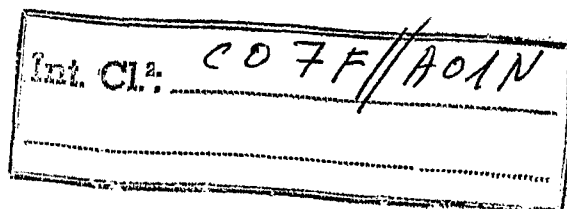


Anexo al 7

Caso 4/150, 160



347335



347335

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

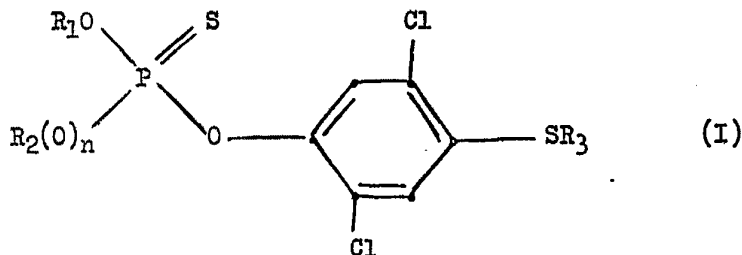
C.H. BOEHRINGER SOHN, de nacionalidad alemana, residente en Ingelheim
am Rhein. (República Federal Alemana) por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS TIONOFOSFATOS Y TIONOFOSFO
NATOS"

Memoria descriptiva

El presente invento se refiere a nuevos tionofosfatos y -
tionofosfonatos y a un procedimiento para su preparación.

De acuerdo con el presente invento, creamos nuevos (2,5-
dicloro-4-alcoholmercaptofenil)-tionofosfatos y -tionofosfonatos de -
la fórmula general



10 donde R₁ es un grupo alcoholo con 1-4 átomos de carbono, R₂ es un grupo alcoholo con 1-3 átomos de carbono o un grupo fenilo, n = 0 o 1, y R₃ es un grupo alcoholo con 1-3 átomos de carbono.

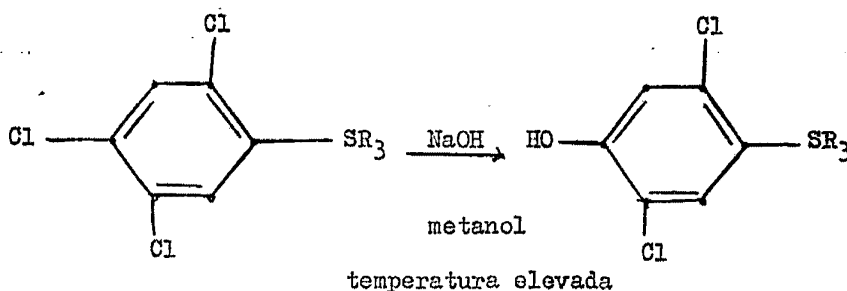
15 Los nuevos compuestos de acuerdo con la fórmula general I se preparan preferiblemente por el siguiente procedimiento, que constituye otra característica del invento:

Una sal de un 2,5-dicloro-4-alcoholmercaptofenilo es hecha reaccionar con un haluro de ácido 0,0-dialcoholitionofosfórico o con un haluro de éster de alcoholo de ácido alcohol- o fenil-tionofosfónico, si se desea, a temperatura elevada. Las sales fenólicas son, de preferencia, las sales de metal alcalino o de amonio.

20

Se ha visto ahora que es posible obtener 2,5-dicloro-4-alcohol-mercapto-fenoles usados como materiales de partida en condiciones alcalinas empleadas usualmente para la escisión de ésteres a partir de sulfuros de S-alcohol-(2,4,5-triclorofenilo), con muy buenos rendimientos. El curso de la reacción puede ser representado por el esquema siguiente:

25





donde R_3 tiene el anterior significado.

Los sulfuros de S-alcohol-(2,4,5-triclorofenilo) requeridos como materiales de partida pueden prepararse por métodos convencionales, por ejemplo, por la reducción de sulfo-cloruro de triclorobenceno con cinc y ácido clorhídrico y alcoholación subsiguiente.

La Patente de la R.F.A. No. 1116656 describe la preparación de ésteres de ácido tionofosfórico con un grupo metilmercapto en el núcleo de fenilo usando un medio anhidro. Se ha visto que los nuevos O,O-dialcohol-O-(2,5-dicloro-4-alcoholmercapto-fenil)-tionofosfatos pueden obtenerse a partir de 2,5-dicloro-4-alcoholmercapto-fenol y haluros de ácido O,O-dialcoholitionofosfórico con rendimiento excelente también por la reacción en un medio acuoso.

En comparación con el procedimiento de la patente No. 1116656 de la R.F.A., la preparación de acuerdo con el procedimiento del invento es mucho más sencilla y económica. Sin embargo, no es posible obtener las mismas ventajas usando los compuestos descritos en la Patente No. 1116656 de la R.F.A. El O,O-dietil-O-(4-metilmercapto-3-metilfenil)-tionofosfato, por ejemplo, descrito en la Patente No. 1116656 de la R.F.A., que puede obtenerse en un medio anhidro con un rendimiento de más del 90 %, sólo puede obtenerse con uno del 70 % en un medio acuoso.

Los nuevos compuestos de la fórmula general I de acuerdo con el invento son pesticidas muy activos. En su actividad insecticida y acaricida son superiores a los ésteres descritos en la patente No. 1116656 de la R.F.A.

- 4 - 347335



Los compuestos preparados de acuerdo con el invento pueden usarse como insecticidas y acaricidas en la forma usual, ya como única sustancia activa, ya en mezcla con otras sustancias activas, por ejemplo en forma de suspensiones, soluciones, polvos de espolvorear o pastas.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar el invento:

Ejemplo 1

O,O-dietil-O-(2,5-dicloro-4-metilmercapto-fenil)-tionofosfonato.

188 g de cloruro del ácido dietiltionofosfórico (1,1 moles) se añaden lentamente, a gotas, a una mezcla de 209 g de 2,5-dicloro-4-metilmercapto-fenol (1 mol) y 40 g de hidróxido sódico en 150 ml de agua. La mezcla de reacción es agitada durante 3 horas a 60° y se añaden entonces 100 ml de NaOH 2N. Después de enfriar, la fase acuosa es separada y extraída con tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan con sulfato sódico. Se obtienen 332 g = 92 % del rendimiento teórico de O,O-dietil-O-(2,5-dicloro-4-metilmercaptofenil)-tionofosfato; p. de eb. 150-151° a 0,001 mm.

Análisis:

Cal. C 36,52 % Cl 19,32 %

Hall. C 36,60 % Cl 19,41 %

Ejemplo 2

O,O-dimetil-O-(2,5-dicloro-4-metilmercapto-fenil)-tionofosfato.

El O,O-dimetil-O-(2,5-dicloro-4-metilmercaptofenil)-tionofosfato de p. eb. 0,001, 139-140° se obtiene de manera análoga por preparación de 2,5-dicloro-4-metilmercaptofenol y reacción subsiguiente



de 2,5-dicloro-4-metilmercapto-fenol con cloruro del ácido 0,0-dimetiltionofosfónico en agua. A partir de 1 mol de material de partida, se obtienen 304 g = 91 % del rendimiento teórico, de 0,0-dimetil-O-(2,5-dicloro-4-metilmercapto-fenil)-tionofosfato.

Análisis:

Cal.	C	33,21 %	Cl	21,32 %
Hall.	C	33,19 %	Cl	21,30 %

Ejemplo 3

O-n-propil-O-(2,5-dicloro-4-metilmercapto-fenil)-metiltiofosfonato.

10 g de 2,5-dicloro-4-metilmercaptofenol (0,048 moles) se disuelven en una solución de 1,92 g de sosa cáustica (0,048 moles) en 8 ml de agua. Se añaden a gotas, agitando, 8,3 g de cloruro del éster n-propílico del ácido metiltionofosfónico (0,048 moles). La mezcla es agitada durante 4 horas a 60° y enfriada luego, después de lo cual, el aceite que se ha separado, es recogido con 60 ml de éter. La solución es extraída con solución de sosa cáustica 1N y agua. Después de concentrar, el residuo es libertado de partículas volátiles a 100° y 0,1 Torr. Se obtienen 12,2 g (rendimiento, 73,5 %) de O-n-propil-O-(2,5-dicloro-4-metil-mercapto-fenil)-metiltiofosfonato en forma de aceite de color rojo débil.

Los siguientes compuestos fueron preparados de acuerdo con el ejemplo anterior:

Ejemplo 4

O-etil-O-(2,5-dicloro-4-metilmercapto-fenil)-etil-tionofosfonato, aceite amarillento, rendimiento 74 %.



Ejemplo 5

O-etil-O-(2,5-dicloro-4-metilmercapto-fenil)-fenil-tionofosfonato, p. de f. 92-94^a, rendimiento, 56,8 %.

Ejemplo 6

110

O-metil-O-(2,5-dicloro-4-metilmercapto-fenil)-etil-tionofosfonato, p. de f. 64-65^a, rendimiento, 73,4 %.

Ejemplo 7

O,O-dietil-O-(2,5-dicloro-4-isopropilmercapto-fenil)-tionofosfato, aceite amarillo claro, rendimiento 92 % del teórico.

115

Ejemplo 8

O,O-dietil-O-(2,5-dicloro-4-n-butylmercapto-fenil)-tionofosfato, aceite amarillo claro, rendimiento 90 % del teórico.

120

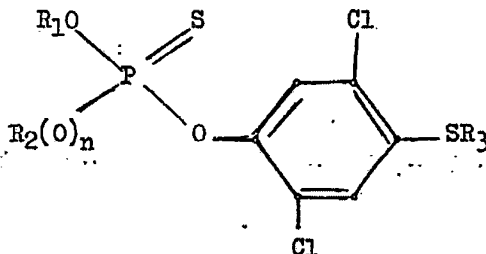
Esta solicitud que corresponde a las depositadas en Alemania los días 22 de noviembre de 1.966 y 11 de julio de 1.967 con los números B 89 951 y B 93 427, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4^o del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

=====

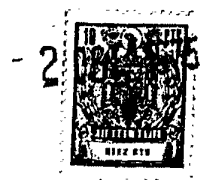
125

1).- Procedimiento para la obtención de nuevos tionofosfatos y tionofosfonatos de fórmula general:



130

en la cual R₁ representa un grupo alquil con 1 a 4 átomos de carbono,



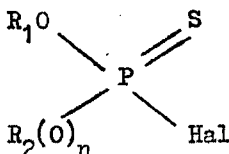
R₂ un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o un grupo fenilo,

n es 0 o 1, y

R₃ es un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono,

caracterizado porque compuestos de reacción cuya fórmula es:

135



en la cual R₁, R₂ y n tienen la significación indicada más arriba y Hal representa particularmente cloro y bromo, son hechos reaccionar, si se requiere a temperaturas elevadas, por agitación y en un medio acuoso, con una sal de 2,5-dicloro-4-alkilmercapto-fenol.

140

2) Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las temperaturas de reacción oscilan alrededor de los 60° C.

145

3) Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el tiempo de agitación necesario para la reacción puede variar entre las 3 y las 4 horas.

4) "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS TIONOFOSFATOS Y TIONOFOSFONATOS".

150

Esta memoria consta de siete hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 18 de Noviembre de 1967.