

192541



192541

MEMORIA DESCRIPTIVA
QUE SE ACOMPAÑA A LA SOLICITUD DE REGISTRO DE
PATENTE DE INVENCION
POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA, SU PROTECTORADO Y
POSESIONES,

a favor de:

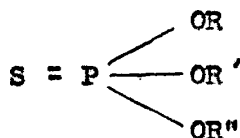
"FABRICA ESPAÑOLA DE PRODUCTOS QUIMICOS Y FAR-
MACEUTICOS S.A." DOMICILIADA EN BILBAO,

por:

"NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TIO-
FOSFATOS ORGANICOS NITRADOS EN POSICION PARA".

- - - - -

Recientemente han adquirido gran impor-
tancia como insecticidas, ciertos ésteres alifá-
tico-aromáticos nitrados del ácido tiofosfórico,
que corresponden a la fórmula general



192541



- 2 -

donde R, R' y R" representan radicales alquílicos, aralquílicos o arílicos iguales o diferentes. La actividad máxima de estos compuestos reside en los derivados nitrados en posición "para"

10

Los métodos conocidos hasta la fecha para la fabricación de compuestos del tipo citado, se basan en la condensación de un halógeno tiofosfato alquílico con el p-nitrofenol o cualquiera de sus sales alcalinas. Estos procedimientos requieren la preparación previa del p-nitrofenol, con la consiguiente separación de isómeros, que alarga el proceso y origina sub-productos de poca o ninguna utilidad.

15

20

Se ha descubierto ahora, que pueden obviarse estos inconvenientes, condensando el halógeno tiofosfato-alquílico con el fenol o cualquiera de sus sales alcalinas y tratando enseguida el producto resultante con mezcla sulfonítrica, según se detalla en los ejemplos que luego siguen. Con este proceder los rendimientos en el derivado para-nitrado, son casi cuantitativos y no hay sub-productos que encarezcan la fabricación. El presente invento se refiere por lo tanto a la nitración, precisamente en posición para, de los ésteres mixtos alifático-aromáticos del ácido tiofosfórico.

25

30

EJEMPLO 1º.

Se vierte con agitación una disolución

192541



- 3 -

35 de 169,5 grs. (1 mol) de tiocloruro de fósforo
en 400 grs. de benceno, sobre otra disolución
de 136 grs. (2 moles) de etilato sódico en 1.100
grs. de alcohol etílico, manteniendo la tempera-
tura por debajo de 15°C. Después de varias horas
se concentra al vacío y el producto resultante se
40 vierte sobre agua, se decanta y se seca. El pro-
ducto obtenido se disuelve en 550 grs. de alcohol
de 96° y se hace reaccionar a reflujo durante 5
horas, con 87 grs. (3/4 mol) de fenato sódico. Se
evapora el disolvente en vacío y el residuo se -
45 vierte en pequeñas porciones sobre una mezcla
fría de 45 grs. de ácido sulfúrico de 66 Bé y 51
grs. de ácido nítrico fumante, procurando que la
temperatura no rebase los 4°C. Terminada la adi-
ción, se agita un par de horas, se vierte sobre
50 un exceso de agua y se separa por decantación,
el p-nitro-fenil tiofosfato dietílico, en forma
aceitosa con un rendimiento del 95% de la teo-
ría.

EJEMPLO 2º.

55 Una disolución de 169,5 grs. (1 mol)
de tiocloruro de fósforo en 400 grs. de benceno
se vierte sobre otra disolución de 68 grs. (1 mol)
de etilato sódico en 600 grs. de alcohol etílico
procurando que la temperatura no rebase los 15°C.
60 Tras varias horas de agitación se concentra en va-



- 4 -

192541

65 cio y el residuo se vierte sobre agua, se decanta
y seca. El producto obtenido se disuelve en 550
grs. de alcohol de 96° y se hace reaccionar a re-
flujo durante 8 horas con 174 grs. (1,5 moles) de
70 fenato sódico. Evaporado el disolvente en vacío,
se vierte el residuo en pequeñas porciones sobre
una mezcla fría de 90 grs. de ácido sulfúrico -
66 Bé y 102 grs. de ácido nítrico fumante, tenien-
do cuidado que la temperatura no suba de 5°C. Des-
pues de 3 horas de agitación se vierte sobre un
exceso de agua y se separa por decantación el
p-nitrofenil tiofosfato de etilo, como una masa
parda aceitosa, con un rendimiento del 90% de la
teoría.

75

EJEMPLO 3º.

80 A una mezcla enfriada a 0°C. de 248 grs.
de tiofosfato fenil-dietílico obtenidos como en
el ejemplo 1º., y 270 grs. de ácido sulfúrico de
66 Bé se vá añadiendo en el transcurso de unas dos
horas y procurando que la temperatura no pase de
5°C. 160 grs. de nitrato sódico. Terminada la
adición se agita un par de horas a la temperatura
ambiente y finalmente se vierte la masa sobre un
85 exceso de agua y se separa por decantación una
masa aceitosa parda constituida, por el tiofosfato
dietyl-p-nitrofenílico, técnicamente puro y con
rendimiento del 95% de la teoría.



90

Descrito suficientemente el nuevo proceso que constituye la mejora introducida en la fabricación de tiofosfatos orgánicos nitrados en posición para, se formulan las siguientes

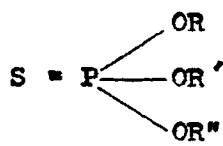
REIVINDICACIONES.

95

Se reivindica como de invención propia para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, su Protectorado y Posesiones, por un periodo de veinte años que señala la Ley, los siguientes puntos:

1ª.- El nuevo procedimiento de obtención de compuestos de la fórmula general

100



105

en la que R, R' y R'' representan radicales alquílicos, aralquílicos o arílicos iguales o diferentes, siendo por lo menos uno de ellos un nitro-derivado en posición "para", caracterizado por el hecho de que se trata con una mezcla nitrante un tiofosfato arílico, aralquílico o alquílico para obtener el correspondiente nitro-derivado en posición para.

110

2ª.- El procedimiento segun la reivindicación anterior, caracterizado, porque el

192541



- 6 -

nitro-derivado en posición "para" se obtiene con exclusividad de los otros isómeros posibles.

115

3º.- El procedimiento según las reivindicaciones que anteceden, caracterizado además, porque la nitración se hace en frío, y en ausencia de disolventes.

120

4º.- NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE TIPOFOSFATOS ORGÁNICOS NITRADOS EN POSICIÓN PARA.

Sean cuales fueren las circunstancias especiales que concurren con la esencialidad de la Patente definida en las anteriores reivindicaciones.

Madrid 15 de Abril de 1950.

El Ingeniero-Agente.

Guillermo Helomeda