

4 0 8 6 1 6

23 NOV. 1978



P.- 52.478

Dow Case  
Nº 15769-F  
Senkbeil

Memoria descriptiva

Int. Cl.: C 07 F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 929 East Main Street, Midland, Michigan, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DICARBOXIMIDO CICLI  
CO-FOSFONOTIOATOS"  
(Clase Internacional C07f)

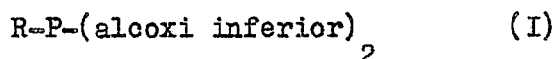


Este invento se refiere a un método mejorado para preparar fosfonotioatos sustituidos por grupos dicarboximido cíclicos que corresponden a la fórmula general (I)

5

S

"



10

en que en esta fórmula y en las siguientes, R representa grupos ftalimido, ftalimido monosustituido por metilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboximido, y 4-ciclohexeno-1,2-dicarboximido monosustituido por metilo.

15

En la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, el término "alcoxi" se refiere a radicales alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Dichos radicales pueden ser, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, butoxi secundario y butoxi terciario. Los dos radicales alcoxi inferior pueden ser iguales o diferentes.

20

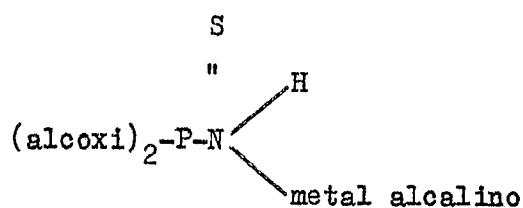
Compuestos de la fórmula anterior y métodos para su preparación así como una enseñanza acerca de su utilidad como pesticidas y agentes activos tóxicos en composiciones para la represión de insectos, ácaros, helmintos, plantas, hongos y organismos bacterianos están descritos en las patentes de los Estados Unidos 3.336.188 y 3.450.713. El mé-

25

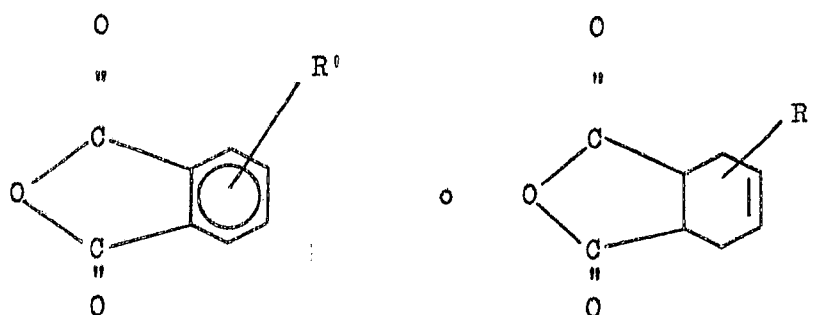


todo desarrollado por estas referencias comprende básicamente la reacción de un derivado de metal alcalino en N de un compuesto de dicarboximida cíclica con un O,O-dialcoholfosforoclorurotiato en presencia de un medio de reacción de amida inerte, tal como, por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, hexametilfosforamida, N-acetilmorfolina y dimetilacetamida.

Otro método para preparar los compuestos del presente invento está descrito en la patente de los Estados Unidos 3.399.213 en el que se hace reaccionar un fosforoamidotiato de metal alcalino de la fórmula



con un anhídrido dicarboxílico cíclico de la fórmula





5 en que R' es hidrógeno o una variedad de otros sustituyentes, en presencia de un medio de reacción líquido inerte, seguido por tratamiento del producto preparado de este modo con un reactivo de cierre de anillo tal como halogenuros de ácidos fosforados o sulfurados o un anhídrido de un ácido orgánico monocarboxílico, dicarboxílico o policarboxílico.

10 Si bien los procedimientos arriba descritos son eficaces para producir los compuestos, no son enteramente satisfactorios por razón del bajo rendimiento del producto deseado.

15 Se ha encontrado ahora que los fosfonotioatos sustituidos por grupos dicarboximido cíclicos de la fórmula I pueden ser producidos con altos rendimientos, suficientes para garantizar una comercialización económica, y siguiendo un nuevo procedimiento, haciendo reaccionar un fosforoclorurotioato de la fórmula



25 con una sal de metal alcalino de un reactivo de dicarboximida cíclica de la fórmula R-Me en donde R es como se ha definido anteriormente y Me es sodio o potasio, en presen-

408616

23



cia de un catalizador de amina terciaria aromática y un alcohol terciario como disolvente o medio de reacción.

5 Las características críticas del presente procedimiento son la utilización de una amina terciaria aromática como catalizador y de un alcohol terciario como medio de reacción. La ausencia de cualquiera de estos componentes reduce drásticamente el rendimiento del producto deseado.

10 No es crítica la cantidad de disolvente empleado, pero éste está presente deseablemente en al menos una cantidad equimolar basado en la cantidad total de los reactivos empleados. La utilización de menor cantidad de disolvente reduce el rendimiento y/o aumenta el tiempo de reacción.

15 El catalizador de amina terciaria aromática se emplea usualmente en una cantidad de desde 5% en moles a 100% en moles o más basado en la cantidad total de reactivos empleados. La cantidad específica de catalizador empleado no se considera como crítica. Sin embargo, a medida que  
20 la cantidad de catalizador es reducida por debajo de alrededor de 10% en moles, el rendimiento de producto es reducido de modo significativo. Por lo tanto, se prefiere emplear el catalizador en una cantidad igual al menos a 10% en moles.

25

Aminas terciarias aromáticas representativas úti

16.XI.72



les como catalizadores en el presente procedimiento incluyen, por ejemplo, piridina, alfa-picolina, dimetilanilina, trifenilamina, pirazina y quinoleína. El catalizador preferido es piridina. Se ha encontrado que las aminas terciarias

5 alifáticas no son en general útiles como catalizadores en el presente procedimiento.

Alcoholes terciarios representativos útiles como disolvente o medio de reacción en el presente procedimiento son los alcoholes alifáticos terciarios incluyendo, por

10 ejemplo, alcohol butílico terciario, alcohol amílico terciario y 3-metil-3-pentanol; y los alcoholes aromáticos terciarios tales como, por ejemplo, trifenil-carbinol.

Reactivos representativos de fosforoclorurotiato incluyen O,O-dimetil-fosforoclorurotiato, O-O-dietil

15 fosforoclorurotiato, O-(butil secundario)-O-metil-fosforoclorurotiato, O,O-di-n-butil-fosforoclorurotiato, O,O-diisopropil-fosforoclorurotiato, O-etil-O-metil-fosforoclorurotiato, O-etil-O-isopropil-fosforoclorurotiato, O,O-di-n-propil-fosforoclorurotiato, O,O-di-(butil terciario)-fos

20 foroclorurotiato, O,O-diisobutil-fosforoclorurotiato y O-(butil terciario)-O-n-propil-fosforoclorurotiato.

Reactivos representativos de N-(metal alcalino)-dicarboximida cíclica incluyen los derivados sódicos y potásicos en N de ftalimida, 3-metil-ftalimida, 4-metil-fta

25 limida, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida, 3-metil-4-ciclohe

408616

23



xeno-1,2-dicarboximida, y 4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida.

5 Los resultados deseables del presente invento pueden obtenerse haciendo reaccionar el reactivo de (alcoxi inferior)-fosforoclorurotiato y el reactivo de N-(metal alcalino)-dicarboximida cíclica, con agitación, en presencia de un disolvente de alcohol terciario y en presencia de una amina terciaria aromática como catalizador.

10 La reacción se lleva a cabo a una temperatura dentro del margen de 0°C a 100°C. Para obtener rendimientos óptimos, se prefiere una temperatura dentro del margen de 20° a 50°C. El procedimiento se lleva a cabo también preferiblemente a la presión atmosférica. Pueden emplearse presiones superiores o inferiores a la presión atmosférica, pero éstas sólo acrecientan el costo del procedimiento y en realidad no tienen ninguna utilidad práctica. Cuando se trabajo dentro de las condiciones preferidas de temperatura, presión, proporciones de reactivos y cantidades de disolvente y catalizador, son suficientes  
15 tiempos de reacción de 2 a 20 horas para completar prácticamente la reacción.  
20

25 No es crítica la cantidad de los reactivos a emplear, ya que se forma una cierta cantidad del producto al emplearse una proporción cualquiera. Sin embargo, debido a que la reacción consume los reactivos en la proporción de 1 mol del reactivo de fosforoclorurotiato por cada mol

16.11.72



del reactivo de N-(metal alcalino)-dicarboximida cíclica, se prefiere emplear cantidades sustancialmente equimolares de los reactivos, ya que esto conduce a rendimientos óptimos.

5

Después de completarse la reacción, el producto deseado puede ser separado de la mezcla de reacción enfriando rápidamente en primer término la mezcla de reacción, por ejemplo por vertido de dicha mezcla de reacción en agua con hielo. El producto bruto sólido que precipita puede luego ser recuperado por métodos de separación convencionales tales como, por ejemplo, decantación, centrifugación o filtración. Si se desea, el producto puede ser purificado por recristalización en un disolvente tal como, por ejemplo, hexano o metilciclohexano.

10

15

Alternativamente, el producto deseado puede ser recuperado de la mezcla de reacción por evaporación del disolvente de alcohol seguido por destilación azeotrópica del catalizador amínico y subsiguiente cristalización del producto. El modo específico de separación del producto no es crítico, y pueden emplearse otros métodos de separación convencionales.

20

Los siguientes ejemplos ilustran la práctica del presente invento.

25

EJEMPLO 1. - O,O-dietil-ftalimidofosfonotioato

Una mezcla consistente en 37,0 gramos (0,2 moles)



de ftalimida potásica, 37,7 gramos (0,2 moles) de 0,0-die  
tilfosforoclorurotiato, 7,9 gramos (0,1 moles) (25% en  
moles basado en los reactivos) de piridina, y 250 milili-  
5 tros de alcohol butílico terciario fué calentada a 40°C y  
mantenida a esta temperatura a la presión atmosférica y ba  
jo agitación constante durante 7 horas. La mezcla de reac-  
ción fué vertida en agua con hielo. El sólido que precipi-  
tó fué retirado por filtración a presión reducida y seca-  
do al aire. El producto de 0,0-dietil-ftalimidofosfonotioa  
10 to fué recuperado después de ello mediante recristaliza-  
ción en hexano. El producto purificado fundía a 81-83°C y  
se obtuvo con un rendimiento de 62,2% del teórico.

Se llevaron a cabo experimentos adicionales del  
siguiente modo, empleando el método general arriba indica-  
do.  
15

Una mezcla consistente en 37,0 gramos (0,2 moles)  
de ftalimida potásica, 37,7 gramos (0,2 moles) de 0,0-die  
til-fosforoclorurotiato, 7,9 gramos (0,1 moles) (25% en  
moles basado en los reactivos) de piridina y 250 mililitros  
20 de alcohol butílico terciario fué calentada a 25°C y mante-  
nida a esta temperatura a la presión atmosférica y bajo agi-  
tación constante durante 21,5 horas. La mezcla de reacción  
fué vertida en agua con hielo. El sólido que precipitó fué  
eliminado por filtración a presión reducida y secado al  
25 aire. Después de esto se recuperó 0,0-dietil-ftalimidofos

408616



fonotioato por recristalización en hexano. El producto purificado fundía a 81,5 - 83,5°C y se obtuvo con un rendimiento de 70,8% del teórico.

5 Una mezcla consistente en 37,0 gramos (0,2 moles) de ftalimida potásica, 37,7 gramos (0,2 moles) de 0,0-dietil-fosforoclorurotioato, 23,7 gramos (0,3 moles) (75% en moles basado en el peso de reactivos) de piridina y 150 mililitros de alcohol butílico terciario fué calentada y mantenida a una temperatura entre 23° y 30°C a la presión atmosférica y bajo agitación constante durante 4,5 horas. 10 El producto que precipitó fué retirado por filtración a presión reducida y fué secado al aire. El producto de 0,0-dietil-ftalimidofosfonotioato fué recuperado después de 15 ello por recristalización en hexano. El producto purificado fundía a 81,5 - 84°C y se obtuvo con un rendimiento de 72,2% del teórico.

Siguiendo el método general del Ejemplo 1, se preparan los siguientes dicarboximido cíclico-fosfonotioatos.

20 0,0-dimetil-ftalimidofosfonotioato que funde a 126,5-128°C, haciendo reaccionar ftalimida sódica con 0,0-dimetil-fosforoclorurotioato en presencia de alcohol amílico terciario y piridina.

25 0,0-di-n-butil-ftalimidofosfonotioato que tiene un índice de refracción  $N_D^{25}$  de 1,5340 y un peso mo-



lecular de 355,4, haciendo reaccionar ftalimida potásica con O,O-di-n-butyl-fosforoclorurotioato en presencia de alcohol butílico terciario y alfa-picolina.

5 O,O-dietil-(4-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)-fosfonotioato que tiene un índice de refracción  $N^{25}_D$  de 1,5205, haciendo reaccionar el derivado sódico de 4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida con O,O-dietil-fosforoclorurotioato en presencia de alcohol butílico terciario y dimetilani

10 lina. O,O-di-n-propilftalimidofosfonotioato que funde a 52-53°C, haciendo reaccionar ftalimida sódica con O,O-di-n-propil-fosforoclorurotioato en presencia de alcohol butílico terciario y piridina.

15 Siguiendo los métodos generales arriba bosquejados se preparan los siguientes compuestos adicionales.

O,O-dietil-(4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)-fosfonotioato, un aceite que tiene un contenido real de nitrógeno de 4,69%, frente a un contenido teórico de nitrógeno de 4,42%;

20 O,O-dimetil-(4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)-fosfonotioato que funde a 40-41,5°C;

O,O-dietil-(4-metil-ftalimido)-fosfonotioato que tiene un punto de fusión de 69,5-70°C.;

25 O,O-diisopropil-ftalimidofosfonotioato que funde a 77-81°C;

408616

23



O,O-diisobutil-ftalimidofosfonotioato que tiene un punto de fusión de 38-41°C.

5 Los derivados de metal alcalino en N de los compuestos de dicarboximida cíclica empleados como materiales de partida pueden ser preparados por métodos conocidos, tales como los desarrollados en la patente de los Estados Unidos 3.450.713, en que un compuesto de dicarboximida cíclica de la fórmula H-R es hecho reaccionar con un hidróxido de metal alcalino, y el derivado de metal alcalino del  
10 compuesto de dicarboximida es separado de la mezcla de reacción.

15 Los cloruros dialcoxi-fosforotioicos empleados como materiales de partida son compuestos conocidos y pueden ser preparados por métodos conocidos. Por ejemplo, se hace reaccionar  $POCl_3$  satisfactoriamente, en cualquier orden o simultáneamente, con compuestos que tienen la fórmula alcoxi-H. Se obtienen buenos resultados si se emplean los reactivos en cantidades que representen proporciones equimoleculares. Cuando ambos reactivos alcoxi-H han de  
20 ser iguales, se obtienen buenos resultados si se emplean dos proporciones moleculares de dicho reactivo y una proporción molecular de tricloruro fosforotioico.

25 La reacción se lleva a cabo en presencia de un agente fijador de ácidos, tal como, por ejemplo, un compuesto de amina terciaria orgánica. Convenientemente, la

408616

23 NOV 1972



reacción se lleva a cabo en un líquido orgánico inerte como medio de reacción tal como, por ejemplo, dietiléter, benceno, tetracloruro de carbono o cloruro de metileno.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 17 de Noviembre de 1.971, con el nº 199.714, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### Reivindicaciones

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20

1.- Un procedimiento para preparar dicarboximido cíclico-fosfonotioatos correspondientes a la fórmula

S

"

25

R-P -(alcoxi)<sub>2</sub>

16.XI.72

- 13 -

408616

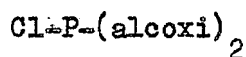
23 NOV 1972



5 en que R representa ftalimido, mono-metilftalimido, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboximido, o mono-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximido, y los grupos alcoxi contienen de 1 a 4 átomos de carbono, que comprende hacer reaccionar un fosforoclorurotioato correspondiente a la fórmula

S

"



10

con una N-(metal alcalino)-dicarboximida cíclica correspondiente a la fórmula R-Me en que R es tal como se define anteriormente y Me representa sodio o potasio, a una temperatura de 0°C a 100°C, en presencia de un catalizador de amina terciaria aromática y un alcohol terciario inerte.

15

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que la amina terciaria se emplea en una cantidad de 5 a 100% en moles basado en la cantidad total de los reactivos empleados.

20

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en que la amina terciaria se emplea en una cantidad de al menos 10% en moles basado en la cantidad total de los reactivos empleados.

25

4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que el alcohol terciario se em-

16.XI.72

- 14 -

408616

23



plea al menos en una cantidad equimolar basado en la cantidad total de los reactivos empleados.

5 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que la temperatura está dentro del margen de 20 a 50°C.

6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que la amina terciaria aromática es piridina.

10 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que el alcohol terciario inerte es alcohol butílico terciario.

8.- Un procedimiento para preparar dicarboximido cíclico-fosfonotioatos.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.


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

23 NOV. 1972

Madrid,

P. A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder



16.11.72 A.R.A.

- 15 -

