

328430

PATENTE DE INVENCION

Le A 9478-Sp.

328430 27



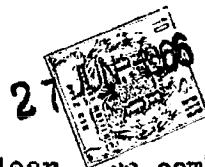
Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido
alquilmercaptofenil-alquilsulfónico"

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

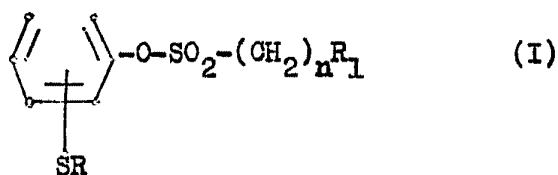
La presente invención se refiere a los
ésteres del ácido alquilmercaptofenil-alquilsulfónico
que tienen propiedades acaricidas, ovicidas y nemati-
cidas, así como a un procedimiento para su obtención.

5. Ya se ha dado a conocer que el dietil-p-



-nitrofenil-tiofosfato se puede emplear para combatir los ácaros fitopatógenos y el dietil-(2,4-clorofenil)-tiofosfato para combatir los nematodos.

5. Se ha descubierto que los ésteres del ácido alquilmercaptofenil-alquilsulfónico de fórmula



10. en la cual R significa un alquilo inferior o cicloalquilo, en caso dado sustituido por halógeno, ciano o rodano, R_1 significa hidrógeno o halógeno y n es 1, 2 ó 3, muestran fuertes propiedades acaricidas, ovicidas y nematocidas.

También se ha descubierto que los ésteres del ácido alquilmercaptofenil-alquilsulfónico de fórmula (I) se obtienen si los fenoles de fórmula



15. en la cual R tiene el significado de arriba, A significa hidrógeno o el equivalente de un metal, se hacen reaccionar con halogenuros del ácido alquilsulfónico de fórmula



328430

27 JUN 1968

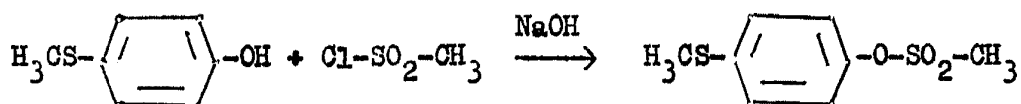
-3-

en la cual n significa 1, 2 ó 3, R₁ tiene el significado de arriba y Hal significa halógeno, en caso dado en presencia de medios aceptores de ácido.

Sorprendentemente muestran los materia-

5. les activos según la presente invención un efecto acaricida y nematocida considerablemente superior a los materiales activos hasta ahora conocidos. Representan por lo tanto un valioso enriquecimiento de la técnica.

10. Empleando 4-metilmercaptofenol y cloruro del ácido metanosulfónico como materiales de partida y si la reacción se efectúa en presencia de hidróxido sódico, entonces el curso de la reacción se puede representar mediante el siguiente esquema de fórmulas:



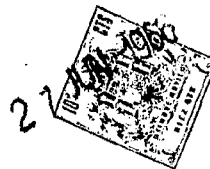
(IV)

15. Los materiales de partida están claramente caracterizados por las fórmulas (II) y (III) de arriba.

En estas fórmulas significa R preferen-

20. temente alquilo con 1 hasta 2 átomos de carbono y cicloalquilo con 5 hasta 8 átomos de carbono. Estos restos están preferentemente sustituidos por cloro y fluoro, ciano y rodano. R₁ significa preferentemente cloro y bromo, pero también fluoro y yodo y n significa 1 ó 2.

328430



-4-

A significa preferentemente un equivalente de un metal alcalino, especialmente magnesio, calcio y bario.

Como diluyentes entran en consideración el agua, así como todos los disolventes orgánicos iner-

5. tes. Entre estos se encuentran los hidrocarburos, tales como el benceno, tolueno, xilol y bencina, así como los hidrocarburos halogenados, tales como el clorobenceno, pero también el éter, tal como el éter dietílico y el dioxano, el dipropiléter y el tetrahidrofurano,
10. las cetonas, tal como acetona, dietil-, metil-etil-cetona, el ciclopentanon y el ciclohexanon.

También se pueden emplear mezclas de los diluyentes arriba mencionados.

15. Como aceptores de ácidos se pueden emplear todos los aceptores de ácido usuales. Al trabajar en medio acuoso se emplean convenientemente los hidróxidos alcalinos, tales como el hidróxido potásico o el hidróxido sódico, así como los carbonatos alcalinos, tales como carbonato sódico y carbonato potásico.
20. Al trabajar en disolventes orgánicos se emplean convenientemente las aminas, tales como piridina, picolina, lutidina, dimetilánilina, dietilánilina, trimetil- y trietilamina.

25. Las temperaturas de reacción se pueden variar entre un amplio margen, ya que los compuestos de la presente invención son estables. Por lo general se trabaja entre 20 y 150°C. Estas temperaturas se pueden sin embargo sobrepasar o rebajar.

30. Para la realización del procedimiento de la presente invención se emplean convenientemente

328430



-5-

- los materiales de partida en proporciones aproximadamente equimoleculares. Sin embargo son posibles las variaciones de estas proporciones. La dosificación de los materiales auxiliares aceptores de ácido se efectúa asimismo en forma equimolar, referido a la cantidad correspondiente de hidrácido halogenado disociado.
5. Un exceso hasta 0,2 Mol del medio aceptor de ácido puede ser conveniente. Al emplear piridina y compuestos similares como aceptores de ácido se pueden emplear estos simultáneamente como diluyentes.
- 10.

La elaboración de la mezcla de reacción se efectúa en la forma usual, por ej. mediante destilación o recristalización.

15. Los materiales de la presente invención muestran, con reducida toxicidad para los animales de sangre caliente y fitotoxicidad, fuertes propiedades acaricidas. Los efectos se presentan con rapidez y se mantienen largo tiempo. Por lo tanto se pueden emplear con gran éxito para combatir los ácaros (Acarina).

20. Entre los ácaros son especialmente importantes los ácaros de araña (Tetranychidae) así como el araña común (*Tetranychus urticae*), el ácaro del árbol frutal (*Peratetranychus pilosus*), el *Eriophyes ribis* y los tarsonemidas tales como *Tarsonemus pallidus* y las garrapatas.
- 25.

30. Se debe señalar expresamente que los materiales activos de la presente invención tienen un efecto muy fuerte contra los huevos y larvas de los ácaros. Además muestran los ésteres del ácido alquilmertofenil-alquilsulfónico también fuertes propie-

328430

27 JUN. 1965



-6-

- dades nematocidas, de manera que resultan adecuados para combatir los nematodos fitopatógenos, entre los que se encuentran principalmente los Aphelenchoides, tales como el *A. ritzemabosi*, el *A. fragariae*, el *A. oryzae*; los *Ditylenchus*, tales como el *D. dipsaci*, los *Meloidogyne*, tal como el *M. arenaria* y *M. incognita*, los *Heterodera*, tales como el *H. rostochiensis*, el *H. schachtii*, así como los nematodos de libre vida en las raíces, por ej. los de las familias *Paratylenchus*, *Pratylenchus*, *Rotylenchus*, *Xiphinema* y *Radopholus*.

- Los materiales de la presente invención se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se obtienen en forma conocida, por ej. alargando los materiales activos con disolventes y/o materiales vehículo o de carga, en caso dado empleando simultáneamente medios de emulsión y/o de dispersión, pudiéndose, en el caso de emplear agua como diluyente, utilizar en caso dado disolventes orgánicos como auxiliares de la disolución (véase *Agricultural Chemicals*, Marzo 1960, págs. 35-38). Como materiales auxiliares entran esencialmente en consideración: los disolventes, tales como los aromatos (por ej. el xilol, el benceno), los aromatos clorados (por ej. los clorobencenos), las parafinas (por ej. las fracciones de petróleo crudo), los alcoholes (por ej. el metanol, el butanol), las aminas y los derivados amínicos (por ej. la etanolamina, la dimetilformamida) y agua; los materiales vehículo, tales como las harinas de rocas naturales (por ej. las caolinas,

328430



-7-

- la creta, las arcillas, el talco) y las harinas de rocas sintéticas (por ej. el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); los medios de emulsión, tales como los emulsionadores no-ionógenos y aniónicos
5. (por ej. el éster del ácido graso polioxietilénico, el éter del alcohol graso polioxietilénico, los sulfonatos alquílicos y arílicos) y los medios de dispersión tales como la lignina, las deslixiviaciones sulfíticas y la celulosa metílica.
10. Los materiales activos según la presente invención se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos.
- Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95% en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90.
15. Los materiales activos se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de ellos. El empleo se realiza en la forma usual, por ej. mediante aspersión, riego, esparción, elaboración dentro de la tierra, por ej. mediante inyección o también fresado o tratamiento de los surcos de arado.
20. Las concentraciones del material activo, pueden variar entre amplios límites. Por lo general se emplean para combatir los ácaros concentraciones de material activo de 0,00001 % hasta 20 %, preferentemente de 0,01 hasta 5 %. Para combatir los nematodos se encuentra la cantidad de aplicación aproximadamente en 10 hasta 50 kg. de material activo/hectárea.
25. Ejemplo A -
- 30.



Ensayo con tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5. Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada, que contiene la cantidad de emulsionador indicada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.
- 10.

- Con el preparado de material activo se rocían plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) que tienen aproximadamente una altura de 10-30 cm, hasta estar húmedas goteando. Estas plantas de judías están fuertemente infestadas con ácaros de araña común *Tetranychus articae* en todos los estados de desarrollo.
- 15.

- Después de los tiempos indicados se determina la eficacia del preparado de material activo contando los animales muertos. El grado de muertes así determinado se expresa en %. 100 % significa que se mataron todos los ácaros de araña, 0 % significa que no se mató ningún ácaro de araña.
- 20.

- Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación.
- 25.

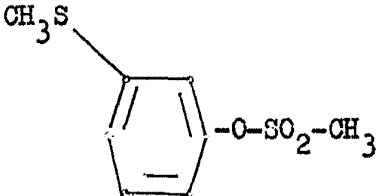
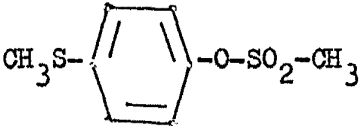
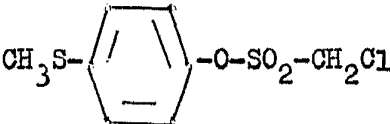
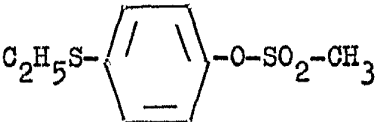
328430

27 JUN. 1966

-9-

Tabla

(Acaros perjudiciales a las plantas)

Materiales activos	Concentración de material activo en %	Grado de muertes en % después de 8 días
Diethyl-p-nitrofenil-tiofosfato (conocido)	0,2	20
	0,2	98
	0,2 0,02	100 95
	0,2	100
	0,2 0,02	100 98

Ejemplo B -

Ensayo de concentraciones límite



Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 40 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionador: 10 partes en peso de éter alquilaril-
poliglicólico

5. Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionador indicado y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.
10. El preparado de material activo se mezcla íntimamente con tierra que está fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. Aquí prácticamente no tiene importancia la concentración del material activo en el preparado, siendo lo decisivo únicamente la cantidad de material activo por unidad de volumen de tierra, lo que se indica en ppm. La tierra se llena en tiestos, se siembran lechugas y los tiestos se mantienen en un invernáculo a una temperatura de 27°. Después de 4 semanas se comprueba el ataque de los nematodos sobre las raíces y se determina en % el grado de eficacia del material activo. El grado de eficacia es 100% cuando se ha evitado el ataque totalmente, es de 0% cuando el ataque es igual de elevado como en las plantas de control sin tratar, pero infestadas de igual forma.
15. Los materiales activos, las cantidades empleadas y los resultados se desprenden de la tabla a continuación
- 20.
- 25.

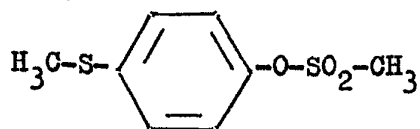
328430

-11-

Tabla

(Ensayo de concentraciones límite)

Material activo	Grado de eficacia en % con cantidades de aplicación de		
	40 ppm	20 ppm	10 ppm
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} $ <p>(conocido)</p>	98	90	0
$ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSO}_2-\text{CH}_2\text{Cl} $	100	95	50

Ejemplo 1 -

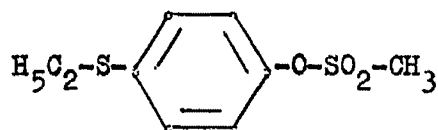
- A 500 cc de benceno se agregan 70 g de metileno mercaptofenol y 60 g de metanosulfocloruro y en la solución se gotean 120 g de piridina. Después de agitar durante 8 horas a 60° se deja enfriar, se aspira de las sales precipitadas y el filtrado se evapora.
5. El residuo destila al p.e._{0,01} 150°. El destilado solidifica después de reposar durante algún tiempo y tiene un punto de fusión de 73°. Rendimiento 84 g
10. (77 % de la teoría).

328430

27 JUN. 1961

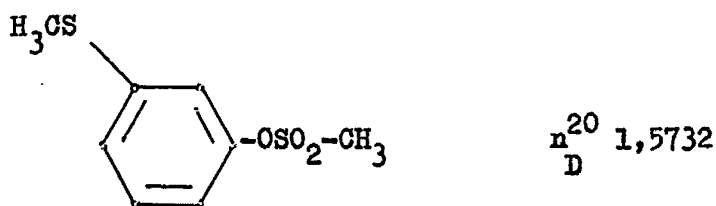


-12-

Ejemplo 2 -

5. En una solución de 11 g de hidróxido sódico en 200 cc de agua se disuelven agitando 38,6 g de p-etilmercaptofenol y a esto se gotea una solución de 30 g de metanosulfocloruro en 50 cc de acetona. Para completar la reacción se calienta el preparado aún durante una hora bajo reflujo. Después de enfriar se recoge el aceite precipitado con cloruro metilénico, se agita una vez con agua y se seca sobre sulfato sódico. El disolvente se evapora y el residuo se destila. P.e. 0,01 138°. La sustancia cristaliza después totalmente y muestra un punto de fusión de 68°. Rendimiento 40,5 g (70% de la teoría).
- 10.

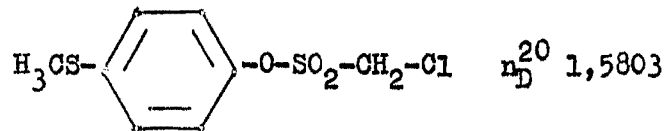
15. En forma análoga se pueden obtener los compuestos siguientes:



Ester del ácido m-metilmercaptofenil-metanosulfónico

328430

-13-



Ester del ácido p-metilmercaptofenil-clorometanosulfónico.

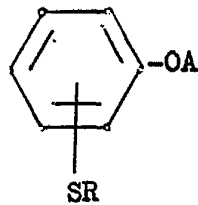
N O T A

- 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 Alemania nº F 46.468 IVb/12 qu de 29 de junio de 1.965 acogiéndose, 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: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO ALQUILMERCAPTOFENIL-ALQUILSULFONICO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º - Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido alquilmercaptofenil-alquilsulfónico, caracterizado, porque los fenoles de fórmula

328430

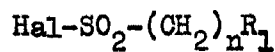
-14-

275



(II)

5. en la cual R significa un alquilo o cicloalquilo inferior, en caso dado sustituido por halógeno, ciano o rodano, A significa hidrógeno o un equivalente de un metal, se hace reaccionar con halogenuros del ácido alquilsulfónico de fórmula



(III)

10. en la cual R_1 significa hidrógeno o halógeno y Hal significa halógeno y n es 1, 2 ó 3, en caso dado en presencia de medios aceptores de ácido.

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

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

Madrid,

27 JUN. 1906

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ GONZALEZ Y MODEY

Procurador y Abogado