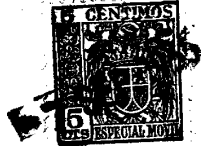


P - 13.693

Case 15.151 IJR
A 13487

17 SEP 1968

223869



223869

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

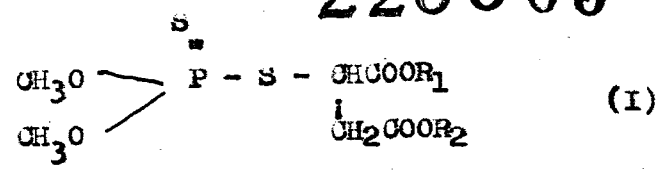
nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR ESTERES DE FOSFATO"

El presente invento se refiere a métodos mejorados para la preparación de ésteres de fosfato que tienen la fórmula general:



223869



(incluyendo las formas isómeras) donde R₁ y R₂ son radicales de hidrocarburo alifáticos o aromáticos. En la citada fórmula, las R pueden ser radicales iguales o diferentes y cuando representan radicales alifáticos, ha de entenderse que representan tanto los de cadena recta como ramificada, de forma insaturada o saturada. Radicales ilustrativos son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo sec., amilo sec., N-hexilo, 2-etil-hexilo, N-octilo, N-decilo, N-dodecilo, oleílo, cetilo, alilo, ciclohexilo, fenilo y naftilo.

Los fosfatos orgánicos según se han definido poseen utilidad en muchos y variados campos, tales como en la formulación de insecticidas, fungicidas, plastificantes, inhibidores de la corrosión, agentes de flotación y adiciones para petróleo. Estas propiedades crean una demanda económica potencial marcada.

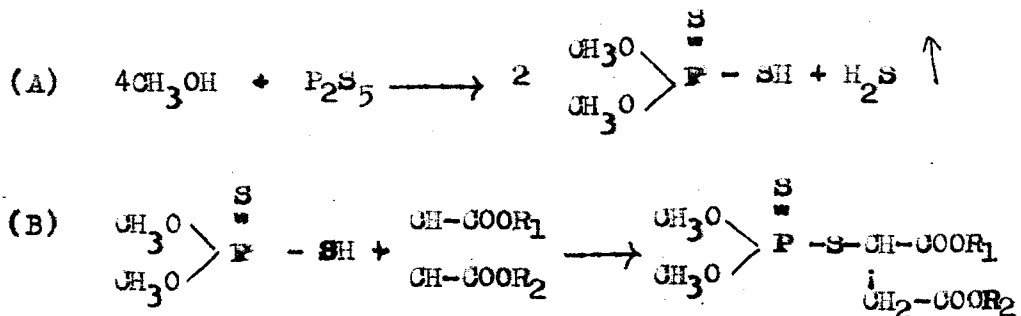
Con anterioridad, se han preparado ésteres de fosfato por el método descrito en la Patente norteamericana Nº 2.578.652, que comprende la reacción de ácido O,O-dimetil ditioposfórico y un éster insaturado de la fórmula:





223869

(incluyendo las formas isómeras) donde R_1 y R_2 tienen la misma significación que antes. El ácido 0,0-dimetil ditioposfórico puede prepararse por métodos usuales. Uno de los procedimientos conocidos ha sido descrito por Malatesta, Gazz. chim. ital., 81, 596-603 (1951). Dicho procedimiento describe la reacción de metanol anhidro con pentasulfuro de fósforo para obtener ácido 0,0-dimetil ditioposfórico en rendimientos de aproximadamente 40% de ácido. Por tanto, el ácido 0,0-dimetil ditioposfórico se prepara inicialmente y se recupera en rendimientos relativamente malos. Luego el ácido es separado de las diversas impurezas y se hace reaccionar a continuación con un ester olefínico para obtener un éster de fosfato. La recuperación de un ester de fosfato implica con ello un proceso en dos etapas, que no es totalmente económico debido al bajo rendimiento inicial de la recuperación de ácido 0,0-dimetil ditioposfórico y a la necesidad de proveerse de un equipo de separación para recuperar el ácido para ulterior reacción. Estas reacciones anteriores pueden resumirse como sigue:



donde R_1 y R_2 tienen los significados antes citados.



223869

5 Con anterioridad se ha supuesto que un proce-
dimiento en dos etapas, como el que hemos resu-
lido, era esencial por muchas razones. La presencia de sulfuro de hidrógeno
en la etapa (A) va contra el uso simultáneo de compuestos in-
saturados, pentasulfuro de fósforo y metanol, porque se sabe
que el sulfuro de hidrógeno formado en la etapa (A) saturará
un doble enlace activo de compuestos insaturados. Adicionalmen-
te, el pentasulfuro de fósforo en presencia de un ester insa-
turado afecta al grupo carbonilo del último así como se añade
10 a las olefinas. Todavía otra razón para suponer que las eta-
pas (A) y (B) no podrían combinarse es la probabilidad del in-
tercambio de ester entre metanol y el ester insaturado. Sin
embargo, el factor que lucha más contra la combinación de las
etapas (A) y (B) es el hecho de que la etapa (A) sola produce
15 meramente un 40% de rendimiento de ácido 0,0-dimetil ditiopos-
fórico, según informó Malatesta (loc. cit.). Así, no habrían de
esperarse rendimientos comerciales factibles de ésteres de fos-
fato, es decir, 80% o mejores, por una síntesis directa en una
etapa que implica como reactivos: metanol, pentasulfuro de fós-
foro y ester insaturado, como hemos descrito, porque la reac-
20 ción entre ácido 0,0-dimetil ditioposfórico y ester insaturado
es esencialmente equimolar como se muestra en la etapa (B).

No obstante, a fin de simplificar los proce-
sos operativos, el principal objeto del presente invento es el
de preparar los ésteres de fosfato del presente invento utili-
zando un proceso directo de una sola etapa.
25

Otro objeto del presente invento es el de pre-



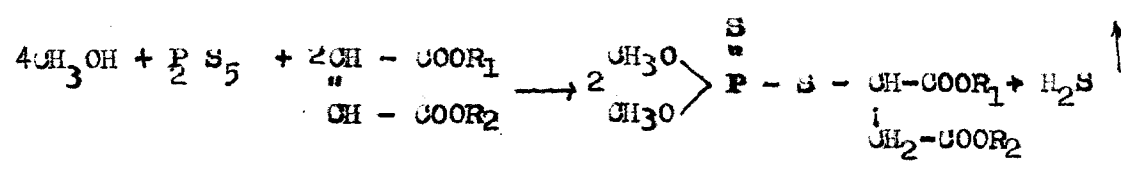
223869

parar ésteres de fosfato en una síntesis directa a fin de obtener rendimiento excelentes y comercialmente factibles de éster de fosfato en estado de gran pureza.

5 todavía otro objeto es el de preparar ésteres de fosfato en un equipo de fácil disponibilidad.

10 Por un estudio del trabajo anterior previamente mencionado, parecería que la consecución de estos objetos no es práctica o que es imposible. Publicaciones recientes lo han sugerido también. Sin embargo, el procedimiento, según es desarrollado por el presente invento, contradice tales predicciones y, no solamente es totalmente práctico, sino que es de uso sencillo.

15 De acuerdo con el invento, estos objetos se consiguen sorprendentemente poniendo en combinación reactiva directa alcohol metílico, pentasulfuro de fósforo y un éster insaturado con la fórmula general II (incluyendo las formas isómeras) para formar un éster de fosfato de gran pureza y en excelentes rendimientos. La reacción general puede representarse como sigue:



20 donde R₁ y R₂ tienen los significados dados arriba.

Al bosquejar la operación satisfactoria del procedimiento del presente invento, debe considerarse el orden de

223869



adición de los reactivos estos y requisitos de temperatura. Cualquier orden de adición de los reactivos es factible. Por ejemplo, la mezcla simultánea de metanol, pentasulfuro de fósforo y el ester insaturado es satisfactoria, con tal de que la temperatura de la reacción se mantenga a unos 100° C o menos, debido a la naturaleza muy exotérmica de la mezcla de reacción. Sin embargo, se prefiere, o bien haber una papilla con el pentasulfuro de fósforo en el ester insaturado y añadir luego metanol a ella, o bien, alternativa-
mente, mezclar metanol y el ester insaturado e introducir después pentasulfuro de fósforo en mezcla. Procediendo así, por cualquiera de los caminos alternativos, la reacción puede ser controlada con más facilidad. La reacción puede conducirse por tandas o de modo continuo.

La temperatura de la mezcla de reacción debe mantenerse dentro de la gama de unos 20 a unos 100° C, y preferiblemente entre unos 65 y unos 85° C. A temperaturas por debajo de 20° C, la reacción es demasiado lenta para que sea práctica la adición de ácido ditionfosfórico. Las temperaturas por encima de unos 100° C, deben evitarse a fin de impedir la descomposición del ácido ditionfosfórico formado durante la reacción.

Como se ha dicho antes, cuatro moles de metanol, un mol de pentasulfuro de fósforo y dos moles de ester insaturado se hacen reaccionar para dar dos moles del ester de fósforo deseado y un mol de sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, pueden obtenerse rendimientos casi cuantitativos empleando un exceso de metanol, preferiblemente de hasta 4,5 moles, así como una me-



223869

nor cantidad de ester insaturado, preferiblemente tan baja como 1,5 moles por mol de pentasulfuro de fósforo.

El invento se seguirá describiendo por los ejemplos siguientes, pero no ha de interpretarse como limitado a ellos. A menos que se diga otra cosa, las partes se dan en peso.

EJEMPLO I

Dos moles de pentasulfuro de fósforo (445 partes) se llevaron a la forma de una papilla en 3,24 moles de maleato dietílico (558 partes) contenidos en un recipiente de reacción de vidrio equipado con agitador, condensador de reflujo y embudo de goteo. La papilla se calentó entonces a unos 60^oC. Se añadieron luego 260 partes de metanol (8,12 moles) a la papilla durante un periodo de aproximadamente una hora mientras se mantuvo la temperatura de 65 a 70^oC. Después de que se hubo añadido todo el metanol, la mezcla de reacción se calentó durante cuatro horas más a 80 a 88^oC de modo que se completara la reacción. Durante ésta, se retiró sulfuro de hidrógeno y se recogió en un recipiente intercalado que contenía una solución de hidróxido sódico.

La mezcla de reacción se retira del recipiente y se lava con una solución de carbonato de sosa al 10%, seguida por un lavado con agua, y finalmente se rectifica a 70^oC bajo vacío de 20-25 mm. para secar el producto. El producto final 0,0-dimetil ditioposfato de S-(1,2-dicarboetoxietilo) dió en el análisis 95% de pureza y se obtuvo en rendimiento de 97,4% re-

223869



feridos al peso del reactivo de maleato de dietilo.

EJEMPLO 2

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo I usando 460 partes de maleato dimetílico (3,2 moles) en lugar de maleato dietílico del ejemplo I. La pureza del producto final, O,O-dimetil ditiofosfato de S-(1,2-dicarbome-

10 toxiétilo) así como el rendimiento referido al maleato empleado, fueron sustancialmente los mismos que en el ejemplo anterior.

10 EJEMPLO 3

Se empleó el procedimiento del ejemplo I, usando 445 partes de pentasulfuro de fósforo, 260 partes de metanol, y 850 partes de fumarato difenílico. Se obtuvo un rendimiento de 91% de O,O-dietil ditiofosfato de S-(1,2-dicarbome-

15 noxiétilo). Este producto era un líquido pardo viscoso.

EJEMPLO 4

A una mezcla de 71 partes de metanol y 142 partes de maleato dietílico se le añadieron 111 partes de pentasulfuro de fósforo en un recipiente de reacción equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo y embudo de goteo. El pentasulfuro de fósforo se añadió a la

20 mezcla durante un periodo de dos horas mientras se mantenía



223869

la mezcla mecánicamente agitada a una temperatura de 65^oC. La
mezcla de reacción se calentó durante dos horas más después
de que se había añadido todo el pentasulfuro de fósforo a fin
de asegurar la reacción completa. Durante este tiempo, se re-
5 tiró sulfuro de hidrógeno del recipiente de reacción. La mez-
cla se enfrió luego a 35^oC y se filtró para retirar pentasul-
furo de fósforo no reaccionado. El residuo orgánico se lavó
con 600 partes de carbonato de sosa al 10% y luego con 600
partes de agua. El producto líquido, O,O-dimetil ditiofosfa-
10 to de S-(1,2-dicarboetoxietilo), se despojó luego de agua re-
sidual haciéndolo pasar a través de un condensador espiral
calentado por vapor en la camisa y bajo 5mm. de presión de
mercurio para retirar agua. El rendimiento del producto es de
86,5% referido a la cantidad de maleato dietílico empleado.
15 La pureza del producto es mayor de 90%.

E J E M P L O 5

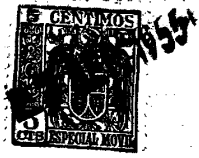
Para conducir el proceso de modo continuo, se
dividió un matraz de resina y vidrio de 3 litros horizontal-
mente en cuatro secciones por medio de tres láminas circula-
20 res de teflon (polifluoretileno). Cada lámina está provista
de agujeros para un agitador y tubos de entrega. Los tubos
se extendían hasta el fondo de la cámara de reacción. Las
hojas de teflón se separaron por medio de espaciadores de
vidrio huecos que rodeaban a los tubos de entrega. La mezcla
25 de reacción que comprende metanol, pentasulfuro de fósforo y



223869

maleato dietílico se agitó con un agitador equipado con tres paletas impulsoras situadas sobre el árbol de modo que una paleta esté situada en cada sección. Se hacen también ranuras en las hojas de Teflon de modo que los reactivos rebosen lentamente del fondo o sección inferior a la sección superior antes de retirarlos por un tubo de salida. Este tubo de salida está conectado a un matraz lavador bajo un ligero vacío. El producto se lavó continuamente con carbonato alcalino y las dos capas se separaron por centrifugación. Todo el recipiente de reacción está provisto de un cubierta de vidrio con aberturas para el agitador, los tubos de entrada, los de salida y el condensador de reflujo. La parte superior del condensador de reflujo está unida además a un lavador para sulfuro de hidrógeno que comprende una solución de hidróxido sódico.

En la operación real, se muele pentasulfuro de fósforo en un molino para coloides bajo vapor de dióxido de carbono y se hace una papilla con maleato dietílico en la relación de 1 parte por 1,275 partes, respectivamente. Esta papilla espesa se envía a bomba a la cámara inferior del reactor continuo en proporción de 25,6 partes de papilla por minuto por medio de una bomba de alimentación Sigma. A través de otro tubo de entrada a la cámara de reacción inferior se envía metanol en proporción de 7,12 partes por minuto. Las proporciones de alimentación se ajustan de modo que el tiempo total de permanencia en el reactor no sea mayor de dos horas. La reacción se mantiene a 70-75°C.



223869

El material que sale del tubo contenía 0,0-di
metil ditiofosfato de S-(1,2-dicarboetoxietilo) (73,3%), áci-
do 0,0-dimetil ditiofosfórico (10,4%), fumarato dietílico
(7,89%) y subproducto negro (8%), ésteres de tiofosfato. Es-
5 to corresponde a un rendimiento de 81% del producto deseado
y una conversión del 83% del maleato dietílico. La corriente
de producto es lavada con 0,5 partes de solución de carbonato
sódico 10% por parte del producto después de centrifugación,
1 parte del producto lavado se lavó con 0,5 partes de agua y
10 se separó de nuevo por centrifugación. La corriente orgánica es
después rectificada continuamente en vapor para dar un producto
de 95% de pureza.

Esta solicitud, que corresponde a la presen-
tada en los Estados Unidos de América el 8 de Septiembre de
15 1954, bajo el número 454.830, se acoge a los beneficios del
artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Indus-
trial.

=oOo= N O T A =oOo=

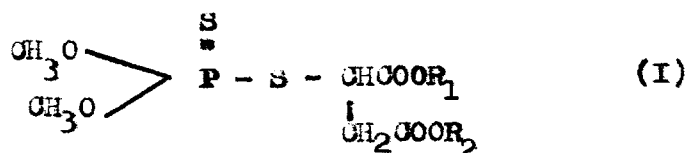
Los puntos de invención propia y nueva que



223869

se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

5 1º. - Un método de preparar un ester de
fosfato con la fórmula general:



(incluyendo las formas isómeras) donde R₁ y R₂ son radicales
de hidrocarburo alifático o aromáticos, caracterizado por ha-
cer reaccionar pentasulfuro de fósforo, alcohol metílico y
un ester insaturado de la fórmula general:



10 (incluyendo las formas isómeras), y mantener la mezcla de
reacción a una temperatura de unos 20 a unos 100°C, y pre-
feriblemente de 65 a 85°C hasta que cese sustancialmente la
reacción.

15 2º. - Un método según se reivindica en el
punto 1, caracterizado por el hecho de que se emplean de 4
a 4,5 moles de alcohol metílico y de 1,5 a 2 moles de ester
insaturado por mol de pentasulfuro de fósforo.

223869



3º. - Un método según se reivindica en los puntos 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que se forma una papilla con pentasulfuro de fósforo en el ester insaturado antes de la reacción.

5 4º. - Un método según se reivindica en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque se añade pentasulfuro de fósforo a una mezcla consistente en alcohol metílico y el compuesto insaturado.

10 5º. - Un método de preparar esteres de fosfato.

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

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 27 SEP. 1952

P. A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder