



PATENTE DE INVENCION

Le A 9558-Sp.

330601

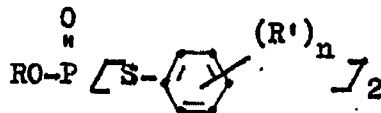
Memoria Descriptiva

sobre:

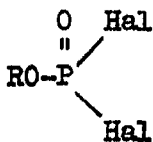
"Procedimiento para la obtención de triésteres del -
ácido ditiolfosfórico de efecto fungicida".

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

La presente invención se refiere
a los triésteres del ácido ditiolfosfórico de la --
constitución general,

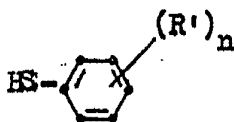


(I)



(III)

se hacen reaccionar con tiofenoles de fórmula general

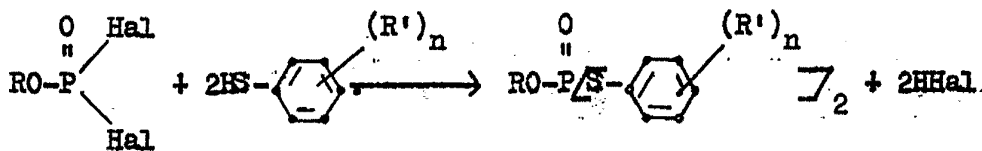


(IV)

en presencia de agentes aceptores de ácido.

Como también se ha descubierto, los triésteres del ácido S,S-difenilditiofósforico, que se obtienen según el presente procedimiento, se destacan por excelentes propiedades fungitóxicas y a este respecto son sorprendentemente muy superiores a los compuestos de constitución análoga e igual dirección de eficacia conocidos por la patente francesa arriba indicada. Representan por lo tanto un verdadero enriquecimiento de la técnica.

El desarrollo del procedimiento según la presente invención se ha representado a base del siguiente esquema de reacción:



(V)



En las fórmulas III hasta V tienen los símbolos R, R' y n el significado indicado más arriba, mientras que Hal significa un átomo de halógeno.

5. Preferentemente significa R, sin embargo, un resto de alquilo recto o ramificado en caso dado halógeno sustituido una o varias veces, con 1 hasta 6 átomos de carbono, tal como el resto metilo, etilo, n- e isopropilo, n-, iso- y sec.butilo, n-amido, 2-cloro- y 2,2,2-tricloroetilo, además un radical alquenilo o alquinilo con hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo el resto alilo, crotonilo o propargilo; R' significa preferentemente cloro, bromo o fluoro, el radical nitro, metilo o metoxi, Hal significa un átomo de cloro y n tiene preferentemente el valor cero o 1.
- 10.
- 15.

Como ejemplos de los dihaluros del monoéster del ácido fosfórico a emplear según la presente invención, de la estructura (III), sean mencionados: el dicloruro del monoéster del ácido o-etil-, n-propil-, isopropil-, n-butil-, alil-, crotonil-, propargil-, 2-cloroetil- y 2,2,2-tricloroetilfosfórico.

20. Como tiofenoles a reaccionar de acuerdo con la presente invención, de la constitución (IV), se han mencionado como ejemplos: el tiofenol, el 2-, 3- y 4-cloro-, 4-isopropil-, 4-metoxi- y 4-nitrotiofenol, el 2-, 3- y 4-tiocresol, el 2-bromo-tiocresol.

25.

Los dihaluros del monoéster del ácido fosfórico a emplear según la presente invención como materiales de partida ya han sido descritos en -

30.



la literatura. Se pueden obtener según métodos conocidos de los oxihaluros fosfóricos mediante reacción con los alcoholes correspondientes, frecuentemente sin el empleo simultáneo de aceptores de ácido. Los productos en bruto que se obtienen de esta manera, se pueden seguir reaccionando en la mayoría de los casos inmediatamente sin limpieza previa por destilación, en el sentido de la presente invención.

El procedimiento reivindicado se efectúa preferentemente en presencia de disolventes o bien de diluyentes. Como tales entran prácticamente en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. Sin embargo, se han acreditado especialmente los hidrocarburos alifáticos, en caso dado clorados, y aromáticos, tales como el cloruro metilénico, el di-, tri- y tetracloroetileno, el cloroformo, el tetraclorocarbono, la bencina, el benceno, el clorobenceno, el tolueno y el xileno; el éter, por ejemplo el éter dietílico y di-n-butílico, el dioxano, el tetrahidrofurano; las cetonas alifáticas de baja molecularidad y los nitrilos, por ejemplo la acetona, la cetona metiletílica, metilisopropílica y metilisobutílica, el aceto- y propionitrilo, además los alcoholes alifáticos de bajo punto de ebullición, tales como el metanol, etanol e isopropanol.

Como más arriba se ha indicado, la reacción según la presente invención se efectúa en presencia de agentes aceptores de ácido. Para ello se pueden emplear todos los aceptores de ácido usuales, tales como los hidróxidos y carbonatos y al



- coholatos alcalinos, pero también las bases terciarias orgánicas, por ejemplo la trietilamina, dimetilamili na y piridina. En lugar de trabajar en presencia de agentes aceptores de ácido es igualmente posible pre
5. parar primeramente en substancia las sales; preferen temente las sales alcalinas o amónicas de los tiofe noles correspondientes, y a continuación reaccionar éstas con los dihaluros del monoéster del ácido fos fórico en cuestión.
10. El procedimiento según la presente invención se puede realizar con éxito dentro de un amplio margen de temperaturas. Por lo general se trabaja entre -20°C y el punto de ebullición de la mezcla, preferentemente a 0 hasta 100°C .
15. La reacción se efectúa preferente mente bajo presión normal, sin embargo también se puede trabajar con sobrepresión o depresión.
20. Para la realización del procedimien to según la presente invención se emplean por lo gene ral, por Mol del dihaluro del monoéster del ácido fos fórico en cuestión, dos Moles de tiofenol; pero este último se puede emplear sin embargo también en exce so.
25. Además se gotea convenientemente el dihaluro del monoéster del ácido fosfórico, a las temperaturas indicadas, bajo agitación a la solución o suspensión del tiofenol correspondiente (o bien del fenolato en cuestión). Aquí es frecuentemente neces ario refrigerar la mezcla desde el exterior, ya que
30. la reacción transcurre con un desarrollo de calor más



- o menos fuertemente positivo. Finalmente ha demostrado ser conveniente seguir agitando la mezcla de reacción, después de haberse reunido los componentes de partida, aún durante cierto tiempo (1 hasta 5 horas ó durante la noche), en caso dado bajo calentamiento para completar así la reacción. En este caso se obtienen los productos del presente procedimiento en rendimientos especialmente buenos así como con desta cada pureza.
- 5.
10. La elaboración de la mezcla de - reacción se efectúa según métodos en principio conocidos vertiendo el preparado en agua, lavando y secando la fase orgánica, separando por destilación el disolvente y - siempre que sea posible- destilando -
15. fraccionadamente el residuo bajo presión reducida.
- Los triésteres del ácido ditiol-fosfórico que se obtienen según el presente procedimiento se presentan o bien en forma de compuestos cris talinos con punto de fusión exacto, que se pueden se guir limpiando fácilmente mediante recristalización en los disolventes usuales o representan aceites incoloros hasta amarillos, que en parte se pueden desti lar sin descomposición bajo presión fuertemente redu cida.
- 20.
25. Siempre que esto sea posible se pue den "destilar" para su limpieza los compuestos obteni dos según la presente invención, es decir liberarlos mediante un calentamiento durante largo tiempo bajo presión reducida a temperaturas ligera hasta modera damente elevadas de las últimas impurezas volátiles.
- 30.

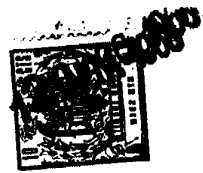


Según el procedimiento de la presente invención se pueden obtener entre otros los compuestos siguientes:

- El éster del ácido O-etil-, -n-propil- y -n-butil-S,S,difenil-, O-etil-, n-propil- y -n-butil-S,S-di(2 ó bien 4-metil-fenil)-, O-etil-, -isopropil-S,S-di(4-clorofenil)-, O-etil-S,S-di(4-metoxifenil)-, O-alil-S,S-difenil-, O-etil-S,S-di-(2,4-diclorofenil)-, O-etil-S,S-di(4-nitrofenil)-, O-isopropil-S,S-difenil- y O-isopropil-S,S-di-(2-metilfenil)-ditiolfosfórico.

- Como ya se ha mencionado, los productos del procedimiento poseen una fuerte eficacia fungitóxica contra una serie de agentes patógenos - fungos. Debido a este hecho, así como debido a su reducida toxicidad para los animales de sangre caliente, son especialmente adecuados para combatir el crecimiento indeseado de hongos, favoreciendo la buena compatibilidad con las plantas de grado elevado su empleo especial contra las enfermedades provocadas por hongos. Los compuestos que se obtienen según la presente invención se pueden emplear como medios fungitóxicos en la protección de las plantas contra los hongos de las más distintas clases, por ejemplo Archimyceten, Phycomyceten, Ascomyceten, Basidiomyceten y Fungi imperfecto.

- Sin embargo, donde más se han acreditado los productos del presente procedimiento es para combatir las enfermedades del arroz ya que poseen un excelente efecto protectivo y curativo contra la -



Piricularia oryzae en el arroz.

5. Al emplearlos como medios fungitóxicos se pueden aplicar los materiales activos, que se obtienen según la presente invención, o bien individualmente o en combinación entre sí. Además es posible una mezcla con otros medios protectores de plantas, tales como fungicidas, herbicidas, insecticidas y bactericidas.

10. Según la finalidad de empleo se pueden transformar los nuevos materiales activos en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estos se obtienen en forma conocida, por ejemplo alargando los materiales activos con disolventes y/c materiales de carga, en caso dado empleando medios de emulsión y/o medios de dispersión, pudiéndose, en el caso de utilizar agua como diluyente, emplear en caso dado disolventes orgánicos como facilitadores de la disolución (véase Agricultural Chemicals, Marzo - 15. 1960, pág. 35 - 38). Como medios auxiliares entran esencialmente en consideración los disolventes, tales como los aromatos (por ejemplo el xileno, el benceno), los aromatos clorados (por ejemplo los clorobencenos), las parafinas (por ejemplo las fracciones de petróleo 20. crudo), los alcoholes (por ejemplo el metanol, el butanol), las aminas y los derivados amínicos (por ejemplo la etanolamina, la dimetilformamida) y el agua; 25. los materiales de carga, tales como los minerales naturales molturados (por ejemplo la caolina, las arcillas, el talco, la creta) y los minerales sintéticos 30. molturados (tales como por ejemplo el ácido silícico



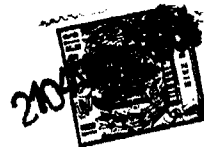
altamente disperso, los silicatos); los medios de emulsi3n, tales como los emulsionadores no ion3genos y - an3n3nicos (por ejemplo el 3ter polioxietil3nico del 3cido graso, el 3ter polioxietil3nico del alcohol gra5. so, los sulfonatos alqu3licos y ar3licos) y los medios de dispersi3n, tales como la lignina, las desl3xivias ciones sulf3ticas y la celulosa met3lica.

Los materiales activos seg3n la - presente invenci3n pueden encontrarse en las formula10. ciones en mezcla con otros materiales activos conoci- dos.

Las formulaciones contienen por - lo general entre 0,1 y 95% en peso de material acti- vo, preferentemente entre 0,5 y 90. La aplicaci3n - 15. de los productos de la presente invenci3n, o bien sus elaboraciones, como medios fungitoxidos se efect3a - en la forma usual, por ejemplo mediante rociado, es- parci3n, aspersion o niebla. El material activo se emplea aqu3 seg3n la finalidad de empleo, en una con- 20. centraci3n de 0,2 hasta 0,001 %. Este margen de con- centraci3n se puede sobrepasar o rebajar en casos es- peciales.

El destacado efecto fungit3xico - de los tri3steres del 3cido S,S-difenilditiolfosf3ri- 25. co que se obtienen seg3n la presente invenci3n, as3 como su clara superioridad, en comparaci3n con los - productos de constituci3n an3loga del actual estado de la t3cnica, se desprende de los siguientes resul- tados de ensayos:

30. Ejemplo A



Ensayo con Piricularia/ preparado líquido de material activo

Disolvente: 1 parte en peso de acetona

Dispersante: 0,05 partes en peso de oleato sódico

5. Otros aditivos: 0,2 partes en peso de gelatina

Agua: 98,75 partes en peso de H₂O

10. Se mezcla la cantidad de material activo, necesaria para la obtención de la concentración de material activo deseada, en el líquido de rociado con la cantidad señalada de disolvente y el concentrado se diluye con la cantidad de agua indicada, que contiene los aditivos mencionados.

15. Con el líquido de rociado se rocían 30 plantas de arroz de 14 días de edad hasta estar húmedas goteando. Las plantas se mantienen hasta secar en un invernáculo a temperaturas de 22 hasta 24°C y una humedad relativa del aire de aproximadamente 70%. Después se inoculan con una suspensión acuosa de 100 000 hasta 200 000 esporas/ml de Piricularia oryzae y se colocan en un recinto a 24-26°C y una humedad relativa del aire del 100%.

20. 5 días después de la inoculación se determina el grado de ataque en todas las hojas existentes en el momento de la inoculación, en porcentajes de las plantas de control o piloto sin tratar, pero asimismo inoculados. 0% significa ningún ataque, 100% significa que el ataque es igual de elevado como en las plantas de control.

25. Los materiales activos, las concentraciones de material activo y los resultados se des-

30. traciones de material activo y los resultados se des-



prenden de la tabla a continuación:

Comprobación del efecto curativo

- En el ensayo arriba descrito, con preparado de material activo líquido, se determina,
5. además del efecto protector, también el efecto curativo de los productos del procedimiento. La comprobación del efecto curativo varía en ciertos puntos del procedimiento de ensayo arriba descrito, que se lo refleja el efecto protector, debido a que los materiales activos no se aplican antes, sino después
10. de haber transcurrido 16 horas de la inoculación. Las substancias que con esta manera de realizar el ensayo muestran un efecto, son capaces de matar el hongo después de la infección y, por lo tanto, de actuar
15. curativamente. Los ejemplos siguientes dan un resumen sobre el procedimiento reivindicado:



T a b l a

(Ensayo con Piricularia)
(Preparado líquido de material activo)

Material activo (Constitución)	Ataque en % del ataque del control sin tratar con una concentración del material activo (en%)				
	de 0,05	0,025	0,01	0,005	0,001
$n-C_3H_7O-P(=O)(S-C_6H_4)_2$	pr. 0 cur. 0	0	0	11	75
$n-C_4H_9O-P(=O)(S-C_6H_4)_2$	pr. 0 cur. 0	0	0	5	14
$C_2H_5O-P(=O)(S-C_6H_3(CH_3))_2$	pr. 0	2	83		
$C_2H_5O-P(=O)(S-C_6H_3(CH_3))_2$	pr. 0 cur. 0	0	0	0	75
$n-C_3H_7O-P(=O)(S-C_6H_3(CH_3))_2$	pr. 0 cur. 25	0	15		
$iC_3H_7O-P(=O)(S-C_6H_3(Cl))_2$	pr. 0	0	75		
$C_2H_5O-P(=O)(S-C_6H_5)_2$	pr. 0 cur. 0	0	3	0	13
$(n)C_4H_9O-P(=O)(S-C_6H_3(CH_3))_2$	pr. 0	0	75		
$(i)C_3H_7O-P(=O)(S-C_6H_3(CH_3))_2$	pr. 0 cur. 0	0	25	0	0



Material activo
(Constitución)

Ataque en % del ataque del control sin tratar -
con una concentración del material activo (en %)
de 0,05 0,025 0,01 0,005 0,001

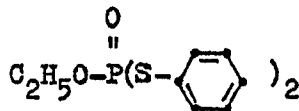
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_2$	pr.	0	0	28	75
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	pr. cur.	0 96	50		

(preparado comparativo conocido)

Aquí significa: pr. = efecto protector

cur. = efecto curativo

Ejemplo 1

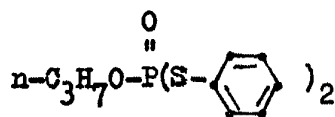


- 110 g (1 Mol) de tiofenol se disuelven en 800 cc de benceno. A esta solución se agrega, agitando, una solución de metilato sódico que contiene disuelto 1 Mol de sodio. A continuación se gotean a la mezcla de reacción, continuando la agitación, a 5 hasta 10°C, 82 g (0,5 Mol) de dicloruro del éster del ácido O-etilfosfórico. La mezcla se mantiene aún durante tres horas a la temperatura indicada, se vierte entonces en 400 cc de agua de hielo y se lava aún dos veces, cada una con 300 cc de agua. Después se seca la solución bencénica sobre sulfato sódico. En la destilación fraccionada efectuada a continuación se obtienen, después de evaporar el disolvente, 108 g (70% de la teoría) de éster del ácido O-etil-S,S-difenil-ditiofosfórico del p.eb. -



0,01 154°C.

Ejemplo 2



5. a) Una solución de 44 g (0,4 Mol) de tiofenol en 100 cc de benceno se neutraliza con una solución de metilato sódico que contiene 0,4 Mol de sodio. Después de destilar el disolvente se suspende el tiofenolato sódico que queda en 200 cc de benceno y a esta suspensión se gotean, a 0 hasta 5°C, 35,4 g (0,2 Mol) - de dicloruro del éster del ácido O-n-propilfosfórico.
10. A continuación se agita la mezcla de reacción durante 3 horas a 50°C, después de enfriar a temperatura ambiente se lava con agua y se seca sobre sulfato sódico. El disolvente se evapora bajo presión reducida y se obtienen como residuo 28 g (43,3% de la teoría)
15. del éster del ácido O-n-propil-S,S-difenil-ditiolfosfórico.

Análisis: Calculado: P 9,58 % ; S 19,76

Encontrado : P 9,35 % ; S 19,70

20. b) 220 g (2,0 Mol) de tiofenol se transforman como - descrito en el ejemplo 2a) en el tiofenolato sódico correspondiente. La sal seca se suspende en 500 cc de acetonitrilo, esta suspensión se mezcla, a 0 hasta 10°C, gota a gota con 177 g (1,0 Mol) de dicloruro - del éster del ácido O-n-propilfosfórico. La reacción
25. transcurre con calentamiento positivo. La mezcla de reacción se agita ulteriormente durante algún tiempo

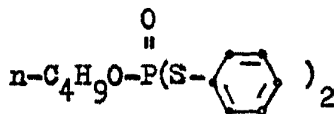


- a temperatura ambiente y seguidamente se vierte en agua. El aceite que se precipita se recibe en benceno, la solución bencénica se lava con agua y se seca sobre sulfato sódico. Después se destila el disolvente bajo presión reducida. Las últimas partes volátiles se retiran a una temperatura del baño de 100°C y 1,5 Torr y se obtiene el éster del ácido O-n-propil-S,S-difenil-ditiofosfórico en forma de un aceite amarillo. El rendimiento asciende a 221 g (68% de la teoría).

Análisis: Calculado: P 9,58 % ; S 19,76 %

Encontrado : P 9,70 % ; S 19,90 %.

Ejemplo 3



- Se transforman 110 g (1,0 Mol), como de costumbre, en la correspondiente sal sódica. El tiofenolato seco se suspende en 500 cc de acetonitrilo y la suspensión se reacciona, como descrito en el ejemplo 2b), con 95,5 g de dicloruro del éster del ácido O-n-butilfosfórico. A continuación se agita la mezcla de reacción durante la noche a temperatura ambiente, después de verter la solución en agua se disuelve el aceite precipitado en benceno, la solución bencénica se lava con agua hasta reaccionar neutro y se seca. Después de evaporar el disolvente y retirar todas las partes volátiles a una temperatura del baño de 150°C y una presión de 1 Torr se obtienen 120,5 g (71,3 % de la teoría) del éster del ácido O-n-



butil-S,S-difenil-ditiofosfórico como aceite amarillo claro con el índice de refracción n_D^{26} 1,5965.

Análisis: Calculado: P 9,18% ; S 18,94 %

Encontrado: P 9,30% ; S 19,30 %.

5.

Según el procedimiento de arriba

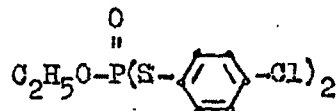
se pueden obtener los compuestos siguientes:

Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Propiedades físicas. Índice de refracción o punto de fusión)	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	67	n_D^{26}	1,6067
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3))_2$	58	n_D^{26}	1,6078
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3))_2$	67	n_D^{26}	1,5993
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3))_2$	71	n_D^{26}	1,5860
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_2$	68,2	n_D^{26}	1,6152
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_2$	73,0	n_D^{26}	1,6088
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3))_2$	79,6	n_D^{26}	1,5946



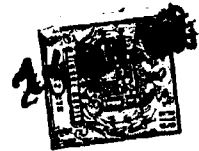
Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Propiedades físicas. Índice de refracción o punto de fusión)	
$i-C_3H_7O-P(=O)(S-C_6H_4)_2$	69,2	n_D^{26}	1,6178
$Cl-CH_2-CH_2-O-P(=O)(S-C_6H_4)_2$	71,9	n_D^{26}	1,6281
$Cl-CH_2-CH_2-O-P(=O)(S-C_6H_3(CH_3))_2$	42,9	n_D^{26}	1,6160
$Cl_3C-CH_2-O-P(=O)(S-C_6H_3(CH_3))_2$	56,2	p.f.: 90 hasta 92°C	

Ejemplo 4



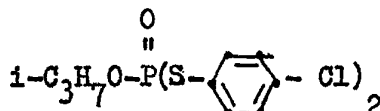
5. 145 g (1 Mol) de 4-clorotiofenol se disuelven en 400 cc de benceno. A esta solución se agrega agitando una solución de etilado sódico que contiene 1 Mol de sodio, a la mezcla de reacción se gotean a continuación, agitando ulteriormente, a 10 hasta 15°C, 82 g (0,5 Mol) de dicloruro del éster del ácido O-etil-fosfórico, se agita aún durante 2 horas a la temperatura indicada y se vierte entonces en -

10. 300 cc de agua de hielo. La solución bencénica se lava aún una vez con agua y se seca sobre sulfato sódico. Después de separar el disolvente por destila-



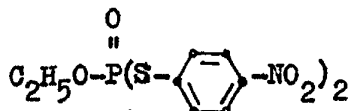
ción se obtiene como residuo un producto en bruto acei-
toso que muy rápidamente solidifica en forma crista-
lina. Se aislan 105 g (55% de la teoría) de éster del
ácido O-etil-S,S-bis(4-cloro-fenil)-ditiol-fosfórico
5. del p.f. 71°C.

Ejemplo 5



A la solución de 145 g (1 Mol) de
4-clorotiofenol en 600 cc de benceno se agrega 1 Mol
de metilato sódico, se mezcla a continuación agitando,
10. gota a gota, a 15 hasta 20°C con 89 g de dicloruro -
del éster del ácido O-isopropilfosfórico, la mezcla
de reacción se agita seguidamente aún durante 2 ho-
ras a la temperatura indicada y se vierte entonces en
400 cc de agua de hielo. Después de lavar varias ve-
15. ces la solución bencénica con agua se seca ésta sobre
sulfato sódico y finalmente se separa el disolvente
por destilación. Se obtienen 123 g (63% de la teoría)
de éster del ácido O-isopropil-S,S-bis(4-clorofenil)-
ditiolfosfórico del p.f. 52°C.

20. Ejemplo 6

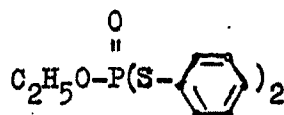


Se disuelven 180 g (1 Mol) de 4-ni-
trofenol sódico en 400 cc de acetonitrilo, a esta so-
lución se le agregan agitando, a 20°C, 82 g (0,5 Mol)



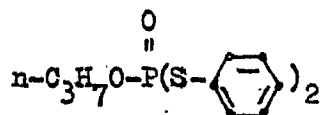
- de dicloruro del éster del ácido O-etilfosfórico, la mezcla de reacción se agita a continuación aún durante 2 horas a temperatura ambiente y se elabora entonces en la forma ya varias veces descrita. Se obtienen así 155 g (77% de la teoría) de éster del ácido O-etil-S,S-bis(4-nitrofenil)ditiol-fosfórico del p.f. 106°C.

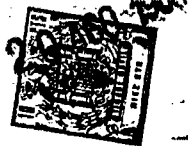
Ejemplo 7



- Una solución de 55 g (0,5 Mol) de tiofenol en 400 cc de etanol que contiene 0,5 Mol de sodio se mezcla gota a gota, a 0 hasta 10°C, con 40,75 g (0,25 Mol) de dicloruro del éster del ácido O-etilfosfórico y a continuación se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después se vierte la mezcla de reacción en agua, el aceite precipitado se recoge en benceno, la solución bencénica se lava con agua hasta que reaccione neutro y la fase orgánica se seca sobre sulfato sódico. Después de evaporar el disolvente quedan 51,5 g (60,9 % de la teoría) del éster del ácido O-etil-S,S-difenil-ditiolfosfórico, que es idéntico al compuesto de igual constitución que se obtiene según el ejemplo 1.

Ejemplo 8





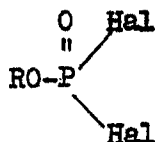
5. 55 g (0,5 Mol) de tiofenol se disuelven junto con 56 g (0,55 Mol) de trietilaminaanhidro en 400 cc de benceno. A 0 hasta 10°C se gotean a esta solución 44 g (0,25 Mol) de dicloruro del éster del ácido O-N-propilfosfórico. La ulterior reacción transcurre exotérmicamente. Después de agitar brevemente la mezcla a temperatura ambiente se separa por filtración el hidrócloruro trietilamónico precipitado, el filtrado se lava con agua, la fase orgánica se seca y se evapora. Como residuo quedan 58 g (65,9 % de la teoría) del éster del ácido O-n-propil-S,S-difenil-ditiolfosfórico. El compuesto es idéntico al que se obtiene según el ejemplo 2.

N O T A

15. 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 con fecha 26 de agosto de 1965 bajo el número F 46.992 IVb/12q, acogiéndose por 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 OBTENCION DE TRIESTERES DEL ACIDO DITIOLOFOSFORICO DE EFECTO FUNGICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:



1ª.- Procedimiento para la obtención de triésteres del ácido ditiolfosfórico de efecto fungicida, caracterizado, porque los dihaluros del monoéster del ácido fósforico de fórmula,



5. en la cual R significa un resto de alquilo, alquinilo o halógeno-alquilo y Hal un átomo de halógeno se hacen reaccionar con tiofenoles de fórmula general,



10. en la cual R' significa un átomo de halógeno, un radical nitro, alquilo inferior o alcoxi y n tiene el valor cero, 1 ó 2, en presencia de agentes aceptores de ácido.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas entre 0 hasta 100°C.

15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como acepta de ácido se emplean hidróxidos, carbonatos y alcoholatos alcalinos así como también bases orgánicas.

20. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa además en presencia de disolventes orgánicos.



5ª.- Procedimiento para la obtención de triésteres del ácido ditiolfosfórico de efecto fungicida; Tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 20 NOV 1937

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

GOMEZ ACEBO Y MODEI
P. P. Firmado: F. Hernández Rola

