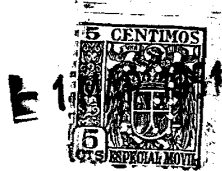


P - 8.781.-

Case 12.538.-

196779

21 MAR 1951



**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

196779

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

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:

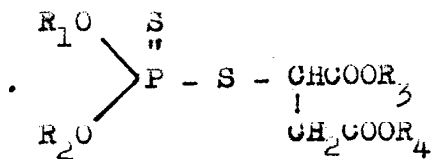
" UN METODO PARA PREPARAR ESTERES DE FOSFATO ".-

El presente invento se refiere a la preparación de
esteres de fosfato.-

Estos esteres de fosfato son nuevos compuestos que
se conforman a la fórmula general



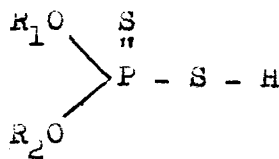
196779



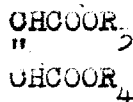
5 donde R_1 y R_2 son radicales de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, y R_3 y R_4 son hidrógeno, o radicales de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, o derivados halogenados de los mismos.-

10 En estos ésteres de fosfato, las R pueden ser los mismos radicales o radicales diferentes, y cuando representan radicales alifáticos, ha de entenderse que representan tanto los de cadena recta como los de cadena ramificada, los saturados y no saturados y los de hidrocarburos cicloalifáticos. Ejemplos típicos de estos radicales son el metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, amilo sec.; n-hexilo, 15 2-etilhexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, oleilo, cetilo, cerilo, alilo, ciclohexilo, fenilo y naftilo.-

20 De acuerdo con el invento, estos ésteres de fosfato se preparan haciendo reaccionar un fosfato ácido de la fórmula



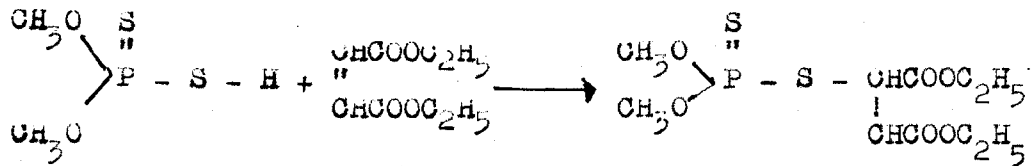
25 con un compuesto no saturado de la fórmula



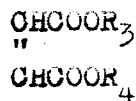


196779

Una reacción típica en la cual ácido O,O-dimetil ditioposfórico se hace reaccionar con maleato dietílico para producir S-(1,2-dicarbetoxietyl) O,O-dimetil ditioposfato puede ilustrarse como sigue:



Los compuestos no saturados utilizados con el presente procedimiento pueden ser ácido maléico, los ésteres ácidos de maleato, los ésteres neutros de maleato, o sus isómeros, ácido fumárico, los ésteres ácidos de fumarato y los ésteres neutros de fumarato. Por consiguiente, ha de entenderse que la fórmula



usada en esta descripción y en las reivindicaciones anejas, pretende representar tanto los compuestos de maleato como los de fumarato.-

Cuando uno de los reactivos, o ambos, son sólidos, la reacción se lleva a cabo preferentemente en presencia de un disolvente. Tales disolventes incluyen los alcoholes monovalentes alifáticos de bajo peso molecular, las cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metil-etil cetona, metil isobutil cetona, metil bencil cetona, ciclohexanona, acetofenona, y similares; ésteres alifáticos, tales como el acetato de etilo, acetato de amilo, 2-etilhexil acetato, propionato de

1 MAR



196779

metilo, butirato de metilo, butirato de etilo, y butirato de isopropilo; dioxano, benceno, nitrobenceno, clorobenceno, tolueno, xilol, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dimetoxietano, y los fosfatos trialcoolicos, tales como el fosfato de trimetilo, el fosfato de trietilo, y el fosfato de triisopropilo.-

La reacción se lleva a cabo con preferencia a una temperatura dentro de la gama de aproximadamente 200 a 1500 C. Sin embargo, pueden emplearse temperaturas fuera de esta gama según el tipo de reactivos y de disolventes utilizados.-

La reacción puede ser acelerada usando un catalizador de amina terciaria alifática, tal como, por ejemplo, trietilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, tri-2-etilhexilamina, y similares. La cantidad de catalizador empleada está usualmente dentro de la gama de 0,2 a 2%, referida al peso total de los reactivos.-

Puede emplearse un agente de anti-polimerización, tal como la hidroquinona, para protegerse contra la polimerización del compuesto de maleato o de fumarato.-

Los ejemplos siguientes ilustrarán aún más el invento.

E J E M P L O I.-

Una mezcla de 108 grs., de ácido O,O-dietil ditiofosfórico, 86 grs., de fumarato dietílico, y 0,2 grs., de hidroquinona, se calentó a 650 C., durante 24 horas, y se dejó enfriar luego a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se recogió en 300 c. c. de benceno, se lavó con solución



196779

al 10% de carbonato sódico, y con agua. La capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro, se filtró, y se concentró en el vacío. El residuo, S-(1,2-dicarbetoietil) O,O-dietil ditiofosfato, era un líquido incoloro, con un índice de refracción n_D^{25} 1,4895, que pesó 170 grs., (rendimiento, 94%).

EJEMPLO II.-

72 grs., de maleato dimetilico se añadieron en pequeñas porciones a una mezcla de 94,5 grs., de ácido O,O-dimetil ditiofosfónico, 1 c.c. de trietilamina, y 0,5 grs., de hidroquinona. Se aplicó refrigeración según era preciso para mantener la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 60° C., Después de la reacción exotérmica inicial hubo cesado, la mezcla se calentó a 65° durante 16 horas, se dejó enfriar a la temperatura ambiente, y se disolvió en benceno. La solución bencénica se lavó con solución al 10% de carbonato sódico y con agua. La capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro, se filtró y se calentó en el vacío para eliminar el benceno. El residuo, S-(1,2-dicarbometoxietil) O,O-dimetil ditiofosfato, era un líquido incoloro claro con un índice de refracción n_D^{25} 1,5080, que pesó 138 grs., (rendimiento, 91%).-

EJEMPLO III.-

Se empleó el procedimiento del ejemplo II usando 34,4 grs., de fumarato dietilico, 37,8 grs., de ácido O,O-dimetil ditiofosfónico, 0,3 c.c. de trietilamina y 0,2 grs., de



196779

hidroquinona. Se obtuvieron 50,8 grs. (rendimiento, 77%) de S-(1,2-dicarbetoietil) O,O-dimetil ditiqfosfato. El producto era un líquido incoloro con un índice de refracción n_D^{25} 1,4970.-

E J E M P L O IV.

SE empleó el procedimiento del ejemplo II usando 40 grs. de maleato di-n-propilato, 40 grs. de ácido O,O-dimetil ditiocesforico, 0,5 c.c. de trietilamina, y 0,5 grs. de hidroquinona. La mezcla de reacción se calentó a 65°C., durante un período de 23 horas. Se obtuvieron 58 grs. (rendimiento, 81%) de S-(1,2-dicarbo-n-propoxietil) O,O-dimetil ditiocesfato. El producto era un líquido incoloro con un índice de refracción n_D^{25} 1,4890.-

E J E M P L O V.

Se empleó el procedimiento del ejemplo II usando 40 grs. de maleato diidopropilico, 40 grs. de ácido O,O-dimetil ditiocesforico, 0,5 c.c. de trietilamina, y 0,2 grs. de hidroquinona. La mezcla de reacción se calentó a 65°C., durante 24 horas. Se obtuvieron 63 grs. (rendimiento, 88%) de S-(1,2-dicarbisopropoxietil) O,O-dimetil ditiocesfato. El producto era un líquido rosa claro con un índice de refracción n_D^{25} 1,4862.-

E J E M P L O VI

Se empleó el procedimiento del ejemplo 2 usando 72

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**



193779

grs. de maleato dimetilico, 108 grs. de ácido O,O-dietil ditioposfórico, 1 c.c. de trietilamina, y 0,2 grs. de hidroquinona. La mezcla de reacción se calentó a 65º C., durante 24 horas.

5 Se obtuvieron 155,5 grs. (rendimiento, 94%) de S-(1,2-dicarbometoxietil) O,O-dietil ditioposfato. El producto era un líquido incoloro con un índice de refracción n_D^{25} 1,4970.-

E J E M P L O VII.

10 Se empleó el procedimiento del ejemplo 2 usando 86 grs. de fumarato dietilico, 111 grs. de ácido O,O-dietil ditioposfórico, 1 c.c. de trietilamina y 0,2 grs. de hidroquinona. Se obtuvieron 165 grs. (rendimiento, 92%) de S-(1,2-dicarbeto-xietil) O,O-dietil ditioposfato. El producto era un líquido incoloro con un índice de refracción n_D^{25} 1,4887.-

E J E M P L O VIII.

20 Una mezcla de 24,1 grs. de bis(2-cloroetil)fumarato, 22,3 grs. de ácido O,O-dietil ditioposforico, 50 c.c. de xilol, 0,3 c.c. de trietilamina, y 0,2 grs. de hidroquinona, se calentó a 65º C., durante un periodo de 84 horas. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente, se diluyó con 50 c.c. de xilol, se lavó con solución al 5% de carbonato sodico y con agua. La capa organica se secó sobre Drierita, se filtró, y se calentó en el vacío para eliminar el xilol. El residuo, 25 S-{1,2-bis [carbo(2-cloroetoxi)] etil} O,O-dietil ditioposfato, era un líquido amarillo palido con un índice de refracción n_D^{25} 1,5110, que pesó 31,9 grs. (rendimiento, 75%).-



EJEMPLO IX. 196779

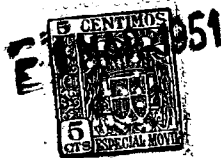
5 Se empleó el procedimiento del ejemplo II usando 40 grs. de maleato di-n-propílico, 42,7 grs. de ácido 0,0-dietil ditiofosforico, 0,5 c.c. de trietilamina, y 0,5 grs. de hidroquinona. La mezcla de reacción se calentó a 65º C., durante 23 horas. Se obtuvieron 74,5 grs. (rendimiento, 96%) de S-(1,2-dicarbo-n-propoxietil) 0,0-dietil ditiofosfato. El producto era un líquido incoloro con un índice de refracción n_D^{25} 1,4852.-

EJEMPLO X.

15 Se empleó el procedimiento del ejemplo II usando 40 grs. de maleato diidopropílico, 43,2 grs. de ácido 0,0-dietil ditiofosforico, 0,5 c.c. de trietilamina, y 0,2 grs. de hidroquinona. La mezcla de reacción se calentó a 65º C., durante 24 horas. Se obtuvieron 76 grs. (rendimiento, 98%) de S-(1,2-dicarbaisopropoxietil) 0,0-dietil ditiofosfato. El producto era un líquido amarillo palido con un índice de refracción n_D^{25} 1,4805

EJEMPLO XI.

25 39,2 grs. de maleato dialilico se añadieron lentamente a una mezcla de 44,5 grs. de ácido 0,0-dietil ditiofosforico, 0,5 c.c. de trietilamina y 0,5 grs, de hidroquinona. Después de que hubo cedido una reacción suavemente exotermica, la mezcla se calentó a 65º C., durante 16 horas. La mezcla de



196779

reacción se enfrió a la temperatura ambiente, se lavó con solución al 5% de carbonato sódico, y con agua, se secó sobre Drierite, y se filtró, para dar 31,4 grs. de S-(1,2-dicarbaloxietil) O,O-dietil ditiofosfato, un líquido incoloro con un índice de refracción n_D^{25} 1,500.-

E J E M P L O XII.

Se empleó el procedimiento del ejemplo 11 usando 22,8 grs. de fumarato di-n-butílico, 22 grs. de ácido O,O-dietil ditiofosforico, 0,3 c.c. de trietilamina, y 0,2 grs. de hidroquinona. La mezcla de reacción se calentó a 65º C., durante 21 horas. Se obtuvieron 31 gramos (rendimiento, 75%) de S-(1,2-dicarbo-n-butoxietil) O,O-dietil ditiofosfato. El producto era un líquido incoloro con un índice de refracción n_D^{25} 1,4814.-

E J E M P L O XIII.

Se empleó el procedimiento del ejemplo 11 usando 22,8 grs. de fumarato diisobutílico, 22 grs. de ácido O,O-dietil ditiofosforico, 0,3 c.c. de trietilamina, y 0,2 grs. de hidroquinona. La mezcla de reacción se calentó a 65º C. durante 24 horas. Se obtuvieron 25,3 grs. (rendimiento 61%) de S-(1,2-dicarbiso-butoxietil) O,O-dietil ditiofosfato. El producto era un líquido incoloro con un índice de refracción n_D^{25} 1,4793.-



196779

EJEMPLO XIV.

5 Una mezcla de 68 grs. de bis-(2-etilhexil) maleato, 45,5 grs. de ácido 0,0-dietil ditiofosforico, 150 c.c. de benceno, y 2 c.c. de trietilamina, se dejó reposar a la temperatura ambiente durante 35 días. La mezcla de reacción se lavó entonces con solución al 5% de carbonato sódico, y con agua. La capaorganica se secó sobre Drierite, se filtró y se concentró en el vacío, dejando 95 grs. (rendimiento, 90%) de S- $\left\{ 1,2\text{-bis}[\text{carbo}(2\text{-etilhexiloxi})]\text{etil} \right\}$ -0,0 dietil ditiofosfato, un líquido amarillo palido con un índice de refracción n_D^{25} 1,4780.-

10

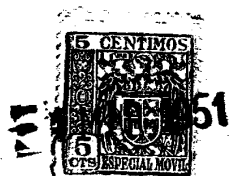
EJEMPLO XV.

15 Se empleó el procedimiento del ejemplo II usando 45,2 grs. de bis(2-butiloctil) maleato, 22,3 grs. de ácido 0,0-dietil ditiofosforico, 0,5 c.c. de trietilamina y 0,2 grs. de hidroquinona. Se obtuvieron 58,1 grs. (rendimiento, 91%) de S- $\left\{ 1,2\text{bis}[\text{carbo}(2\text{-butiloctiloxi})]\text{etil} \right\}$ -0,0-dietil ditiofosfato. El producto era un líquido amarillo palido con un índice de refracción n_D^{25} 1,4755.-

20

EJEMPLO XVI.

25 Se empleó el procedimiento del ejemplo II usando 26,8 grs. de fumarato difenilico, 22,3 grs. de ácido 0,0-dietil ditiofosforico, 1 c.c. de trietilamina, y 1 gr. de hidroquinona. La mezcla de reacción se calentó a 65º C. durante



196779

un período de 76 horas. Se obtuvieron 41 grs. (rendimiento, 90%) de S-(1,2-dicarbofenoxietil) O,O-dietil ditiofosfato. El producto era un líquido pardo viscoso.-

E J E M P L O XVII.

Se empleó el procedimiento del ejemplo 2 usando 17,2 grs. de fumarato dietílico, 23,5 grs. de ácido O,O-diisopropil ditiofosforico, 0,5 c.c. de trietilamina, y 0,5 grs. de hidroquinona. La mezcla de reacción se calentó a 65º C durante 18 horas. Se obtuvieron 34 grs. (rendimiento, 88%) de S-(1,2-dicarbetoxtietil) O,O-diisopropil ditiofosfato. El producto era un líquido incoloro con un índice de refracción n_D^{25} 1,4811.-

E J E M P L O XVIII.

Se empleó el procedimiento del ejemplo II usando 11,2 grs. de fumarato dietílico, 28 grs. de ácido O,O-di-n-decil ditiofosforico, 0,2 c.c. de trietilamina, y 0,2 grs. de hidroquinona. La mezcla de reacción se calentó a 65º C durante 23 horas. Se obtuvieron 33,5 grs. (rendimiento, 88%) de S-(1,2-dicarbetoxtietil)- O,O-di-n-decil ditiofosfato. El producto era un líquido amarillo palido con un índice de refracción n_D^{25} 1,4769.-

E J E M P L O XIX.

Se empleó el procedimiento del ejemplo 14 usando 17,2 grs. de fumarato dietílico, 32,3 grs. de ácido O,O-difenil ditiofosforico, 150 c.c. de benceno, 0,3 c.c. de trietil-



196779

amina, y 0,2 grs. de hidroquinona. La mezcla de reacción se dejó reposar a la temperatura ambiente durante un período de 7 días. Se obtuvieron 33 grs. (rendimiento, 73%) de S-(1,2-dicarbetoietil)-O,O-difenil ditiofosfato. El producto era un líquido pardo palido con un índice de refracción n_D^{25} 1,5532.-

E J E M P L O XX.

Una mezcla de mono-2-etilhexil maleato (0,50 mol) y ácido O,O-diethyl ditiofosforico (0,52 mol) se calentó a 93-94^o C. durante 6 horas y se dejó luego reposar a la temperatura ambiente durante 16 horas. La titulación de una porción del producto con hidroxido sodico 0,1N indicó que la reacción era completa en 99%. el producto era un líquido viscoso amarillo.-

E J E M P L O XXI.

Una mezcla de mono-n-octadecil maleato (0,20 mol) y ácido O,O-diethyl ditiofosforico (0,21 mol) se calentó a 90^o C. durante 4 horas. La titulación de una parte del producto con hidroxido sódico 0,1N indicó que la reacción era completa en 97%. El producto era un líquido viscoso, amarillo.-

Los esteres de fosfato del presente invento son aptos para varios usos, más particularmente como insecticidas, a este respecto muestran una toxicidad notablemente baja para los animales de sangre caliente. También son útiles como fungicidas, plastificantes, inhibidores de la corrosión, agentes de flotación y adiciones para petroleo.-

La presente solicitud que corresponde a la presenta-



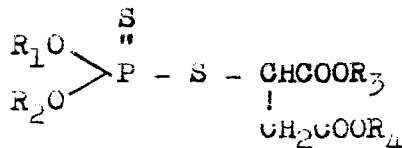
196779

tada en los Estados Unidos de América con fecha 2 de Marzo de 1.950, bajo el número 147.325, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.-

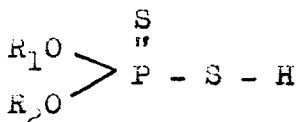
- N O T A -

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

10 19.- Un método de preparar esteres de fosfato de la formula general



15 donde R_1 y R_2 son radicales de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, y R_3 y R_4 son hidrógeno, o radicales de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, o derivados halogenados de los mismos, caracterizado por hacer reaccionar un fosfato ácido de la formula general



con un compuesto no saturado de la formula general



CHCOOR₃
" CHCOOR₄

196779

5 29.- Un método según se reivindica en el punto 19, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente.-

39.- Un método según se reivindica en los puntos 19 o 29, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura dentro de la gama de 20 a 1500 C.-

10 49.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 19 a 39, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de amina alifática terciaria.-

15 59.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 19 a 49, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente de anti-polimerización.-

69.- Un método para preparar esteres de fosfato.-

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.-

20 La presente Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.-

Madrid,

27 MAR. 1951

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder