

30 ENE 1963

P.- 23.759



A 66.629, Case  
17438 - LH (LJR)

282964

282964

MEMORIA DESCRIPTIVA:

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 30 de Noviembre de 1962 con el n.º. 282.964

e n

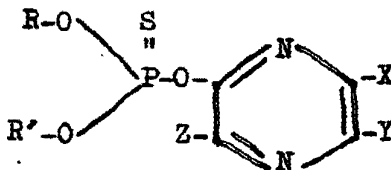
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Berdan Avenue, Township of Wayne, Nueva Jersey, E. U. A., por:

" UN METODO DE PREPARAR UN ESTER FOSFATO "

El presente invento se refiere a un método nuevo y mejorado para la preparación de ésteres fosfato de la fórmula general



10 donde R y R' representan alcoholo bajo, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo, y X, Y y Z representan cada uno hidrógeno, halógeno, fenilo o un alcoholo bajo.

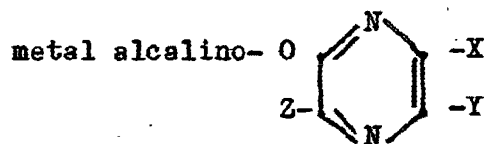




y ciclohexanona, y ésteres alifáticos, tales como acetato de etilo, acetato de 2-etilhexilo, propionato de metilo, butirato de etilo, y butirato de isopropilo.

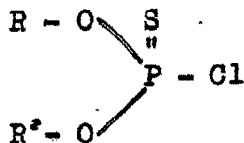
De acuerdo con el presente descubrimiento, se ha encontrado que pueden conseguirse incrementos muy importantes en los rendimientos y productos mucho más puros modificando el procedimiento de la patente americana 2 918 468. Según el presente invento, se hace reaccionar una sal de metal alcalino de una hidroxipiracina de la fórmula

10



con un fosforocloridato de dialcoholo de la fórmula

15



a una temperatura entre los límites de 10°C. y 100°C., aproximadamente, preferiblemente 60°C-90°C., y en presencia de catalizador de cloruro cuproso ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ). Se prefieren como disolventes cetonas del tipo descrito arriba, tal como metilisobutilcetona, etc. R, R', X, Y y Z tienen las significaciones dadas arriba.

20

Además, se ha descubierto, de acuerdo con el presente invento, que se consiguen resultados óptimos cuando se emplean partículas de cloruro cuproso de un tamaño especial. Por lo menos 95% de las partículas han de ser capaces de pasar a través de un tamiz Tyler de malla 200. Es preferible también mantener un exceso de la sal de metal alcalino de una hidroxipiracina, basado en el reaccionante fosforocloridato de dialcoholo, mientras dura la reacción. Se mantiene un exceso hasta de 20%, preferiblemente de 10 a 15%.

30



Resulta sorprendente el hecho de que, como resultado del descubrimiento presente, se consiga una pureza del producto próxima a 95% en peso, y mayor. No se conoce la razón de este mejoramiento. Además, es muy sorprendente que el cobre contenido en el cloruro cuproso no ejerza, como posible contaminante, un efecto perjudicial en la actividad plaguicida de los productos aquí preparados. Podría esperarse que se presentaran problemas tales como los de fitotoxicidad, etc.

Por el contrario, se han conseguido resultados beneficiosos gracias a la presencia de cantidades, incluso muy pequeñas de cobre en el producto final. Por ejemplo, mientras que, hasta ahora, la obtención de los productos del presente invento iba acompañada de alquitranes insolubles en éter de petróleo en proporciones de 10-20% en peso, no utilizándose cloruro cuproso para catalizar la reacción, el presente invento ha rebajado la cantidad de estos alquitranes a 1% en peso, o menos.

Los productos, tal como se preparaban hasta ahora, tenían tendencia a solidificarse por reposo. Pero, empleando el procedimiento del presente invento, se consiguen productos mucho más estables. No se conoce por completo la razón exacta de esto, pero se sabe que el uso de cloruro cuproso, tal como aquí se explica, constituye la diferencia.

Las partículas de cloruro cuproso empleadas para conseguir resultados óptimos tienen, en general, un área superficial dentro de los límites de 0,5 metros cuadrados por gramo y 1,0 metros cuadrados por gramo ( $m^2/gr.$ ), preferiblemente alrededor de 0,6-0,8 metros cuadrados por gramo.

Hay que advertir que pueden usarse hasta 20 gramos de  $Cu_2Cl_2$  por mol de reaccionante fosforocloridato de dialco-



hilo para conseguir los resultados tan convenientes del presente descubrimiento, preferiblemente unos 15 gramos de  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  por mol de fósforo-clorido-tioato de dialcoholo. Sin embargo, da resultados beneficiosos cualquier cantidad práctica.

5 El presente invento se comprenderá mejor por el siguiente ejemplo:

#### EJEMPLO I

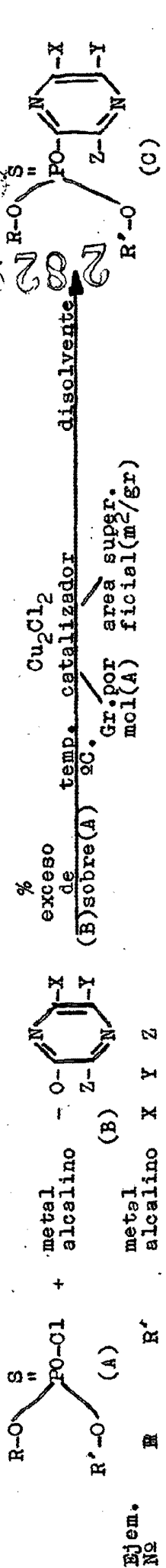
Se prepara O,O-dietil-O-(2-pirazinil)fosforotioato a partir de O,O-dietil-fosforo-clorido-tioato y pirazinolato de sodio, en exceso de 15%, en presencia de 15 gramos de cloruro cuproso por mol de O,O-dietilfosforo-clorido-tioato, y en un medio de metilisobutilcetona. Las partículas de  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , de las cuales más de 95% podían pasar a través de un tamiz de malla 200 (Tyler), tenían un área superficial promedio de 0,7 metros cuadrados por gramo ( $\text{m}^2/\text{gr}$ ). El O,O-dietilfosforo-clorido-tioato se añade, a lo largo de un período de una hora, a 80°C., seguido de un período de retención de 1,5 horas a 80°C. La mezcla de reacción se enfría a 25°C. y se filtra para eliminar el NaCl y otras materias insolubles, pirazinolato sódico y sales cuprosas. La torta de filtración resultante se lava para eliminar producto ocluido. El filtrado se lava dos veces con agua y luego se arrastra en un evaporador de bajo tiempo de residencia para eliminar el disolvente. El producto aislado, O,O-dietil-O-(2-pirazinil) fosforotioato se recupera con una pureza de 90-95% y con rendimientos reales de 80-90%, calculados sobre O,O-dietilfosforo-clorido-tioato.

Los siguientes ejemplos, realizados esencialmente como en el EJEMPLO I anterior, ilustran adicionalmente el presente invento:

2 82964

403282

TABLA I



| Ejem. No | R          | R'         | X                             | Y                             | Z                             | % exceso de (B) sobre (A) | temp. $^{\circ}\text{C}$ . | Gr. por area superficial (m <sup>2</sup> /gr) | disolvente | Producto             |  |
|----------|------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|---|------------|----------------------|--|
| II       | etilo      | etilo      | H                             | H                             | H                             | 12                        | 70                         | 15  | 0.8        | metiletil cetona     | O,O-dietil O(2-pirazinil)fosforotioato.                  |
| III      | metilo     | metilo     | H                             | H                             | H                             | 10                        | 90                         | 18  | 0.5        | metilbencil cetona   | O,O-dimetil O(2-pirazinil)fosforotioato.                 |
| IV       | butilo     | butilo     | Cl                            | H                             | H                             | 5                         | 85                         | 15  | 1.0        | metilisobutil cetona | O,O-dibutil O(6-cloro-2-pirazinil)fosforotioato.         |
| V        | propilo    | propilo    | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | 13                        | 55                         | 13  | 0.6        | acetona              | O,O-dipropil O(5-fenil-2-pirazinil)fosforotioato.        |
| VI       | etilo      | etilo      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H                             | 15                        | 75                         | 19  | 0.6        | ciclohexanona        | O,O-dietil O(5,6-fenil-2-pirazinil)fosforotioato.        |
| VII      | metilo     | metilo     | Br                            | H                             | H                             | 15                        | 75                         | 11  | 0.7        | metilisobutil cetona | O,O-dimetil O(6-bromo-2-pirazinil)fosforotioato.         |
| VIII     | butilo     | butilo     | H                             | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 18                        | 30                         | 14  | 0.8        | butanol <u>terc.</u> | O,O-dibutil O(3-fenil-2-pirazinil)fosforotioato.         |
| IX       | isopropilo | isopropilo | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                             | 20                        | 45                         | 13  | 0.6        | butanol              | O,O-diisopropil O(5,6-difenil-2-pirazinil)fosforotioato. |



282054

TABLA I. (continuación)

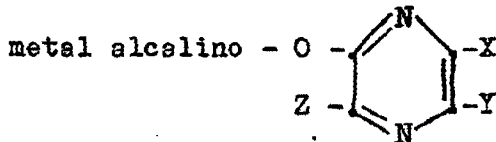
|     |         |         |    |                 |                 |                                   |    |    |    |     |                       |  |
|-----|---------|---------|----|-----------------|-----------------|-----------------------------------|----|----|----|-----|-----------------------|--|
| X   | etilo   | etilo   | K  | OH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl                                | 9  | 80 | 13 | 0.9 | metil isobutil cetona | O,O-dietil O(3-cloro-2-pirazinil) fosforotioato.           |
| XI  | etilo   | etilo   | Na | Cl              | Cl              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | 11 | 75 | 6  | 0.7 | acetato de etilo      | O,O-dietil O(3-etil-5,6-dicloro-2-pirazinil) fosforotioato |
| XII | propilo | propilo | Na | H               | H               | iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 3  | 50 | 9  | 0.7 | metil isobutil cetona | O,O-dipropil O(3-iso-propil-2-pirazinil) fosforotioato.    |







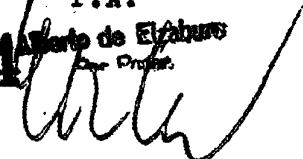
mula:



- 5 realizándose dicha reacción en presencia de un disolvente inerte y en presencia de cloruro cuproso ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ) como catalizador, y recuperar el éster fosfato resultante de la fórmula general anterior, teniendo R, R', X, Y y Z, en las fórmulas de los reactivos, el mismo significado que se ha indicado anteriormente.
- 10 2.- El método del punto 1, caracterizado porque está presente la sal de metal alcalino de un reactivo de hidroxipiracina, durante toda la reacción, en exceso con relación al reactivo de fosforoclorhidotioato de dialcoholo.
- 15 3.- El método de los puntos 1 o 2 caracterizado porque las partículas de cloruro cuproso tienen un área superficial entre  $0,5 \text{ m}^2$ . por g. y un  $\text{m}^2$ . por g.
- 20 4.- Un método según los puntos 1, 2 o 3 caracterizado porque se hacen reaccionar fosforoclorhidotioato de O,O-dietilo y piracinato sódico y se produce O,O-dietil-O-(2-piracínil) fosforo tionato.
- 5.- Un método de preparar un éster fosfato.
- Tal y como se ha descrito en la presente Memoria, y para los fines que se han especificado.
- Esta Memoria consta de nueve hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 30 DE 1933

P.A.

282964   
Oficina de Elabores  
de Patentes