

PATENTE DE INVENCION

Le. A.2661-Sp.



227619

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

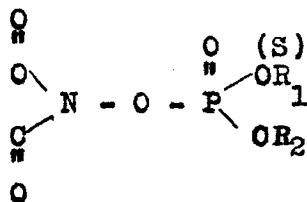
"Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido
"fosfórico".

=====

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

=====

Los ésteres de ácido fosfórico o ácido triono-
fosfórico de la fórmula general



10. no han sido descritos hasta ahora. Se ha descubierto
que se pueden lograr esta nueva clase de materias reaccionando
oximidas cíclicas, como por ejemplo, el producto de reac-
ción de hidroxilamina con anhídrido de ácido ftálico



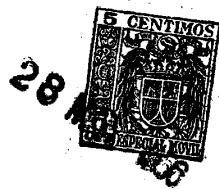
- (oximida ftálica) o productos de sustitución de la oximida ftálica con ácido dialquilfosfórico o monocloruro del ácido dialquilothiofosfórico en presencia de un agente ligador de ácido. Como agente ligador de ácido se han acreditado carbonato alcalino o también bases terciarias.
15. Pero también se puede partir de las sales alcalinas de las oximidas y hacerlas reaccionar en un disolvente adecuado con los mencionados cloruros de ácido fosfórico. Como disolventes son adecuados, por ejemplo, etilcetona metilica, acetona y especialmente formamida dimetilica. Los productos son compuestos parcialmente cristalizantes, parcialmente aceites viscosos poco solubles en agua y que, en alto vacío, solamente destilan bajo descomposición. Característico de los nuevos ésteres de ácido fosfórico es su
20. reducido efecto tóxico en los seres de sangre caliente, teniendo simultáneamente un buen efecto contra los insectos más variados.
- 25.

Los siguientes ejemplos dan un resumen sobre el procedimiento que se reivindica.

30. EJEMPLO 1.

- 25 g. de oximida ftálica se disuelven en una mezcla de 250 cm³ de acetona y 50 cm³ de formamida dimetilica. Agitando se agregan 21 g. de carbonato potásico. La sal potásica de color naranja de la oximida ftálica se
35. separa en forma de suspensión fina. Enfriando con agua se agregan gota a gota 25 g. de cloruro de ácido dimetilothiofosfórico. Después de breve tiempo se habrá originado una descoloración completa. Después de verter el producto de reacción en agua se aspira y después de recrystalizar
40. de metanol se obtienen 22 g. de O,O-dimetiloftaliloximthio-

- 3 - 227619



fosfato en forma de cristales bastos del punto de fusión 122°.

EJEMPLO 2 -

45. 41 g. de oximida ftalilica se disuelven en 150 cm³ de formamida dimetilica. Introduciendo 35 g. de carbonato potásico se obtiene el potasio ftaliloxímico de difícil solución y de color naranja. Añadiendo, a gotas, 47 g. de cloruro de ácido dietilothiofosfórico, empezando a una temperatura de 20°, ésta sube lentamente hasta 45°.
50. Separándose cloruro potásico se aclara la solución que, después de calentar durante una hora, se vierte sobre agua. Se aspira de la precipitación cristalina. Después de recristalizar en metanol se obtienen 35 g. de O,O-dietiloftaliloximtiofosfato del punto de fusión 108° en forma de
55. hojitas incoloras.

EJEMPLO 3 -

60. A una solución de 48 g. de oximida ftalilica en 400 cm³ de formamida dimetilica se agregan 42 g. de carbonato potásico cribado. Después de agitar durante media hora a la temperatura ambiente se añaden, a gotas, 58 g. de cloruro ácido etilo-n-propilothiofosfórico a 30 - 40°. Después de agitar durante dos horas a esta temperatura se aspira del cloruro potásico precipitado y se vierte la solución en agua. El aceite precipitado se recibe en
65. benzol y después se lava repetidas veces con agua. Después de secar y destilar el disolvente se obtienen 32 g. de etilo-n-propiloftaliloximthiofosfato en forma de aceite amarillo claro, insoluble en agua. El éster no se puede destilar.
70. En forma análoga, se obtienen de 48 g. de

- 4 - 227619



oximida ftalilica y 58 g. de cloruro ácido etiloisopropilo-
thiofosfórico o 62 g. de cloruro ácido etilo-n-butilo-
thiofosfórico 42 g. de etiloisopropiloftaliloximthio-
fosfato o 30 g. de etilo-n-butiloftaliloximthiofosfato
75 en forma de aceites amarillos insolubles en agua.

EJEMPLO 4 -

61 g. de oximida tetracloroftalica (punto de
fusión 220°) se disuelven en 200 cm³ de formamida
dimetilica. Con 30 g. de carbonato potásico finamente
80. pulverizado se prepara, en forma ya descrita, la corres-
pondiente sal potásica. Añadiendo a gotas 39 g. de
cloruro ácido dietilothiofosfórico a la suspensión de
color rojo carmín intenso, a 40°, se aclara la solución.
Al mismo tiempo se ha separado ya una parte del
85. O,O-dietilotetracloroftaliloximthiofosfato en forma
cristalina. Añadiendo cuidadosamente agua se precipitan nuevas
cantidades del nuevo éster. Después de aspirar y recrista-
lizar de mucho alcohol, se obtienen 21 g, del éster del
punto de fusión 171°.

90. EJEMPLO 5 -

32 g. de oximida ftalilica se disuelven en
100 cm³ de piridina. Agitando se añaden a gotas 36 g.
de cloruro ácido dietilofosfórico, de manera que la
temperatura no sobrepase los 50°. Se deja enfriar, se
95. vierte la solución en agua que, al friccionar, pronto
despide cristales. Después de aspirar y recristalizar
en una mezcla de benzol/ligroina se obtienen 10 g. de
O,O-dietiloftaliloximfosfato del punto de fusión 105-116°.

EJEMPLO 6 -

100

En una solución de 32,6 g. (0,2 mol.) de Δ^4 -oxami-



- 5 - 227619

105. da tetrahidroftalilica en 150 cm³ de formamida dimetilica se agregan 35 g. de carbonato potásico. Después de agitar durante media hora a la temperatura ambiente se añaden a gotas 39 g. de cloruro ácido dietilothiofosfórico y se sigue elaborando en la forma descrita. El O,O-dietilo- Δ^4 -tetrahidroftaliloximthiofosfato se obtiene, después de recristalizar de petroleter, en hojas incoloras sedosas del punto de fusión 48°. Se disuelve muy fácilmente en disolventes orgánicos.
110. Rendimiento 33 g. (= 53% d.Th.)

EJEMPLO 7 -

115. 50 g. de oximida hexahidroftalilica (P.F. 82-86°) se disuelven en 200 cm³ de formamida dimetilica y se transforman en la sal potásica con 42 g. de carbonato potásico. Al añadir a gotas 55 g. de cloruro ácido dietilothiofosfórico aumenta lentamente la temperatura. Enfriando se mantiene a 45-50°. Se deja enfriar agitando durante 2 horas, se vierte en agua de hielo, se recoge el aceite precipitado en benzol, se lava y se seca con sulfato de sodio. Después de destilar el disolvente se obtienen 70 g. de O,O-dietilohexahidroftaliloximthiofosfato en forma de aceite casi incoloro, algo viscoso.
- 120.

EJEMPLO 8 -

125. 19,2 g. de 3,6-endometileno- Δ^4 -tetrahidroftaliloximida (P.F.164°) se disuelven en 100 cm³ de formamida dimetilica. A la solución se agregan lentamente 19 g. de carbonato potásico. Después de agitar durante media hora a la temperatura ambiente se añaden a gotas 23 g. de cloruro ácido dietilothiofosfórico.
- 130.



La temperatura sube lentamente a 40°. Calentando durante una hora a 50-60° se termina la reacción. Se aspira del cloruro potásico precipitado, se vierte el filtrado sobre agua, se recoge el aceite precipitado en benzol, se lava, se seca sobre sulfato de sodio. Después de destilar el disolvente se obtienen 26 g. de 0,0-dietilo-3,6-endometileno- \angle^4 -tetrahidroftaliloximthiofosfato en forma de aceite incoloro y viscoso. El éster no se puede destilar. Rendimiento 76%.

140. EJEMPLO 9 -

24 g. de 3,6 endometileno-hexahidroftalimida (P.F.153-154°) se disuelven en 150 cm³ de formamida dimetíllica y en la forma usual se transforman en sal potásica con 19 g. de carbonato potásico. Con 25 g. de cloruro ácido dietilothiofosfórico se transforma este en 0,0-dietilo-3,6-endometileno-hexahidroftaliloximthiofosfato. La temperatura de reacción asciende entonces a 39-40°. Se sigue elaborando como prescrito y se obtienen 34 g. del nuevo éster en forma de aceite casi incoloro, altamente viscoso que ni aun a 80° se pone cristalino.

150. EJEMPLO 10 -

Como se ha descrito en los ejemplos anteriores, se reaccionan 9,5 g. de la oximida de 1,2,3,4-tetralina-1,4-endooxetileno-2,3-oximida del ácido bicarbónico con 5,5 g. de carbonato potásico y 7,2 g. de cloruro ácido dietilothiofosfórico en 80 cm³ de formamida dimetíllica. Después de terminada la reacción se vierte en agua, se recibe el aceite viscoso en éter y se destila el disolvente. El residuo se disuelve en acetonitrilo y se precipita

28 MAR

7 227619



cuidadosamente con agua. De esta manera se obtiene la oximida del éster dietílico de 1,2,3,4-tetralina-1,4-endo-oxoetileno-2,3-oximida del ácido bicarbónico-ácido thiofosfórico (11 g.) del punto de fusión 91°, en forma de polvo de cristal incoloro.

165.

EJEMPLO 11 -

19,5 de oximida ácido naftálico se disuelven en 150 cm³ de formamida dimetílica. Después de agregar 13 g. de carbonato potásico se calienta a 60° precipitándose después de poco tiempo la correspondiente sal potásica. A 50-60° se añaden a gotas a esta suspensión 17 g. de cloruro ácido dietilothiofosfórico y para completar la reacción se mantiene a continuación durante media hora a esta temperatura. Se vierte en agua, se recibe en benzol, se seca, destila el disolvente y se obtienen así 22,5 g. del nuevo éster, después de elaborar de acuerdo con el método arriba descrito.

170.

175.

EJEMPLO 12 -

30 g. de oximida ácido succínico se disuelven en 150 cm³ de formamida dimetílica. Después de agregar 36,5 g. de carbonato potásico cribado se sigue agitando durante 30 minutos y a continuación se añaden a gotas 49 g. de cloruro de ácido dietilothiofosfórico. Enfriando se mantiene la temperatura de reacción a 45 - 50°. Se sigue agitando durante 2 horas a la temperatura ambiente y se vierte en agua. El aceite precipitado se solidifica rápidamente. Después de aspirar y recristalizar de petroléter/éter se obtienen 40 g. del O,O-dietilo-ácido succínico-oximthiofosfato en forma de hojitas incoloras del punto de fusión 55°.

180.

185.

190.

