paración líquida que contenía 0,1 %. en peso del com
puesto. Las preparaciones se obtuvieron disolviendo
15. cada uno de los compuestos en una mezcla de disolven
tes constituida por 4 partes en volumen de acetona y
1 parte en volumen de diacetona-alcohol. Las solucio
nes se diluyeron a continuación con agua que conte -
nía 0,01 %. en peso de un agente de humectación ven
20. dido con el nombre comercial de "Lissapol" NX, hasta
que la preparación líquida contenía la concentración
deseada del compuesto. "Lissapol" es una marca comer
cial registrada.

El procedimiento de ensayo adoptado en -
cada insecto examinado, fué basicamente el mismo y
25. comprendía el disponer un número de los insectos en
algún medio que podía ser una planta huesped o algún
alimento consumido por el insecto, y tratar cualquie
ra de ellos o el insecto y el medio, a la vez, con -
las preparaciones.

30. La mortalidad de los insectos se compro-

309059



bó en periodos que corrientemente variaron de uno a tres días después del tratamiento.

Los resultados de los ensayos, figuran - en la Tabla 1 siguiente, en la que la primera columna indica el compuesto usado. Cada una de las columnas siguientes indica el nombre del insecto sometido a ensayo, la planta o medios hoesped en el que vivía, y el número de días que se dejaron transcurrir después del tratamiento antes de averiguar el número de insectos que habían muerto. La valoración se expresa en números enteros que varían de 0 a 3.

- 5. 0 representa la muerte de menos del 30%
- 1 " " " 30 a 49%
- 2 " " " 50 a 90%
- 10. 3 " " " más del 90%.



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 Inglaterra con fecha 7 de Febrero de 1.964 bajo el número 5281/64
5. acogiéndose 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 de obtención de compuestos lactónicos", caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- "Procedimiento de obtención de compuestos lactónicos" que contienen un anillo lactónico que lleva por lo menos dos grupos, uno de los cuales como mínimo, es un residuo de ácido de fósforo que comprende un átomo de fósforo que lleva un grupo alquilo, alcoxi, alquilmercapto, cicloalquilo, cicloalcoxi, cicloalquilmercapto, alquilamino, o dialquilamino, y un átomo de oxígeno o de azufre, estando dicho residuo de ácido de fósforo enlazado a través de un grupo amido
15. o un átomo de azufre, a un átomo de carbono del anillo lactónico, distinto del átomo de carbono que ocupa la posición β en el anillo, caracterizado, porque comprende el hacer reaccionar una lactona, con un átomo halógeno enlazado a un átomo de carbono del anillo lactónico
20. distinto del átomo de carbono que ocupa la posición
- 25.
- 30.



-6 FEB 1965-

β en el anillo, con un ácido de fósforo o una ~~sal~~ ^{sal} de ácido de fósforo, en condiciones tales que se retire el haluro de hidrógeno formado en la reacción.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, cuando se realiza en presencia de un aceptor de ácido.

10. 3ª.- Procedimiento, de obtención de compuestos lactónicos, tal como quedan en la reivindicación 1ª, en el que comprende el poner en reacción con una sal de un ácido de fósforo, una lactona que tenga un átomo de halógeno enlazado al átomo de carbono del anillo lactónico, distinto del átomo de carbono que ocupa la posición β en el anillo.

15. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, en el que la sal es una sal de metal alcalino o de amonio.

20. 5ª.- Procedimiento, de obtención de compuestos lactónicos, tal como quedan en la reivindicación 1ª, en el que se pone en reacción "un halidato", de fósforo con una lactona que tiene un grupo mercapto enlazado a un átomo de carbono del anillo lactónico, distinto del átomo de carbono que ocupa la posición β en el anillo.

25. 6ª.- "Procedimiento de obtención de compuestos lactónicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta memoria consta de treinta y ocho ho
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

-6 FEB. 1965

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
S. A.