

PATENTE DE INVENCION

Le A 8146-Span.

30122019

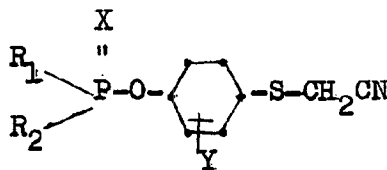


Memoria Descriptiva 301220
sobre

"Procedimiento para la obtención de ésteres
del ácido fosfórico, fosfónico, fosfínico o
tionofosfórico, tionofosfónico, tionofosfínico"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
Alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-
mania.

La presente invención se refiere a un proce-
dimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfò-
rico, fosfónico, fosfínico o tionofosfórico, tionofosfò-
nico y tionofosfínico de la fórmula general.



301220

19

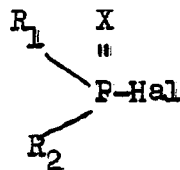


donde R_1 y R_2 están por grupos de alquilo bajo, alcoxi-N-alquiloamino o N, N-dialquiloamino, iguales o distintos, R_1 representa además un resto arílico, preferentemente fenílico, mientras que X es un átomo de oxígeno o de azufre e Y significa hidrógeno, halógeno, grupos de alquilo bajo, alcoxi o grupos de nitro.

5.

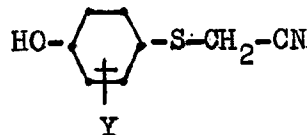
Se ha descubierto que los compuestos de la estructura de arriba se obtienen en una reacción de curso llano e unitario, con excelente rendimiento, si los halogenuros del ácido fosfórico, fosfónico, fosfínico o tionofosfórico, tionofosfónico y tionofosfínico de la fórmula general.

10.



15.

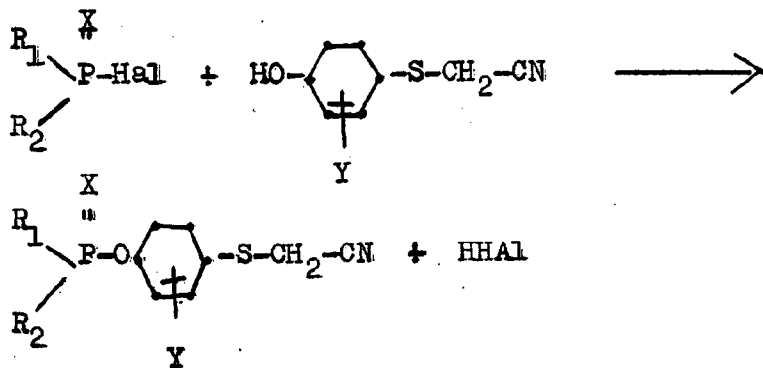
se reaccionan con 4-cianometilomercapto-fenoles de la fórmula



20.

El transcurso del procedimiento según la presente indicación se ha explicado a base del siguiente esquema de reacciones:

25.



30.



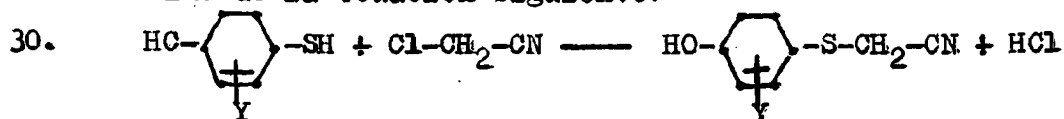
301220

En estas últimas fórmulas los símbolos R₁, R₂, X e Y tienen el significado indicado más arriba, mientras que Hal está por un átomo de halógeno.

5. La reacción según la presente invención se efectúa preferentemente en presencia de medios ligadores de ácido. Para esta finalidad se han acreditado especialmente los carbonatos y alcoholatos alcalinos.

10. Además es conveniente efectuar la reacción en un disolvente orgánico inerte así como a temperatura ligera- hasta moderadamente elevada (40 hasta 100°C, preferentemente 50 hasta 70°C) y además seguir agitando la mezcla de reacción después de haber reunido los componentes de partida, aun durante cierto tiempo (1 hasta 3 horas) bajo calentamiento a la temperatura indicada. Como disolventes entran especialmente en consideración, en caso dado, los hidrocarburos clorizados, tal como cloruro metilénico, benzol, tolueno, así como las cetonas alifáticas de bajo punto de ebullición, o los nitrilos, por ejemplo, acetona, cetona metilética, metilisopropilica y metilisobutilica, además nitrilo acético y propiónico.

15. Los 4-cianometilomercapto-fenoles necesarios como material de partida para el procedimiento según la presente invención no han sido descritos hasta ahora en la literatura. Sin embargo se pueden obtener, según métodos en principio conocidos, de los 4-mercaptofenoles correspondientes, en caso dado ulteriormente sustituidos en el núcleo, y nitrilo cloroacético en el sentido de la ecuación siguiente:





301220

19

Esta reacción se efectúa preferentemente a temperatura ligera- hasta moderadamente elevada (30 hasta 50°C) así como en presencia de medios ligadores de ácido y disolventes orgánicos, convenientemente en una solución de alcoholato sódico alcohólica. Los productos intermedios se obtienen en la mayoría de los casos en forma de sustancias cristalinas incoloras - que por recristalización de los disolventes usuales se pueden limpiar ulteriormente con facilidad y entonces tienen un punto de fusión exacto.

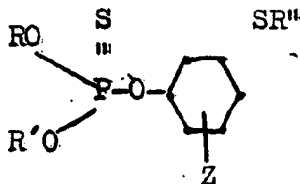
5.
10.

Los ésteres del ácido (tíono) fosfórico (-ónico, -ínico), que se obtienen según el presente procedimiento, representan en parte asimismo productos sólidos; parcialmente se trata sin embargo también de aceites - claros, incoloros o ligeramente teñidos de amarillo hasta marrón, que tampoco bajo presión fuertemente reducida se pueden destilar sin descomposición. Los compuestos se destacan por sus excelentes propiedades biológicas.

15.
20.

En las patentes alemanas 1.101.406 y 1.116.656 se describen ya ésteres ácido O-(alquilomercapto-fenilo)-fosfórico del ácido O,O-dialquiltionofosfórico de la fórmula general.

25.



donde R, R' y R'' están por estos de alquilo bajo y Z por hidrógeno ó átomos de halógeno o grupos de alquilo, arilo o nitrilo.

30.

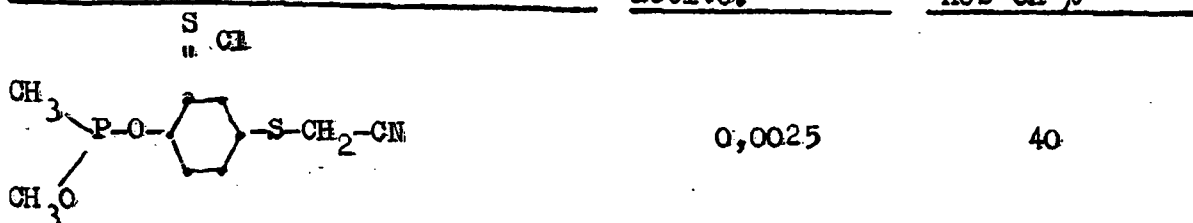


301220

Compuesto: (Constitución)

Eficacia insecticida al aplicarse
contra garrapatas

Concentración del material activo.	Muertes de los insectos dañinos en %
------------------------------------	--------------------------------------



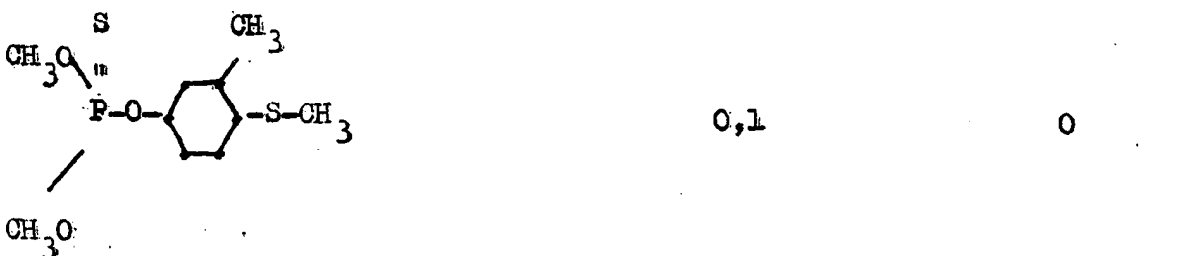
(Según la presente invención, Ejemplo 4/tabla)



(Conocido de la patente alemana 1.116.656, Ejemplo. 2/tabla)



(Conocido de la patente alemana 1.116.656, Ejemplo 2/tabla)



(Conocido de la patente alemana 1.116.656, Ejemplo 1)

Debido a sus excelentes propiedades insecticidas, los productos del presente procedimiento se emplean como medios para combatir los insectos dañinos, especialmente para la protección de las plantas. La aplicación de los materiales activos se efectúa aquí en la forma -



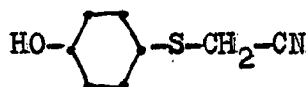
301220

usual para los insecticidas a base de éster de ácido fosfórico, es decir, preferentemente en combinación con disolventes o diluyentes sólidos o líquidos.

Los ejemplos siguientes explican el procedimiento reivindicado:

5.

Ejemplo 1



10.

a)

Se disuelven 252 g. (2 mol) de 4-mercaptofenol en 300 cm³. de metanol, esta solución se mezcla a 30 hasta 40°C con 2 mol. de solución de metilato sódico en 500 cm³. de metanol y la mezcla se agita a continuación durante 15 minutos. A continuación se gotean 151 g. - (2 mol) de nitrilo cloroacético a la mezcla de reacción. Mientras tanto se cuida, mediante ligera refrigeración exterior de la mezcla, que su temperatura asciende a 30 hasta 40°C. A continuación se calienta aún la mezcla de reacción durante 1 hora a 50°C, se acidifica con algunas gotas de ácido clorhídrico y finalmente se vierte en 2 l. de agua. El 4-cianometilomercapto-fenol se precipita así inmediatamente en forma cristalina. Se aspira la masa cristalina, los cristales se secan y se recristalizan de benzol, entonces el producto funde a 106 hasta 107°C. El rendimiento asciende a 275 g. (83,4 % de la teoría).

15.

20.

25.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 165: N 8,49%; S 19,4%

30.

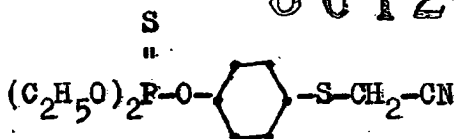
Encontrado:

N 8,41%; S 19,33%



301220

b)



5. 82,5 g. (0,5 mol) de 4-cianometilomercapto-fenol se disuelven en 250 cm³. de acetonitrilo y a esta solución se agregan 70 g. de carbonato potásico pulverizado y secado. A continuación se agita la mezcla aún durante 15 minutos a 50 hasta 60°C., se mezcla entonces gota a gota, a esta temperatura, con 94,3 g. de cloruro del ácido 0,0-dietilo-tiono-fosfórico, la mezcla de reacción se sigue agitando durante 2 horas a 50 hasta 60°C, y después de enfriar a 20°C. se vierte en 1000cm³. de agua. El aceite precipitado se recibe en cloruro metilénico y la solución cloruro metilénico se seca sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente se obtienen 151 g. (97 % de la teoría) del éster 0-(4-cianometilo-mercapto-fenilico) - del ácido 0,0-dietilotionofosfórico en forma de un aceite amarillo con el índice de refracción n_D^{23} : 1,5470
- 10.
- 15.
20. Análisis:

Calculado para un peso molecular de 317:

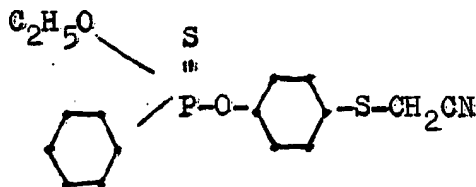
P 9,79 %; S 20,2 % ; N 4,42%

Encontrado:

P 10,11%; S 19,90% ; N 4,47%

Ejemplo 2

25.



30. A una solución de 49,5 g (0,3 mol) de 4-cianometilomercapto-fenol en 250 cm³. de acetonitrilo se agregan 45 g



301220

- de carbonato potásico pulverizado y secado y la mezcla se agita a continuación durante 15 minutos a 50 hasta 60°C. Después se gotean a la temperatura indicada 66,2 g de cloruro del ácido fenilo-O-etilotionofosfónico a -
5. la mezcla de reacción, esta última se agita aún durante 2 horas a 50 hasta 60°C, se enfría a continuación a - 20°C, y el preparado se vierte en 1000 cm³. de agua. El aceite precipitado se recibe en cloruro metilénico y la capa acuosa se extrae aún 2 veces, cada una con 300 cm³.
10. de cloruro metilénico. Las fases orgánicas reunidas se secan sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente se obtiene el éster O-(4-cianometilomercaptofenílico) del ácido fenilo-O-etilotionofosfónico en forma de un aceite amarillo. El rendimiento asciende a
15. 87 g. (92 % de la teoría).

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 349: P 8,89 %; S 18,35

N 4,02 %

Encontrado: P 8,45%; S 17,85 %; N 4,57 %

20. En forma análoga a como descrito en los ejemplos anteriores se pueden obtener los compuestos siguientes:

Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Propiedades físicas
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CN} \end{array}$	95	$n_D^{24} : 1,5596$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CN} \end{array}$	96	$n_D^{24} : 1,5196$

19 JAN

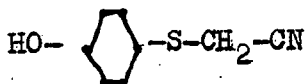


301220

Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Propiedades físicas
	87	n_D^{24} : 1,5719
	92	n_D^{24} : 1,5619
	86	Fp.: 78 bis 80°C
	94	n_D^{23} : 1,5450
	82	n_D^{23} : 1,5650

Ejemplo 3

Cl



a)

Se disuelven 80,3 g (0,5 mol) de 3-cloro-4-mercapto-fenol en 250 cm³. de metanol, a esta solución se agregan, a 30 hasta 40°C, 0,5 mol de metilato sódico - disuelto en 125 cm³. de metanol - y la mezcla de reacción se agita a continuación durante 15 minutos a la temperatura

5.

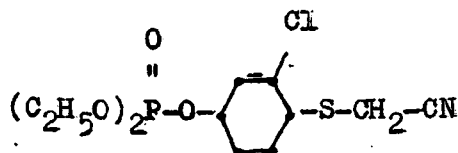


394220

- indicada. Después se mezcla a 30 hasta 40°C la mezcla con 38 g de nitrilo cloroacético, se agita durante otra hora a 50°C, se enfria a 20°C y se acidifica con algunas gotas de ácido clorhídrico. Finalmente se vierte -
5. el preparado en agua y la precipitación obtenida se aspira. Después de recrystalizar de benzol posee el 3-cloro-4-cianometilomercapto-fenol un punto de fusión de 111 hasta 112°C., El rendimiento asciende a 77 g. (77% de la teoría).
10. b)
- CCOP(=S)(OCC)c1ccc(cc1)SC#N
15. Una solución de 59,8 g (0,3 mol) de 3-cloro-4-cianometilomercaptofenol en 250 cm³. de acetonitrilo se mezcla, primeramente con 45 g de carbonato potásico pulverizado y secado y después de agitar durante 15 minutos a 60°C, gota a gota con 56,5 g. de cloruro del ácido 0,0-dietilotiono-fosfórico. A continuación se deja reaccionar ulteriormente la mezcla durante 2 horas a 60 hasta 70°C, y se elabora entonces como descrito en los ejemplos 1 y 2. Se obtienen 89 g. (76,5% de la teoría) del éster O-(3-cloro-4-cianometilomercapto-fenilico) del ácido 0,0-dietilotionofosfórico en forma de un aceite claro, ligeramente marrón con el índice de refracción n_D^{23} : 1,5567.
- 20.
25. Análisis:
Calculado para un peso molecular de 351,5 : P 8,82 %; S 18,2 %; Cl 10,1 %; N 3,92 %
30. Encontrado: P 8,69 %; S 17,62 % ; Cl 10,23 % S 3,93 %



Ejemplo 4 301220



5. Se disuelven 39,9 g (0,2 mol) de 3-cloro-4-cianometilomercapto-fenol en 250 cm³. de acetonitrilo, esta solución se mezcla con 30 g de carbonato potásico pulverizado y secado y a continuación se agita aún durante 15 minutos a 60°C., Seguidamente se gotean, a 50 hasta 70°C
10. 34,5 g. de cloruro del ácido 0,0-dietilofosfórico a la mezcla de reacción. Esta última se agita aún durante 2 horas, se enfria entonces a 20°C, se elabora como en el ejemplo 3 b y se obtienen 59,5 g (88,6 % de la teoría) de éster 0-(3cloro-4-cianometilomercapto-fenilico) del ácido 0,0-dietilofosfórico en forma de un aceite ligeramente marrón con el índice de refracción n_D^{24} : 1,5336.
15. de éster 0-(3cloro-4-cianometilomercapto-fenilico) del ácido 0,0-dietilofosfórico en forma de un aceite ligeramente marrón con el índice de refracción n_D^{24} : 1,5336.

Análisis

Calculado para un peso molecular de 335,5 :

P 9,3 %; S 9,59 %; Cl 10,63 %; N 4,2%;

20. Encontrado: P 9,27%; S 9,84 %; Cl 10,81 %; N 3,81%;

Bajo condiciones de reacción análogas se pueden obtener los compuestos siguientes:

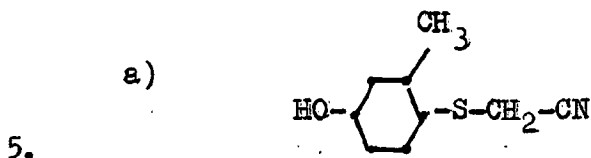
<u>Constitución</u>	<u>Rendimiento (% de la teoría)</u>	<u>Propiedades físicas</u>
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CN} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	88	n_D^{24} : 1,5729
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CN} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	93	n_D^{24} : 1,5724



301220

Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Propiedades físicas
	83	n_D^{24} : 1,5827
	91	n_D^{24} : 1,6007
	91	Fp: 39 bis 40°C

Ejemplo 5



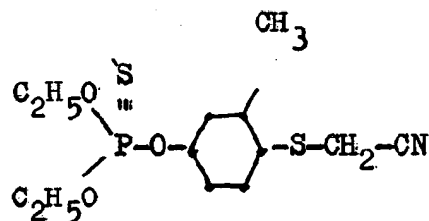
Una solución de 70 g, (0,5 mol) de 3-metil-4-mercaptofenol en 250 cm³. de metanol se mezcla a 30 hasta 40°C con 0,5 mol de metilato sódico, disuelto en 125 cm³. de metanol. A continuación se agita la mezcla durante 15 minutos y se gotean entonces a 30 hasta 40°C 38 g. de cloroacetónitrilo. La mezcla de reacción se calienta aún durante una hora a 50°C y después de enfriar a temperatura ambiente se vierte en agua. El aceite precipitado se recibe en cloruro metilénico y la solución cloruro-metilénico se seca sobre sulfato sódico. Finalmente



301220

se destila el disolvente en vacio y el residuo se re-
cristaliza de benzol. Se obtienen 68 g (76 % de la teo-
ria) de 3-metilo-4-cianometilomercapto-fenol en forma
de cristales incoloros del P.F. 76 hasta 77°C.

5.



10.

b)

53,7 g. (0,3 mol) de 3-metilo-4-cianometilomercapto-fenol
se disuelven en 250 cm³. de acetonitrilo. A esta solucioⁿ
se agregan 45 g. de carbonato potàsico pulverizado y se-
cado, la mezcla se agita a continuacioⁿ durante 15 minu-
tos a 60°C y entonces se mezcla gota a gota con 56,5 g.

15.

de cloruro del àcido 0,0-dietilotionofosfòrico. Despues
se agita aùn la mezcla de reaccioⁿ durante 2 horas a 60
hasta 70°C, y finalmente, se elabora como descrito en el
ejemplo anterior. Se obtiene el èster 0-(3-metilo-4-cia-

20.

nometilomercapto-fenilico) del àcido 0,0-dietilotionofos-
fòrico en forma de un aceite ligeramente marròn del ìndi-
ce de refraccioⁿ n_D^{23} : 1,5475. El rendimiento asciende a
92 g. (93 % de la teoria).

Anàlisis

25.

Calculado para un peso molecular de 331:

P 9,36 %; N 4,21 %;

Encontrado:

P 9,63 %; N 4,23 %;

En forma anàloga se pueden obtener los compuestos siguien-
tes:

30.



301220

Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Propiedades físicas (Índice de refracción)
--------------	---------------------------------	--



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una prioridad de patente presentada en Alemania con fecha 24 de junio de 1.963, bajo el número F 40.053 IVb/12 o, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios - Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita - Patente de invención en España por veinte años sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO FOSFORICO, FOSFÓNICO, FOSFINICO O TIONOFOSFORICO, TIONOFOSFONICO Y TIONOFOSFINICO"; caracterizándose por lo siguiente:



301220

- 1.^a.- Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfórico, fosfónico, fosfínico o tionofosfórico, tionofosfónico y tionofosfínico, caracterizado porque los halogenuros del ácido fosfórico, fosfónico, fosfínico o tionofosfórico, tionofosfónico y tionofosfínico de la fórmula general.,



15. donde R_1 y R_2 están por grupos de alquilo bajo, alcoxi, N-alquiloamino o N,N-dialquiloamino, iguales o distintos, R_1 representa además un resto arílico, preferentemente fenílico, mientras que X es un átomo de oxígeno o de azufre y Hal es un átomo de halógeno, se reaccionan con 4-cianometilomercapto-fenoles de la fórmula



donde Y está por hidrógeno, halógeno, grupos de alquilo bajo, alcoxi o el grupo nitro.

25. 2^a.- Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfórico, fosfónico, fosfínico, o tionofosfórico, tionofosfónico, tionofosfínico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



301220

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 JUN 1964

FARBENFABRIKEN BAYER

AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MOSQUEROS
S.A.