

21 JUN 1961



P.- 21.040
C-8124 B

266748

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de
P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N
formulada el 20 de Abril de 1961, con el No. 266.748
en
E S P A Ñ A
por DIEZ años

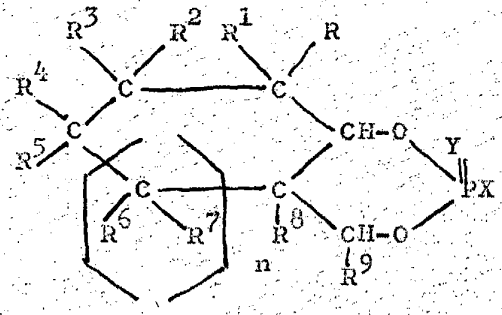
a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y. Estados Unidos de América.

por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE
NUEVOS COMPUESTOS BICICLO HETEROCICLICOS
DE FOSFORO "

Esta invención se refiere a la obtención de una nueva clase de compuestos de fósforo biciclo heterocíclicos, que tienen estructuras correspondientes a la fórmula:

5



10

266748



en la cual cada R y R¹ a R⁹, respectivamente, designa un miembro de la clase constituida por hidrógeno y radicales alcohilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, -- siendo R preferiblemente hidrógeno, siendo R², R³, R⁵, -
5 R⁶, R⁷ y R⁸ respectivamente hidrógeno o un radical metilo, y siendo R¹, R⁴ y R⁹, respectivamente hidrógeno o un radical alcohilo, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; X es un radical de la clase consistente en cloro, bromo, fluor y radicales mercapto; Y es un radical de la clase
10 consistente en oxígeno y azufre; y n pertenece a la -- clase consistente en 0 y 1.

Los compuestos anteriormente dichos, en los - cuales X representa un halógeno como cloro o bromo, pueden prepararse por reacción de un haluro de fosforilo o
15 un haluro de tiosfosforilo, con un 2-(1-hidroxi-alcohol) - cicloalcohol, tal como los 2-(1-hidroxi-alcohol)ciclohexanoles y ciclopentanoles, y los correspondientes 2-(1-hidroxi-alcohol)cicloalcoholes, substituídos en, por lo menos un átomo de carbono del anillo cicloalcohol, con --
20 por lo menos un radical alcohilo que tenga de 1 a 20 -- átomos de carbono.

Los nuevos compuestos, en los cuales X representa un halógeno e Y representa oxígeno o azufre, son - excelentes insecticidas, siendo los producidos en el --
25 ejemplo 5, como se verá más adelante, unos insecticidas - de gran potencia.- Es un cebo de veneno muy efectivo para las moscas.- Además, estos compuestos reaccionan fácilmente con aminas, amoniaco, alcoholes y las sales metálicas alcalinas de alcoholes, tiofenoles, mercaptanos
30 y fenoles, proporcionando compuestos neutros, que tienen

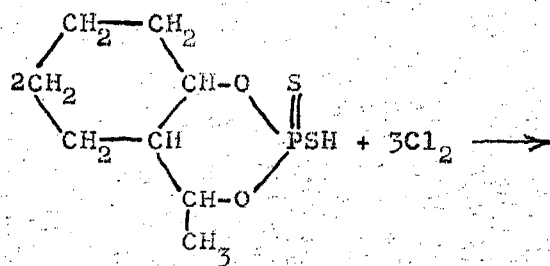


256748

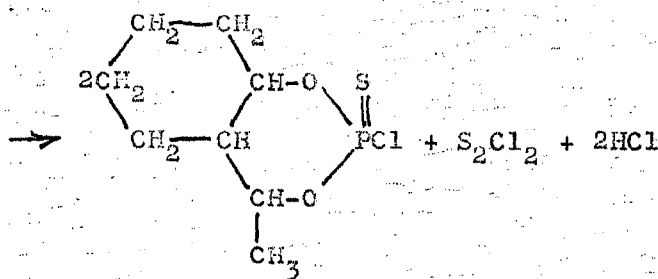
utilidad: como plastificantes para diversas resinas vinílicas y otras resinas sintéticas, como pesticidas, y como aditivos para aceite.

Los nuevos compuestos de la invención, en los cuales X representa un grupo mercaptano e Y representa a azufre, pueden prepararse convenientemente, por reacción de pentasulfuro de fósforo con uno de los anteriormente dichos 2-(1-hidroxiálcohol)cicloalcanoles.- Estos nuevos compuestos se ha descubierto que son compuestos biológicamente activos, con una elevada eficacia insecticida.- Además, son importantes compuestos intermedios para la producción de insecticidas de alta potencia, haciéndolos reaccionar con cloro en la proporción molar de 2:3, como se ilustra más adelante.

15



20



25

Los 2-(1-hidroxiálcohol)cicloalcanoles biseundarios, utilizados como material de partida en el procedimiento de la invención, pueden ser preparados fácilmente, por reacción de anhídridos de ácido, cloruros de

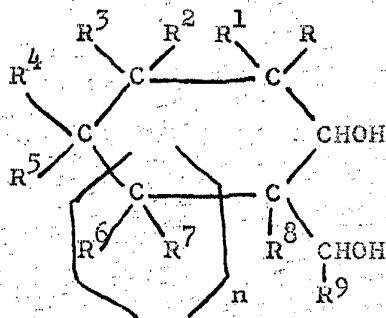
30



266748

ácido, esteres enólicos de cetonas, cetonas o una cetona
homóloga, $\text{CRR}:\text{C}:\text{O}$, en la cual R es hidrógeno o un grupo
alcohilo o un grupo hidrocarburo arílico monocíclico, -
con ciclopentanona, ciclohexanona, o una ciclohexanona -
5 o ciclopentanona con un anillo alcohol-substituido, que
teugan un átomo de hidrógeno en alfa, seguida, dicha --
reacción, de una nueva disposición y subsiguiente hidro-
genación, de la dicetona resultante, a 1002-12520 y en -
presencia de un catalizador de níquel Raney.- Si la ce-
10 tona es simétrica, se obtiene solamente un producto, si
la cetona es asimétrica y contiene un átomo de hidrógeno
en posición alfa a cada lado del grupo carbonilo, se ob-
tienen dos isómeros.- Cuando solamente hay un átomo de
hidrógeno en posición alfa, se obtiene solamente un pro-
15 ducto, aún en el caso de que sea una cetona asimétrica.-
Los 2-(1-hidroxi-alcohol)-cicloalcanoles, de utilidad en
el procedimiento, tienen estructuras que corresponden a
la fórmula;

20



25

en la cual R, R¹ a R⁹ y n tienen los significados indi-
cados anteriormente.- En Compt. rend., 207, 429-430: -
Compt. rend., 207, 475-477 (1938) y Chem. Abstracts, 33,
148 (1939), se describen métodos para la preparación de
30 2-(1-hidroxi-alcohol)-cicloalcanoles, de utilidad en el -

266748



procedimiento como materiales de partida.- Todavía se -
describe otro método, en la patente U.S. número 2.356.683.

Se pueden mencionar, entre los 2-(1-hidroxi-
alcohol)-cicloalcanoles, que son de utilidad como materiales
de partida en el procedimiento de ésta invención, los si-
guientes:

- 2-hidroximetilciclohexanol
- 2-hidroximetilclopentanol
- 2-(1-hidroxietil)ciclopentanol
- 10 2-(1-hidroxietil)-3-metilciclopentanol
- 2-(1-hidroxipropil)ciclopentanol
- 2-(1-hidroxipropil)ciclohexanol
- 2-(1-hidroxiisobutil)ciclohexanol
- 2-(1-hidroxiioctadecil)ciclohexanol
- 15 2-(1-hidroxietil)-3,5,5-trimetilciclohexanol
- 2-(1-hidroxietil)-3,3,5-trimetilciclohexanol
- 2-(1-hidroxipropil)-3,5,5-trimetilciclohexanol
- 2-(1-hidroxipropil)-3,3,5-trimetilciclohexanol
- 2-(1-hidroxiisobutil)-3,5,5-trimetilciclohexanol
- 20 2-(1-hidroxiisobutil)-3,3,5-trimetilciclohexanol
- 2-(1-hidroxiioctadecil)-3,5,5-trimetilciclohexanol
- 2-(1-hidroxiioctadecil)-3,3,5-trimetilciclohexanol
- 2-(1-hidroxietil)-6-metilciclohexanol
- 2-(1-hidroxietil)-2-metilciclohexanol
- 25 2-(1-hidroxipropil)-5-metilciclohexanol
- 2-(1-hidroxipropil)-3-metilciclohexanol
- 2-(1-hidroxiisobutil)-4-metilciclohexanol
- 3,6-dimetil-2-(1-hidroxiioctadecil)ciclohexanol
- 2,5-dimetil-2-(1-hidroxiioctadecil)ciclohexanol
- 30 4-ter-butil-2-(1-hidroxietil)ciclohexanol

266748



2-(1-hidroxihexil)ciclohexanol
2-(1-hidroxibutil)ciclohexanol
2-(2-etil-1-hidroxibutil)ciclohexanol
2-(2-etil-1-hidroxihexil)ciclohexanol
5 4-(1-etil-1-metilamil)-2-(1-hidroxietil)ciclohexanol
4-dodecil-2-(1-hidroxietil)ciclohexanol
2-(1-hidroxietil)-4-nonilciclohexanol
4,6-di-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-2-(1-hidroxietil)ciclohexanol
4,6-di-ter-butyl-2-(1-hidroxietil)ciclohexanol.

10

La reacción entre el haluro de fosforilo y el 2-(1-hidroxiálcohol)cicloalcanol bisecondario (un 1,3-diol), transcurre suavemente, obteniéndose excelentes rendimientos de los biciclo-2-halo-2-oxo-1,3,2-dioxafosforinanos deseados.- Es conveniente, con frecuencia, añadir lentamente el haluro de fosforilo, sobre una suspensión o solución del diol en un disolvente inerte para el producto deseado, cuya suspensión o solución se mantiene en agitación.- Si se desea, el 1,3-diol o una solución de éste en un disolvente inerte, puede añadirse en pequeñas cantidades sucesivas, al haluro de fosforilo o a una solución de éste en un disolvente inerte.- Si el producto deseado es un líquido, no es necesario el disolvente.- Si se usa, puede emplearse cualquier disolvente inerte substancialmente exento de agua, como el benceno, tolueno, xilenos, dicloruro de etileno, heptano, hexano, eter etílico, éter butílico y semejantes.

La reacción se conduce preferiblemente a temperaturas de alrededor de 25°C, bajo una presión de 500 mm. de mercurio.- Sin embargo, pueden utilizarse tempera

30

266748



turas comprendidas entre -20°C y $+60^{\circ}\text{C}$, y la reacción puede conducirse a la presión atmosférica o incluso superiores, en cuyo caso se disminuye después la presión, para facilitar la separación del producto secundario haluro de hidrógeno.- Los reactivos entran en la reacción en cantidades equimoleculares, siendo éstas proporciones deseables para ser utilizadas.- Sin embargo puede emplearse un exceso de cualquier reactivo, aunque la presencia de un considerable exceso de diol puede presentar un problema de separación.- Los nuevos productos, pueden purificarse, por destilación a vacío o por cristalización.- Sin embargo, esto no es generalmente, necesario.

A veces, se prefiere conducir la reacción del haluro de fosforilo y el 2-(1-hidroxiálcohol)cicloalcohol, en presencia de un cloruro de hidrógeno como agente secuestrador, tal como las aminas terciarias, por ejemplo piridina, N, N-dimetilanilina, trimetilamina, tributilamina y semejantes.- Sin embargo, esta modificación del procedimiento, no es necesaria por lo general, y la reacción puede conducirse a presión igual o inferior a la atmosférica.

En la obtención de tiono-haluros nuevos de la invención, se acostumbra a añadir dicho diol gota a gota, hasta una cantidad equimolecular de haluro de tiofosforilo disuelto en benceno, que contiene los dos moles teóricos de una amina terciaria como la piridina, por cada mol del diol.- Si se desea, puede añadirse el haluro de tiofosforilo al diol disuelto en benceno, que contiene la amina terciaria.- Puede utilizarse un exceso, bien de diol ó de haluro de tiofosforilo.- A pesar de que se

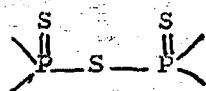


pueden utilizar temperaturas de reacción comprendidas en intervalos de 25 a unos 60°C, se prefiere una temperatura de unos 40°C, ya que la reacción exotérmica tiene lugar suave y rápidamente a ésta temperatura adecuada.- Se ha

5 encontrado que, con el fin de separar completamente de la mezcla de reacción las últimas trazas del producto secundario constituido por clorhidrato de amina, es preciso un lavado con agua.- Se puede preparar por éste procedimiento, un producto residual substancialmente puro.-
10 Si se desea, se puede destilar el producto residual bajo un alto vacío, para una posterior purificación, utilizando un destilador a vacío del tipo de película descendente.

En la producción de estos nuevos compuestos de la invención, en los que X representa un grupo mercapto e Y representa azufre, se acostumbra a añadir el diol a una suspensión, en agitación, de pentasulfuro de fósforo en un diluyente inerte como el dicloruro de etileno, un hidrocarburo alifático como el heptano, o un hidrocarburo aromático como benceno, tolueno y xilenos.

20 La reacción transcurre suavemente, con una abundante producción de gas, a temperaturas de reacción de unos 50° a 70°C, aunque son utilizables temperaturas comprendidas en el intervalo de 10°C hasta unos 125°C.-
A temperaturas substancialmente superiores, tienden a incrementarse indebidamente las reacciones de condensación,
25 que favorecen la producción de compuestos del tipo



30 Mientras el pentasulfuro de fósforo y el diol

266748



se emplean preferentemente en proporciones estequiométricas, se puede utilizar un exceso substancial de cada reactivo, por ejemplo, el compuesto de fósforo y el diol, pueden utilizarse en el intervalo de relaciones molares, comprendido entre 0,25 a 1 y 1 a 1.

El diol se añade preferentemente en pequeñas porciones sucesivas, a una suspensión mantenida en agitación, de pentasulfuro de fósforo en un diluyente inerte como el dicloruro de etileno, o un hidrocarburo bencenoide.- No es imprescindible el empleo de un diluyente, ya que los dioles son generalmente líquidos.- Si se desea, se puede añadir el compuesto de fósforo, lentamente sobre el diol.

La reacción se completa preferentemente, por calentamiento de la mezcla de reacción durante varias horas a la elevada temperatura de reacción, después de que se ha completado la adición de un reactivo sobre el otro. Cuando cesa la producción de gas y la mezcla de reacción se vuelve homogénea, quiere decir que la reacción es completa.

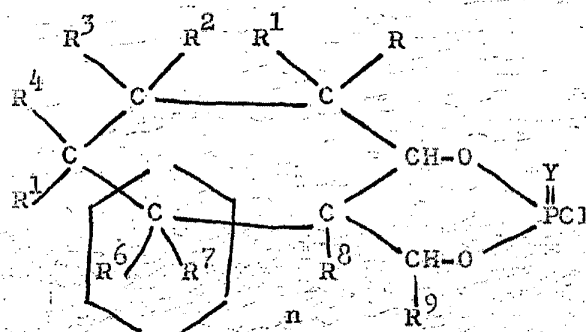
Generalmente, no son necesarias etapas de purificaciones especiales, al ser separado de la mezcla el diluyente, cuando se utiliza, por destilación fraccionada. Sin embargo, el producto residual puede purificarse, preparando una solución acuosa de su sal de metal alcalino, tratándola con una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de un metal alcalino, filtrando ésta solución o extrayéndola del diluyente, y añadiendo a continuación, un ácido mineral, como el ácido clorhídrico, al filtrado o al extracto, para regenerar el producto residual puri-

266748



ficado de la invención.

Los compuestos de la invención, en los que X es fluor, pueden prepararse por reacción de un fluoruro de metal alcalino o fluoruro amónico, con un compuesto de la estructura



en la cual R y R¹ a R⁹, Y y n, respectivamente, tienen los significados anteriormente indicados, a temperaturas comprendidas en el intervalo de unos 25°C hasta unos 200°C, y preferiblemente desde unos 50°C hasta unos 70°C, preferiblemente en presencia de un disolvente inerte para el reactivo que contiene fósforo y para los productos de seados.- Entre los disolventes adecuados para ser utilizados en el procedimiento, se encuentra el benceno, tolueno, xilenos, tetracloruro de carbono, dicloruro de etileno, heptano y hexano.- El disolvente preferido es la dimetilformamida.- Aunque es preferible que el reactivo fluoruro, sea substancialmente anhidro, pueden usarse las sales hidratadas.- El procedimiento comprende la reacción de cantidades equimolares del reactivo, que contiene fósforo, y del fluoruro de metal alcalino o de amonio.- Sin embargo, se prefiere un exceso de fluoruro.- Generalmente, se emplea un exceso de un 100%, aunque es suficiente un ligero exceso (5% a 10% mol).- Los fluoru

266748



ros de fosforilo biciclo heterocíclicos resultantes, son
altamente resistentes a la hidrólisis sin catalizador, -
como se demuestra en los ejemplos que ilustran los méto-
dos para su recuperación a partir de las mezclas de reac-
5 ción.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar
la invención.

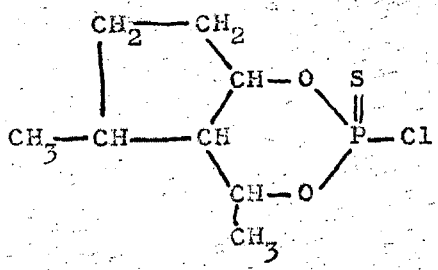
E J E M P L O I

10 A una solución agitada, de 169 g. (1 mol) de
cloruro de tiofosforilo, 158 g. (2 moles) de piridina y 1000 cc
de benceno, se añadieron gota a gota y durante 27 minu-
tos, 144 g. (1 mol) de 2-(1-hidroxietil)-3-metilciclo- -
pentanol.- La mezcla de reacción, se mantuvo, durante -
15 éste tiempo y dos horas más después, a 40°C, y a continua
ción, durante 16 horas, a 25°C.- Seguidamente se filtró,
se lavó el filtrado con agua fría (5°C), se secó sobre -
sulfato cálcico, se filtró, y se fraccionó por destila-
ción a una temperatura en el interior del matraz, de 50°
20 C y bajo una presión inferior a 2 mm. de mercurio.- El
P-cloro-5,7-dimetil-2,4-dioxa-P-tiono-3-fosfabiciclo --
(4,3,0)-nonano resultante, fué recogido en forma de un -
residuo líquido de color pardo, de la fórmula siguiente,
que mostró las siguientes propiedades:

25 % de pureza (por esterificación) = 100 %; $n_D^{30} = 1,5233$;-
análisis, % en peso: % P = 13,07 (teórico = 12,88); -
% S = 13,3 (teórico 13,32); % Cl = 14,03 (teórico = 14,73);
% C = 40,40 (teórico = 39,96); % H = 6,09 (teórico = 5,86).



200748



5

E J E M P L O II

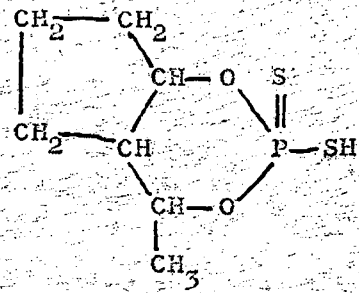
10

A una suspensión agitada, de 55,5 g. (0,25 moles) de pentasulfuro de fósforo en 200 cc. de tolueno, mantenida a 70°C, se añadió gota a gota y durante 20 minutos, 65 g. (0,5 moles) de 2-(1-hidroxietil)ciclopentanol.- Después de mantener la mezcla a 70°C durante 2 horas más, la mezcla de reacción se volvió homogénea, y cesó la producción de sulfuro de hidrógeno.- La mezcla de reacción, se filtró después de haberla tenido en reposo a 25°C durante unas 64 horas, y el filtrado se fraccionó por destilación a una temperatura de 100°C en el interior del matraz, y bajo una presión inferior a 2 mm. de mercurio.- Se obtuvieron así 110 g. (teórico = 112 g) de 2,4-dioxa-P-mercapto-5-metil-P-tiono-3-fosfabiciclo (4,3,0)nonano, en forma de un residuo negro, ligeramente viscoso, que tenía la siguiente estructura y propiedades: $n_D^{30} = 1,5703$, análisis, % en peso: % P = 13,80; % S = 26,6; % C = 38,59; % H = 5,88.

15

20

25



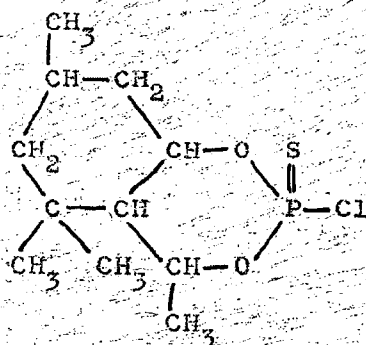
30



EJEMPLO III

A una solución agitada, de 169 g. (1 mol) de cloruro de tiofosforilo, 158 g. (2 moles) de piridina, y 850 cc. de benceno mantenida a 40°C, se añadió durante 18 minutos, una solución de 186 g. (1 mol) de 2-(1-hidroxi etil)-5,3,5-trimetilciclohexanol y/o 2-(1-hidroxi etil)-3,5,5-trimetilciclohexanol en 150 cc. de benceno.- Después de un reposo de 5 horas más a 40°C, se mantuvo la mezcla de reacción a 25°C durante una noche, se filtró, y el filtrado se lavó con 500 cc. de agua destilada a 25°C, se secó sobre sulfato cálcico, y se fraccionó por destilación hasta una temperatura de 50°C en el matraz, y bajo una presión inferior a 1,5 mm. de mercurio.- El P-cloro-2,4-dioxa-5,7,9-tetrametil-P-tiono-3-fosfabiciclo (4,4,0) decano y/o P-cloro-2,4-dioxa-5,7,9,9-tetrametil-P-tiono-3-fosfabiciclo (4,4,0) decano residual, se recuperó en forma de un residuo líquido, de color amarillo, el cual mostró después de filtrado, las siguientes propiedades y estructura:

% de pureza (por esterificación) = 94,6; $n_D^{30} = 1,5194$;
 análisis % en peso: % P = 10,58 (teoría = 10,96);
 % = 10,9 (teórico = 11,34); % Cl = 12,51 (teórico = 12,54);
 % C = 47,22 (teórico = 46,74); % H = 6,97 (teórico = 7,13);
 rendimiento en % = 95.

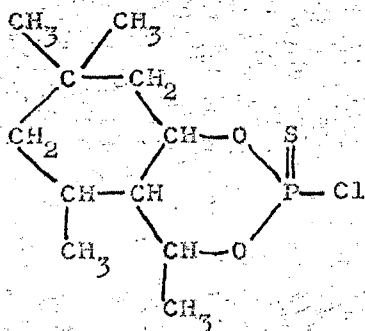




200 148

y/o su isómero

5



E J E M P L O IV

Se preparó el 2,4-dioxa-P-mercapto-5,7,7,9-tetrametil-P-tiono-3-fosfabiciclo (4.4.0) decano y/o el 2,4-dioxa-P-mercapto-5,7,9,9-tetrametil-P-tiono-3-fosfabiciclo (4.4.0) decano, por adición, gota a gota, de 93 g. (0,5 moles) de 2-(1-hidroxietyl)-3,3,5-trimetilciclohexanol y/o 2-(1-hidroxietyl)-3,5,5-tri-metilciclohexanol en 50 cc. de tolueno, sobre una suspensión agitada, de 55,5 g (0,25 moles) de pentasulfuro de fósforo, en 200 cc. de tolueno.- Durante la adición que necesitó 19 minutos, hubo, aparentemente, calor de reacción y fué necesario calentar la mezcla de reacción, con el fin de mantener la temperatura del matraz a 70°C.- Después de la adición, se mantuvo la mezcla de reacción a 70°C durante 7 horas más, al cabo de cuyo tiempo cesó la producción de sulfuro de hidrógeno.- La mezcla de reacción, se dejó en reposo durante una noche a 25°C, se calentó a 70°C, y se filtró en caliente.- El filtrado, se fraccionó por destilación a 100°C, bajo una presión inferior a 1,5 mm. de mercurio. Se obtuvieron así, 135 g. del compuesto deseado, en forma de un residuo viscoso, de color pardo, que mostró las siguientes propiedades:

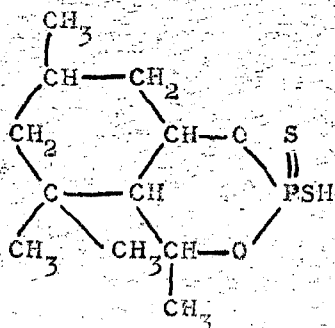
$n_D^{30} = 1,5493$; análisis, % en peso: % P = 11,09; % S =



205748

20,96; % C = 47,51; % H = 7,51; rendimiento en % = 96.

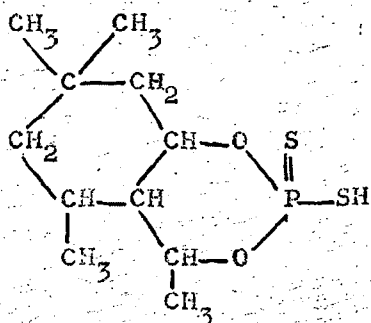
5



10

y/o su isómero

15



E J E M P L O 5

20

25

30

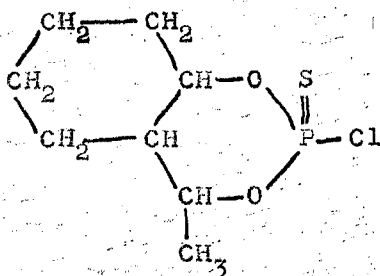
A una solución agitada, consistente en 424 g. (2,5 moles) de cloruro de tiofosforilo, 395 g. (5 moles) de piridina y 2500 cc. de benceno, mantenida a 40°C, se añadieron, gota a gota, y durante 40 minutos, 361 g. (2,5 moles) de 2-(1-hidroxiethyl)ciclohexanol.- La mezcla de reacción, se calentó durante 3 horas más, a 40°C, se enfrió a 10°C y se filtró.- El filtrado se lavó con una solución acuosa concentrada de bicarbonato sódico, hasta que dió reacción básica al tornasol, y se separó en dos capas.- Se separó la capa oleosa superior, se secó sobre sulfato cálcico y se filtró.- El filtrado resultante, se fraccionó por destilación a vacío, hasta una temperatu



5748

ra de 50°C en el interior del matraz y bajo una presión inferior a 2 mm. de mercurio, obteniéndose un producto residual fluido, de color amarillo, el cual se purificó, posteriormente, por destilación a vacío (utilizando un destilador del tipo de película descendente, a una temperatura de 70°C en el calderín y bajo una presión inferior a 0,2 mm. de mercurio), obteniéndose P-cloro-2,4-dioxa-5-metil-P-tiono-3-fosfabciclo(4.4.0) decano, en forma de un destilado líquido, incoloro, que mostró las siguientes propiedades: % de pureza (por esterificación) = 99,2; $n_D^{30} = 1,5341$; % de rendimiento = 67, basado sobre el reactivo que contiene fósforo.

15



EJEMPLO VI

20 A una suspensión agitada, de 55,5 g. (0,25 moles) de pentasulfuro de fósforo en 200 cc. de tolueno, mantenida a 70°C, se añadieron gota a gota y durante 20 minutos, 72 g. (0,5 moles) de 2-(1-hidroxietil)ciclohexanol.- Después de mantener la mezcla de reacción a 70°C, durante 4 horas más, cesó el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno, y se filtró la mezcla de reacción.- El filtrado se fraccionó por destilación hasta una temperatura de 100°C en el calderín, y bajo una presión inferior a 1,5 mm. de mercurio, obteniéndose 115 g. de 2,4-dioxa-P-mercapto-5-metil-P-tiono-3-fosfabciclo(4.4.0) decano,

25

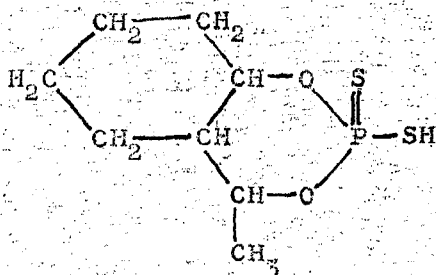
30

266748



en forma de un residuo líquido, de color pardo, que mostró la siguiente estructura y propiedades: % de pureza (por determinación de la acidez) = 95,0; $n_D^{30} = 1,5741$; análisis, % en peso: % P = 13,24 (teórico = 13,00); % S = 25,30 (teórico = 26,90); % C = 40,69 (teórico = 40,53); % H = 6,64 (teórico = 6,34)

10



E J E M P L O . VII

15

A 153 g. (1 mol) de cloruro de fosforilo, mantenido a una temperatura de reacción de 25°C, bajo una presión absoluta de 500 mm. de mercurio, se añadieron durante 55 minutos, 144 g. (1 mol) de 2-(1-hidroxietil)ciclohexanol.- Después de lo cual, se mantuvo la mezcla de reacción a 25°C durante una hora más, y bajo dicha presión, después a 25°C bajo presión de 350 mm. de mercurio, durante una hora, y finalmente a 25°C bajo una presión inferior a 1 mm. de mercurio, durante 2,5 horas.-

20

El P-cloro-2,4-dioxa-5-metil-P-oxo-3-fosfabiciclo(4.4.0)

25

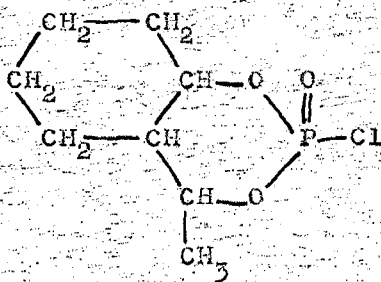
decano, resultante se obtuvo en forma de un residuo líquido, de color anaranjado débil, que mostró las siguientes propiedades: peso equivalente (por esterificación) = 218,7 (teórico = 224,6); $n_D^{30} = 1,4883$.- Dió el siguiente análisis:

266748



	Observado	Teórico
Porcentaje de Cl	15,36	15,78
Porcentaje de P	13,68	13,80
Porcentaje de C	43,11	42,80
Porcentaje de H	6,53	6,28

5 Este compuesto tiene la siguiente estructura:

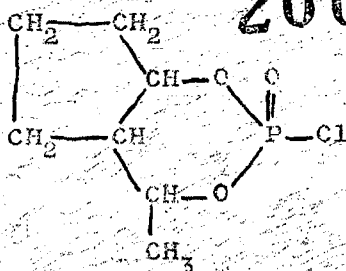


E J E M P L O VIII

A 153 g. (1 mol) de cloruro de fosforilo, mante-
 15 nido a 25°C bajo una presión de 500 mm., se añadieron go-
 ta a gota durante 20 minutos, 130 g. (1 mol) de 2-(1-hi-
 droxietil)ciclopentanol, con enfriamiento, para mantener
 la temperatura del matraz a 25°C.- Después de mantener
 la mezcla de reacción, durante una hora más, a dicha pre-
 20 sión y temperatura, se redujo la presión a 350 mm. duran-
 te una hora, y finalmente, se redujo a menos de 2 mm. de
 mercurio a 25°C y durante 3 horas.- El P-cloro-2,4-dio-
 xa-P-oxo-5-metil-3-fosfabiciclo (4.3.0)nonano residual,--
 se recuperó en forma de un residuo líquido, de color par-
 25 do, que mostró las siguientes propiedades: peso equiva-
 lente (por saponificación) = 102,9 (teórico = 105,3); -
 $n_D^{30} = 1,4800$; análisis en tanto por ciento su peso: P =
 14,46 (teórico = 14,71; % C = 41,04 (teórico = 39,95); -
 % H = 6,47 (teórico = 5,74)



266748



5

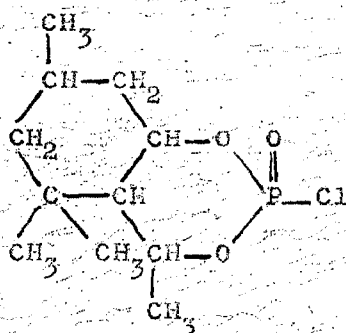
E J E M P L O IX

A una solución agitada, de 136 g. (1 mol) de 2-(1-hidroxietil)-3,3,5-trimetilciclohexanol y/o 2-(1-hidroxietil)-3,5,5-trimetilciclohexanol en 150 g. de benceno, mantenida a 25°C. y bajo una presión de 500 mm. de mercurio, se añadieron gota a gota durante 18 minutos, 153 g. (1 mol) de cloruro de fosforilo, enfriándose la mezcla de reacción. Después de mantener esta última, a dicha temperatura y presión durante una hora, y a continuación durante otra hora, a dicha temperatura y bajo una presión de 350 mm. de mercurio, seguidamente, durante una hora, a 25°C bajo una presión inferior a 4 mm. de mercurio, y finalmente a 50°C, durante 0,5 horas, y bajo una presión inferior a 1,5 mm. de mercurio, se obtuvieron 261,5 g. (teórico = 266,7 g) de P-cloro-2,4-dioxo-5,7,7,9-tetrametil-3-fosfabicyclo (4.4.0) decano y/o P-cloro-2,4-dioxo-5,7,9,9-tetrametil-3-fosfabicyclo (4.4.0) decano, en forma de un residuo fluido, de color pardo, que mostró las siguientes propiedades: % de pureza (por saponificación) = 99,4; $n_D^{30} = 1,4819$; análisis % en peso: % P = 11,03 (teórico = 11,62); % C = 49,40 (teórico = 49,55); % H = 7,76 (teórico = 7,56).



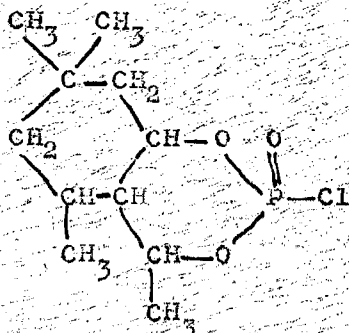
266728

5



y/o

10



15

El diol empleado en éste ejemplo y en los ejemplos 3 y 4, se obtuvo por reacción de acetato de isopropenilo y 3,3,5-trimetilciclohexanona, seguida de reordenación del acetato de enol resultante, y subsiguiente hidrogenación del producto.- Debido a que son posibles dos isómeros, se ha dado al diol y a los derivados fósforo, los dos nombres apropiados.

20

E J E M P L O X

25

Se añadieron, gota a gota, y durante 27 minutos, 144 g. (1 mol) de 2-(1-hidroxietyl)-3-metilciclopentanol, sobre 153 g. (1 mol) de cloruro de fosforilo, manteniendo, mientras tanto, la mezcla de reacción en agitación y a temperatura de 25°C y bajo una presión de 500 mm. de mercurio, durante toda la adición y durante una hora más, después a 25°C y bajo presión de 350 mm., du-

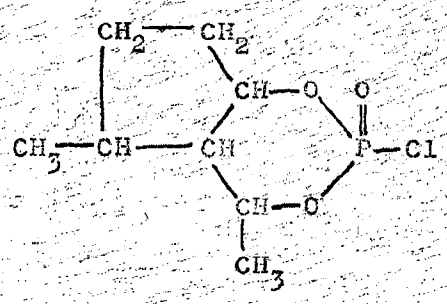
30



2748

rante una hora, y, finalmente, a ésta temperatura y bajo
 una presión de 2 mm. de mercurio, durante 24 horas.- Así
 se obtuvieron 222,5 g. (teórico = 224,6 g.) de P-cloro-
 5,7-dimetil-2,4-dioxa-P-oxo-3-fosfabiciclo (4.3.0) nona-
 5 no, en forma de un residuo líquido, de color rojo, que -
 mostró las siguientes propiedades: peso equivalente --
 (por esterificación) = 215,1 (teórico = 224,6); $n_D^{30} =$
 1,4768; análisis, % en peso: % P = 13,84 (teórico = 13,79);
 % C = 43,18 (teórico = 42,81); % Cl = 16,17 (teórico = -
 10 15,78); % H = 6,68 (teórico = 6,28)

15



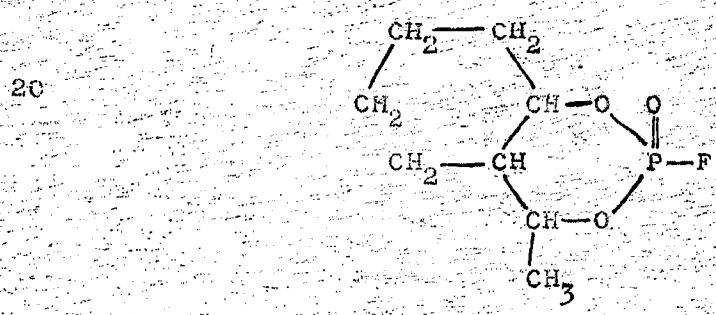
E J E M P L O X I

A una suspensión agitada, de 37 g. (1 mol) de
 20 fluoruro amónico en 500 cc. de dimetilformamida, manteni-
 da a 50°C, se añadieron, gota a gota, y durante 30 minu-
 tos, 112 g. (0,5 moles) de P-cloro-2,4-dioxa-5-metil-P-
 oxo-3-fosfabiciclo (4.4.0)decano.- Seguidamente, se ca-
 lentó la mezcla de reacción a 70°C durante 4 horas, deján-
 25 dola en reposo, durante una noche, a 25°C, y filtrando a
 continuación.- El filtrado se fraccionó por destilación,
 hasta una temperatura de 60°C en el interior del matraz
 y bajo una presión de 1 mm. de mercurio.- El residuo -
 resultante, de color pardo claro, se disolvió en 200 cc.
 30 de éter etílico, se lavó con 300 cc. de agua, se secó so



206748

bre sulfato cálcico, se filtró, y el filtrado se fraccio-
 nó por destilación hasta una temperatura de 50°C en el in-
 terior del matraz, y bajo una presión de 1 mm. de mercu-
 rio.- El 2,4-dioxa-P-fluoro-5-metil-P-oxo-3-fosfabiciclo
 5 (4.4.0) decano resultante, se recogió en forma de 62 g. -
 de residuo líquido, de color pardo claro, el cual se puri-
 ficó por destilación a 78°C y bajo una presión de 0,2 mm.
 de mercurio, utilizando un destilador del tipo de pelícu-
 la descendente.- Se obtuvo, así, el producto purificado,
 10 en forma de un destilado transparente, incoloro, que mos-
 tró las siguientes propiedades: % de pureza (por esteri-
 ficación) = 97,6; contenido en sal = 0,005 cc. de HClO₄ -
 N/g.; n_D³⁰ = 1,4577.- Dió el siguiente análisis, en % en
 peso: % P = 14,79 (teórico = 14,88); % F = 9,17 (teórico =
 9,12) % C = 46,05 (teórico = 46,17); % H = 6,66 (teóri-
 15 co = 6,77); % Cl = nada; rendimiento en % = 44 (basado -
 sobre el reactivo que contiene fósforo)



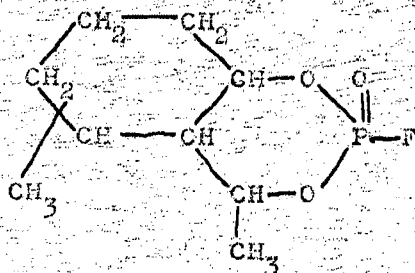
25 E J E M P L O XII

A una suspensión agitada, de 37 g. (1 mol) de
 fluoruro amónico en 400 cc. de dimetilformamida, manteni-
 da a 50°C, se añadió, gota a gota, y durante 20 minutos,
 119 g. (0,5 moles) de P-cloro-5,7 (8)-dimetil-2,4-dioxa-
 30 P-oxo-3-fosfabiciclo(4.4.0)decano.- Seguidamente se ca-

200748



lentó la mezcla de reacción durante 12 horas a 70°C, se
 filtró a 25°C, y el filtrado se fraccionó por destila-
 ción hasta una temperatura de 70°C en el matraz, y bajo
 una presión de 2 mm. de mercurio.- El residuo líquido re-
 sultante, de color pardo oscuro, se disolvió en 250 cc.
 5 de éter etílico, se lavó con 450 cc. de agua helada, se
 secó sobre sulfato cálcico, y se fraccionó por destila-
 ción hasta una temperatura de 70°C en el matraz, y bajo
 una presión de 2 mm. de mercurio.- Posteriormente, se pu-
 10 rificó una porción de 60 g. del residuo líquido resultan-
 te, destilándolo a 78°C bajo presión de 0,2 mm. de mercu-
 rio, utilizando un destilador del tipo de película des-
 cendente, y se obtuvo el 5,7(8)-dimetil-2,4-dioxo-P-fluo-
 ro-P-oxo-3-fosfabiciclo(4.4.0)decano, en forma de un des-
 15 tilado líquido, ligeramente viscoso, y de color amarillo
 pálido, que mostró las siguientes propiedades: % de pure-
 za (por saponificación) = 98,3; sal = 0,003 cc. de HClO₄
 N/g.; y el siguiente análisis, en % en peso: % P = 13,82
 (teórico = 13,86); % F = 8,50 (teórico = 8,55); % C =
 20 49,09 (teórico = 48,62); % H = 7,24 (teórico = 7,25);
 % Cl = nada; % rendimiento 53 (basado sobre el reactivo
 que contiene fósforo)

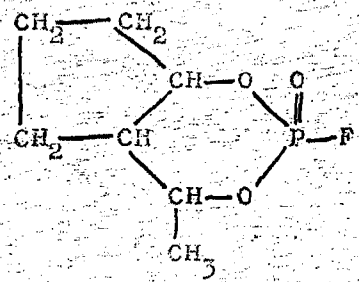


206748



E J E M P L O XIII

A una suspensión agitada, de 56 g. (1,5 moles) de fluoruro amónico en 600 cc. de dimetilformamida, mantenida a 70°C, se añadieron gota a gota y durante 15 minutos, 153 g. (0,75 moles) de P-cloro-2,4-dioxa-5-metil-
 5 -P-oxo-3-fosfabiciclo (4.3.0)nonano.- La mezcla de reacción, se mantuvo a 70°C durante 16 horas más, y se filtró a 25°C.- El filtrado se fraccionó por destilación hasta una temperatura de 70°C en el matraz y bajo una presión
 10 -de 2 mm. de mercurio.- El res duo líquido resultante, se disolvió en 250 cc. de éter etílico, se lavó con 600 cc. de agua helada, se secó sobre sulfato cálcico, se filtró, y se fraccionó por destilación a 70°C y bajo presión de 2
 15 mm. de mercurio, después de lo cual se purificó el residuo líquido de color pardo obscuro, por destilación a 78°C y bajo presión de 0,2 mm. de mercurio, utilizando un destilador del tipo de película descendente, y se obtuvo el 2,4-dioxa-P-fluoro-5-metil-P-oxo-3-fosfabiciclo(4.3.0)nonano, en forma de un destilado fluido, de color pardo, que mostró las siguientes propiedades: % de pureza (por saponificación) = 95,3; sal = 0,005 cc. de HClO₄ N/g. y dió el siguiente análisis, en % en peso: % P = 15,04 -- (teórico = 15,94); % F = 9,30 (teórico = 9,78); % C = 44,50 (teórico = 43,31); % H = 6,49 (teórico = 6,23);
 20 % Cl = nada.



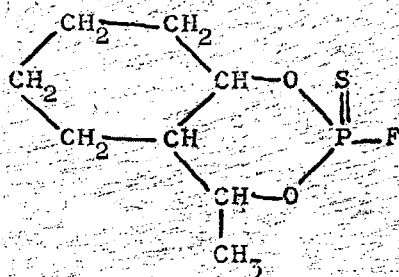
30

266748



EJEMPLO XIV

Una mezcla de 120 g. (0,5 moles) de P-cloro-
2,4-dioxa-5-metil-P-tiono-3-fosfabciclo(4.4.0)decano, -
37 g. (1 mol) de fluoruro amónico, y 500 cc. de dimetil-
5 formamida, se calentó durante 4 horas a 70°C, y, después
de permanecer en reposo durante una noche a 25°C, se fil-
tró, fraccionándose el filtrado por destilación hasta --
una temperatura de 60°C en el matraz y bajo una presión de
1 mm. de mercurio, y se obtuvo, como residuo en el desti-
10 lador, 131 g. de un líquido de color pardo claro, el --
cual se disolvió en 200 cc. de éter etílico, se lavó con
300 cc. de agua, se secó sobre sulfato cálcico, se fil-
tró, y el filtrado se fraccionó por destilación hasta --
una temperatura de 50°C en el matraz, y bajo una presión
15 de 1 mm. de mercurio.- El 2,4-dioxa-P-fluoro-5-metil-P-
-tiono-3-fosfabciclo(4.4.0)decano resultante, consistió
en un líquido ligeramente viscoso, de color amarillo pá-
lido, que mostró las siguientes propiedades: % de pure-
za (por esterificación) = 97,7; $n_D^{30} = 1,5048$; análisis,
20 porcentaje en peso; % P = 13,78 (teórico = 13,81); % S =
= 14,70 (teórico = 14,28); % en C = 42,87 (teórico = -
= 42,83); % H = 6,23 (teórico = 6,29); % del rendimien-
to = 69 (basado sobre el reactivo que contiene fósforo)



30

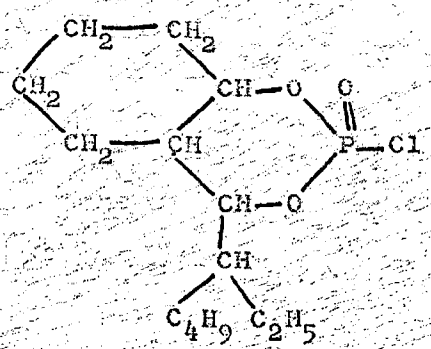
748



EJEMPLO XV

A 61 g. (0.4 moles) de cloruro de fosforilo, -
 mantenido a una temperatura de 25°C y a una presión de -
 500 mm. de mercurio, se añadió lentamente y agitando du-
 5 rante 20 minutos, una solución consistente en 91 g. (0,4
 moles) de 2-(2-etil-1-hidroxihexil)ciclohexanol y 25 cc.
 de benceno.- Después de otra hora más, bajo estas condi-
 ciones, se redujo la presión a 350 mm. de mercurio duran-
 te una hora, y después a una presión inferior a 2 mm. de
 10 mercurio, durante 2 horas, a ésta misma temperatura, y -
 finalmente, a 50°C bajo una presión inferior a 3 mm. de
 mercurio, durante 0,5 horas.- Posteriormente, se frac-
 cionó una porción del residuo del destilador, a 50°C y -
 bajo una presión inferior a 2 mm. de mercurio, durante -
 15 1,5 horas, obteniéndose P-cloro-2,4-dioxa-5-(1-etilamil)
 -P-oxo-3-fosfabiciclo(4.4.0)decano, en forma de un líqui-
 do viscoso de color pardo, que mostró las siguientes pro-
 piedades: $n_D^{30} = 1,4898$; análisis, % en peso: P = 9,16
 teórico = 10,04); C = 55,06 (teórico = 54,50); H = 8,25
 20 (teórico = 8,50); % de rendimiento (basado sobre el --
 reactivo que contiene fósforo) = 98.

25



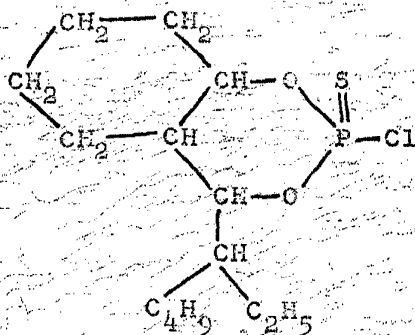
30

266748



E J E M P L O XVI

Se añadieron con agitación, y durante 12 minutos, 91 g. (0,4 moles) de 2-(2-etil-1-hidroxihexil)ciclohexanol y 50 cc. de benceno, sobre una solución consistente en 68 g. (0,4 moles) de cloruro de tiofosforilo, 64 g. (0,8 moles) de piridina, y 350 cc. de benceno, mientras se mantenía la mezcla de reacción a 40°C, durante 1,75 - horas más.- Después de reposar durante una noche a 25°C, se filtró la mezcla de reacción, y se lavó el filtrado con 600 cc. de agua a 5°C, se secó sobre sulfato cálcico, se filtró, y se fraccionó el filtrado, por destilación hasta una temperatura de 50°C en el matraz, y bajo una presión inferior a 2 mm. de mercurio.- Se obtuvieron así, 112 g. de P-cloro-2,4-dioxá-5-(1-etilamyl)-P-tiono-3--fosfabiciclo(4.4.0)decano, en forma de un líquido verde pálido, que mostró las siguientes propiedades: $n_D^{30} = 1,5200$; $sal = 0,005$ cc. de $HClO_4$ N/g; y el análisis siguiente, en % en peso: P = 9,18; S = 9,59; C = 51,26; H = 7,77; % de rendimiento (basado sobre el cloruro de tiofosforilo) = 36.



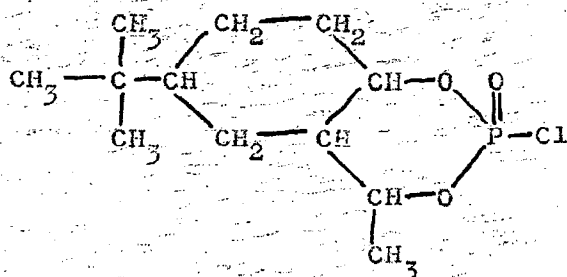
266748



E J E M P L O XVII

5 Siguiendo el procedimiento general descrito en el ejemplo 15, la adición gota a gota, sobre 46 g. -- (0,5 moles) de cloruro de fosforilo durante 10 minutos, -- de una solución de 60 g. (0,5 moles) de 4-(ter-butil)-2-
 10 (1-hidroxietil)ciclohexanol y 40 g. de benceno, proporcionó un producto, el cual después de un fraccionamiento hasta una temperatura final de 50°C, y bajo una presión inferior a los 2 mm. de mercurio, proporcionó 8-(ter-bu-
 15 til)-P-cloro-2,4-dioxa-5-metil-P-oxo-3-fosfabiciclo(4.4.0) decano, en forma de un líquido viscoso, de color naranja, que mostró las siguientes propiedades: peso equivalente (por saponificación) = 138,1 (teórico = 140,4); n_D^{30} = 1,4848.- Dió el siguiente análisis en % en peso: P = 10,25; Cl = 12,62; C = 51,64; H = 7,93;

15



20

E J E M P L O XVIII

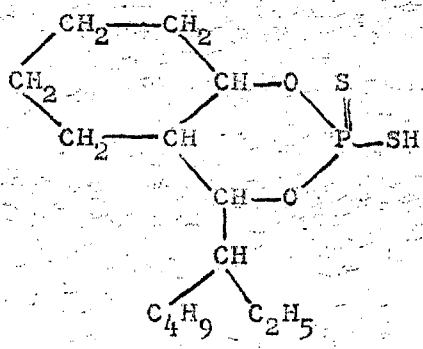
25 A una suspensión agitada, de 33,5 g. (0,15 moles) de pentasulfuro de fósforo en 150 cc. de tolueno, mantenida a 70°C, se añadieron gota a gota y durante 15 minutos, una solución consistente en 68 g. (0,3 moles) -- de 2-(2-etil-1-hidroxihexil)ciclohexanol y 25 cc. de tolueno.- Después de un calentamiento a 70°C durante 2 ho-
 30 ras más, y cuando cesó el desprendimiento de gases, se dejó la mezcla en reposo durante una noche, a 25°C, se --



202718

filtró, y se fraccionó el filtrado por destilación, hasta una temperatura de 100°C en el matraz, y bajo una presión inferior a 2 mm. de mercurio.- Se obtuvo, así, --
 2,4-dioxo-5-(1-etilamil)-P-mercapto-P-tiono-3-fosfabiciclo(4.4.0)decano, en forma de un líquido viscoso, de color pardo, que dió un $n_D^{30} = 1,5457$, y el análisis siguiente, en % en peso: P = 9,28; S = 17,90; C = 52,63; H = 8,27;

10



15

Esta invención, se puede modificar dentro del alcance de las reivindicaciones, que se indican a continuación.

20

- N O T A -

25

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de ésta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los si-

30



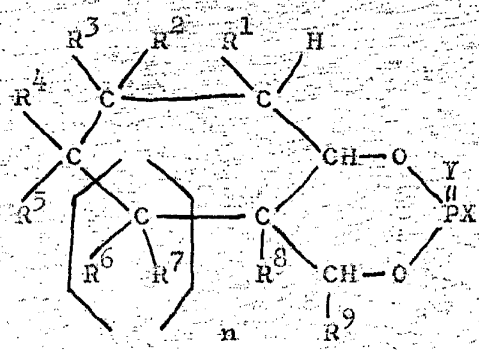
230448

27

guientes:

19.- Mejoras introducidas en la preparación
 de nuevos compuestos biciclo heterocíclicos de fósforo,
 caracterizadas porque los mismos tienen estructuras que
 corresponden a la fórmula

10



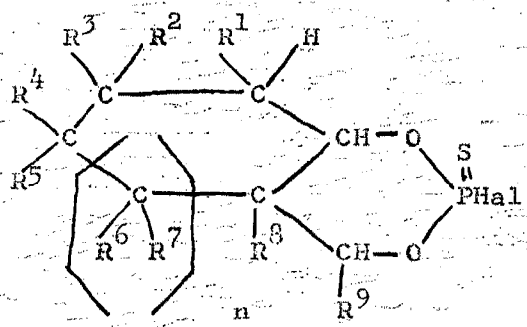
15

20

donde R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 y R^8 respectivamente, designan
 un miembro de la clase consistente en hidrógeno y el ra-
 dical metilo; R^1, R^4 y R^9 , respectivamente, designan un
 miembro de la clase consistente en hidrógeno y los radica-
 les alcohilo de 1 a 20 átomos de carbono, X es un radical
 de la clase consistente en cloro, bromo, fluor y radica-
 les mercapto; Y es un miembro de la clase consistente en
 oxígeno y azufre; y n es de la clase consistente en 0
 y 1.

25

22.- Mejoras introducidas en la preparación
 de nuevos compuestos biciclo heterocíclicos de fósforo,
 caracterizadas porque los mismos tienen estructuras que
 corresponden a la fórmula

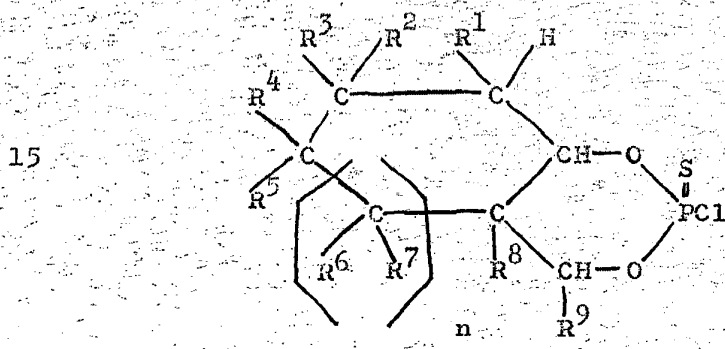




286748

donde R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 , respectivamente, designan un miembro de la clase consistente en hidrógeno y el radical metilo, R^1 , R^4 y R^9 , respectivamente, designan un miembro de la clase consistente en hidrógeno y los radicales alcohilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, Hal designa un halógeno, con exclusión del yodo, y n es de la clase consistente en 0 y 1.

38.- Mejoras introducidas en la preparación de nuevos compuestos biciclo heterocíclicos de fósforo, caracterizadas porque los mismos tienen estructuras que corresponden a la fórmula



20 donde R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 , respectivamente, designan un miembro de la clase consistente en hidrógeno y el radical metilo, R^1 , R^4 y R^9 , respectivamente, designa un miembro de la clase consistente en hidrógeno y los radicales alcohilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; y n es de la clase consistente en 0 y 1.

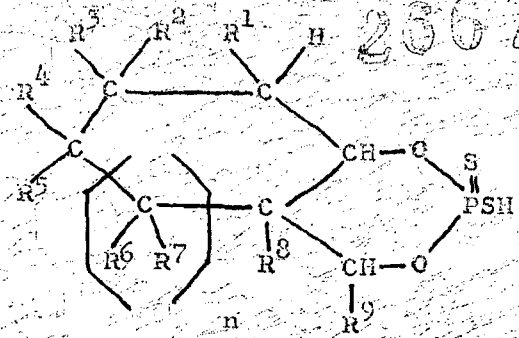
49.- Mejoras introducidas en la preparación de nuevos compuestos biciclo heterocíclicos de fósforo, caracterizadas porque los mismos tienen estructuras que corresponden a la fórmula:

30



236748

21

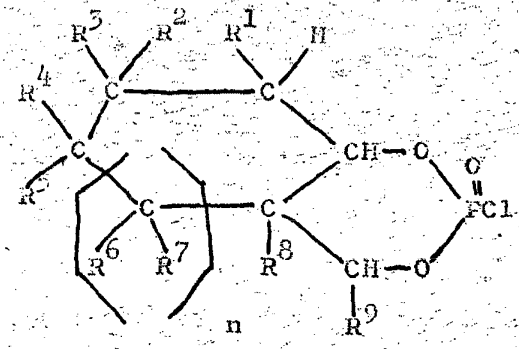


5

donde R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 y R^8 , respectivamente, designa un miembro de la clase consistente en hidrógeno y radical metilo; R^1, R^4 , y R^9 , respectivamente, designa un miembro de la clase consistente en hidrógeno y los radicales alconilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; y n es de la clase consistente en 0 y 1.

15

52.- Mejoras introducidas en la preparación de nuevos compuestos biciclo heterocíclicos de fósforo, caracterizadas porque los mismos tienen estructuras que corresponden a la fórmula:



20

25

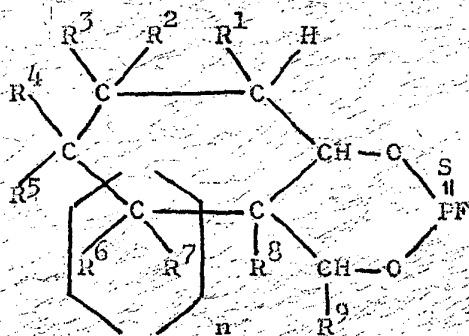
donde R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 y R^8 , respectivamente, designa un miembro de la clase consistente en hidrógeno y el radical metilo, R^1, R^4 y R^9 , respectivamente, designa un miembro de la clase consistente en hidrógeno y los radicales alcohilo con 1 a 20 átomos de carbono y n es de la

30

265748



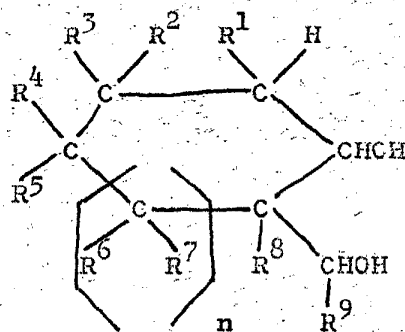
caracterizadas porque los mismos tienen estructuras que corresponden a la fórmula:



10

donde R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 , respectivamente, designan un miembro de la clase consistente en hidrógeno y el radical metilo; R^1 , R^4 y R^9 , respectivamente, designan un miembro de la clase consistente en hidrógeno y los radicales alcohilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; y n es de la clase consistente en 0 y 1.

119.- Mejoras introducidas en la fabricación de compuestos bicicloheterocíclicos de fósforo, que comprenden hacer reaccionar a temperaturas dentro de la gama de 10 a 1250 C, pentasulfuro de fósforo con un diol de la clase que consiste en 2-(1-hidroxialcohol) cicloalcanoles que tienen estructuras correspondientes a la fórmula



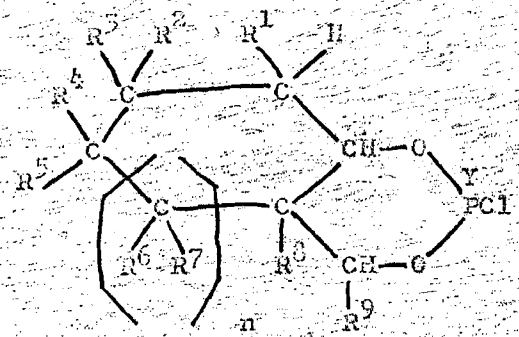
266748



donde R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 y R^8 , respectivamente, designan un miembro de la clase consistente en hidrógeno y el radical metilo; R^1, R^4 y R^9 , respectivamente, designan un miembro de la clase consistente en hidrógeno y los radicales alcohilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono; y n es de la clase consistente en 0 y 1 y recuperar por separado de la mezcla de reacción resultante, el compuesto bicicloheterocíclico de fósforo así producido.

122.- Mejoras introducidas en la preparación de fluoruros bicicloheterocíclicos de fósforo, que comprenden hacer reaccionar a temperaturas dentro de la gama de 25 a 200°C. un fluoruro de la clase consistente en los fluoruros de metal alcalino y fluoruro de amonio con un compuesto que contiene fósforo de la estructura -

15



20

donde R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 y R^8 , respectivamente, representan un radical de la clase consistente en hidrógeno y el radical metilo; y R^1, R^4 y R^9 , respectivamente, representan un radical de la clase consistente en hidrógeno y los radicales alcohilo, con 1 a 20 átomos de carbono, Y representa un miembro de la clase consistente en oxígeno y azufre, y n es de la clase consistente en 0 y 1, y recuperar por separado de la mezcla de reacción resultante

30