

75



PATENTE DE INVENCION

Le. A. 2681-Sp.

23017

223017

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre :

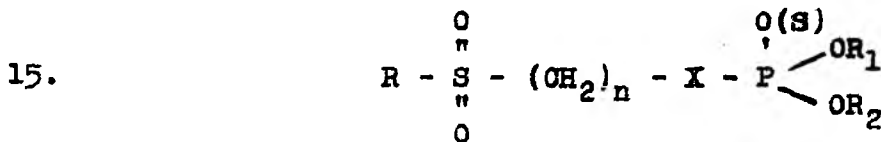
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE LOS
ÁCIDOS DEL FÓSFORO, CONTENIENDO GRUPOS SILFÓNICOS".

Solicitantes: **FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,**
entidad alemana, residentes en: **LEVERKUSEN-**
BAYERWERK, Alemania.

- Existen diferentes posibilidades para la obtención de ésteres alquilosulfonilalquílicos del ácido fosfórico o ácido tiofosfórico. Así, por ejemplo, describe la patente alemana 876 692 la reacción de cloruro de ácido tiofosfórico con alquilsulfones-oxialquílicos.
5. Por la patente alemana 876 691 se sabe reaccionar el éster del ácido tiofosfórico con alquilsulfidos alquílicos y en la patente alemana 871 448 se describe la reacción de los ésteres dialquílicos del ácido fosfórico con mercaptocloruros alquilosulfonilalquílicos.
- 10.



Se ha descubierto que se pueden obtener, con sorprendente facilidad, ésteres sulfónicos de la fórmula general:



donde R significan restos alquílicos, aralquílicos o arílicos, n = 1 a 4, X = O o S o una unión directa de C-P y R₁ y R₂ restos alquílicos bajos, oxidando los correspondientes sulfuros con permanganato de potasio en solución acuosa.

20.

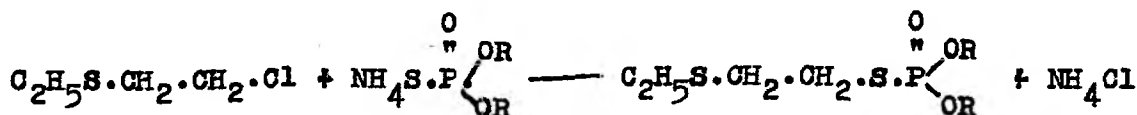
Para la obtención de los ésteres sulfúricos, adecuados como materias iniciales, se conocen diferentes procedimientos. Así, pues, se pueden obtener ésteres del ácido mercaptosulfúricos (en los cuales -X- significa la unión directa -C-P-), con facilidad, por la reacción de sulfuros alquílicos-cloroalquílicos con fosfitos sodiodialquílicos. Esta reacción transcurre, según el siguiente esquema:

25.



Los ésteres mercápticos del ácido tiosulfúrico se obtienen, por ejemplo, por el procedimiento de la patente alemana 830 508 de alquilsulfuros cloroalquílicos y las sales de alcali o amonio del ácido tiosulfúrico dialquílico.

30.



35.

Los ésteres mercápticos "invertidos" del ácido tiosulfúrico

40.



fórico se pueden obtener en la forma descrita en la patente alemana 836 349.

45. El que estos ésteres alquilomercaptoalquílicos de los ácidos fosfónicos u fosfóricos se pudieran oxidar en los correspondientes sulfones en tan buen rendimiento, es cosa asombrosa, debido a la sensibilidad hidrolítica de los ésteres utilizados y que no se podía esperar. En general transcurre la oxidación de los ésteres tioéster-fosfónicos y ácido fosfóricos a temperatura de ambiente y hasta en temperaturas alrededor de los 0°. La oxidación se efectúa con la cantidad teóricamente necesaria de permanganato de alcali en presencia de tanto ácido como sea necesario para obtener una solución neutral después de la oxidación.

50. Con los compuestos tioetéricos de difícil solubilidad en agua se puede trabajar en dioxano acuoso o acetona acuosa.

55. Los compuestos obtenidos, de acuerdo con el presente procedimiento son adecuados, por ejemplo, especialmente como aditivo para lubricantes y aceites.

60. Además, debido a sus propiedades parcialmente de ligera toxicidad se pueden utilizar como suavizadores. También tienen aplicación como productos intermedios para la fabricación de substancias insecticidas. Todos los com-

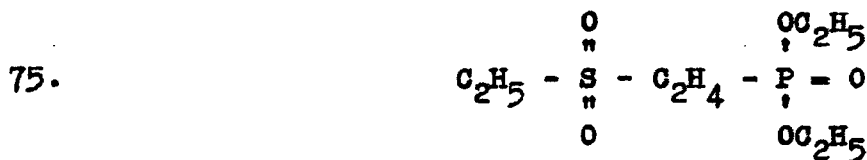
65. puestos de esta clase son valiosos insecticidas de contacto, que parcialmente tienen también un efecto inerte-terapéutico contra los insectos en plantas vivientes.

70. Los miembros bajos de algunos compuestos se disuelven excelentemente en agua y son, debidos a esta propiedad, valiosos para la protección de plantas.



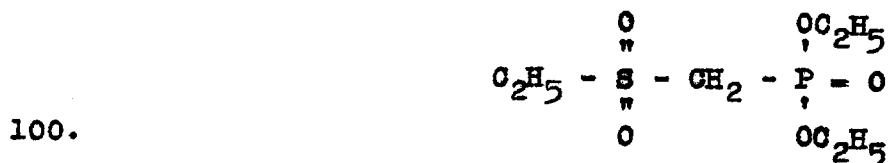
Los siguientes ejemplos dan un resumen sobre el proceso en cuestión.

EJEMPLO 1 -



80. A 45 g. de éster etílico β -etilomercapto-etilo-ácido fosfórico y 50 cm³ de agua se añaden gota a gota, refrigerando y agitando a 15-20° una solución de 42 g. de permanganato potásico en 500 cm³ de agua, que se ha acidificado con 7,2 cm³ de ácido sulfúrico concentrado. Este goteado dura aproximadamente media hora. La solución deberá estar ahora casi neutral y teñida algo
85. violeta, debido al permanganato sin consumir. Se aspira, se lava el lodo con poca agua y el filtrado se decolora con bisulfito de sodio. La solución clara se satura en aproximadamente 25-30° con sulfato de sodio, separándose arriba el producto de reacción (acuoso). Después de
90. separar las capas se agita la fase acuosa dos veces con cloruro metilénico y la solución de cloruro metilénico se reúne con la cantidad principal del producto. Se separa del agua que se ha separado, se seca con sulfato de sodio y se destila. Se obtiene éster dietílico β -etil-sulfonil ácido etilfosfónico del Kp. 0,01 mm/105° en un
95. rendimiento teórico de 80%.

EJEMPLO 2 -

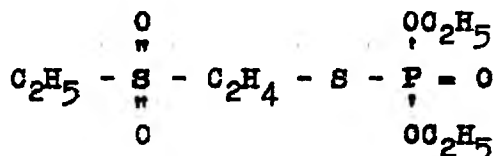


223017



105. Como arriba descrito se oxidan 42,5 g. de éster etílico-etimercapto-metilo ácido fosfónico (Kp. 2mm/102°) a 0 - 10° con una solución de 43 g. de permanganato potásico y 7 cm³ de ácido sulfúrico concentrado en 600 cm³ de agua. Se trabaja en la misma forma indicada en el Ejemplo 1. Se obtiene éster dietílico etil-sulfonil-metilo-ácido fosfónico en un rendimiento teórico de 38 g. = 77%. Es un aceite viscoso incoloro de fácil solubilidad en agua del Kp. 0,01 mm/88°.

110. EJEMPLO 3 -



115. En forma análoga a la descrita en los ejemplos anteriores se oxidan 52 g. de éster dietílico-β-etilomercapto-etilo-ácido tiolfosfórico y 50 cm³ de agua a 0° con una solución de 43 g. de permanganato potásico y 7,2 cm³ de ácido sulfúrico concentrado en 600 cm³ de agua. Después de añadir 5 - 6 g. de permanganato potásico a la mezcla de reacción, se vuelve a oxidar hasta el tinte rojo permanente, durante lo cual la solución se queda prácticamente neutral. (Gotear sobre papel indicador universal "Merck"). Se aspira, se decolora con bisulfito de sodio y se mezcla con 100 - 150 g. de sulfato de sodio. Después de disolver el sulfato de sodio se separa el producto de reacción, que se aísla igual que en los ejemplos anteriores. Se forma éster dietílico-β-etilo-sulfonil-etilo-ácido tiolfosfórico en forma de un aceite muy viscoso, incoloro, del Kp. 0,01 mm/115°.

120. El rendimiento es 34 g. = 65% teórico. El producto es

125.

130.

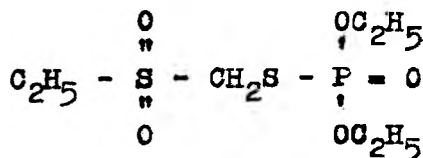


soluble en agua.

223017

EJEMPLO 4 -

135.



140.

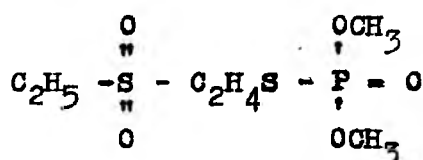
26 g. de éster dietílico-etilmercapto-metilo-ácido tiolfosfórico se oxidan a O², como arriba indicado, con una solución de 23 g. de permanganato de potasio y 3,9 cm³ de ácido sulfúrico concentrado en 350 cm³ de agua y a continuación se sigue oxidando con 3 - 4 g. de permanganato de potasio sólido hasta la coloración roja permanente. Se trabaja igual que en los ejemplos anteriores. Se obtiene el éster dietílico-etilo-sulfonil-

145.

metilo-ácido tiolfosfórico en forma de un aceite incoloro viscoso, sin olor del Kp. 0.01/106°. El rendimiento es de 22 g. = 75% teórico.

EJEMPLO 5 -

150.



155.

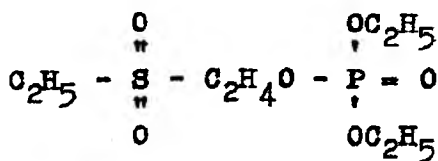
46 g. de éster dimetílico-etilmercapto-etilo-ácido tiolfosfórico se oxidan a O² como arriba indicado, con una solución de 43 g. de permanganato de potasio y 7,1 cm³ de ácido sulfúrico concentrado en 600 cm³ de agua y a continuación se vuelve a oxidar con permanganato de potasio sólido (aproximadamente 6 g.). Después de aspirar del lodo se extrae la sal, como es usual, con sulfato de sodio, se recibe en cloruro metilénico y se seca con sulfato de sodio. Después de destilar el disolvente soli-



223017

EJEMPLO 7 -

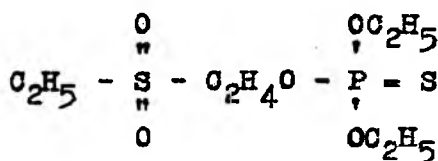
190.



24 g. de éster dietílico- β -etilmercapto-ácido etilfosfórico se oxidan como anteriormente descrito a 0° con una solución de 22 g. de permanganato de potasio en 300 cm³ de agua y 3,5 cm³ de ácido sulfúrico concentrado. Después de la elaboración usual se obtienen 22 g. = 80% teórico del éster sulfónico del punto de ebullición 0,01 mm/100°.

EJEMPLO 8 -

200.



205.

26 g. de éster dietílico- β -etilmercapto-etilo-ácido tionfosfórico se disuelven en 300 cm³ de acetona y se vierte, gota a gota, a una solución de 23 g. de permanganato de potasio en 300 cm³ de agua y 3,5 cm³ de ácido sulfúrico concentrado, a una temperatura de -10°. Finalmente la mezcla de reacción estará neutral. Se aspiran las sales insolubles en agua, se lava el residuo del filtro con acetona y se vaporiza el filtrado en el baño de agua, hasta que no quede más acetona. La temperatura del baño no debiera sobrepasar los 40°. El nuevo éster sulfónico se precipita entonces en forma de aceite pesado del residuo de la destilación. Se pasa por el embudo separador, se lava la fase acuosa con cloruro metilénico, y la solución cloruro metilénica, reunida con

210.

215.

223017



la cantidad principal del preparado, se destila, después de secar, con sulfato de sodio. Se obtiene el nuevo éster sulfónico como aceite incoloro del punto de ebullición 0,01 mm/104° en un rendimiento de 21 g. - 72% teórico.

220.

- 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

225.

indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento se refiere a una

Patente presentada en Alemania, con fecha 4 de Septiembre de 1954, N° F 15.647 IVd/12, acogiéndose, por lo

230.

tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del invento y por lo que se solicita Patente de Invencción, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA

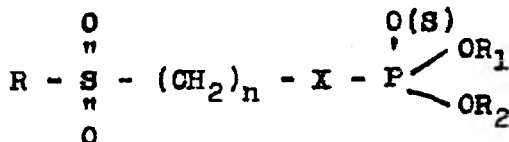
LA OBTENCION DE ÉSTERES DE LOS ÁCIDOS DEL FÓSFORO,

235.

CONTENIENDO GRUPOS SULFÓNICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1° - Procedimiento para la obtención de ésteres de los ácidos del fósforo, conteniendo grupos sulfónicos, de la fórmula general:

240.



donde R significa restos alquílicos, aralquílicos o arílicos, n = 1-4, X = O o S o una unión directa de

245.

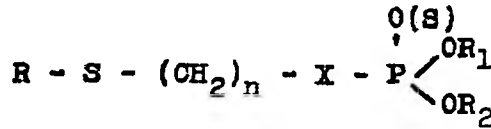
-C-P- y R₁ y R₂ restos alquílicos bajos, caracterizado

223017



porque los ésteres de los ácidos del fósforo, que contienen grupos sulfurosos, de la fórmula general:

250.



en la que R, n, X, R₁ y R₂ tienen el mismo significado, se oxidan en soluciones acuosas con permanganato de potasio.

255.

2º - Procedimiento para la obtención de ésteres de los ácidos del fósforo, conteniendo grupos sulfónicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 JUL. 1955

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. BÓMEZ ACEBO Y MODEY
P.E.