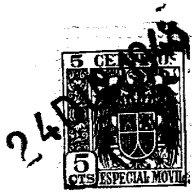


1 8 6 3 9 2

P. 7144.-

Case 11.738.



1 8 6 3 9 2

24 DIC. 1948

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años.

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y. Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR UN CLOROTISFOSFATO ORGANICO".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

El presente invento se refiere a un método de preparar clorotiofosfatos orgánicos destinados a varios usos, más particularmente como productos intermedios en la fabricación de insecticidas, rodenticidas, fungicidas, agentes para flotación, adiciones para petróleo, inhibidores de la

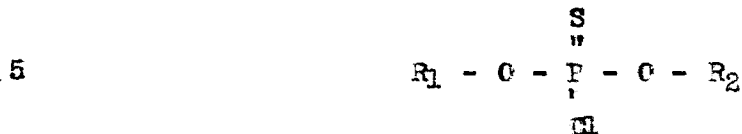
5



1 8 6 3 9 2

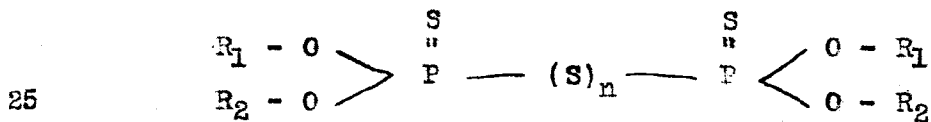
corrosión, plastificantes y retardadores de la inflamación.

Estos clorotiofosfatos orgánicos son ésteres representados por la fórmula general:



donde R_1 y R_2 son radicales alcohólico, aralcohílico o arílico. Estos R, iguales o diferentes, representan radicales tanto de cadena recta como de cadena ramificada, saturados como no saturados, y los de hidrocarburos cicloalifáticos. Los radicales R_1 y R_2 pueden tener también sustituyentes halógenos, particularmente cloro y bromo. Ejemplos típicos de estos radicales son el metilo, el etilo, el n-propilo, el isopropilo, el isobutilo, el amilo sec., el n-hexilo, el 2-etilhexilo, el n-octilo, el n-decilo, el n-dodecilo, el oleilo, el estilo, el gerilo, el alilo, el bromoetilo, el 2-cloroetilo, el ciclohexilo, el bencilo, el fenilo y el 4-clorofenilo.

De acuerdo con el invento, estos clorotiofosfatos orgánicos se preparan haciendo reaccionar un bis(tiofosfono)sulfuro de la fórmula general:



donde R_1 y R_2 tienen el significado antes citado y n es un número entero, con un agente clorador seleccionado del grupo consistente en cloro, monocloruro de azufre y dicloruro de azufre.

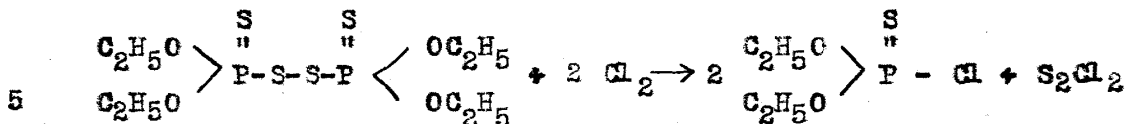
Una reacción típica en la cual se hace reac-



24

1 8 6 3 9 2

cionar bis(O,O-dietyl-tiofosfeno)disulfuro con cloro para producir O,O-dietyl-clorotiofosfato puede ilustrarse como sigue:



10 Pueden emplearse disolventes inertes orgánicos adecuados en el proceso. Tales disolventes incluyen tetracloruro de carbono, cloroforno, benceno, tolueno, xilol, clorobenceno, tetracloreto, cloruro de metileno, dicloruro de etileno y similares.

15 La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura dentro de la escala desde aproximadamente 0° a 60°C. Sin embargo, pueden emplearse temperaturas fuera de esta escala, de acuerdo con el tipo de reactivos utilizados. Pueden ser preciso medios de enfriamiento, puesto que la reacción es algo exotérmica, particularmente en las primeras fases.

20 El presente invento queda todavía ilustrado por los ejemplos siguientes, en los cuales los partes son en peso:

EJEMPLO 1

25 Una mezcla consistente en 100 partes de bis(O,O-dietyl-tiofosfeno)trisulfuro disueltas en 375 partes de tetracloruro de carbono se agite y se enfrió en un baño de hielo. Se destilaron dentro de la mezcla 44.4 partes de cloro durante un período de una hora aproximadamente, manteniéndose la temperatura de la mezcla de reacción entre 10° y 15°C. La solución fría se mezcló luego con un filtro



24 DIO

24 DIC. 1948

1 8 6 3 9 2

de agua de hielo y se agitó durante 1,2 hora. La mezcla se filtró y el filtrado se dejó estratificar en dos capas. La capa inferior se destiló y se destiló a presión reducida. Se obtuvieron 73 partes de O,O-dietil clorotiofosfato, líquido incoloro que hierve a 49-50°C/1 mm., con un rendimiento de 68% referido al peso del bis(O,O-dietil tiofosfono)trisulfuro empleado.

EJEMPLO 2

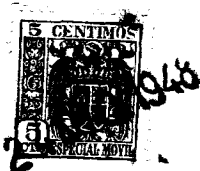
Se empleó el procedimiento del ejemplo 1 usando 185 partes de bis (O,O-dietil tiofosfono) disulfuro, 375 partes de tetracloruro de carbono, y 71 partes de cloro. Se obtuvieron 135 partes (rendimiento 72%) de O,O-dietil clorotiofosfato.

EJEMPLO 3

Una mezcla consistente en 108.5 partes de tetracloruro de carbono se agitaron y enfriaron en un baño de hielo. Se añadieron lentamente 184 partes de dicloruro de azufre, mientras la temperatura de la mezcla se mantenía entre 10° y 15°C. Después de reposar una hora a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se destiló a presión reducida para eliminar el tetracloruro de carbono. La ulterior destilación dió 100 partes de monocloruro de azufre que destilaba a 45-50°C/35 mm., seguida por 80 partes (rendimiento 85%) de O,O-dietil clorotiofosfato que destiló a 65°C/5 mm.

EJEMPLO 4

52.6 partes de monocloruro de azufre se añadieron gradualmente a una solución bien agitada de 85 partes de bis(O,O-dietil tiofosfono) disulfuro en 150 partes de



1 8 6 3 9 2

tetracloruro de carbono. Al cabo de 1,2 hora, la temperatura de la mezcla había subido a 50-C y comenzó a separarse azufre. Después de reposar durante 24 horas, el líquido claro se decantó de una masa semi-sólida de azufre y se destiló a presión reducida para eliminar el tetracloruro de carbono. La ulterior destilación dió 75 partes (rendimiento 85%) de O,O-distil-clorotiofosfato.

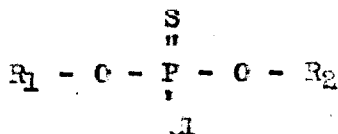
De igual manera pueden prepararse otros ésteres de clorotiofosfato alcohólico, aralcohólico y arílico haciendo reaccionar el correspondiente bis(tiofosfeno) sulfuro con un agente de cloración seleccionado del grupo consistente en cloro, monocloruro y dicloruro de azufre.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 20 de diciembre de 1947, bajo el número 794.117, se recoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

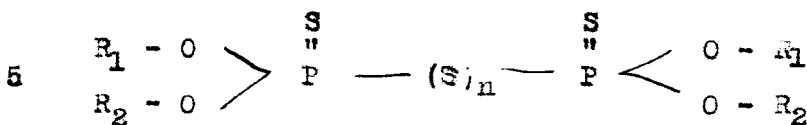
1º. - Un método de preparar un clorotiofosfato orgánico de la fórmula general





1 8 6 3 9 2

en la cual R_1 y R_2 son radicales alcohólicos, aralcohólicos o arílicos, caracterizado por hacer reaccionar un bis(tiofosfeno)sulfuro de la fórmula general



10 donde R_1 y R_2 tienen el significado antes citado, y n es un número entero, con un agente de cloración seleccionado del grupo consistente en cloro, monocloruro de azufre y dicloruro de azufre.

2º. - Un método según se reivindica en el punto 1º, para preparar un clorotiofosfato dialcohílico, caracterizado por hacer reaccionar un bis(dialcohol tiofosfeno)sulfuro con cloro

15 3º. - Un método según se reivindica en el punto 1º, para preparar un clorotiofosfato dialcohílico, caracterizado por hacer reaccionar un bis(dialcohol tiofosfeno)sulfuro con monocloruro de azufre.

20 4º. - Un método según se reivindica en el punto 1º, para preparar un clorotiofosfato dialcohílico, caracterizado por hacer reaccionar un bis(dialcohol tiofosfeno)sulfuro con dicloruro de azufre.

25 5º. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura dentro de la escala aproximada de 0º a 60ºC.

6º. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la



1 8 63 92

reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte.

7º. - Un método de preparar un clorotiofosfato orgánico.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de siete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 24 DIC. 1948

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por ~~Post~~