

415373



415373

FC. 8-XI-75

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3391/I

3700/JK/Ce.

cofF

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTERES FOSFOROSOS  
Y POSFORICOS.

*Solicitante:* SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,  
Suiza.

La presente invención se relaciona con un procedi-  
miento para preparar compuestos que contienen fósforo y, en  
especial, ésteres fosforosos y ésteres del ácido fosfórico,  
a continuación identificándose dicho proceso como procedimien-  
to a)

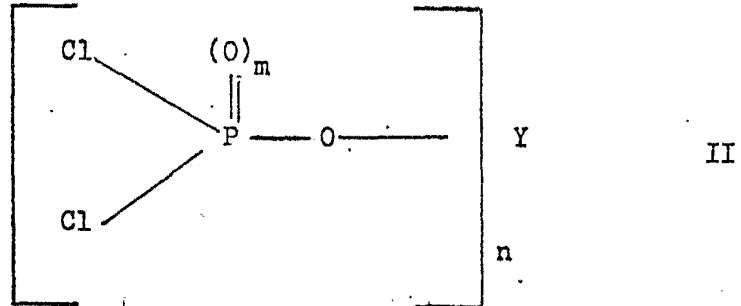
5.

La presente invención proporciona compuestos

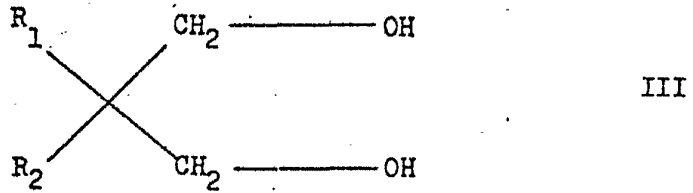


la fórmula II,

415373



en la que m, n e Y son tales como definidas más arriba, con n moles de un compuesto de la fórmula III,

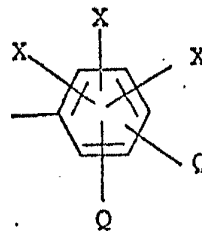


en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son tales como definidas más arriba, y n es tal como definida anteriormente.

La presente invención proporciona compuestos



415373



$Y_2$

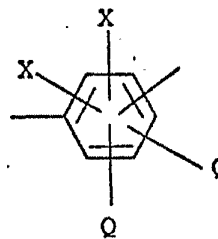
en donde cada X tiene, independientemente, el significado definido más arriba, y

cada Q significa, independientemente, hidrógeno, metilo, cloro o bromo,

5

o bien n significa el número íntegro 2

e Y significa un radical  $Y_3$ ,

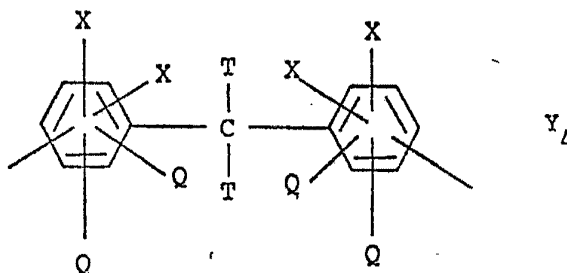


$Y_3$

en donde cada X y cada Q tienen, independientemente, los significados definidos más arriba,

o un radical  $Y_4$ ,

10



en donde cada X y cada Q tienen, independientemente, los significados indicados más arriba, y cada T significa, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

5

y m significa cero o el número íntegro 1,

con la condición de que en los casos en que m significa cero, por lo menos una X en  $Y_2$  signifique bromo y por lo menos una Q en  $Y_3$  signifique cloro o bromo.

10

Cuando el uno o ambos símbolos  $R_1$  y  $R_2$  significan alquilo, éste contiene preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, en particular de 1 a 3 átomos de carbono, y significa especialmente metilo o etilo, particularmente metilo.

15

Cuando el uno o ambos símbolos  $R_1$  y  $R_2$  significan alquilo con 3 a 5 átomos de carbono, dicho grupo puede ser lineal o ramificado.

Como ejemplos representativos de grupos alquilo representa-



dos por  $R_1$  y  $R_2$  pueden citarse: metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, isopropilo, isobutilo, butilo sec., butilo terc. y pentilo ramificado.

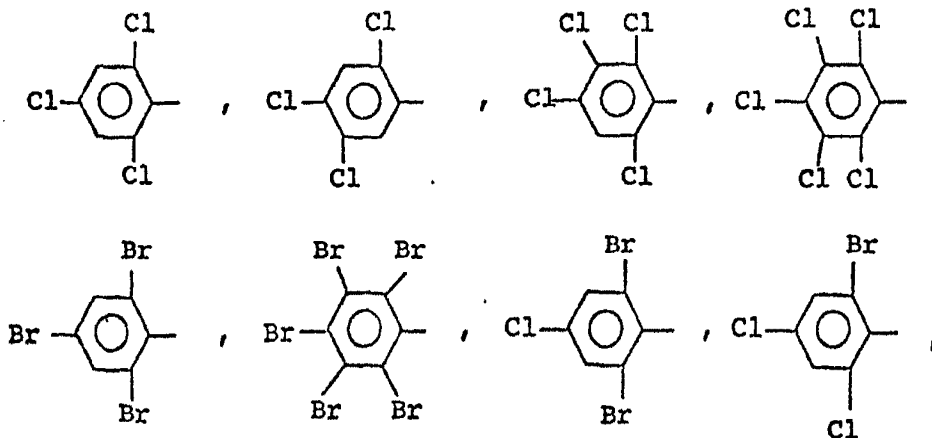
5 Cuando uno o cada símbolo T significa alquilo, éste contiene preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, y significa particularmente metilo o etilo, en especial metilo.

Cuando uno o cada símbolo T significa alquilo con 3 o 4 átomos de carbono, dicho grupo puede ser lineal o ramificado.

10 Como ejemplos representativos de grupos alquilo representados por T pueden mencionarse: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y butilo terciario.

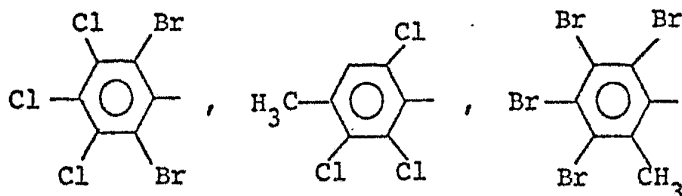
Cuando Z significa alquilo, éste contiene preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo metilo o etilo. Sin embargo, se prefiere que Z signifique  $-CH_2X$ .

15 Ejemplos de Y, por ejemplo  $Y_2$ , son los siguientes:





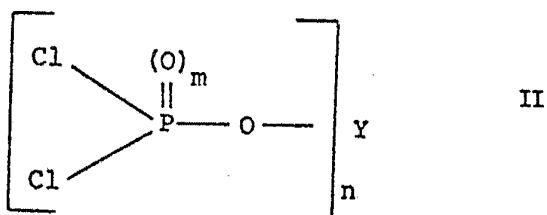
# 415373



Los significados preferidos de Y contienen por lo menos uno y, de preferencia, dos átomos de bromo, particularmente en los casos en que m en la fórmula I significa cero.

5 La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de un compuesto que corresponde a la fórmula I, y que consiste en:

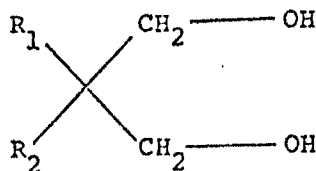
a) condensar 1 mol de un compuesto de la fórmula II,



en la que m, n e Y son tales como definidas más arriba, con n moles de un compuesto de la fórmula III,



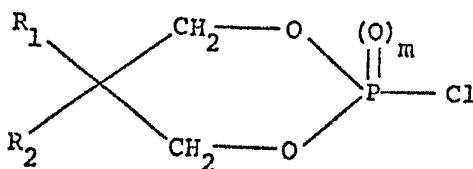
415373



III

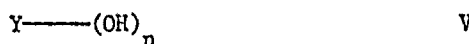
en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas más arriba, y  $n$  es tal como definida anteriormente, o

b) condensar  $n$  moles de un compuesto de la fórmula IV,



IV

5 en la que  $m$ ,  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas más arriba, y  $n$  es tal como anteriormente definida, con 1 mol de un compuesto de la fórmula V,



en la que  $Y$  y  $n$  son tales como definidas más arriba.

El procedimiento según la variante a) puede efectuarse tal como sigue:

10 Se disuelve preferiblemente el compuesto de la fórmula II en un disolvente inerte, tal como un hidrocarburo, por ejemplo bence-

415 373

-150-3391



no, tolueno, xileno o cimeno, en un éter, por ejemplo éter difenílico o tetrahydrofurano o en un hidrocarburo halogenado, por ejemplo tricloroetileno, y se le agrega un compuesto de la fórmula III. Conviene efectuar la reacción en presencia de un agente aceptor de ácidos. Como agentes aceptores de ácidos adecuados entran en consideración las aminas aromáticas, tal como piridina; trialkilaminas, tal como trietilamina y dialquilanilinas, tal como dimetilnilina. Conviene efectuar la reacción en condiciones anhidras. La adición del compuesto de la fórmula III al compuesto de la fórmula II se efectúa, preferiblemente, a temperatura ambiente, si resulta necesario con enfriamiento externo a temperatura ambiente, y los compuestos se dejan reaccionar inicialmente en esta temperatura durante media hora a 2 horas. Terminado este período de reacción inicial, se puede aumentar la temperatura de la mezcla de la reacción a grados superiores a la temperatura ambiente, por ejemplo entre 40° y 70°C, preferiblemente a 50°C aproximadamente, y se mantiene la mezcla de la reacción en esta temperatura durante un período de tiempo prolongado, por ejemplo entre 5 y 50 horas, preferiblemente entre 5 y 40 horas.

Terminada la reacción, el producto de la reacción puede elaborarse de manera convencional.

De acuerdo con un método de la variante a) del procedimiento de la invención, se produce el compuesto de la fórmula II in situ,



y se continúa el procedimiento sin aislar dicho compuesto de fórmula II.

El procedimiento según la variante b) puede efectuarse de la manera siguiente:

5 Se disuelve preferiblemente el compuesto de la fórmula IV en un disolvente inerte, tal como un hidrocarburo, por ejemplo benceno, tolueno, xileno o cimeno, un éter, por ejemplo éter difenílico o tetrahidrofurano, o un hidrocarburo halogenado, por ejemplo tricloroetileno, y luego se le agrega un compuesto de la  
10 fórmula V. La reacción se efectúa preferiblemente en una atmósfera inerte, por ejemplo una atmósfera de nitrógeno, y en condiciones anhidras. El tiempo de reacción puede variar, dependiendo tanto de los componentes de la reacción como de las condiciones de la reacción. Un período adecuado es, sin embargo, entre  
15 10 y 20 horas, por ejemplo 15 horas. Durante el período de la reacción se puede calentar la mezcla de la reacción, convenientemente hasta la temperatura de reflujo de dicha mezcla.

La elaboración del producto de la reacción puede efectuarse de manera convencional.

20 De acuerdo con un método de la variante b) del procedimiento de la invención, se produce el compuesto de la fórmula IV in situ y se continúa el procedimiento sin aislamiento del compuesto de la fórmula IV.

25 Los compuestos de la fórmula II, empleados como materiales iniciales para la producción de los compuestos finales de la fórmula





reflujo, conviene operar sin agente ligador de ácidos, dejando escapar de la mezcla de la reacción el cloruro de hidrógeno que se viene formando durante la reacción. En este caso se puede acelerar la reacción con ayuda de un catalizador, por ejemplo

5 cloruro de potasio. El tiempo de reacción variará, naturalmente, dependiendo de las condiciones de la reacción. Generalmente, sin embargo, un período de reacción entre 5 y 50 horas, por ejemplo entre 7 y 48 horas, es suficiente.

Terminada la reacción, el producto de la reacción puede e-

10 laborarse de manera convencional.

Como indicado más arriba en relación con el proceso según la variante a), el compuesto de la fórmula II puede producirse in situ y emplearse, sin aislamiento, en el procedimiento para la producción de los compuestos finales.

15 Los compuestos de la fórmula IV, empleados como materiales iniciales para la producción de los compuestos finales que corresponden a la fórmula I, de acuerdo con el procedimiento según la variante b), pueden producirse mediante un procedimiento que consiste en condensar un mol de un compuesto de la fórmula VI con un mol de un

20 compuesto de la fórmula III de manera en sí conocida [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo XII/2, página 277, 4 edición].

Como indicado más arriba en relación con el procedimiento según la variante b), los compuestos de la fórmula IV pueden producirse in situ y, sin aislamiento, emplearse directamente para la pro-

25 ducción de los compuestos finales de la fórmula I.

415373



- 12 -

150-3391

Los compuestos de la fórmula I poseen propiedades retardantes de la inflamabilidad y, por lo tanto, son agentes ignífugos apropiados. Para tal fin, los compuestos de la fórmula I pueden emplearse para la ignifugación de materiales orgánicos inflamables mediante un método que consiste en tratar el citado material orgánico con un compuesto que corresponde a la fórmula I.

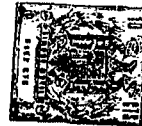
Dicho "tratamiento" consiste bien en incorporar el compuesto en el material orgánico bien en revestir éste con el compuesto, de acuerdo con métodos en sí conocidos.

El término "ignifugación" significa, en este caso, una reducción, y no necesariamente la eliminación completa, de la inflamabilidad del material orgánico.

El tratamiento arriba mencionado forma también parte de la presente invención.

De acuerdo con una variante del método de la invención, se distribuye uniformemente el compuesto por todo el material orgánico mezclando mecánicamente, por ejemplo en un amasador, el compuesto de la fórmula I con el material orgánico, siendo dicho material orgánico en forma granulada o en forma de fusión. Dicho método es particularmente adecuado para las fusiones de polímeros, por ejemplo polialquilenos y poliésteres.

De acuerdo con otra variante del método de la invención, se distribuye uniformemente el compuesto por todo el material orgánico polimérico inflamable mediante adición del compuesto al monómero o al prepolímero en la etapa anterior a la producción del polímero



y luego se efectúa el proceso de polimerización. Este método es particularmente adecuado para ciertos materiales orgánicos poliméricos, tales como los poliuretanos.

Después de haber tratado el material orgánico inflamable de acuerdo con el método de la presente invención, dicho material orgánico se puede elaborar en la forma final, así, por ejemplo mediante extrusión en láminas, filamentos o cintas, o mediante moldeado, por ejemplo mediante moldeado por inyección.

Por lo general, los compuestos que corresponden a la fórmula I tienen un alto grado de estabilidad a la luz y además no tienden a liberar el haluro de hidrógeno en condiciones normales, a pesar de su alto contenido en halógeno.

La cantidad del compuesto de la fórmula I, necesaria para tratar el material orgánico de acuerdo con el procedimiento de la invención, variará, naturalmente, dependiendo del tipo de tratamiento, del compuesto empleado, de la naturaleza del material orgánico, del grado de ignifugación requerido, así como de las propiedades requeridas para el material orgánico a tratar. Sin embargo, se obtienen generalmente resultados satisfactorios empleando entre un 2% y un 40%, preferiblemente entre un 5% y un 10% del compuesto de la invención con respecto al peso del material orgánico.

Ejemplos de materiales orgánicos inflamables a los cuales el método de la invención es aplicable, son los polialquilenos, por ejemplo polietileno y polipropileno, los poliésteres, polimetil-metacrilatos, polifenileno-óxidos, poliuretanos, poliestireno, copolímeros

415373

- 14 -

150-3391



de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamidas, por ejemplo nylon, polipropileno-óxido y poliacrilonitrilo.

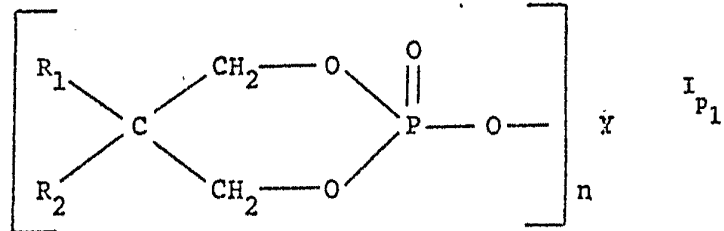
A continuación se describe un ejemplo para la ignifugación de un material orgánico inflamable.

5 Ejemplo de aplicación

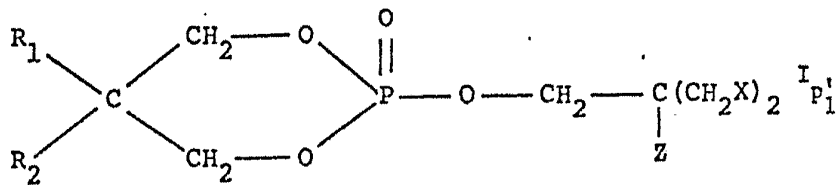
Se mezcla perfectamente un compuesto de la fórmula I con polvo de polipropileno, en una proporción de 7:93 partes en peso; la mezcla se amasa en un molino de tres rodillos y luego se estira en forma de una piel. La piel resultante se extrusiona a una lámina  
10 de 1 mm de espesor.

El grado de ignifugación puede determinarse mediante el "limiting oxygen index", (índice del límite de oxígeno) [Senimore and Martin, Modern Plastics, tomo 44, Nr. 3, página 141 (1966)]. Dicho ensayo se efectúa esencialmente introduciendo la probeta en  
15 posición vertical en una cámara cerrada, equipada con un tubo para la introducción de una mezcla de oxígeno/nitrógeno y provista de un quemador para exponer la probeta en contacto directo con la llama. El contenido en oxígeno/nitrógeno de la mezcla es variable. Se varía la proporción de oxígeno y se mide la cantidad de oxígeno a la  
20 cesa la combustión de la probeta, obteniéndose así el índice del límite de oxígeno. Un índice mayor que el de la proporción de oxígeno generalmente presente en la atmósfera, significa la acción ignífuga.

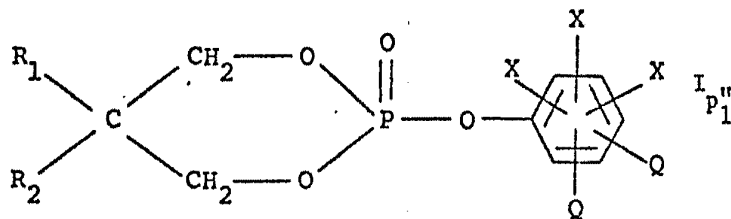
Entre los compuestos de la fórmula I se prefieren aquellos que corresponden a la fórmula I  
 $P_1$



en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $n$  e  $Y$  son tales como definidas más arriba,  
es decir, los compuestos que corresponden a la fórmula  $I_{P_1}$ ,

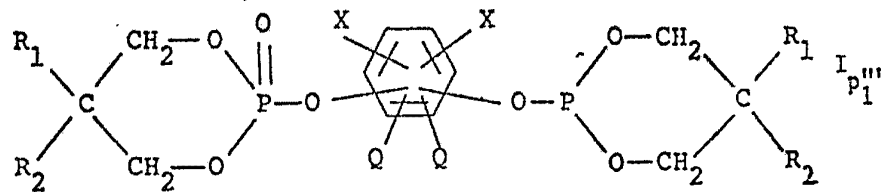


en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Z$  y  $X$  son tales como definidas más arriba,  
los compuestos que corresponden a la fórmula  $I_{P_1}''$ ,

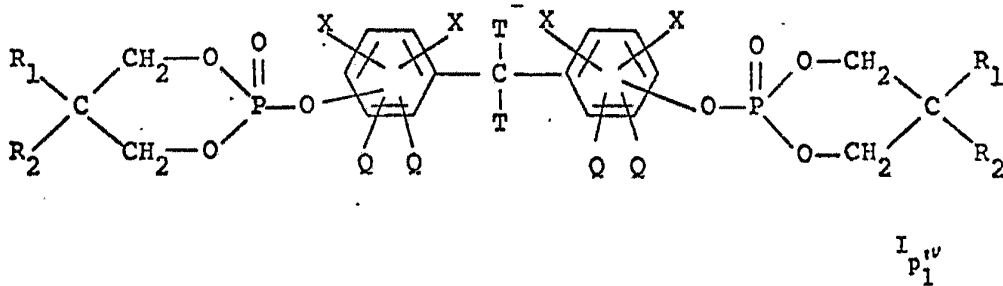




en la que  $R_1, R_2, X$  y  $Q$  son tales como definidas más arriba,  
 los compuestos que corresponden a la fórmula  $I_{P_1}^{III}$ ,

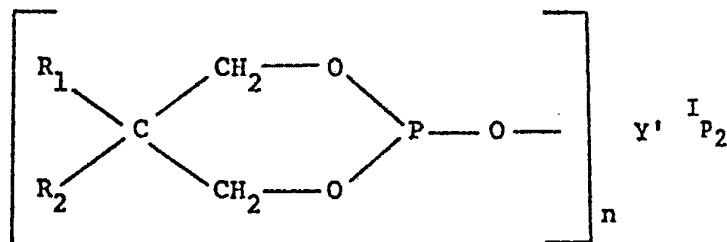


en la que  $R_1, R_2, X$  y  $Q$  son tales como definidas más arriba,  
 y los compuestos que corresponden a la fórmula  $I_{P_1}^{IV}$ ,



5 en la que  $R_1, R_2, X, Q$  y  $T$  son tales como definidas más arriba.

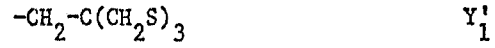
Otra clase preferida de compuestos de la fórmula I son los  
 compuestos que corresponden a la fórmula  $I_{P_2}$ ,





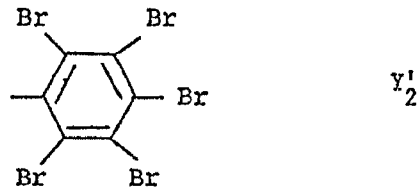
en la que  $R_1, R_2$  y  $n$  son tales como definidas más arriba,

e  $Y'$  significa un radical  $Y'_1$



en donde  $X$  es tal como definido más arriba,

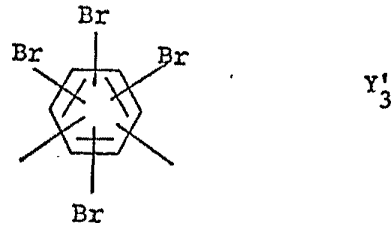
o un radical  $Y'_2$



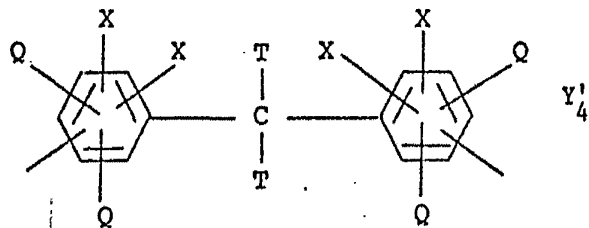
5

en el caso en que  $n$  significa 1,

e  $Y'$  significa un radical  $Y'_3$



o un radical  $Y'_4$



en donde  $X, Q$  y  $T$  son ta-

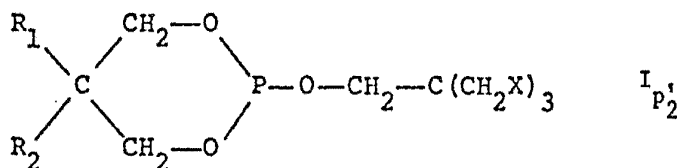
415373



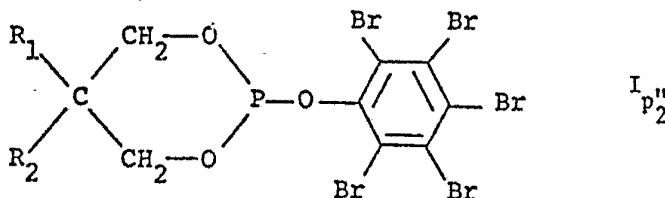
- 18 -

150-3391

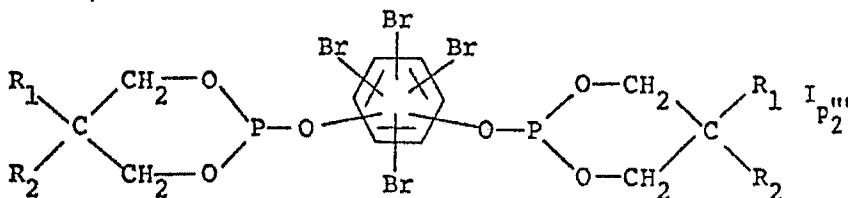
les como definidas más arriba,  
 en el caso de que  $n$  significa 2,  
 es decir, los compuestos que corresponden a la fórmula I<sub>P<sub>2</sub></sub>,



5 en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $X$  son tales como definidas más arriba,  
 los compuestos que corresponden a la fórmula I<sub>P<sub>2</sub>''</sub>.

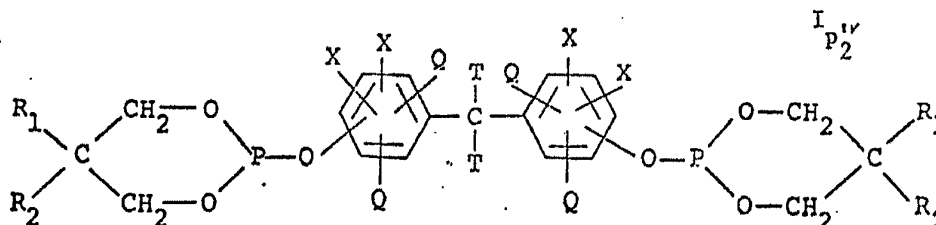


en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas más arriba,  
 los compuestos que corresponden a la fórmula I<sub>P<sub>2</sub>'''</sub>.





en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas más arriba,  
y los compuestos que corresponden a la fórmula I<sub>P<sub>2</sub></sub><sup>iv</sup>



en la que  $R_1$ ,  $R_2$ , X, Q y T son tales como definidas más arriba.

De interés particular son los compuestos que corresponden  
5 a las fórmulas I, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>i</sup>, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>ii</sup>, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>iii</sup>, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>iv</sup>; I<sub>P<sub>2</sub></sub><sup>i</sup>, I<sub>P<sub>2</sub></sub><sup>ii</sup>, I<sub>P<sub>2</sub></sub><sup>iii</sup>  
y I<sub>P<sub>2</sub></sub><sup>iv</sup> en las cuales cada R significa, independientemente, hidró-  
geno o alquilo conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono.

De interés particular son también los compuestos que corres-  
ponden a las fórmulas I, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>i</sup>, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>ii</sup>, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>iii</sup>, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>iv</sup> y I<sub>P<sub>2</sub></sub><sup>i</sup> en las  
10 cuales cada Q significa, independientemente, hidrógeno, cloro o  
bromo, especialmente hidrógeno o bromo.

De interés particular son asimismo los compuestos que co-  
rresponden a las fórmulas I, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>i</sup>, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>iv</sup>, I<sub>P<sub>2</sub></sub><sup>i</sup> y I<sub>P<sub>2</sub></sub><sup>iv</sup> en las cuales  
cada T significa, independientemente, hidrógeno, metilo o etilo.

15 De interés especial son los compuestos que corresponden a  
las fórmulas I, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>i</sup>, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>ii</sup>, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>iii</sup>, I<sub>P<sub>1</sub></sub><sup>iv</sup>, I<sub>P<sub>2</sub></sub><sup>i</sup>, I<sub>P<sub>2</sub></sub><sup>ii</sup> y I<sub>P<sub>2</sub></sub><sup>iv</sup>  
en las que X significa bromo.

Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar más

415373

- 20 -

150-3391



detalladamente el procedimiento de la invención. Las temperaturas en ellos indicadas son en grados centígrados.

A series of horizontal dashed lines provided for writing the detailed procedure of the invention and the temperatures indicated in degrees Celsius.



E J E M P L O 1: (procedimiento a )

Se calienta al reflujo, durante 7 horas, en una atmósfera de nitrógeno y en ausencia de humedad, una mezcla de 70 partes de 3-bromo-2,2-bis-(bromometil)-1-propanol, 2 partes de cloruro de potasio y 900 partes de oxiclорuro de fósforo, y el cloruro de hidrógeno que se viene formando se deja escapar. El cloruro de potasio se elimina por filtración y el oxiclорuro de fósforo en exceso se destila. A continuación se destilan, en vacío a 150°/0,2 mm de Hg., 77 partes de dicloruro de [éster 3-bromo-2,2-bis-(bromometil)-1-propílico] del ácido fosfórico, el cual, después de enfriar, se solidifica en forma cristalina.

77 partes de los cristales resultantes se agregan, agitando, a 18,2 partes de neopentil-glicol y 175 partes de tetrahydrofurano, en ausencia de humedad. Seguidamente se agregan lentamente, a temperatura ambiente, 33 partes de piridina. La solución de la reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 1 hora y media y luego a 50° durante 38 horas, tiempo durante el cual el clorhidrato de piridina precipita. Después de enfriar, se separa el clorhidrato de piridina por filtración, el tetrahydrofurano se separa por destilación y el residuo se suspende en agua, con lo cual se forma un producto sólido, blanco. Dicho producto sólido se separa por filtración, se lava con agua y se seca.

415373



- 22 -

150-3391

E J E M P L O 2: (procedimiento a) )

5 Se calienta al reflujo durante 48 horas, en una atmósfera de nitrógeno y en ausencia de humedad, una mezcla de 258 partes de 2,4,6-tribromofenol, 4 partes de cloruro de potasio y 910 partes de oxiclорuro de fósforo, dejando escapar el cloruro de hidrógeno que se viene formando. El cloruro de potasio se separa por filtración y el oxiclорuro de fósforo en exceso se destila. A continuación se destilan, en alto vacío a 160-162°/0,3 mm de Hg., 285 partes de dicloruro de (éster 2,4,6-tribromofenólico) del ácido fosfórico, el cual,  
10 al enfriar, se solidifica en forma cristalina.

100 partes de los cristales resultantes se agregan, agitando, a 23,2 partes de neopentil-glicol y 310 partes de tetrahidrofurano en ausencia de humedad. Seguidamente se añaden, lentamente, 38,4 partes de piridina y se enfría externamente con el fin de mantener  
15 la temperatura a 20°. Después de mantener la mezcla durante 2 horas a 20° y luego durante 24 horas a 5°, se separa el tetrahidrofurano por destilación; al residuo se le agrega agua, la suspensión resultante se filtra y el residuo del filtro se lava con agua. El sólido resultante se seca y se recristaliza de metanol.

20 E J E M P L O 3: (procedimiento B) )

Se mezclan 48,9 partes de pentabromofenol con 174 partes de tolueno y 10,1 partes de trietilamina en una atmósfera de nitrógeno y en ausencia de humedad. A la mezcla se le agrega, en pequeñas porciones, una suspensión de 18,45 partes de 2-cloro-2-oxo-5,5-dime-



til-1,3,2-dioxafosforinano [preparado tal como descrito en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), edición 4, tomo XII/2, página 277] en 87 partes de tolueno, después de lo cual viene a formarse un precipitado blanco. La suspensión se calienta al reflujo durante 15 horas. A continuación se enfría, el producto sólido se separa por filtración, se lava con agua, se seca y se recristaliza de clorobenceno. Se obtiene el producto en forma de cristales incoloros.

E J E M P L O 4: (procedimiento b) )

Se mezclan 63,9 partes de tetrabromohidroquinona, 267 partes de tetrahydrofurano y 30,36 partes de trietilamina en una atmósfera de nitrógeno y en ausencia de humedad. A la solución amarilla que se viene formando se agrega, lentamente, una solución de 55,35 partes de 2-cloro-2-oxo-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano (Ejemplo 3) en 133 partes de tetrahydrofurano anhidro. Se viene a separar un precipitado de color naranja. Al cabo de 15 horas se separa dicho precipitado por filtración, se lo suspende en 700 partes de una solución al 5% de hidrogenocarbonato de sodio, se lo filtra y se lo lava con agua hasta neutralidad. Las impurezas se separan por disolución en una mezcla 3:1 de tetrahydrofurano/agua. Se obtiene un producto cristalino, incoloro.

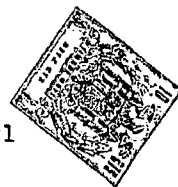
E J E M P L O 5: (procedimiento a) )

Se hace reaccionar durante 48 horas, a la temperatura de reflujo y con agitación, una solución de 65 partes de pentabromofenol,

415373

- 24 -

150-3391



1,5 parte de cloruro de potasio y 231,5 partes de oxiclورو de fósforo. Terminada la reacción, el oxiclورو de fósforo en exceso se destila a una presión de 20 mm de Hg. Se obtienen 81 partes de un residuo cristalino, el cual se disuelve en 300 partes de tetrahidrofurano. A la solución se le añaden, primero 17,8 partes de 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol y luego, en el transcurso de 15 minutos, 23,4 partes de piridina. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 1 hora y media más, luego se calienta hasta 50° y se la hace reaccionar en esta temperatura durante 24 horas. Durante el transcurso de la reacción el producto se separa precipitando y, después de enfriarlo hasta temperatura ambiente, se lo filtra y se lo lava con tetrahidrofurano. A continuación se introduce, agitando, el producto sólido en agua y, después de seguir agitando la suspensión durante otros 10 minutos, se la filtra. El producto puede recristalizarse de clorobenceno. P.F. 215°.

E J E M P L O 6: (procedimiento a)

Se hace reaccionar una mezcla de 70 partes de tetrabromo-o-cresol, 3,3 partes de cloruro de potasio y 250 partes de oxiclورو de fósforo durante 26 horas a temperatura de reflujo y con agitación. Completada la reacción, se destila el oxiclورو de fósforo en exceso, después de lo cual permanecen 84 partes de un aceite que viene a cristalizar. Dicho aceite se disuelve en 400 partes de tetrahidrofurano y seguidamente se le añaden 16,2 partes de neopentil-glicol. Después de 25 minutos, se añaden, a temperatura ambiente, 27 par-

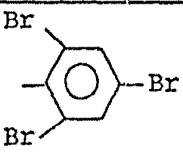
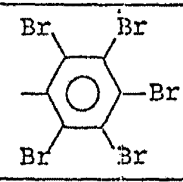
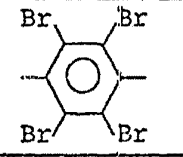
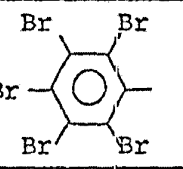
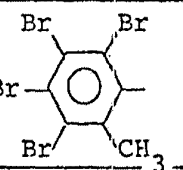
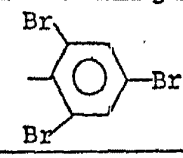
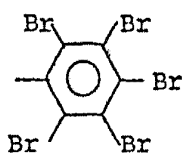


# 415373

- 26 -

150-3391

T A B L A

Ejemplo Nr.	m	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		
1	1	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	123- 125°
2	1		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	187- 188°
3	1		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	283- 285°
4	1		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	299- 300°
5	1		CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1	215°
6	1		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	236°
7	1		H	H	1	204°
8	1		H	H	1	212°





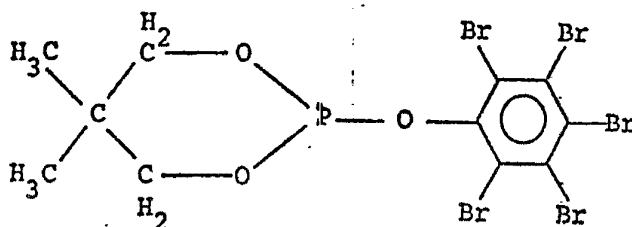
T A B L A (continuación)

Ejemplo Nr.	n	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	n	P.F.
9	1		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	220°
10	1		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	309- 310°



E J E M P L O 11: (procedimiento b) )

Se diluyen 33,8 partes de 2-cloro-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano con 27 partes de tetrahydrofurano en ausencia de humedad, y la solución se añade, agitando, a una solución de 97,7 partes de pentabromofenol en 178 partes de tetrahydrofurano. A continuación se añaden poco a poco, en el transcurso de 30 minutos a 5-10°, 20,2 partes de trietilamina. Después de continuar agitando la mezcla durante otras 16 horas, el producto sólido se separa por filtración y se lava con tetrahydrofurano. El filtrado se evapora junto con la solución de lavado. Después de recristalizar de acetato de etilo, se obtiene un producto sólido, blanco, cuyos contenidos en bromo y en fósforo corresponden a la fórmula estructural:



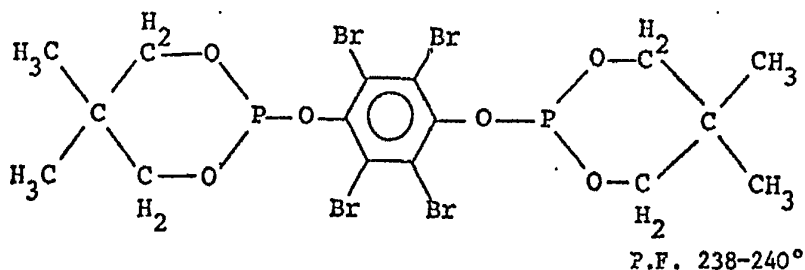
P.F. 163-165°

E J E M P L O 12: (procedimiento b) )

En ausencia de humedad, se disuelven 47,3 partes de 2-cloro-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano y 59,5 partes de tetrabromohidroquinona en 266 partes de tetrahydrofurano. A la solución se le añaden, agitando durante 30 minutos a 15° y en una atmósfera de nitrógeno, 28,3 partes de trietilamina diluida con 89 partes de tetrahydro-

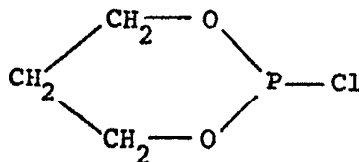


furano. Después de continuar agitando durante 18 horas, el precipitado blanco formado se separa por filtración y se lava con benceno y con tetrahidrofurano. A continuación se evaporan juntamente el filtrado y el líquido de lavado. El producto sólido permanente se  
 5 recristaliza de acetato de etilo. El contenido en bromo y en fósforo corresponde a la fórmula estructural:



E J E M P L O 13: (procedimiento b) )

Se añade, por gotas, una solución de 105,3 partes de un compuesto que corresponde a la fórmula



10 en 175 partes de tetrahidrofurano a una solución de 161,7 partes de tetrabromohidroquinona en 625 partes de tetrahidrofurano en el transcurso de 10 minutos, a una temperatura interna de 10-15° y en una atmósfera de nitrógeno. A continuación se añaden, a 10-15°, 76,9 partes de trietilamina diluida con 175 partes de tetrahidrofurano, y se

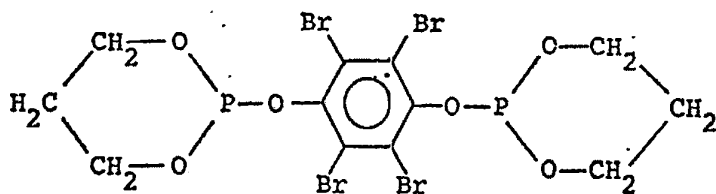
415373



- 30 -

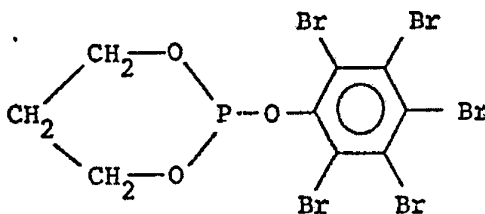
150-3391

sigue agitando durante 15 horas a temperatura ambiente. El producto sólido precipitado se separa luego por filtración y se lava con tetrahidrofurano; seguidamente se elimina el tetrahidrofurano y el sólido permanente se suspende en 260 partes de acetona y se recristaliza de clorobenceno. El producto sólido cristalino, blanco corresponde a la fórmula



P.F. 278-280°

El compuesto que corresponde a la fórmula



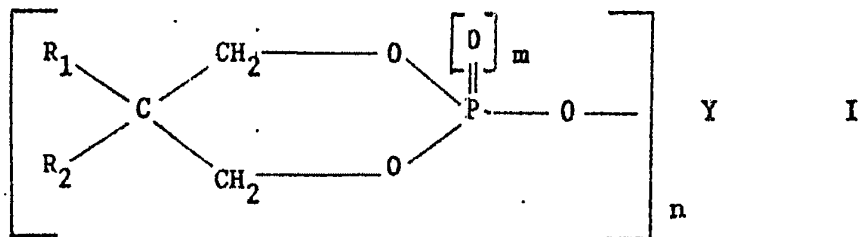
puede producirse de manera análoga. Debido a que la solubilidad de dicho compuesto es limitada, la mayor parte de dicho producto se separa precipitando de la mezcla de la reacción; dicho producto se filtra junto con el clorhidrato de trietilamina y luego se separa de éste mediante extracción con benceno. Después de eliminar el benceno, el producto se recristaliza de tetrahidrofurano y proporciona un sólido cristalino, blanco, con un P.F. 181-182°.



N O T A

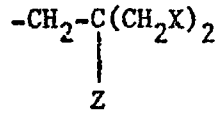
5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Suiza, con fechas 1 de junio de 1972 y 14 de junio de 1972, bajo los números: 8117/72 y 8898/72, respectivamente; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTERES FOSFOROSOS Y FOSFORICOS;
10. caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1.- Procedimiento para la producción de ésteres fosforosos y fosfóricos, de fórmula I,



20. en la que  $R_1$  y  $R_2$  significan, cada una independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, y ó bien  $n$  significa el número íntegro 1 e  $Y$  significa un radical  $Y_1$ .

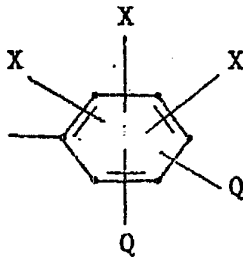
*Rey*



Y<sub>1</sub>

en el que cada X significa, independientemente, cloro o bromo y Z significa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o  $-\text{CH}_2\text{X}$ , en donde X es tal como arriba definida, o un radical Y<sub>2</sub>,

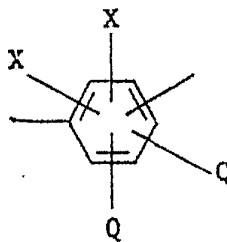
5.



Y<sub>2</sub>

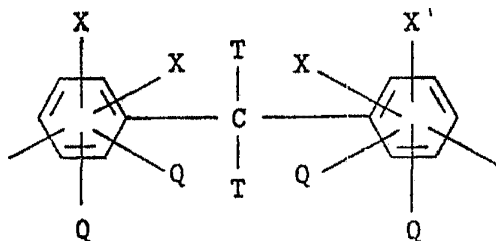
en donde cada X tiene, independientemente, el significado definido más arriba, y cada Q significa, independientemente, hidrógeno, metilo, cloro o bromo, ó bien n significa el número íntegro 2, e Y significa un radical Y<sub>3</sub>,

10.



Y<sub>3</sub>

en donde cada X y cada Q tienen, independientemente, los significados definidos más arriba, o un radical Y<sub>4</sub>,

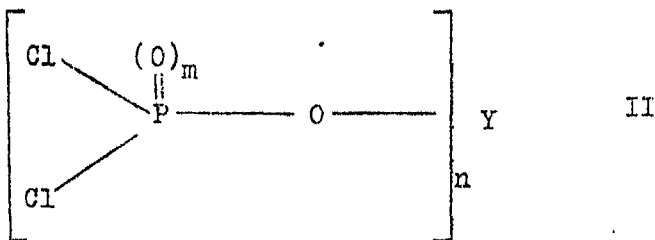


Y<sub>4</sub>

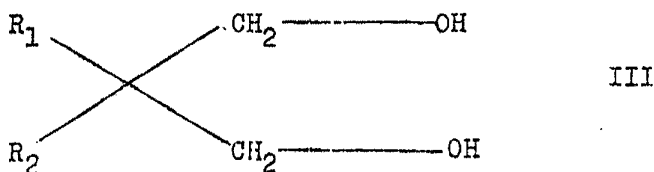
*Handwritten signature or initials.*



en donde cada X y cada Q tienen, independientemente, los significados indicados más arriba, y cada T significa, independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y m significa cero o el número íntegro 1, con la condición de que en los casos en que m significa cero, por lo menos una X en Y<sub>2</sub> signifique bromo y por lo menos una Q en Y<sub>3</sub> signifique cloro o bromo, caracterizado porque se condensa 1 mol de un compuesto de la fórmula II,



10. en la que m, n e Y son tales como definidas más arriba, con n moles de un compuesto de la fórmula III,



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son tales como definidas más arriba, y n es tal como definida anteriormente.

15. 2.- Procedimiento para la producción de ésteres fosforosos y fosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, 16 SET. 1975

SANDOZ A.G.

J. GÓMEZ ACEVEDO Y C<sup>IA</sup>  
Firmador: L. García Fernández