

PATENTE DE INVENCION  
=====

Le A 1817  
=====

222610  
222610

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

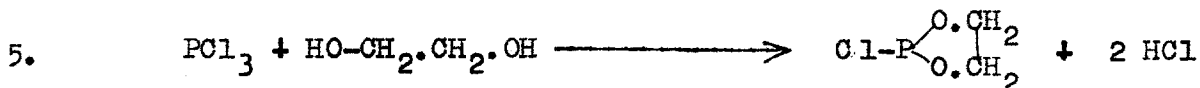
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL  
"ACIDO FOSFORICO".

=====

SOLICITANTE: FARBENFABRIKEN BAYER Aktiengesellschaft, entidad  
alemana, domiciliada en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

Como es sabido, es fácilmente posible hacer reaccionar el tricloruro de fósforo con el glicol de etileno para obtener el cloruro del ácido glicol-fosforoso (comparese Chem.Ztrbl. 1949 I, 487)



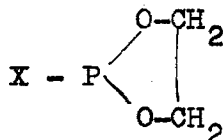
En el cloruro del ácido glicol-fosforoso así obtenido se puede sustituir, fácilmente, el último cloro por el radical de algún alcohol, el radical de un fenol, el radical de un mercaptan alifático o aromático, o, finalmente, por un radical de una base secundaria.

10.



De esta forma, se obtienen compuestos que corresponden a la siguiente fórmula general:

15.

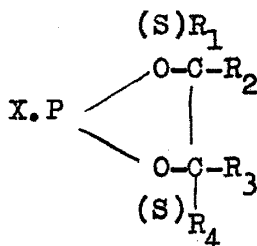


en la que X significa los radicales RO-, ArO-, RS- y Ar-S-, así como R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> radicales alifáticos de cualquier índole y Ar un radical aromático, que puede estar sustituido, en su caso, de manera conveniente.

20.

Se ha podido averiguar, pues, que reaccionan con aldehídos halogenados los compuestos de la fórmula general siguiente

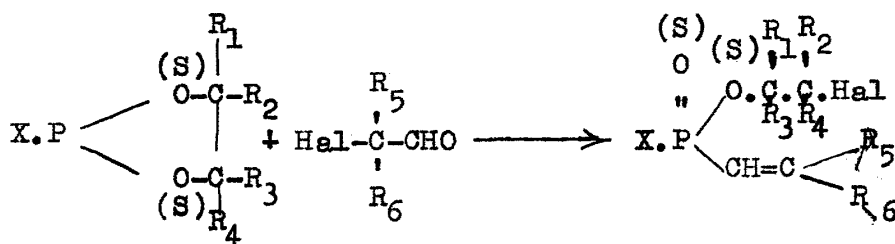
25.



en la que X tiene el significado anteriormente indicado y R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub>, significa hidrógeno o radicales arilo o alkilo, en su caso sustituidos, a saber, de forma que se obtenga, mediante la disociación del anillo, el éster vinílico del ácido fosfórico:

30.

35.



En estas fórmulas, X y R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> tienen el significado indicado, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan hidrógeno, alkilo o un

222610



40. halógeno.

La reacción dá un excelente rendimiento , que no se podía sospechar. En muchos casos, la reacción se hace tan enérgica que, al juntar los componentes, será necesario refrigerar la mezcla. Pero, por otra parte, es

45. posible que ciertos componentes retarden la reacción, en cuyo caso será necesario calentar, durante corto tiempo, los componentes hasta 60-70° , obteniéndose así, de un modo seguro, la reacción.

El transcurso de la reacción se puede hacer más suave, si se emplean disolventes inertes. Entre otros, los hidrocarburos, como por ejemplo, el benzol, el toluol, han demostrado su eficacia.

Las nuevas sustancias obtenidas según el procedimiento reivindicado han demostrado tener alta eficacia insecticida, por lo que se pueden emplear como productos antiparasitarios; además, es posible emplearlos como productos intermedios en la preparación de productos farmacéuticos.

EJEMPLO 12.-

60. 29 g. del éster etílico del ácido glicol-fosforoso (Kp. 12 mm. 52°) se diluyen en 29 ccm. de toluol. Al agitar la mezcla, se le añaden, a 50-60°, 30 g. de cloral. Después de terminar la reacción, se destila el producto obtenido. Se obtienen , finalmente, 35 g. de

65. O-β-cloro-etilo-O-β,β-diclorovinilo-O-etilo-fosfato (Kp. 2/136°). El nuevo producto posee una alta eficacia contra las moscas y una excelente eficacia contra los pulgones.

EJEMPLO 2°.

70. 34 g. del éster β-cloroetílico del ácido



glicol-fosforoso (Kp.9/91<sup>o</sup>) se diluyen con 50 ccm. de toluol. A la temperatura de 65<sup>o</sup> se le añaden, agitando, la solución, 30 g. de cloral y esta temperatura se mantiene aún una hora más. Al fraccionar el líquido así obtenido, se obtienen 55 g. del O,O-di- $\beta$ -cloroetilo-O- $\beta,\beta$ -diclorovinilo-fosfato (Kp. 2 mm. 168<sup>o</sup>). El nuevo producto tiene buenas propiedades insecticidas contra moscas y pulgones.

75.

EJEMPLO 3<sup>o</sup>.

80.

57 g. del n-hexilo-éster del ácido glicol-fosforoso (Kp. 2 mm.80<sup>o</sup>) se diluyen mediante 100 ccm. de toluol. A esta solución se le añaden, gota a gota, a 65<sup>o</sup> , 64 g. de cloral. Esta temperatura se mantiene aún durante 30 minutos más , y luego se fracciona el

85.

producto. De este modo, se obtienen 83 g. del O- $\beta$ -cloroetilo-O- $\beta,\beta$ -diclorovinilo-O-n-hexilo-fosfato.

EJEMPLO 4<sup>o</sup>.

90.

48 g. del  $\beta,\beta,\beta$ -tricloroetiloéster del ácido glicol-fosforoso (Kp. 2 mm:79<sup>o</sup>) se mezclan, agitando, a 60<sup>o</sup>, <sup>con</sup> 30 g. de cloral. La temperatura se mantiene aún durante  $\frac{1}{2}$  hora y, luego, se calienta el producto al

95.

alto vacío de 2 mm. Hg., durante 10 minutos, hasta 70<sup>o</sup>, para eliminar todas las partículas volátiles. Se obtienen 55 g. del O- $\beta$ -cloroetilo-O- $\beta,\beta,\beta$ -tricloroetilo-O- $\beta,\beta$ -diclorovinilo-fosfato. El nuevo éster no se deja destilar con una presión inferior a 2 mm.

EJEMPLO 5<sup>o</sup>.

100.

76 g. de 2,4-dicloro-fenilo-éster del ácido fosforoso (Kp. 2 mm. 135<sup>o</sup>) se mezclan, agitándolos, a 70<sup>o</sup> , con 45 g. de cloral. La temperatura indicada se mantiene



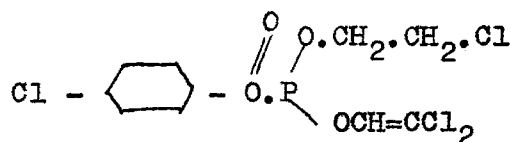
una hora más y, luego, se calienta el producto, como en el ejemplo anterior, durante corto tiempo, al alto vacío. Se obtienen 45 g. del 0-β-cloro-etilo-0β,β-diclorovinilo-0-2,4-diclorofenilo-fosfato en forma de un aceite no destilable.

105.

EJEMPLO 6º.-

Suponiendo condiciones de reacción similares a las del Ejemplo 5º, se obtiene, a base del 4-clorofenilo-éster del ácido glicol-fosforoso (Kp. 2/110º) el compuesto siguiente:

110.



115.

EJEMPLO 7º.-

28 g. del metilo-tiol-éster del ácido glicol-fosforoso (Kp. 14/78-79º) se disuelven en 30 ccm. de benzol. A 40º, se añaden, agitando la solución, 30 g. de cloral y se mantiene la temperatura aún ½ hora más.

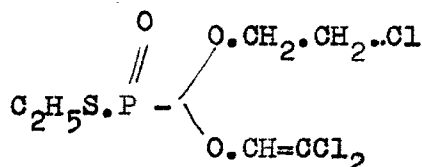
120.

Al fraccionar, se obtienen 30 g. del 0-β-cloroetilo-0β,β-diclorovinilo-S-metilo-tiofosfato (Kp. 3 mm. 138º). El nuevo compuesto tiene eficacia contra las moscas.

EJEMPLO 8º.

De modo análogo, se puede obtener el compuesto siguiente (Kp. 2/134º):

125.



Este compuesto tiene eficacia contra los pulgones y las arañas rojas.

130.



EJEMPLO 9º.

- 29 g. del fenilo-tiol-éster del ácido glicol-fosforoso (Kp. 2 mm. 123º) se disuelven en 40 ccm. de toluol. Agitando la solución, se le añaden, a 64º, 22 g. de cloral y se calienta, durante una hora, a 70º. Después de fraccionar el producto, se obtienen 37 g. de  $\beta$ -cloroetilo- $\beta, \beta$ -diclorovinilo-éster del ácido fenilo-tiolfosfórico. Kp. 2 mm 174º.

EJEMPLO 10º.

140. 27 g. de dimetiloamida del ácido glicol-fosforoso (Kp. 12 mm. 65º) se disuelven en 100 ccm. de toluol, a 50º y agitando la solución, se le añaden, gota a gota, 30 g. de cloral. La temperatura se mantiene aún durante 10 minutos más. Mediante la destilación se obtienen 35 g. de dimetiloamida del ácido O- $\beta$ -cloroetilo-O- $\beta, \beta$ -dicloroetilo-fosfórico (Kp. 2 mm 137º). El nuevo producto tiene alta eficacia contra los pulgones.

EJEMPLO 11º.

150. 46 g. (0,377 mol.) del éster metílico del ácido glicol-fosforoso (Kp. 13/43º) se disuelven en 150 ccm. de benzol. Empezando a una temperatura de 20º., se le añaden, gota a gota, 55,5 g. (0,377 mol.) de cloral recién destilado, así que la reacción, que tiene un transcurso fuertemente exotérmico, no dé lugar, a temperaturas más altas que 70-75º, por lo que se debe refrigerar. Agitando la masa, se la hace enfriar y luego se obtienen, mediante fracción, 73 g. del O- $\beta$ -cloroetilo-O- $\beta, \beta$ -diclorovinilo-O-metilo-fosfato (Kp. 0,01 mm. 65-66º), en forma de un aceite incoloro e insoluble en



agua.

222610

N O T A

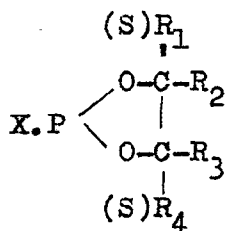
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL ACIDO FOSFÓRICO"; caracterizándose por lo siguiente:

165.

170.

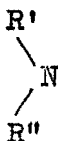
1º.- Procedimiento para la obtención de derivados del ácido fosfórico, caracterizándose porque se hacen reaccionar los compuestos de la fórmula general

175.



180.

en la que X significa uno de los radicales RO-, Ar.O-, RS-, AR-S- ó

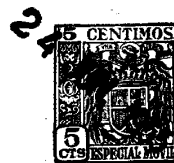


siendo R,R' y R'' radicales alifáticos de cualquier índole y Ar un radical aromático sustituido, en su caso, de cualquier modo apropiado, y R<sub>1</sub> hasta R<sub>4</sub> significan hidrógeno o radicales alkilo o arilo sustituidos, en su caso, junto con aldehidos α-halogenados, en ciertos casos, calentando la mezcla de reacción.

185.

190.

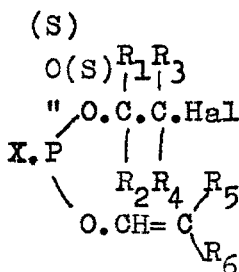
2º.- Procedimiento para la obtención de derivados



del ácido fosfórico de la fórmula general

222610

195.



200.

en la que X significa uno de los radicales RO-, Ar.O-, RS-, AR-S- ó  $\text{R}' \text{N}$ , siendo R, R' y R'' radicales alifáticos de cualquier R'' índole, Ar un radical aromático sustituido, en su caso, de un modo cualquiera apropiado, R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> hidrógeno o radicales alkilo o arilo sustituidos, en su caso, y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> un alkilo o halógeno.

205.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de derivados del ácido fosfórico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 de junio de 1955.

FARBENFABRIKEN BAYER  
Aktiengesellschaft.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET  
P. P.