



222976

222976

222976

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE DERIVADOS DEL ÁCIDO FOSFOROSO", a favor de CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, de nacionalidad suiza, domiciliada en BASEL (Suiza).

• = •

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de derivados del ácido fosforoso.

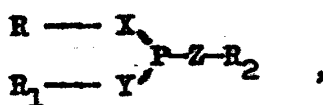
Es sabido que los triarilfosfitos al ser calentados con alcoholes alifáticos, eventualmente en presencia de alcoholatos metálicos, experimentan una reesterificación, con lo cual se originan, ya sea fosfitos mixtos alcoíl-arilsubstituidos, ya sea ésteres fosfínicos.

Ahora bien, se ha encontrado que se llega a valiosos derivados del ácido fosforoso, si se calienta tales compuestos del fósforo trivalente que presentan dos radicales orgánicos enlazados en



222976

un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno con el átomo de fósforo, y un radical alifático de peso molecular inferior enlazado con el átomo de fósforo en un átomo de oxígeno o de azufre, con alcoholes o mercaptanos, cuyo peso molecular es mayor que el del alcohol o mercaptan que corresponde al radical alifático de peso molecular inferior, con lo cual tiene lugar una reesterificación. Los compuestos de fósforo a utilizar como materiales de partida, corresponden a la fórmula general

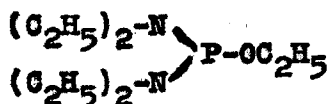


en la cual significan

- 10. R y R₁ cualesquiera radicales orgánicos;
- R₂ un radical alifático de peso molecular inferior;
- X e Y oxígeno, azufre, >NH, o >N-R, y
- Z oxígeno o azufre.

De preferencia se recurre a compuestos en los que X, Y y Z simbolizan oxígeno y R, R₁ y R₂ radicales alcohólicos de peso molecular inferior, es decir trialcoilfosfitos, como fosfito de trietilo, o fosfito de trimetilo. Aparte de estos compuestos, utilizados de preferencia, pueden ser utilizados asimismo, compuestos en los que R y/o R₁ significan radicales aromáticos, por ejemplo fosfito de di-fenil-etilo o fosfito de fenil-dietilo.

Entre los compuestos que contienen nitrógeno, se cita el compuesto de fórmula



Los alcoholes y mercaptanos, mediante los cuales es causada la transposición pueden pertenecer a la serie alifática, cicloalifática, aralifática, o heterocíclica. De preferencia se utiliza alcoholes mono- o polivalentes que pueden estar even-

222976

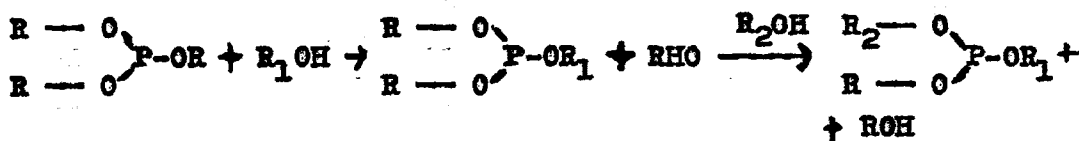
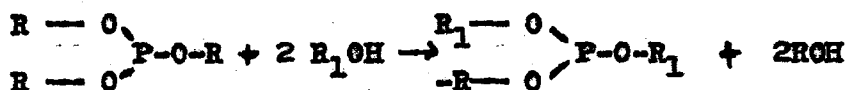


tualmente substituídos. Se cita por ejemplo alcohol propílico, isopropílico, butílico, hexílico, 2-etil-butílico, estílico, 2-butilestílico, laurílico, oleílico, octadecílico, alílico, o 2-cloroestílico. También entran en consideración alcoholes con

- 5. grupos halógeno, sulfociano, ciano, nitro, éter, éster y amida. Entre los alcoholes aralifáticos se cita el alcohol bencílico, entre los cicloalifáticos el ciclohexanol y entre los heterocíclicos el alcohol tetrahidrofurfurílico.

- 10. Según las proporciones cuantitativas aplicadas y los materiales de partida utilizados pueden ser reesterificados uno o dos grupos éster, a cuyo efecto, en el caso citado en último lugar, ambos grupos éster pueden ser substituídos por el mismo o por distintos grupos.

- 15. A continuación se presenta esquemáticamente estas proporciones en el ejemplo de fosfitos



- 20. La transposición es causada por calentamiento de los componentes, a cuyo efecto se destila convenientemente el alcohol fácilmente volátil que se va formando. Para facilitar este se puede operar en una corriente de gas inerte, por ejemplo en una corriente de nitrógeno, o bajo presión disminuída. Eventualmente, puede ser ventajoso emplear juntamente disolventes inertes y catalizadores. Si se ha de reesterificar solamente un grupo éster, entonces se recomienda utilizar un gran exceso en el

222976



componente de fosfite; si en cambio han de substituirse dos grupos, es indicada la aplicación de cantidades aproximadamente estequiométricas. Como temperaturas reaccionales favorables se ha encontrado las comprendidas entre 100° y 200°.

5. El procedimiento según la invención conduce en parte a compuestos conocidos, en parte a compuestos nuevos, los cuales por esta razón forman también objeto de la presente invención. Los compuestos constituyen valiosos productos intermedios. Pueden servir para la preparación de medios auxiliares para las
10. industrias textil, del cuero o papelera, o para la preparación de productos farmacéuticos o productos antiparasitarios. Los productos preparados partiendo de trialcilfosfites de peso molecular inferior, por ejemplo, adicionan fácilmente con azufre, y entran en la reacción de Michaelis-Arbuzew con halogenucompuestos.
- 15.

En los siguientes ejemplos las partes significan partes en peso. La relación entre parte en peso y parte en volumen es la misma que hay entre el kilogramo y el litro. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

20. EJEMPLO 1

- En un matraz redondo que está provisto de una pequeña columna de destilación, un termómetro y un tubo de admisión de gas para nitrógeno, son calentadas 108 partes de alcohol bencílico y 664 partes de trietilfosfite. La reesterificación empieza a 115°, destilándose alcohol etílico que es recogido. Se sigue calentando, haciendo subir la temperatura en aproximadamente una hora a 145-150°. En suma destilan 46 partes de alcohol etílico.
- 25.

- Seguidamente la masa reaccional es destilada bajo presión disminuida. Se recupera primero 491 partes de trietilfosfite.
- 30.



222976

Seguidamente destila el bencildietilfosfite a $84^{\circ}/0,3$ mm. El rendimiento es de 91%.

El producto de transposición adiciona cuantitativamente 1 átomo de azufre. La reacción es intensamente exotérmica. Se

5. adiciona a 22,8 partes de bencildietilfosfite, en pequeñas porciones, 3.2 partes de azufre finamente molido, procurando mediante enfriamiento que la temperatura no exceda de 70° . A continuación se adiciona aún un pequeño exceso de 0.62 partes de azufre, calentando la masa reaccional a 70° durante 10 minutos.

10. El azufre ya no reacciona. Después del enfriamiento el azufre no transpuesto es filtrado, recuperándose prácticamente el exceso total. 22.8 partes de bencildietilfosfite han adicionado 3.22 partes de azufre.

El bencildietil-fosfite reacciona asimismo según Michaelis

15. con halogenocompuestos.

EJEMPLO 2

Se procede como se describe en el ejemplo 1, pero se calienta una mezcla de 664 partes de trietilfosfite y 160 partes de sulfuro de beta-oxietil-ciclohexilo, primero a 130° , luego paulatinamente hasta $145-150^{\circ}$. En $1\frac{1}{2}$ hora se destilan 40 partes de alcohol etílico. A continuación la masa reaccional es

20. destilada al vacío, recuperándose 515 partes de trietilfosfite y 20 partes de sulfuro de beta-oxietil-ciclohexilo. A $104^{\circ}/0,2$ mm destilan 206 partes de (ciclohexilsulfoetil)-dietilfosfite.

25. El compuesto adiciona bajo idénticas condiciones a las descritas en el ejemplo 1, 1 átomo de azufre y entra igualmente en la reacción según Michaelis.

EJEMPLO 3

Se procede tal como se describe en el ejemplo 1, pero se

30. calienta una mezcla de 723 partes de trietilfosfite y 115 par-



222976

tura es aumentada en $1\frac{1}{2}$ hora a 145° . Con la destilación de la masa de reacción bajo presión disminuida, primero se obtiene 425 partes de trietilfosfite y a continuación, a $72-73^\circ/0.3$ mm, beta-cianetil-dietilfosfite en un rendimiento del 70%. Como última fracción destila, a $150^\circ/0.5$ mm, una pequeña cantidad de di-beta-cianetil-etilfosfite.

19.1 partes de beta-cianetil-dietilfosfite adicionan 3.17 partes de azufre. El compuesto puede ser transpuesto asimismo según Michaelis.

10. EJEMPLO 6

Se procede de la manera descrita en el ejemplo 1, pero se calienta una mezcla de 664 partes de trietilfosfite y 78 partes de alcohol alílico. La reacción empieza a 105° y destila etanol. Se hace subir la temperatura en $1\frac{1}{2}$ hora hasta 125° , siendo recogidas 42 partes de alcohol etílico. Seguidamente el exceso de trietilfosfite es destilado (se recupera 456 partes). El residuo es destilado fraccionadamente bajo presión disminuida. A $64-66^\circ/12$ mm destilan 180 partes de alildietilfosfite, lo cual corresponde a un rendimiento del 76% calculado sobre el alcohol alílico. Como segunda fracción son obtenidas 17 partes de dialiletilfosfite, lo cual corresponde a un rendimiento de 20% calculado sobre el alcohol alílico. El alildietilfosfite adiciona cuantitativamente un átomo de azufre y se puede transponer también según Michaelis con halogenocompuestos.

25. EJEMPLO 7

Se procede como se describe en el ejemplo 1, pero se calienta una mezcla de 332 partes de trietilfosfite y 49 partes de alcohol furfurílico. La reesterificación comienza a 120° ; se hace subir la temperatura en $1\frac{1}{2}$ hora a 145° , destilando 18 partes de alcohol etílico; seguidamente se fracciona la masa



22976

reaccional bajo presión disminuída. Primero son obtenidas 247 partes de trietilfosfite y 18 partes de alcohol furfurílico, seguidamente destilan, a 59°/0.4 mm, 60 partes de furfurildietilfosfite. El producto reaccional adiciona azufre, pudiendo ser condensado según Michaelis con halogenocompuestos.

EJEMPLO 8

Se procede tal como se describe en el ejemplo 1, pero se calienta una mezcla de 307 partes de trietilfosfite y 324 partes de alcohol bencílico. La reesterificación empieza a 125°; el tiempo de reacción es extendido a 3 horas, haciendo subir la temperatura paulatinamente a 145°. Seguidamente se fracciona la masa de reacción bajo presión disminuída. Primero son obtenidas 41 partes de trietilfosfite, seguidamente a 76°/0.4 mm 121 partes de bencildietilfosfite, luego a 136-137°/0.35 mm. 222 partes de dibenciletilfosfite y, finalmente, aun aproximadamente 100 partes de tribencilfosfite. El alcohol bencílico utilizado, por consiguiente, ha sido consumido en 16% para la preparación del derivado monosustituído y en 52% para la del derivado disustituído. Ambos productos adicionan azufre y entran en la reacción de condensación según Michaelis.

La invención en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



NOTA

222976

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza n° 7875 del 9 de julio de 1954.

5. 1. Procedimiento para la preparación de derivados del ácido fosforeso, caracterizado porque se calienta tales compuestos del fosforo trivalente que presentan dos radicales orgánicos enlazados al átomo de fósforo en un átomo de oxígeno, de azufre e de nitrógeno, y un radical alifático de peso molecular inferior enlazado al átomo de fósforo en un átomo de oxígeno e de azufre, con alcoholes e mercaptanos cuyo peso molecular es mayor que el del alcohol e mercaptan correspondiente al radical alifático de peso molecular inferior, en cuya operación se produce una reesterificación.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de fósforo trivalente son trialcoilfosfites.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el trialcoilfosfite es trietilfosfite.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lleva a reacción alcoholes.
25. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se lleva a reacción sulfuro de beta-oxietil-ciclohexilo.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se reesterifica 1 mol de trietilfosfite con 1 mol de sulfuro de beta-oxietil-ciclohexilo.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, carac-



222976

terizado porque se efectúa la transposición en una corriente de gas inerte y/o bajo presión disminuida.

8. Procedimiento para la preparación de derivados del ácido fosforoso.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de diez hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona para Madrid, a 8 de julio de 1955.

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME.

p.a.

J. Isern
p. p. JAIME ISERN