

324195

PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: O.Z. 365.

"Thiophosphorsäure II"

324195



## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

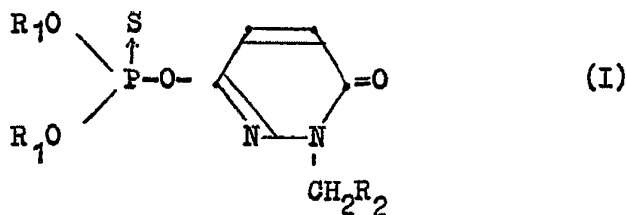
"Procedimiento para la obtención de ésteres  
del ácido tiofosfórico".

=====

*Solicitante:* OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad austriaca, residente en St. Peter 224, Linz,  
Austria.

=====

El objeto de la presente invención es un pro-  
cedimiento para la obtención de ésteres del ácido pi-  
ridazonil-tiofosfórico de fórmula general

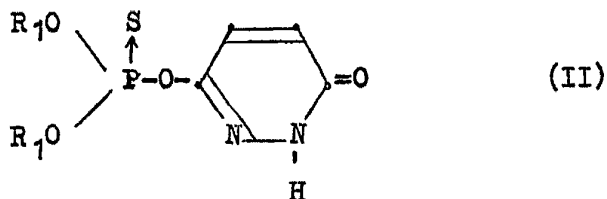


- en la cual  $R_1$  significa un resto de alquilo inferior y  $R_2$  se define como  $-CH_2OH$ ,  $-CH_2CN$ ,  $-CH_2COOR'$ ,  $-CH_2CON(R'')_2$ ,  $-COR''$ ,  $-COOR'$  ó  $-CON(R'')_2$ , significando aquí  $R'$  un átomo de hidrógeno o un resto de alquilo inferior,  $R''$  un átomo de hidrógeno, un resto de alquilo inferior ó dos  $R''$  juntos un resto alquílico cíclico en el cual, en caso dado, un radical  $CH_2$  está sustituido por oxígeno, y  $R''$  significa un resto alquílico o un resto fenílico.

- En los nuevos compuestos de fórmula I se trata de compuestos con valiosas propiedades insecticidas y acaricidas. Actúan contra grupos de insectos y ácaros y son adecuados para combatir los insectos dañinos a las plantas y cosechas. Algunos representantes de los compuestos de fórmula I son capaces de penetrar en el sistema de las plantas y poseen por lo tanto propiedades sistémicas. En comparación con los 0,0-dialquil- $\int$ 1-fenil- ó bien 1-alquil-piridazinon-(6)-il-(3) $\int$ -tiofosfatos conocidos por la patente alemana 1,018.871 se destacan los compuestos de fórmula I, con una mejor eficacia, por su mejor compatibilidad por las plantas, lo que representa una condición previa para el empleo de los compuestos para combatir los insectos dañinos sobre las plantas vivas.



Los nuevos compuestos se obtienen, de acuerdo con la presente invención, por reacción de éster del ácido piridazon-tiofosfórico de fórmula general



con derivados halogénicos de fórmula general



5. en cuyas fórmulas  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  tienen el significado arriba definido y Hal significa un átomo de halógeno. La reacción se efectúa en presencia de un aceptor de ácido, por ej. hidróxido alcalino, carbonato sódico o amina orgánica, en medio acuoso o en un disolvente orgánico inerte
10. bajo las condiciones de reacción, por ejemplo alcoholes inferiores, dimetilformamida, dioxano o cetonas.

15. La temperatura de reacción se encuentra entre  $10 - 100^\circ\text{C}$ . Como en la mayoría de los casos no se forma una solución de reacción homogénea es ventajoso agitar inténsamente. Los materiales de partida se emplean ventajosamente en cantidades estequiométricas. Los rendimientos se encuentran entre un  $70 - 80\%$  de la teoría. Los ésteres del ácido tiofosfórico, así obtenidos, representan sustancias parcialmente aceitosas, parcialmente

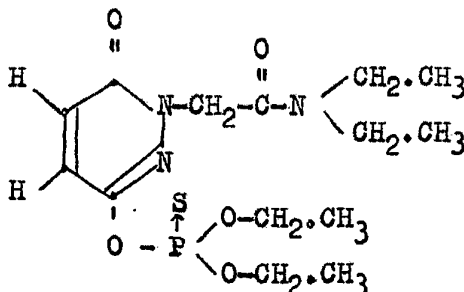


sólidas, con bajo punto de fusión. Los 0,0-dialquil-O-  
- $\int$ piridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiofosfatos que sirven como  
material de partida se obtienen según figura en la pa-  
tente alemana 1,018.870.

5. Los siguientes ejemplos explican la invención  
con más detalle.

Ejemplo 1

0,0-dietil-O- $\int$ 1-N-dietil-carbamil-metil-pirida-  
zon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiofosfato.



10. 13,3 partes de 0,0-dietil-O- $\int$ piridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tio-  
fosfato se disolvieron en 35 partes en volúmen de agua  
con 2,8 partes de KOH, después se alimentaron 7,5 partes  
de cloroacetoamidato dietílico, agitando se calentó du-  
rante 30 minutos hasta ebullición y se hirvió aún durante 5  
15. minutos. A unos 90°C empezó a precipitarse un producto  
aceitoso. A continuación se enfrió, la mezcla de reac-  
ción neutra se agitó con 70 partes en volúmen de tolueno,  
la fase orgánica se separó y se disolvió y precipitó dos  
veces, cada una con 20 partes en volúmen de solución al  
20 5 % de sosa, se secó y se filtró con carbón. Después de  
evaporar el tolueno bajo vacío quedaron 14,7 partes de  
un aceite, lo que corresponde a un rendimiento del 78,2 %  
 $n_D^{20} = 1,5185$

# 324195

- 5 -



Análisis: Calculado : N 11,13 % P 8,20 % S 8,49 %  
 Encontrado: 10,9 % 8,3 % 8,7 %

En forma análoga se obtuvieron compuestos que, con igual estructura, poseen las siguientes agrupaciones de amida:

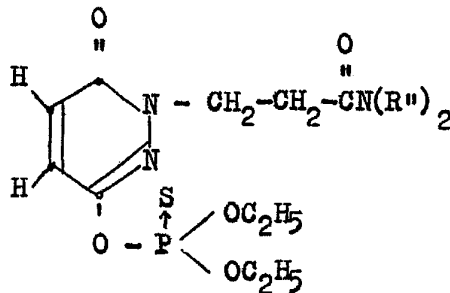
5.

Radical amida	$n_D^{20}$	Punto de fusión
		115 - 116°C
	1,5302	
		88 - 89°C
	1,5122	
		64 - 66°C
		87 - 89°C

De esta manera se obtuvieron también los O,O-diethyl-  
 -O- $\int$ 1-N-diethyl-carbamil-etil-piridazon-(6)-il-(3) $\int$ -tio-



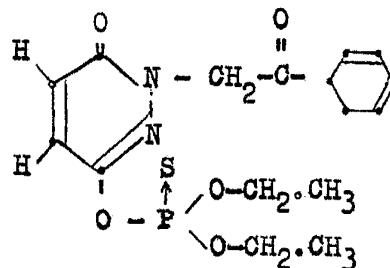
fosfatos de fórmula



-R''	$n_D^{20}$	Punto de fusión
-H		68 - 69°C
-CH <sub>3</sub>	1,5166	
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,5054	

Ejemplo 2

0,0-dietil-0-[1-(2'-fenil-2'-oxo)-etil-piridazon-(6)-il-(3)]-tiofosfato.



5. 13,0 partes de 0,0-dietil-0-[piridazon-(6)-il-(3)]-tiofosfato se disolvieron en 25 partes en volumen de solución 2N de NaOH, se agregaron 10 partes en volumen de alcohol y 7,8 partes de  $\omega$ -cloroacetofeno y se calentó hasta ebullición. Después de empezar la ebullición se preci-

# 324195

- 7 -



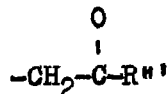
pitó un producto aceitoso, se hirvió durante 5 minutos, después se enfrió, la mezcla de reacción se agitó con 50 ml de tolueno, se separó la fase orgánica y se disolvió y precipitó dos veces, cada una con 10 ml de solu-

5. ción al 5 % de sosa, se secó, se filtró con carbón y el disolvente se evaporó. Quedaron 14 g de una sustancia aceitosa, lo que corresponde a un rendimiento del 74 % de la teoría.  $n_D^{20} = 1,5302$ .

Análisis: Calculado : N 7,32 % P 8,10 % S 8,38 %

10. Encontrado : 7,2 % 8,4 % 8,3 %

En forma análoga se obtuvieron compuestos con otros radicales en el grupo cetónico

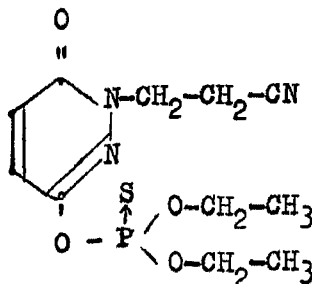


R''	$n_D^{20}$
-CH <sub>3</sub>	1,5198
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,5236
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,5185

Ejemplo 3

O, O-diethyl-O-[1-β-cianetil-piridazon-(6)-11-(3)]

15. -tiofosfato.





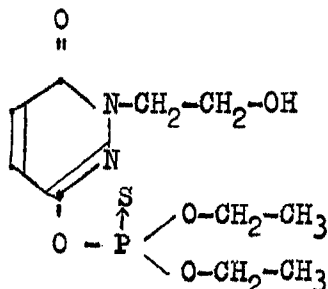
- 5,4 partes de 0,0-dietil-0- $\int$ piridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiofosfato se disuelven en 20 partes en volúmen de alcohol y se mezcla con una solución compuesta de 1 parte de hidróxido sódico en 2 partes en volúmen de agua y 2,25 partes de  $\beta$ -cloropropionitrilo. Después de hervir durante 15 minutos en el refrigerador al reflujó se evaporó la solución de reacción clara bajo vacío, el residuo que quedó se mezcló con 30 partes en volúmen de tolueno y se agitó dos veces, cada una con 5 partes en volúmen de solución al 10 % de sosa. Después de secar con sulfato sódico y después de filtrar se recristalizó el residuo en éter. Se obtuvieron así 4,6 partes del tiofosfato deseado, lo que corresponde a un rendimiento del 71 % de la teoría. P.f. 52-53°C.
- 10.
15. En forma análoga se obtienen:  
El 0,0-dimetil-0- $\int$ 1- $\beta$ -cianetil-piridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiofosfato; p.f. 50°C, rendimiento 58 % de la teoría.
20. El 0,0-di-n-propil-0- $\int$ 1- $\beta$ -cianetil-piridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiofosfato;  $n_D^{20} = 1,5150$ ; rendimiento 55 % de la teoría.
- El 0,0-diisopropil-0- $\int$ 1- $\beta$ -cianetil-piridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiofosfato;  $n_D^{20} = 1,5103$ ; rendimiento 55 % de la teoría.
25. El 0,0-di-n-butil-0- $\int$ 1- $\beta$ -cianetil-piridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiofosfato;  $n_D^{20} = 1,5081$ ; rendimiento 80 % de la teoría.

Ejemplo 4

30. 0,0-dietil-0- $\int$ 1- $\beta$ -hidroxietil-piridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiofosfato.

324195

- 9 -



- 5,4 partes de O,O-diethyl-O- $\int$ piridazon-(6)-11-(3) $\int$ -tiofosfato se disolvieron en una solución compuesta de 1 parte de hidróxido sódico, 20 partes en volúmen de agua y 20 partes en volúmen de alcohol, se mezcló con 2,1
5. partes de etilenclorohidrina y se hirvió durante 15 minutos en el refrigerador al reflujo. Terminada la reacción se evaporó la mezcla bajo vacío, el residuo se extrajo con 30 partes en volúmen de tolueno y la solución toluénica se agitó dos veces, cada una con 5 partes en
10. volúmen de solución de sosa al 10 %. Después de secar con sulfato sódico y evaporar el disolvente se obtuvieron 4,7 partes del tiofosfato deseado, lo que corresponde a un rendimiento del 74,5 % de la teoría..  $n_D^{20} = 1,5224$ .

En forma análoga se obtuvieron:

15. El O,O-di-n-propil-O- $\int$ 1- $\beta$ -hidroxietil-piridazon-(6)-11-(3) $\int$ -tiofosfato;  $n_D^{20} = 1,5141$ .
- El O,O-di-isopropilo-O- $\int$ 1- $\beta$ -hidroxietil-piridazon-(6)-11-(3) $\int$ -tiofosfato;  $n_D^{20} = 1,5126$ .
20. El O,O-di-n-butil-O- $\int$ 1- $\beta$ -hidroxietil-piridazon-(6)-11-(3) $\int$ -tiofosfato;  $n_D^{20} = 1,5115$ .

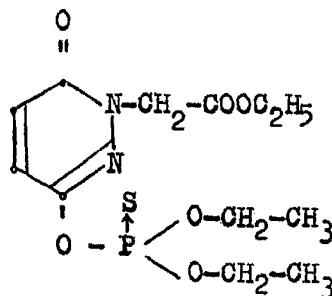
Ejemplo 5

O,O-diethyl-O- $\int$ 1-etoxycarbonil-metil-piridazon-(6)-

15 MAR 1966



-il-(3)-tiofosfato.



- 13,0 partes de O,O-dietil-O- $\int$ piridazon-(6)-il-(3)-tiofosfato se disolvieron en 25 partes en volúmen de solución 2N de hidróxido sódico y 40 partes en volúmen de alcohol y se mezcló con 10 partes de cloroacetato etílico. Después de hervir durante 5 minutos al reflujo se evaporó la mezcla de reacción, el residuo se disolvió en 70 partes en volúmen de tolueno y la solución toluénica se lavó dos veces con solución al 10 % de sosa. Después de secar la solución con sulfato sódico se evaporó y el residuo se recristalizó en una mezcla de éter-éter de petróleo 1:1. Se obtuvieron así 7,4 partes del tiofosfato deseado, lo que corresponde a un rendimiento del 49 % de la teoría. P.f. 34-36°C.
15. En forma análoga se obtuvieron:
- El O,O-dietil-O- $\int$ 1-metoxicarbonil-metil-piridazon-(6)-il-(3)-tiofosfato; p.f. 55-56°C.
- El O,O-dietil-O- $\int$ 1-n-propoxicarbonil-metil-piridazon-(6)-il-(3)-tiofosfato;  $n_D^{20} = 1,5046$ .



El 0,0-dietil-0- $\int$ 1-isopropoxycarbonil-metil-piridazon-(6)-il-(3) $\int$ -tiofosfato;  $n_D^{20} = 1,5020$ .

El 0,0-dietil-0- $\int$ 1-n-butoxicarbonil-metil-piridazon-(6)-il-(3) $\int$ -tiofosfato;  $n_D^{20} = 1,5070$ .

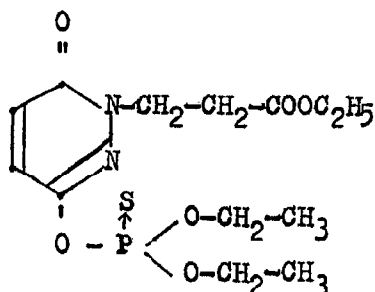
5. El 0,0-di-n-propil-0- $\int$ 1-etoxycarbonil-metil-piridazon-(6)-il-(3) $\int$ -tiofosfato;  $n_D^{20} = 1,5018$ .

El 0,0-diisopropil-0- $\int$ 1-etoxycarbonil-metil-piridazon-(6)-il-(3) $\int$ -tiofosfato; P.f. 88-89°C.

10. El 0,0-di-n-butil-0- $\int$ 1-etoxycarbonil-metil-piridazon-(6)-il-(3) $\int$ -tiofosfato;  $n_D^{20} = 1,4987$ .

Ejemplo 6

0,0-dietil-0- $\int$ 1- $\beta$ -(etoxycarbonil)-etilpiridazon-(6)-il-(3) $\int$ -tiofosfato.



15. 5,4 partes de 0,0-dietil-0- $\int$ piridazon-(6)-il-(3) $\int$ -tiofosfato se disolvieron en una solución compuesta de 20 partes en volumen de agua, 20 partes en volumen de etanol y 1 parte de hidróxido sódico, se mezcló con 3,7 partes de  $\beta$ -cloropropionato etílico y se hirvió durante 15 minutos al reflujo. Terminada la reacción se evaporó la
20. solución, un residuo se extrajo con 30 partes en volumen



- de tolueno y la solución toluénica se agitó dos veces con solución al 10 % de sosa. Después de secar con sulfato sódico se evaporó el disolvente en vacío. Se obtuvieron así 5,1 partes del tiosulfato deseado, lo que corresponde al 69 % de la teoría.  $n_D^{20} = 1,5057$ .
5. En forma análoga se obtuvieron:  
 El 0,0-dietil-0- $\int$ 1- $\beta$ -(metoxicarbonil)-etilpiridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiosulfato;  $n_D^{20} = 1,5125$ .  
 El 0,0-dietil-0- $\int$ 1- $\beta$ -(n-propoxicarbonil)-etilpiridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiosulfato;  $n_D^{20} = 1,5042$ .  
 El 0,0-dietil-0- $\int$ 1- $\beta$ -(isopropoxicarbonil)-etilpiridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiosulfato;  $n_D^{20} = 1,5068$ .  
 El 0,0-dietil-0- $\int$ 1- $\beta$ -(n-butoxicarbonil)-etilpiridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiosulfato;  $n_D^{20} = 1,5036$ .
10. El 0,0-dimetil-0- $\int$ 1- $\beta$ -(etoxicarbonil)-etilpiridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiosulfato;  $n_D^{20} = 1,5172$ .  
 El 0,0-di-n-propil-0- $\int$ 1- $\beta$ -(etoxicarbonil)-etilpiridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiosulfato;  $n_D^{20} = 1,5013$ .  
 El 0,0-diisopropil-0- $\int$ 1- $\beta$ -(etoxicarbonil)-etilpiridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiosulfato;  $n_D^{20} = 1,4997$ .  
 El 0,0-di-n-butyl-0- $\int$ 1- $\beta$ -(etoxicarbonil)-etilpiridazon-(6)-il-(3)- $\int$ -tiosulfato;  $n_D^{20} = 1,4990$ .
- 15.
- 20.

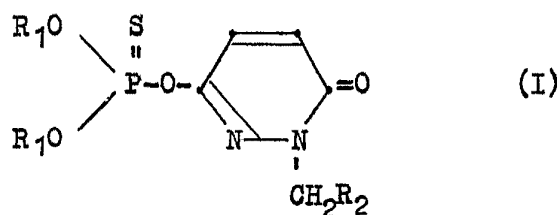
N O T A

- 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 principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Austria, con fecha 25 de
- 25.
- 30.

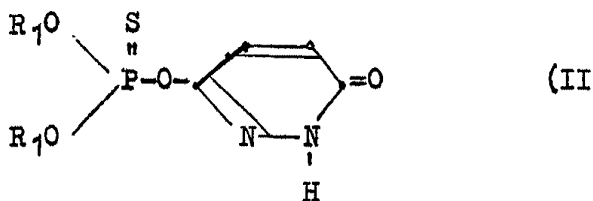


- marzo de 1965, nº A 2704/65; acogién<sup>do</sup>se por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven<sup>ci</sup>ón por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO TIOFOSFARICO"; caracterizándose por lo siguiente:

1<sup>a</sup>.- "Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiofosfórico", de fórmula general



10. en la cual R<sub>1</sub> significa un resto de alquilo inferior y R<sub>2</sub> se define como -CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>CN, -CH<sub>2</sub>COOR', -CH<sub>2</sub>CON(R'')<sub>2</sub>, -COR''', -COOR' ó -CON(R'')<sub>2</sub>; significando aquí R' un átomo de hidrógeno o un resto de alquilo inferior, R'' un átomo de hidrógeno, un resto de alquilo inferior o dos R'' juntos un resto alquílico cíclico, en el cual, en caso dado, un radical CH<sub>2</sub> está sustituido por oxígeno, y R''' un resto alquilo o un resto fenilo, caracterizado, porque éster piridazon-tiofosfórico de fórmula general
- 15.





se hace reaccionar con derivados halogénicos de fórmula general



en las cuales  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  tienen el significado arriba definido y Hal significa un átomo de halógeno, en presencia de aceptor de ácido, entre 10 y 100°C.

5.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en medio acuoso o alcohólico en presencia de hidróxido alcalino.

10.

3ª.- "Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido tiosulfónico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 MAR. 1966

Madrid

15.

OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. EGON E. BO Y MODEL  
 por el Firmador F. Hernández Ruiz