



PATENTE DE INVENCION

Le A 8666-Sp.

310 835

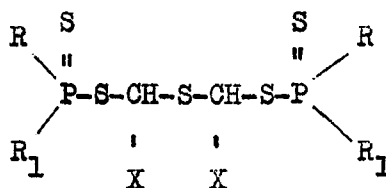
Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido
tionotiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico"

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

La invención se refiere a un procedi-
miento para la obtención de ésteres del ácido tio-
notiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico de la es-
tructura general (I)



(I)

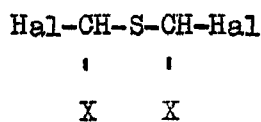
En la fórmula de arriba significan R y R₁ radicales iguales o distintas, preferentemente alquilo bajo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, o restos fenílicos; X significa un radical carbalcoxi bajo, aminocarbonil, alquilaminocarbonil, dialquilaminocarbonil o ciano.

5.

Se ha descubierto que los compuestos de

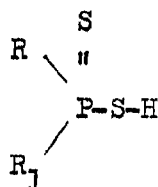
la composición arriba indicada se obtienen en forma llana y con muy buenos rendimientos si el tió-éter α, α' -dihalógeno-dimetílico de la constitución general (II)

10.



(II)

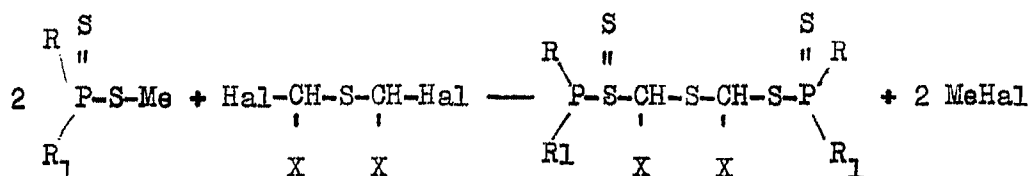
se reacciona con ácidos tiotionofosfóricos, -fosfónicos y -fosfínicos de la fórmula general (III)



(III)

bien en forma de sus sales alcalinas o amónicas o en presencia de medios ligadores de ácido. Como estos últimos entran especialmente en consideración los carbonatos o alcoholatos alcalinos.

5. El procedimiento según la presente invención transcurre en el sentido de la ecuación siguiente (IV)



(IV)

10. En esta última fórmula tienen los símbolos R, R₁ y X el significado indicado más arriba, mientras que Hal significa un átomo de halógeno y Me un metal alcalino o el radical amónico.

15. La reacción 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, tales como la acetona, la cetona



metilefílica, metilisopropílica y metilisobutílica, así como los nitrilos, por ej. el nitrilo acético y propiónico.

- Además es conveniente efectuar la reacción a temperatura ambiente o moderadamente elevada (20 hasta 100°C), preferentemente a la temperatura de ebullición de la mezcla y además seguir calentando la mezcla de reacción, después de la reunión de los componentes de partida, aún durante algún tiempo (1 hasta 3 horas) bajo agitación.
- 5.
- 10.

- Los tioéteres α, α' -dihalógeno-dimetílico, necesarios como productos de partida y que hasta ahora no se conocen por la literatura, se pueden obtener según métodos conocidos en principio mediante halogenización de los correspondientes tioéteres dicarbaloxi-, dicarboxilamido-, -N-alquilamido-, -N,N-dialquilamido- ó diciano-dimetílicos preferentemente en un disolvente orgánicos tal como benceno o hidrocarburos clorados, por ej. cloruro metilénico, tri- y tetracloroetileno, cloroformo, tetraclorocarbono, tri- y tetra-cloroetano. La reacción se efectúa preferentemente a temperatura de ebullición de la mezcla de reacción y además la mezcla se calienta aún ulteriormente durante aproximadamente una hora. Los productos son en la mayoría de los casos aceites incoloros, destilables en vacío.
- 15.
- 20.
- 25.

- También los ésteres del ácido tionotiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico, que se obtienen según la presente invención, son en la mayoría de los casos aceitosos; por lo general ni aún con pre-
- 30.

310835



-5-

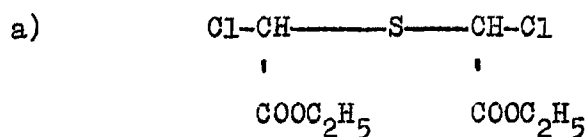
sión muy reducida se pueden destilar sin descomposición, pero calentando durante largo tiempo a unos 50 hasta 60° en vacío se pueden liberar de los últimos componentes volátiles y limpiar de esta manera.

5. Los productos del presente procedimiento se caracterizan por un excelente efecto acaricida e insecticida. Sorprendentemente poseen, por otra parte y contrario a los compuestos conocidos de constitución análoga, solo una toxicidad relativamente reducida para los animales de sangre caliente.
- 10.

Los compuestos obtenidos según la presente invención se emplean por lo tanto como insecticidas, especialmente para la protección de las plantas y en el sector de la higiene.

15. Los siguientes ejemplos facilitan un resumen sobre el procedimiento reivindicado.

EJEMPLO 1 -



20. 206 g (1 mol) de tioéter α, α' -dicarboetoxidimetílico se disuelven en 400 cm³ de cloruro metilénico. Esta solución se mezcla gota a gota con 270 g de cloruro sulfurílico, la mezcla de reacción se calienta terminada la reacción aún durante 1 hora a temperatura de ebullición, la mezcla se lava hasta reacción neutra con agua, la fase orgánica se seca y se destila fraccionadamente. Después de eva-
- 25.

310835



-6-

poración del disolvente se obtiene el tioéter α, α' -dicloro- α, α' -dicarboetoxi-dimetílico bajo una presión de 2 Torr a 146 hasta 148°C. El compuesto tiene el índice de refracción n_D^{24} 1,4865. El rendimiento asciende a 215 g (78 % de la teoría).

5.

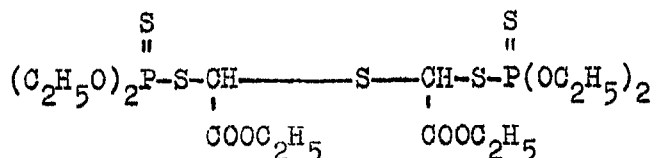
Análisis:

Calculado para un peso molecular de 275:

S 11,64 %; Cl 25,8 %

Encontrado: S 12,06 %; Cl 25,73 %

b)



10.

A una solución de 81 g (0,4 mol) de la sal amónica del ácido O,O-dietiltionotiofosfórico en 600 cm³ de acetonitrilo se gotean, a temperatura de ebullición, 55 g de tioéter α, α' -dicloro-

15.

α, α' -dicarboetoxi-dimetílico, disuelto en 100 cm³ de acetonitrilo. A continuación se calienta la mezcla de reacción para terminar dicha reacción aún durante una hora a temperatura de ebullición y después de enfriar a 20° se vierte en unos 2 litros de agua. El aceite separado se recibe en cloruro

20.

metilénico, la solución cloruro metilénica se seca y el disolvente se destila. El residuo que queda se libera finalmente a una temperatura del baño de 50 hasta 60°C bajo presión fuertemente reducida de los últimos componentes volátiles. El rendimiento as-



bera en vacío de las partes volátiles. El rendimiento en tioéster α, α' -bis-(etil-O-etiltionotiofosfonil)- α, α' -dicarboetoxi-dimetílico asciende a 102 g (94 % de la teoría). El producto muestra el índice de refracción n_D^{24} 1,5433.

5.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 542:

P 11,42 %; S 29,55%

Encontrado: P 11,62 %; S 28,78%

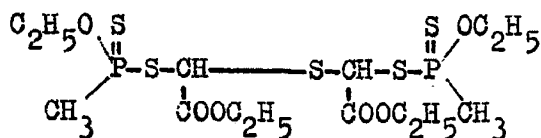
10.

La toxicidad media del compuesto (DL₅₀) asciende en la rata, per os, a 50 mg por kg. de animal.

En forma análoga se pueden obtener los compuestos siguientes:

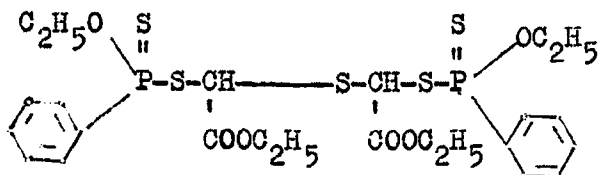
Constitución

Indice refracción

 n_D^{24} Toxicidad para los animales de sangre caliente (DL₅₀ en la rata, per os en mg/kg)

1,5402

50

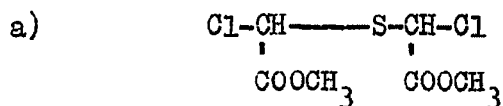


1,5864

1000 ohne Symptome

310835

-9-

EJEMPLO 3 -

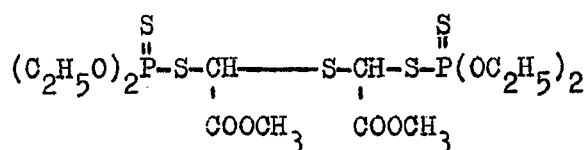
5. A una solución de 356 g (2 mol) de tioéter α, α' -dicarbometoxi-dimetílico en 1000 cm³ de cloruro metilénico se gotean 540 g de cloruro sulfurílico, disuelto en 500 cm³ de cloruro metilénico. Terminada la adición se calienta la mezcla de reacción aún durante una hora hasta hervir y finalmente se destila fraccionadamente. Se obtienen 430 g (76,5% de la teoría) de tioéter α, α' -dicloro- α, α' -dicarbometoxi-dimetílico con el P.E.₂ 140°C.
- 10.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 247: S 12,96 %

Encontrado: S 13,44 %

b)



15. 61 g (0,3 mol) de la sal amónica del ácido O,O-dietiltionotiofosfórico se disuelven en 350 cm³ de acetonitrilo. A esta solución se gotean entonces a temperatura de ebullición 37 g de tioéter α, α' -dicloro- α, α' -dicarbometoxi-dimetílico. Después de agitar durante una hora a la temperatura indicada se enfría la mezcla de reacción y se vierte en agua. El aceite obtenido se recibe en
- 20.



- cloruro metilénico, la solución cloruro metilénica se seca y se destila el disolvente. El residuo se libera en vacío de las partes volátiles. El rendimiento en tioéter α, α' -bis-(0,0-dietiltionotiofosforil)- α, α' -dicarbometoxi-dimetílico asciende a 80 g (97,5% de la teoría), el índice de refracción n_D^{25} a 1,5320.

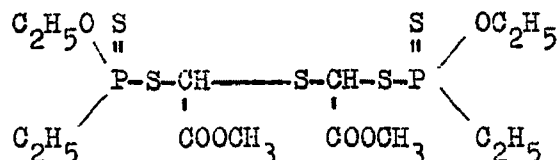
Análisis:

Calculado para un peso molecular de 546:

10. P 11,32 %; S 29,3 %;
Encontrado: P 11,24 %; S 29,21%;

En la rata, per os, posee el compuesto una toxicidad media (DL_{50}) de 100 mg por kg. de animal.

15. Bajo condiciones de reacción análogas se puede obtener el compuesto de la constitución siguiente:



El producto tiene el índice de refracción n_D^{25} 1,5528 y en la rata, per os, muestra una toxicidad media de 50 mg por kg. de animal.

20. 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 prin
- 25.

310835



-12-

- radicales iguales o distintos, preferentemente de alquilo bajo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino o resto fenílicos, X un radical carbalcoxi bajo, amino-carbonil, alquilaminocarbonil, dialquilaminocarbonil o ciano y Hal un átomo de halógeno.
- 5.

2ª - Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tionotiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

22 MAR. 1965

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GABRIZ ALBOL Y MODOY
R. P.