

417031

417031

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 556-Sp.



Fe. 26-6-75

Int. Cl.: C07F

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDO O,O-DIALQUIL-O-(2,2-DICLOROVINIL)-TIONOFOSFORICO.-

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

La presente invención se refiere a un nuevo y ventajoso procedimiento para la obtención de ésteres de ácido O,O-dialquil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico, que se pueden emplear como insecticidas y acaricidas. Ya es sabido que los ésteres de

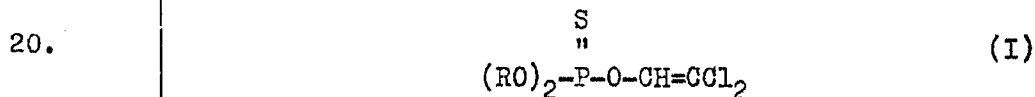
5. ácido O,O-dialquil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico se pueden



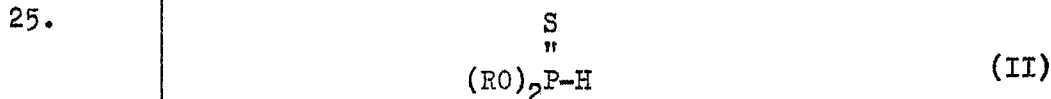
obtener si dicloruro de ácido O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico se hace reaccionar con alcoholatos.

- Este procedimiento presenta, sin embargo, una serie de desventajas. Así, en primer lugar, el dicloruro del ácido O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico, necesario como producto de partida, solamente se obtiene del correspondiente compuesto de oxígeno y pentasulfuro de fósforo a unas temperaturas muy altas (unos 150°C) y en muy malos rendimientos (aproximadamente un 30 % de la teoría). En segundo lugar, también en la ulterior reacción del dicloruro con alcoholatos solamente se logran rendimientos de aproximadamente un 50 % de la teoría, de manera que para ambas etapas se obtiene un rendimiento total de aproximadamente un 15 %. La aprovechabilidad del procedimiento está por lo tanto limitada (véase la publicación de solicitud de patente alemana 2.150.108).

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener los ésteres de ácido O,0-dialquil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico de fórmula general



en la que R significa metilo o etilo, en rendimientos especialmente buenos, reaccionando los O,0-dialquiltiofosfitos de fórmula general



- en la que R tiene el significado arriba indicado, con cloral en presencia de cantidades catalíticas de una amina y a continuación reaccionando con una cantidad equimolar de alcoholato alcalino a temperaturas inferiores a 40°C.



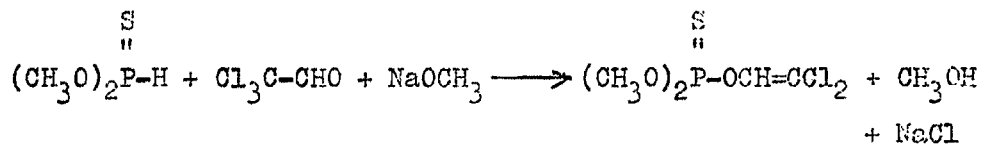
417031

5. Es de considerar como considerablemente sorprendente que bajo estas condiciones de reacción los productos finales deseados, que hasta ahora solo se podían obtener según el procedimiento señalado en la publicación de solicitud de patente arriba mencionada, se obtengan en forma rápida, sencilla en elevados rendimientos y buena pureza, pues es conocido que Pelchowitz (J.Chem. Soc. 1961, pág. 241), de los O,O-dialquil-tiofosfitos y cloral a 60°C obtenía los ésteres de ácido O,O-dialquil-S-(2,2-diclorovinil)-tiofosfóricos y no los correspondientes compuestos tiono.

10. El procedimiento según la presente invención muestra una serie de ventajas.

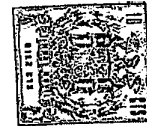
15. Es de mencionar, en primer lugar, la sencilla realización industrial del mismo. Otra ventaja es la disminución del número de etapas de reacción. Como ventaja se ha destacar, además, la fácil obtención de los productos de partida, el desarrollo unitario de la reacción, los muy buenos rendimientos y la alta pureza de los productos finales deseados.

20. Empleando O,O-dimetiltiofosfito, cloral y metilato de sodio como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas:



25. Los productos de partida a emplear están inequívocamente definidos por la fórmula (II) y se pueden obtener fácilmente en escala industrial.

30. El nuevo procedimiento según la presente invención se efectúa preferentemente empleando simultáneamente disolventes adecuados. Como tales están prácticamente en consideración to-



- dos los disolventes orgánicos inertes. Entre estos se encuentran ante todo los hidrocarburos, tales como benceno, tolueno, xileno, éter de petróleo, éteres, por ejemplo, dietiléter, dioxano, tetrahidrofurano, además los alcoholes alifáticos inferiores,
5. tales como metanol, etanol, y otros.
- Como sal amónica se emplean preferentemente las aminas alifáticas terciarias, tales como, por ejemplo, trietilamina, pero también son adecuados los compuestos de amino cicloalifáticos, aromáticos, así como otros básicos.
10. Como alcoholatos se emplean preferentemente los alcoholatos alcalinos de alcoholes alifáticos inferiores, por ejemplo, metilato o etilato de potasio o sodio.
- La reacción según la presente invención se desarrolla en la forma deseada solamente si se mantiene una temperatura inferiores a los 40°C. Preferentemente se trabaja entre 15 y
15. 20°C.
- La reacción se efectúa por lo general bajo presión normal.
- Para la realización del procedimiento de la presente invención se presenta el O,O-dialquiltiofosfito en caso dado en un diluyente adecuado y bajo adición de como mínimo 1 mol-% de una de las aminas arriba indicadas, y se mezcla con una cantidad equimolar de cloral, manteniéndose una temperatura de reacción inferior a 40°C, preferentemente de 15 a 20°C. A continuación se mezcla esta mezcla con una cantidad equimolar de alcoholato alcalino, preferentemente en forma de una solución alcohólica, debiéndose mantener la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de los 40°C, preferentemente a 15 - 20°C.
20. 25.
- El aislamiento de los productos de reacción (I) se efectúa mediante eliminación del precipitado salino precipitado
- 30.



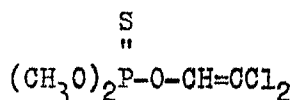
y del disolvente. Si se desea una purificación, ésta se efectúa según los métodos usuales, por ejemplo, lavado y destilación.

5. Los productos que se obtienen según el procedimiento de la presente invención representan, como es sabido, valiosos insecticidas y acaricidas (véase la publicación de la solicitud de patente alemana 2.150.108).

Los ejemplos siguientes explican con más detalle el procedimiento de la invención:

Ejemplo 1

10.



O-(2,2-diclorovinil)-0,0-dimetiltionofosfato

15. 631 g de dimetiltiofosfito se disuelven en 2 litros de tolueno. A esta solución se agregan 10 g de trietilamina y a continuación se mezcla, gota a gota, en el plazo de 30 minutos, con 750 g de cloral. La temperatura interior se mantiene entre 15 y 20°C por refrigeración desde el exterior. Después, y de 15 a 20°C, se le gotea a la mezcla de reacción una solución
20. metanólica de metilato de sodio conteniendo 5 moles de metilato sódico. El preparado se agita durante 1 hora a 20°C y a continuación se lava con 2 litros de agua a la que se le han agregado 30 cc de ácido clorhídrico concentrado, después otras dos veces, cada una con 2 litros de agua. La fase orgánica se seca sobre 250 g de sulfato sódico. Adicionalmente se introducen y
25. agitan 50 g de carbón activo. Después de secar se filtra la solución, se concentra bajo presión reducida y se obtienen 1100 g (93 % de la teoría) del compuesto de la constitución de arriba en forma de un aceite teñido ligeramente amarillo.

30. El producto en bruto se puede purificar por destilación. Hierve bajo una presión de 2 Torr a 76 a 80°C; el índice

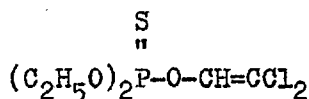


de refracción es  $n_D^{22}$  : 1,4964.

El producto se identifica por la resonancia magnética nuclear, así como el espectro infrarrojo.

Ejemplo 2

5.



O-(2,2-diclorovinil)-0,0-dietiltionofosfato

10.

A una solución de 771 g de dietiltiofosfite y 10 g de trietilamina en 2 litros de tolueno se gotean a 15 a 20°C en el plazo de 30 minutos 772 g de cloral.

15.

A continuación se gotea, a la temperatura indicada, en el transcurso de media hora, una solución de 360 g de etilato de sodio en 1,2 kg de etanol y se sigue agitando la mezcla durante 1 hora a 20°C para completar la reacción. El preparado se lava con 2 litros de agua bajo adición de 30 cc de ácido clorhídrico concentrado. Después del primer lavado se diluye la mezcla de reacción con 1/2 litro de tolueno. El segundo lavado se efectúa a continuación con 2 litros de agua a la que,

20.

para mejor separación de las fases, se agregó 1/2 litro de solución saturada de sal común. La fase orgánica se seca sobre 250 g de sulfato de sodio introduciendo y agitando simultáneamente 50 g de carbón activo. Después de secar se filtra la solución, el disolvente se separa por destilación bajo presión

25.

reducida y el residuo oleaginoso se evacúa durante 30 minutos a una temperatura exterior de 60°C a 2 Torr. El índice de refracción del producto en bruto asciende a  $n_D^{21}$  : 1,4860. Se obtienen 999,5 g (75,5 % de la teoría).

30.

El producto en bruto se puede purificar también por destilación. Hierve a 89 a 91,5°C y tiene el índice de refrac-

417031

- 7 -



ción n<sub>D</sub><sup>18,5</sup> : 1,4875.

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 una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 8 de Agosto de 1972, bajo el número P 22 38 921.5;
10. 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 OBTENCION DE ESTERES DE ACIDO O,0-DIALQUIL-O-(2,2-DICLORO-VINIL)-TIONOFOSFORICO; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido O,0-dialquil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico de fórmula general



en la que R significa metilo o etilo, caracterizado porque O,0-dialquiltiofosfitos de fórmula general



30. en la que R tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con cloral en presencia de cantidades catalíticas de una amina y a continuación se reacciona con una cantidad equimolar de alcoholato alcalino a temperaturas inferiores a

~~30~~



40°C.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a 15 a 20°C.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque la reacción se efectúan empleando al mismo tiempo disolventes orgánicos inertes.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque como disolventes se emplean hidrocarburos, éteres o alcoholes alifáticos inferiores.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque como aminas se emplean aminas alifáticas terciarias.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque se emplea como mínimo 1 mol-% de amina por mol de dialquiltiofosfito.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 6, caracterizado porque como alcoholatos alcalinos se emplean metilato o etilato de sodio o potasio.
- 8.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácido 0,0-dialquil-0-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 JUL. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: L. Gasia Fernández