



PATENTE DE INTRODUCCION

278956

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"UN PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE
CIERTOS HALUROS TIONOFOSFONILO AROMATICOS".

Solicitante: CONTINENTAL OIL COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en PONCA CITY, OKLAHOMA, U.S.A.

Esta invención concierne a un método mejorado para la preparación de ciertos haluros de tionofosfonilo aromáticos.

Las halofosfinas aromáticas son compuestos que tienen un enlace fósforo-carbono, tales compuestos poseen un grado de estabilidad mucho más alto que, y no deben ser confundidas con, los bien conocidos tipos de compuestos, fosfitos, fos

5.



278956

fatos o tiofosfatos que tienen un óxígeno o un azufre enlazado entre el fósforo y el grupo orgánico. Los haluros de tionofosfonilo aromáticos están constituidos similarmente con respecto al enlace carbono-fósforo y contienen azufre adicionalmente como un sustituyente tiono enteramente unido al átomo de fósforo.

5. Los haluros de tionofosfonilo aromáticos son intermediarios útiles para la preparación de insecticidas, plastificantes, agentes de tratamiento textil, fluídos de transferencia de calor e hidráulicos.
10. Como introducción, se ha de establecer que el método generalmente aceptado de preparar cloruros de tionofosfonilo aromáticos incluye, primero, la síntesis y aislamiento de una diclorofosfina aromática pura. Por ejemplo, la reacción del benceno con el tricloruro de fósforo catalizada por cloruro de aluminio anhidro, es conocida para producir las fenilclorofosfinas, Se han preparado una gran variedad de clorofosfinas aromáticas de esta manera. Mientras la reacción parece ser simple y se han obtenido productos razonablemente puros, los rendimientos en producto han sido bajos, usualmente entre 20-25 por ciento y
15. con frecuencia más bajos del 10 por ciento. Tales rendimientos bajos, no son debidos a la falta de condensación entre el hidrocarburo aromático y el tricloruro de fósforo, sino a la dificultad de aislar la clorofosfina de la masa de reacción, en la que forma un complejo muy estable con el catalizador de cloruro de
20. aluminio. Se ha usado la extracción con disolventes para aislar las clorofosfinas aromáticas del complejo catalizador-producto. La masa de reacción es extraída repetidamente con un disolvente tal como el éter de petróleo y el hexano, y el producto se obtiene destilando el disolvente del extracto. El procedimiento
25. de extracción produce un producto puro en una pequeña proporción del rendimiento teórico.
- 30.

Otro método consiste en separar el complejo, hidrolizando la masa de reacción con agua en exceso, pero no da la clo-



278956

rofosfina aromática en rendimiento apreciable, pues este producto también es fácilmente hidrolizado, formando el correspondiente ácido fosfonoso. Usando un mínimo de tres moles de agua por mol de cloruro de aluminio presente, es decir, justo lo suficiente para formar un hidrato sólido filtrable, tampoco es efectivo para aislar clorofosfinas aromáticas en cantidad suficiente para producir rendimientos altos de tionoderivados. Por eso,

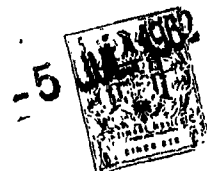
5. tanto la naturaleza del complejo catalizador-producto como la sensibilidad de sus componentes al agua son causa de que los rendimientos de clorofosfinas orgánicas aisladas separadamente, sean sólo una fracción pequeña del rendimiento esperado.
- 10.

Aún en el caso de que las clorofosfinas aromáticas pudieran ser producidas satisfactoriamente por los métodos conocidos, su sulfuración a los correspondientes cloruros de tionofosfonilo, ha presentado mayores dificultades. Por ejemplo, el procedimiento conocido, empleando azufre elemental, requiere tan alta temperatura de 150°C y aún más, que la reacción se hace frecuentemente violenta y peligrosa con temperaturas alcanzadas exotérmicamente de hasta 200°C. Tales condiciones disminuyen el rendimiento.

- 15.
20. Es evidente que los primeros investigadores han considerado necesario preparar y aislar separadamente las clorofosfinas aromáticas y convertirlas entonces en sus correspondientes tionoderivados. Consideraciones similares son aplicables a otras halofosfinas aromáticas y sus correspondientes tionoderivados.
- 25.

No obstante, en la especificación de nuestra patente U.K. Nº 713.412, se describe y reivindica un método mejorado para producir haluros de tionofosfonilo orgánicos, incluyendo haluros de tionofosfonilo aromáticos, tal método comprende la sulfuración de una halofosfina orgánica en presencia de una cantidad de catalizador de un haluro de metal polivalente. Este método es ventajoso, pues se verá que el complejo halofosfina orgánica/haluro de metal polivalente antes mencionado, no ne-

30.



cesita ser separado, pués se puede sulfurar directamente y entonces hidrolizar. Este es un procedimiento simplificado y seguro que da altos rendimientos del producto deseado. Más aún, la separación y conservación de la halofosfina orgánica tóxi-

5. ca y maloliente se evita. La presente invención implica la aplicación de tal método mejorado a la producción de ciertos haluros de tionofosfonilo aromáticos específicos, como haluros de alcaril tionofosfonilo que se pueden representar por la fórmula

10. $S=PRX_2$ o $S=PR_2X$ en donde X es un átomo de halógeno y R es un radical aromático directamente unido al fósforo y que contiene uno o más alquil sustituyentes y que puede contener también otro sustituyente no-hidrocarbonado de lo que se deduce que el término "alcaril" incluye aquellos radicales alcarile con-

15. teniendo sustituyentes no-hidrocarbonados en el núcleo aromático.

De una manera breve, la presente invención proporciona un método para producir un haluro de alcaril tionofosfonilo que comprende sulfuración de una alcaril halofosfina en presencia de un haluro de metal polivalente como catalizador, e hidrólisis del producto sulfurado al correspondiente haluro de tionofosfonilo.

20. Una forma preferida de esta invención se refiere a la producción de cloruros de alcaril tionofosfonilo por un método que comprende reacción de un hidrocarburo aromático alquil sustituido con cloruro de fósforo en presencia de un haluro metálico polivalente como catalizador, para formar una masa de reacción conteniendo una alcaril clorofosfina, sulfurando la alcaril clorofosfina sin separarla de dicho catalizador e hidrolizando posteriormente el producto sulfurado para producir el correspondiente cloruro de alcaril tionofosfonilo.

30. En algunos casos, particularmente cuando se usa cloruro de tionofosfonilo como agente de sulfuración, la fase de formación del complejo y la fase de sulfuración se pueden llevar



78956

simultáneamente formando una mezcla inicial de los reactivos que forman complejo y el agente de sulfuración.

El método mejorado de la invención permite la preparación de un número de tipos de haluros de tionofosfonilo y derivados de ellos.

5.

1.- Cloruros de alcaril tionofosfonilo y sus ácidos - esterés - y sales - derivados.

2.- Compuestos como en 1, teniendo por lo menos un alquil sustituyente conteniendo no menos de 10 carbonos, por ejemplo, un grupo alquilo $C_{10}-C_{30}$.

10.

3.- Compuestos como en 1 y 2, teniendo en la porción orgánica de la molécula sustituyentes no-hidrocarbonados.

Se tratarán en general las varias etapas del proceso primeramente y después se ilustrarán por varios ejemplos específicos.

15.

Los compuestos aromáticos alquil sustituidos que se emplean generalmente como materiales de iniciación en el proceso de la invención, son generalmente los hidrocarburos aromáticos alquil sustituidos. Ejemplos de estos incluyen etilbenceno, cumeno, m - xileno, dodecilbenceno, benceno parafínico y tolueno. El benceno parafínico es un ejemplo de un compuesto con un alto peso molecular, en donde los métodos primitivos fallaban en la producción de haluros de tionofosfonilo. También es posible la práctica de la invención para producir los haluros de tionofosfonilo de compuestos aromáticos conteniendo sustituyentes no-hidrocarbonados, conteniendo otros elementos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno y halógenos.

20.

25.

Habiendo formado los haluros de alcaril tionofosfonilo de acuerdo con el método mejorado de la invención, es posible también introducir sustituyentes no hidrocarbonados en la porción orgánica de la molécula, por ejemplo, por nitración, cloración y sulfonación.

30.

Las condiciones que se han de observar en la reacción



2056

del material orgánico con el tricloruro de fósforo son las observadas usualmente en reacciones convencionales, en que los haluros de metal polivalente se usan como catalizadores de alquilación.

5. El catalizador que se ha encontrado ser más efectivo para los propósitos de la invención, es el cloruro de aluminio anhidro. El bromuro de aluminio es también efectivo pero menos que el cloruro de aluminio. Se han usado también otros haluros de metal polivalente, tales como BF_3 , FeCl_2 , ZnCl_2 . La cantidad óptima de cloruro de aluminio es aproximadamente 1 mol por cada mol del compuesto aromático usado.

10. Los agentes de sulfuración que se pueden emplear son, azufre elemental, cloruro de tiofosfonilo, los sulfuros de fósforo tales como P_2S_5 o los cloruros de azufre. De estos, no obstante, se prefiere el uso del azufre.

15. La temperatura mantenida en el proceso puede variar entre 0°C y 90°C . No obstante, para mejores resultados, la temperatura no debe exceder de unos 80°C . Se ha hallado también que cuanto más alto es el peso molecular o la complejidad del material orgánico puro, más baja es la temperatura necesitada. Por ejemplo, para la conversión del benceno parafínico a compuestos diclorotiofosforosos, se usa una más baja temperatura de 0 a 50°C y preferiblemente de 20 a 30°C , usándose temperaturas más altas para la conversión del tolueno.

20. Se dan ejemplos específicos ilustrando la invención y mientras ilustran la producción de derivados de alcaril tiofosfonilo conteniendo cloro, otros compuestos conteniendo halógeno se pueden preparar usando el apropiado halógeno-compo-
nente de reacción.

25. EJEMPLO I

30. Se equipó un matraz de tres bocas de 500 ml, con un agitador, un termómetro y un refrigerante de agua al que se le añadió un tubo de secado de cloruro de calcio abierto a la atmósfera. En este matraz, se agitó y calentó a reflujo por tres



3956

- horas una mezcla de 28 gramos (0,3 moles) de tolueno, 82 gramos (0,6 moles) de tricloruro de fósforo, 51 gramos (0,3 moles) de cloruro de tiofosfonilo y 40 gramos (0,3 moles) de cloruro de aluminio. El exceso de tricloruro de fósforo se eliminó entonces por destilación a vacío y el residuo se vertió sobre hielo. La mezcla resultante se extrajo dos veces con nafta A.S.T.M. se combinaron los extractos, se lavaron con agua y se filtraron. Después se eliminó la nafta por evaporación y destilación a presión reducida, el dicloruro de tolueno tionofosfonilo se obtuvo por destilación a vacío. Pesó 24,1 gramos (35,7 por ciento de rendimiento, basado en el tolueno usado).
5. 10.

- Se adoptó un procedimiento similar usando las mismas cantidades molares de etilbenceno, cumeno (isopropilbenceno), y m-xileno en lugar del tolueno en el material de partida. Los resultados de todos estos experimentos se dan en las tablas I y II.
- 15.

TABLA I

DATOS DE PRODUCCION DE DICLORUROS DE ALCARILTIONOFOSFONILO PREPARADOS.-

	Compuesto alcarílico	Peso(g)	Producto P.E.(°C)	%Rendimiento
20.	Tolueno	24,1	118-121(2mm)	35,7
	Etilbenceno	24,4	117-119(1mm)	34,0
	Cumeno(isopropilbenceno)	28,6	115-117(1mm)	37,7
25.	m-xileno	12,4	121-122(2mm)	17,3

...//...



278956

TABLA II

ANALISIS DE LOS DICLORUROS DE ALCARILTIONOFOSFONILO

	Encontrado			Calculado		
	% P	% S	% Cl	% P	% S	% Cl
5. Tolueno	13,5	14,4	31,1	13,8	14,2	31,5
Etilbenceno	12,8	13,5	28,6	13,0	13,4	29,7
Cumeno	11,6	12,8	28,3	12,2	12,6	28,1
m - xileno	12,2	13,3	27,3	13,0	13,4	29,7

10. Los dicloruros de tionofosfonilo obtenidos con alcarilos puros son presumiblemente mezclas de los isómeros posibles. Este hecho, desde luego, no se refleja en el análisis químico. Estos análisis están en concordancia con los valores teóricos.

EJEMPLO II

15. Se repitieron los experimentos descritos en el ejemplo I con la modificación de que se usó flor de azufre (0,3 moles) en lugar de cloruro de tiosforilo, añadiéndose el azufre después de haberse calentado los otros reaccionantes a reflujo durante 3 horas y enfriado entonces hasta unos 30°C. La adición del azufre en este punto, causó una reacción corta vigorosa y exotérmica que incrementó la temperatura de la mezcla notándose el final de esta breve reacción por una disminución de la temperatura, después de la cual la mezcla se calentó a unos 80°C por unos pocos minutos y se trató después para recoger el producto como en el Ejemplo I. Estos experimentos con azufre elemental como agente de sulfuración dieron rendimientos más altos de producto, como se muestra en la:

TABLA III

	Compuesto alcarílico de partida	Producto Peso (g)	% Rendimiento
30.	Tolueno	28,0	59,4
	Etilbenceno	35,7	49,8
	Cumeno	29,5	38,9



m - Xileno

25,7

278956
35,8

Basado en la cantidad de compuesto alcarílico de partida.

EJEMPLO III

PREPARACION DE DICLORUROS DE BENGENOPARAFINATIONOFOSFONILO

5. Se usó como material crudo para las reacciones de conversión de los ejemplos III, IV, V, VIII, IX, X, XI, bencenoparafina preparada por una alquilación de Friedel-Crafts con parafina clorada (16,39 por ciento de Cl), en las proporciones de un mol por un átomo gramo equivalente de cloro respectivamente, seguido de destilación molecular del producto crudo y colectando una muestra a una temperatura de 120-140°C y una presión de 5,5 a 7,5 micrones. Esta bencenoparafina tenía un índice de refracción, $n_D^{30} = 1,469$, un peso molecular medio de 361, y aproximadamente 18 a 24 átomos de carbono en el grupo alquílico.
- 10.
15. A. Condiciones operatorias preferidas para el producto dicloro tiofosforoso.
- En un aparato más grande que el descrito en el Ejemplo I se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente, una
20. mezcla de 1.000 gramos (unos 2,3 moles) de bencenoparafina, 948 gramos de (6,9 moles) de tricloruro de fósforo y 307 gramos (2,3 moles) de cloruro de aluminio anhidro. Durante la primera parte de este período la temperatura de la mezcla se incrementó unos pocos grados. Se añadieron entonces 150 gramos
25. (4,7 moles) de azufre y se calentó la mezcla a 45-50°C con un micromechero. Se separó el mechero y la mezcla se agitó una hora. A continuación de esta reacción se separa el exceso de tricloruro de fósforo de la mezcla de reacción por destilación de vacío y la parte remanente se vertió sobre agua para hidrolizar el cloruro de aluminio. La porción insoluble en agua, se
30. diluyó con nafta y la solución resultante se separó del agua y se filtró por filtro de porcelana. La nafta se eliminó enton-



278956

- ces por destilación a vacío. Quedaron 1.240 gramos de un líquido aceitoso marrón claro. El análisis obtenido para este producto fué el siguiente: por ciento de P = 4,86, por ciento de azufre = 5,10 y por ciento de Cl = 11,05 en donde la relación de P:S:Cl es 1,00:1,01:1,99. Los valores analíticos están de completo acuerdo con los teóricos de 5,45 por ciento de P, 5,62 por ciento de azufre y 12,50 por ciento de Cl requeridos para los diclorocompuestos e indican una pureza del producto de un 97 por ciento.
- 5.
10. Los compuestos aromáticos de alto peso molecular, tales como la benceno parafina, requieren un mayor control de la temperatura de reacción dependiendo de si se desea el monocloro o el dicloro compuesto. Los dicloroproductos se producen cuando la reacción no excede de 50°C, como se demostró en la anterior preparación. El monocloro puede producirse de acuerdo con el Ejemplo V usando una temperatura de reacción entre 50 y 90°C.
- 15.

B. Efecto del catalizador:

- Se examinó el efecto de la proporción de catalizador. Los resultados de la disminución de la cantidad de cloruro de aluminio usado en la preparación anterior se dan en la Tabla IV. En estos experimentos particulares se usaron 100 gramos, (unos 0,23 moles) de bencenoparafina, 96 gramos (0,70 moles) de tricloruro de fósforo y 15 gramos (0,47 moles) de azufre; la temperatura de reacción no excedió de 50°C.
- 20.

25.

TABLA IV

EFEECTO DE LAS DIFERENTES CANTIDADES DE CLORURO DE ALUMINIO EN LA REACCION CON BENCENOPARAFINA (0,23 MOLES)

	Cantidad de $AlCl_3$		Análisis del producto			Relación
	gramos	moles	% P	% S	% Cl	P: S: Cl:
30.	31	0,23	4,45	4,61	9,58	1,00 1,00 1,88
	23	0,17	3,96	1,43	7,10	1,00 0,35 1,57
	12	0,09	2,18	2,52	3,50	1,00 1,13 1,40



278956

Así se ve que aproximadamente un mol del catalizador por mol de bencenoparafina es óptima para la conversión máxima de los compuestos de tiosfosfonilo.

EJEMPLO IV

5. EL AGENTE DE SULFURACION ES S_2Cl_2 :
Dicloruro de bencenoparafinationofosfonilo.

- Se agitó a temperatura ambiente durante tres horas una mezcla de 100 gramos (unos 0,23 moles) de bencenoparafina, 94,80 gramos (0,69 moles) de tricloruro de fósforo y 30,7 gramos (0,23 moles) de cloruro de aluminio anhidro. Se añadió gota a gota a la masa de reacción 10,4 gramos (0,08 moles) de monocloruro de azufre durante un periodo de 10 minutos. La reacción exotérmica resultante alcanzó una temperatura de 40°C en donde se mantuvo por calentamiento durante 30 minutos. Esta masa de reacción se vertió sobre agua para hidrolizar el catalizador y el exceso de tricloruro de fósforo, liberando así el producto orgánico, dicloruro de bencenoparafinationofosfonilo crudo. El producto se extrajo de esta mezcla acuosa con nafta. El extracto producto-nafta se secó por filtración en mucha. La nafta se separó del filtrado por evaporación a vacío. El producto así obtenido pesó 88 gramos de un aceite amarillo-marrón claro. El análisis de este producto dió 4,29 por ciento de fósforo, 2,18 por ciento de azufre 4,44 por ciento de cloro.

- Este producto es una mezcla de dicloruro de bencenoparafinationofosfonilo con una menor proporción de ácido bencenoparafinafosfórico (por hidrólisis de la correspondiente tetraclorofosfina, PCl_4 , un subproducto característico del S_2Cl_2). No obstante, se nota del análisis, que la relación atómica S:Cl es 1,0:1,8, que está bastante de acuerdo con el valor teórico de 1:2.

EJEMPLO V

PREPARACION DE MONOCLORURO DE DI(BENCENOPARAFINA)TIONOFOSFONILO EN DONDE SE USA AZUFRE ELEMENTAL.



278956

- Se agitó durante tres horas a reflujo (temperatura del baño 85-90°C) una mezcla de 100 gramos (0,23 moles) de bencenoparafina, 96 gramos (0,69 moles) de tricloruro de fósforo y 31 gramos (0,23 moles) de cloruro de aluminio. Entonces se añadieron 8 gramos (0,25 moles) de azufre y la mezcla se calentó a 90°C durante 15 minutos. El producto se aisló por hidrólisis con agua y extracción con nafta seguida de eliminación a vacío de la nafta. El rendimiento de producto, identificado como monocloruro de di(bencenoparafina)tionofosfonilo, fué de 98 gramos de un aceite rojo claro. El análisis dió: por ciento de P = 5,20, por ciento de S = 4,12 y por ciento de Cl = 5,98. La relación atómica de P:S:Cl calculada de los valores del análisis es 1,0:0,8:1,0, que corresponde a la relación teórica para el monocloruro de estructura, R_2PSCl .

15.

EJEMPLO VI

PREPARACION DE DICLORURO DE DODECILBENCENOTIONOFOSFONILO

- Se agitó durante tres horas a 2-3°C, una mezcla de 110 gramos (0,445 moles) de dodecilbenceno, 184 gramos (117,2 ml, 1,34 moles) de tricloruro de fósforo y 59,4 gramos (0,445 moles) de cloruro de aluminio, en un matraz de tres bocas de 500 ml, equipado con un condensador protegido de la humedad atmosférica por un tubo desecador de cloruro de calcio. Se añadieron entonces 32 gramos (1,0 moles) de azufre y la mezcla se calentó a unos 50°C durante una hora. Se aisló entonces el producto por hidrólisis acuosa de la masa de reacción y posterior extracción con nafta. La nafta se eliminó por destilación a vacío dejando un aceite fluido rojo claro. El análisis dió 6,58 por ciento de P, 6,74 por ciento de S y 19,96 por ciento de Cl. Estos valores concuerdan en grado suficiente con los teóricos para el dicloruro de dodecilbencenotionofosfonilo de 8,18 por ciento de P, 8,44 por ciento de S y 18,73 por ciento de Cl.

El dicloroproducto se obtuvo a la baja temperatura mostrada.



El monocloroproducto puede producirse utilizando temperaturas de reacción más altas, como se hizo para la conversión de bencenoparafina.

EJEMPLO VII

5. ALQUILACION COMBINADA Y PRODUCCION DE COMPUESTOS CLOROTIOPOROSOS.

Este ejemplo ilustra un proceso que combina la alquilación de un compuesto aromático con conversión de la masa de reacción alcarílica en un dicloruro de alcariltionofosforilo. Se halló que el catalizador que sirve en la fase de alquilación, continúa sirviendo en la fase subsecuente de conversión, con lo que la eliminación de los barro del catalizador de la alquilación no es necesaria.

15. En un matraz de tres bocas de 500 ml., equipado con agitación mecánica, un condensador de reflujo y un embudo de goteo, se colocaron 121 gramos (1,56 moles) de benceno y 5 gramos (0,037 moles) de cloruro de aluminio anhidro. Esta mezcla se calentó a 60°C y se añadieron goteando durante una hora 173 gramos de cera parafínica clorada (peso molecular 400, 16,39 por ciento de cloro) conteniendo 0,8 átomos gramos de cloro. Esta mezcla de reacción se agitó entonces a 60°C durante dos horas más, después de lo cual se destiló el exceso de benceno bajo vacío.

20. El barro del catalizador, lo mismo que la bencenoparafina permanecieron en el matraz de reacción. Entonces se añadieron

25. 322,9 gramos (205 ml. 2,35 moles) de tricloruro de fósforo y 104,2 gramos (0,78 moles) adicionales de cloruro de aluminio a la masa de alquilación bencenoparafínica libre de benceno y la mezcla resultante se hizo reaccionar por agitación a la temperatura ambiente durante 3 horas. Se añadieron entonces

30. 50 gramos (1,57 moles) de azufre y la mezcla se calentó a 40 - 50°C durante una hora. La masa de reacción sulfurada resultante se vertió en agua caliente para hidrolizar el catalizador y el exceso de tricloruro de fósforo. Se extrajo con nafta es-



ta mezcla acuosa. La solución en nafta se lavó dos veces con agua y se filtró a través de tierra de diatomáceas. Se eliminó entonces el disolvente del filtrado por destilación a vacío. El rendimiento de producto libre de disolvente fué 393 gramos de un aceite claro marrón. El análisis dió 4,86 por ciento de P, 4,44 por ciento de S y 9,94 por ciento de Cl. La relación P:S:Cl calculada a partir de estos valores es 1,0:0,9:1,8. Este producto final se identificó como dicloruro de bencenoparafinationofosfonilo.

5.

10.

Los ejemplos precedentes han ilustrado procedimientos para preparar haluros de alcaril tionofosfonilo, incluyendo los nuevos productos de conversión alcarílicos conteniendo grupos alquilo de C_{10} a C_{30} .

15.

Los ejemplos que siguen de aquí en adelante, ilustran la conversión de haluros de alcaril tionofosfonilo a los correspondientes ácidos ($S=PR(OH)_2$ o $S=PR_2OH$), esterés y sales, por reemplazamiento del constituyente halógeno. Estos ejemplos conciernen particularmente a los nuevos compuestos de la invención.

EJEMPLO VIII

20.

BENCENOPARAFINATIONOFOSFONILO DE POTASIO

Se convirtió una porción de dicloruro de bencenoparafinationofosfónilo (4,86 por ciento de P, 5,10 por ciento de S y 11,05 por ciento de Cl) preparado en el ejemplo III en tionofosfonato de potasio de estructura, $RP \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{OK} \\ \text{S} \end{matrix}$, de acuerdo con el procedimiento siguiente:

25.

Dicloruro de bencenoparafinationofosfonilo en la cantidad de 100 gramos se diluyó con 250 ml de benceno. Se añadió entonces una solución de 30 gramos de hidróxido potásico disueltos en 200 ml de alcohol isopropílico. La mezcla resultante se hirvió durante tres horas. La masa de reacción se enfrió y se añadieron 200 ml más de benceno, para promover la precipitación de los subproductos, cloruro de potasio y agua. Se separó la capa orgánica del material precipitado. Se destiló a vacío para

30.



278956

eliminar el disolvente, obteniéndose así un producto viscoso, de color ligeramente pajizo, identificado como el deseado tionofosfonato de potasio. El análisis dió 4,58 por ciento de P, 4,81 por ciento de S y 11,3 por ciento de potasio.

5.

EJEMPLO IX

ACIDO BENCENOPARAFINATIONOFOSFONICO

La conversión de los haluros de tionofosfonilo al correspondiente ácido tionofosfónico de estructura, $\text{RP} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$, no se logra completamente por simple hidrólisis a causa de su estabilidad al agua. No obstante, se logra un camino conveniente para producir el ácido libre, formando primeramente una sal metálica, como se describe en el Ejemplo VIII precedente. En consecuencia el bencenoparafinationofosfonato de potasio del ejemplo, se convirtió en ácido orgánico libre por tratamiento con un ácido mineral de la manera siguiente:

10.

15.

En un matraz Erlemmeyer de 250 ml, se mezclaron 18 gramos de la anteriormente descrita sal de potasio, con un volumen igual de benceno y un exceso de ácido clorhídrico 12 N a la temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante dos horas y ya cerca del final de este periodo se calentó a 50°C. Se dejó reposar, separándose la capa orgánica del ácido. Después de lavar la capa orgánica con agua, se eliminó el benceno por destilación a vacío. El producto obtenido e identificado como ácido bencenoparafinationofosfónico, contenía 5,10 por ciento de P, 5,35 por ciento de S y 0,05 por ciento de K residual.

20.

25.

EJEMPLO X

PREPARACION DE BENCENOPARAFINATIONOFOSFONATO DE CINCO EN SOLUCIONES DE ACEITE MINERAL.

Se hicieron reaccionar una solución de 50 gramos (0,09 moles) de dicloruro de bencenoparafinationofosfonilo (4,86 por ciento de P, 5,10 por ciento de S y 11,05 por ciento de Cl del Ejemplo III) en 150 gramos de aceite mineral con 37,0 gramos (0,45 moles) de óxido de cinc en presencia de 5 ml de

30.

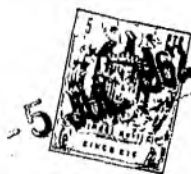


- agua durante tres horas a 100-110°C. Se enfrió entonces la masa de reacción y se diluyó con dos veces su volumen de nafta para facilitar la separación de sólidos por centrifugación. Se centrifugó a 10.000 r.p.m. durante media hora. Se lavó con agua el líquido centrifugado. La nafta se eliminó entonces por destilación a vacío. El producto, una solución aceitosa de dibencenoparafinationofosfonato de cinc, era un aceite claro amarillento. El análisis de esta solución aceitosa dió 1,13 por ciento de P, 1,01 por ciento de S, 3,02 por ciento de cinc y 0,34 por ciento de Cl residual. Estos resultados están en completo acuerdo con el análisis calculado de 1,16 por ciento de P, 1,20 por ciento de S, 2,46 por ciento de cinc y 0 de Cl.

EJEMPLO XI

PREPARACION DE BENCENOPARA-FINATIONOFOSFONATO DE DIBUTILO

15. Se convirtió el dicloruro de bencenoparafinationofosfonilo preparado de acuerdo con el procedimiento anteriormente aquí descrito, con un análisis de 4,59 por ciento de P, 4,66 por ciento de S y 10,24 por ciento de Cl en un ester, como sigue:
20. Se puso en un matraz de reacción una mezcla de 45 gramos de alcohol n-butílico y 47 gramos de piridina y se enfrió en baño de hielo. Se añadieron a la mezcla, que estaba sometida a agitación, lentamente una solución de 100 gramos de dicloruro de bencenoparafinationofosfonilo en 50 ml de nafta. Después de completarse esta adición, la mezcla se agitó durante una hora y entonces, después de dejarla calentarse a la temperatura ambiente, la mezcla se agitó durante dos horas más.
25. Finalmente, se calentó a unos 50°C y se agitó durante una hora. Se filtró entonces la mezcla de reacción para eliminar el clorhidrato de piridina precipitado. La nafta se eliminó por destilación a vacío. Aunque solo se separa una pequeña cantidad de clorhidrato de piridina en esta operación, la mezcla se diluyó otra vez con nafta, se filtró y se lavó primero con una solución diluída de ácido clorhídrico y finalmente con agua. La nafta
- 30.



278956

ta se destiló a vacío dejando un líquido claro viscoso, ligeramente amarillo, identificado como bencenoparafinationofosfonato de dibutilo. Este producto, que tenía un olor muy ligero, contenía 5,24 por ciento de P, 4,35 por ciento de S y una traza de Cl residual.

5.

Las condiciones óptimas para producir cloruros de alcaril tionofosfonilo en la práctica de la invención se resumen en el siguiente sumario:

A.- MOLES DE REACTIVO POR MOL DE MATERIAL AROMATICO

10.

1.- Tricloruro de fósforo-aproximadamente 1,5 a 4 moles, y con preferencia unos 3 moles cuando se sulfura con azufre, sulfuro de fósforo o haluro de azufre y unos dos moles con cloruro de tiofosforilo. Cuando este agente da su azufre, regenera también un mol de tricloruro de fósforo.

15.

2.- Catalizador- Entre 0,8 y 1,5 moles, con preferencia de 1 mol por lo menos.

3.- Agente de sulfuración- En cantidad suficiente para suministrar entre 1 y 3 átomos gramo de azufre y con preferencia entre 1 y 2 átomos gramo.

20.

B.- COMBINACION DE REACTANTES.

El compuesto aromático, catalizador y tricloruro de fósforo se combinan y se hacen reaccionar inicialmente. Se sulfura entonces la masa de reacción; en el caso del cloruro de tiofosfonilo, no obstante, el agente de sulfuración se puede añadir a la mezcla antes de la reacción inicial.

25.

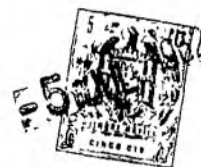
C.- PERIODO DE REACCION.

Para preparar el complejo de diclorofosfina antes de su sulfuración, es óptimo un periodo de una a cinco horas, con preferencia entre 2,5 a 3 horas. Un periodo de reacción posterior de unos 5 a 60 minutos es suficiente para la reacción cuando se ha añadido el agente de sulfuración.

30.

D.- TEMPERATURA.

Entre 0 y 90°C. No obstante, la temperatura está más relacionada con el peso molecular o la complejidad del material



278956

- orgánico crudo. Un material de bajo peso molecular, por ejemplo, tolueno, puede reaccionar a 70-80°C. Los aromáticos de alto peso molecular tales como el dodecibenceno y la benceno-parafina requieren temperaturas menores, entre 50°C para los productos diclorotiofosforosos y por encima de 90°C para los productos monoclorotiofosforosos.
- 5.

N O T A

- La Patente de Introducción que se solicita en España por diez años, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "UN PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE CIERTOS HALUROS TIONOFOSFONILO AROMATICOS", citándose como fuente de procedencia la Patente británica Nº 747.661, solicitada en 24 noviembre 1.952. (PRODUCTION OF THIONOPHOSPHORUS COMPOUNDS), según las características esenciales de las siguientes:
- 10.
- 15.

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 1ª.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de ciertos haluros tionofosfonilo aromáticos, tales como un haluro alcariltionofosfonilo, caracterizado porque comprende la sulfuración de una alcaril halofosfina en presencia de un haluro de metal polivalente como catalizador, e hidrólisis del producto sulfurado para producir el correspondiente haluro de tionofosfonilo.
- 20.
- 2ª.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de ciertos haluros tionofosfonilo aromáticos, tales como un cloruro de alcaril tionofosfonilo, caracterizado porque comprende la reacción de un hidrocarburo aromático alquil sustituido con cloruro de fósforo, en presencia de un cloruro de metal polivalente como catalizador, para formar una masa de reacción conteniendo una alcaril clorofosfina, sulfuración de la alcaril clorofosfina sin separarla de dicho catalizador seguido de hidrólisis del producto sulfurado para producir el correspondiente cloruro de alcaril tionofosfonilo.
- 25.
- 30.



278956

- 3^a.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de ciertos haluros tionofosfonilo aromáticos, según la reivindicación 2^a, caracterizado porque el catalizador es empleado en una cantidad entre 0,8 y 1,5 moles por mol de hidrocarburo aromático.
5. 4^a.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de ciertos haluros tionofosfonilo aromáticos, según las reivindicaciones 1^a, 2^a y 3^a, caracterizado porque la sulfuración se efectúa por la utilización de azufre elemental.
10. 5^a.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de ciertos haluros tionofosfonilo aromáticos, según las reivindicaciones 1^a, 2^a y 3^a, caracterizado porque la sulfuración se efectúa por la utilización de un reactivo conteniendo fósforo y azufre.
15. 6^a.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de ciertos haluros tionofosfonilo aromáticos, según la reivindicación 5^a, caracterizado porque la sulfuración se efectúa por la utilización de un sulfuro de fósforo o cloruro de tionofosfonilo.
20. 7^a.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de ciertos haluros tionofosfonilo aromáticos, según las reivindicaciones 1^a, 2^a y 3^a, caracterizado porque la sulfuración se efectúa por la utilización de un cloruro de azufre.
25. 8^a.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de ciertos haluros tionofosfonilo aromáticos, de acuerdo con cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque dicho haluro de metal polivalente es cloruro de aluminio.
30. 9^a.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de ciertos haluros tionofosfonilo aromáticos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de sulfuración es hecha a una temperatura entre 0 y 90°C y con una cantidad de agente de sulfuración suficiente para suministrar de 1 a 3 átomos gramo de azufre



278956

por mol de alcaril halofosfina.

5. 10ª.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de ciertos haluros tionofosfonilo aromáticos, de acuerdo con cualquiera de las precedentes reivindicaciones, aplicado a la preparación de un haluro de alcaril tionofosfonilo, caracterizado porque contiene un grupo alquilo con diez átomos de carbono por lo menos.

10. 11ª.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de ciertos haluros tionofosfonilo aromáticos, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por la preparación de cloruros de alcaril tionofosfonilo y derivados de ellos según los ejemplos de preparación contenidos en la memoria del I al XI, ambos inclusive.

15. 12ª.- UN PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE CIERTOS HALUROS TIONOFOSFONILO AROMATICOS.

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria descriptiva, que consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 JUL. 1962

CONTINENTAL OIL COMPANY

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRELA