

310923



PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 8692-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico, o bien ditiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico".

=====

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

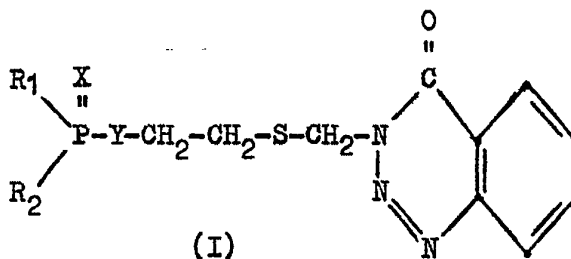
=====

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico o bien ditiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico de la estructura general (I)

5.

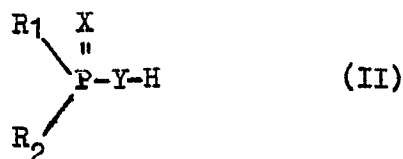
310923

- 2 -



- En la fórmula de arriba significan R_1 y R_2 radicales iguales, preferentemente radicales de alquilo bajo o de alcoxi, o bien restos arílicos, preferentemente fenílicos, mientras que X e Y significan átomos de oxígeno o azufre, debiendo significar por lo menos uno de los símbolos azufre.
- 5.

- Se ha descubierto que los compuestos de la constitución arriba indicada se obtienen en una reacción llana, así como con muy buenos rendimientos, si los ácidos tio-, o bien ditio-fosfóricos, -fosfónicos y -fosfínicos de fórmula (II)
- 10.



preferentemente en forma de sus sales o en presencia de medios ligadores de ácido, se reaccionan con N-(2-halógenoetilomercapto-metil-)benzazimida.

15. Como medio ligador de ácido se han acreditado



especialmente los alcoholatos o carbonatos alcalinos, además, las aminas terciarias, tales como piridina, amina trietilica y anilina dietilica.

- El procedimiento de la presente invención se realiza preferentemente en presencia de disolventes orgánicos inertes. Para ello entran ante todo en consideración las cetonas alifáticas bajas, tales como acetona, cetona metilética, metilisopropilica y metilisobutilica, así como los nitrilos, por ejemplo el nitrilo acético y propiónico. Además ha demostrado ser ventajoso dejar transcurrir la reacción a temperaturas ligera hasta moderadamente elevadas (40 hasta 120°C, preferentemente 50 hasta 80°C) y además seguir calentando la mezcla de reacción, después de la reunión de los componentes de partida, aún durante algún tiempo (1 hasta 6 horas) bajo agitación.

- Los materiales de partida necesarios para la reacción según la presente invención se pueden obtener fácilmente, también en escala técnica, según los métodos conocidos en principio. Así se obtiene la N-(2-hidroxi-etil-mercapto-metil-)benzazimida mediante reacción de N-clorometilbenzazimida con mercaptano 2-hidroxi-etílico en presencia de medios ligadores de ácido (por ejemplo alcoholatos sódicos) mientras que las N-(2-halógenoetilmercapto-metil-) benzazimidias se obtienen por reacción de medios de halogenización sobre el compuesto hidroxil obtenido en la forma indicada. La obtención de los materiales de partida se logra asimismo preferentemente en presencia de disolventes orgánicos inertes. Para esta finalidad se han acreditado los



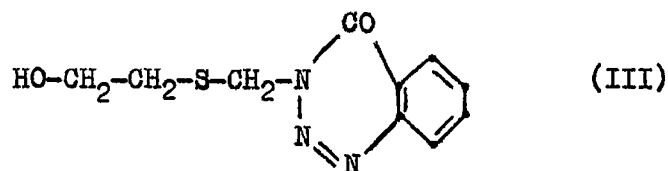
- nitrilos alifáticos de bajo punto de ebullición así como antetodo los hidrocarburos clorados, por ejemplo cloroformo, tetraclorocarbano, cloruro metilénico y etilénico. Las reacciones se efectúan a temperaturas de 10 hasta 30°C.

5. Los ésteres del ácido tio- ó ditioposfórico, -fosfónico y -fosfínico, que se obtienen según la presente invención, son en la mayoría de los casos aceites incoloros hasta ligeramente teñidos de amarillo, insolubles en agua, que tampoco bajo presión fuertemente reducida se pueden destilar sin descomposición.
10. los productos de la presente invención se caracterizan por una excelente eficacia contra los más distintos insectos dañinos, especialmente orugas y arácnidos;
15. se emplean por lo tanto como medio para combatir los insectos dañinos en la protección de las plantas así como ante todo en la medicina veterinaria y en el sector de la higiene.

20. Los ejemplos siguientes dan un resumen sobre el procedimiento reivindicado.

EJEMPLO 1

a)

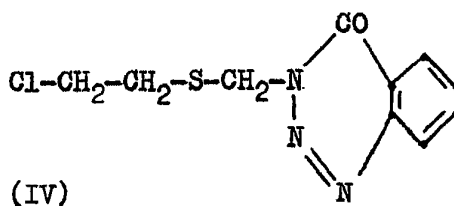


Se disuelven 196 g (1 mol) de N-clorometil-benzazimida en 800 cm³ de acetonitrilo, a esta solución



- se agregan a 20 hasta 30°C agitando 78 g de 2-hidroxi-etilmercapto, disuelto en 1 molécula-gramo de una solución de metilato sódico, la mezcla se calienta después aún durante 3 horas a 30° y después se vierte la mezcla de reacción en agua. El aceite precipitado se recibe en cloroformo, la solución clorofórmica se separa, se seca sobre sulfato sódico y finalmente se retira el disolvente bajo presión reducida. Como residuo se obtienen 211 g (89 % de la teoría) de N-(2-hidroxi-etilmercaptometil-) benzazimida. Reposando largo tiempo solidifica el compuesto en forma cristalina y tiene, después de la recristalización, un punto de fusión de 76°C.
- 5.
- 10.

b)

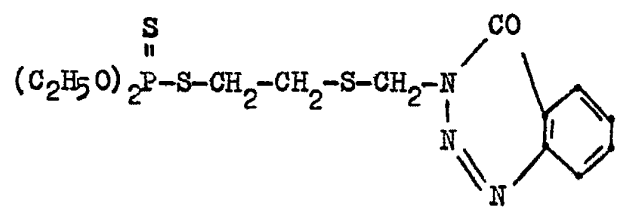


- 94 g (0,4 mol) de N-(2-hidroxi-etilmercaptometil-) benzazimida se disuelven en 300 cm³ de cloruro etilénico. Agitando se agregan a esta solución a 10 hasta 20°C 50 g de cloruro tionílico, la mezcla de reacción se agita a continuación durante una hora a la temperatura indicada, se vierte entonces en 300 cm³ de agua de hielo y la mezcla se agita bien. Finalmente se separa la solución cloruro etilénico y se seca sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente quedan como residuo 59 g (58 % de la teoría) de N-(2-cloroetilmercaptometil-) benzazimida.
- 15.
- 20.

- 310923



c)



5. A una solución de 68 g (0,33 mol) de potasio ácido 0,0-dietil-tionotiol-fosfórico en 200 cm³ de cetona metilisopropílica se agregan agitando 77 g de N-(2-cloroetilmercapto-metil-) benzazimida y la mezcla se calienta a continuación durante 3 horas a 90 hasta 100°C. A continuación se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se vierte en 300 cm³ de agua de hielo, el aceite precipitado se recoge en 200 cm³ de benceno, la solución bencénica se lava con agua y se seca sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente bajo presión reducida se obtienen 79 g (65 % de la teoría) de éster del ácido 0,0-dietil-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-ilo-metilmercapto-^{S-}etil-)tionotiolfosfórico en forma de un aceite amarillo insoluble en agua.

Análisis

Calculado para un peso molecular de 405: P 7,7 %; S 23,6 %; N 10,3 %
Encontrado: P 7,7 %; S 22,5 %; N 9,4 %

20. La concentración límite del material activo para la destrucción de arácnidos se encuentra en 0,005 %.
Las orugas se matan aún en un 90 % con soluciones del compuesto al 0,01 %.

310923



24 MAR 1965

- tionotiolfosfónico se disuelven en 200 cm³ de acetonitrilo. A esta solución se agregan agitando, a 80°C, 90 g de N-(2-cloroetilmercapto-metil-)benzazimida, disueltos en 50 cm³ de acetonitrilo, la mezcla se calienta a continuación aún durante una hora a 80°C y se elabora como indicado en el ejemplo 1c. Se obtienen 79 g (68 % de la teoría) del éster del ácido etil-O-etil-S-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriacín-3-ilo-metilmercapto-etil-)tionotiolfosfónico en forma de un aceite amarillo claro, insoluble en agua.
- 5.
- 10.

Análisis:

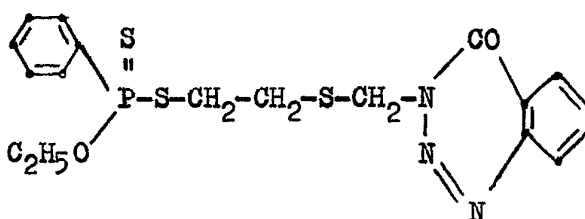
Calculado para un peso

molecular de 389: P 8,0 %; S 24,6 %; N 10,8 %

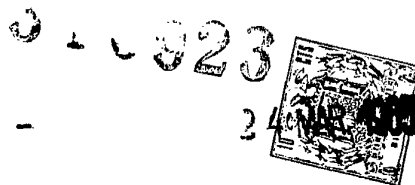
Encontrado : P 8,6 %; S 24,1 %; N 10,2 %

15. Los arácnidos se matan aún en un 100% con solución del compuesto al 0,00025 %.

EJEMPLO 4



20. Una solución de 77 g (0,33 mol) de potasio ácido fenil-O-etil-tionotiolfosfónico en 200 cm³ de acetonitrilo se mezclan agitando a 80°C con 90 g de N-(2-cloroetilmercapto-metil-)benzazimida, disueltos en 50



- cm³ de acetonitrilo, la mezcla de reacción se trata después aún durante una hora a 80°C y se elabora seguidamente como descrito en el ejemplo 1c. Se obtienen 98 g (75 % de la teoría) del éster del ácido fenil-O-etil-S-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriacín-3-ilo-metilmercapto-etil-)tionotiofosfónico como aceite amarillo insoluble en agua.
- 5.

Análisis

Calculado para un peso

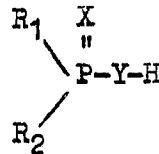
10. molecular de 437: P 7,1 %; S 22,0 %; N 9,6 %
Encontrado: P 7,2 %; S 21,0 %; N 9,0 %

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 se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 26 de marzo de 1964, nº F 42.443 IVd/12p; acogándose 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 por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ÉSTERES DEL ÁCIDO TIOFOSFÓRICO, -FOSFÓNICO y -FOSFINICO o BIEN DITIOFOSFÓRICO, -FOSFÓNICO y -FOSFINICO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- "Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



o bien ditiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico", caracterizado, porque los ácidos tio- o bien ditiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico de fórmula



5. preferentemente en forma de sus sales o en presencia de medios ligadores de ácido, se reaccionan con N-(2-halogenoetilmercapto-metil-)benzazimidias, significando en la fórmula de arriba R_1 y R_2 radicales iguales o distintos de alquilo bajo o alcoxi, o restos arílicos, preferentemente fenílicos, mientras X e Y significan átomos de oxígeno o azufre, bajo la condición de que por lo menos uno de los símbolos X o Y sean un átomo de azufre y Hal representa un átomo de halógeno.
- 10.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de disolventes orgánicos inertes, ante todo cetonas alifáticas inferiores o nitrilos.

20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas entre 40 hasta 120°C, preferentemente entre 50 hasta 80°C.

610023



4ª.- "Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico, o bien ditiofosfórico, -fosfónico y -fosfínico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

24 MAR. 1965

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ ACEBO Y MODESTO