



Int. Cl. C07F

**431175**

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DOW CHEMICAL COMPANY LIMITED

RESIDENCIA: Heathrow House, Bath Road, HOUNSLOW,  
TW5 9QY, Middlesex, Inglaterra.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLO-  
DICARBOXIMIDOFOSFONOTIOATOS.

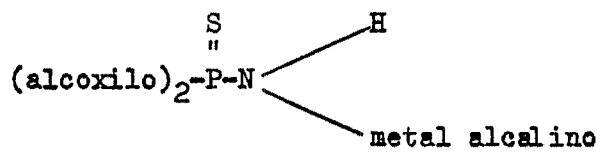
Prioridad: Patente británica n.º 49.325 del 23-10-73



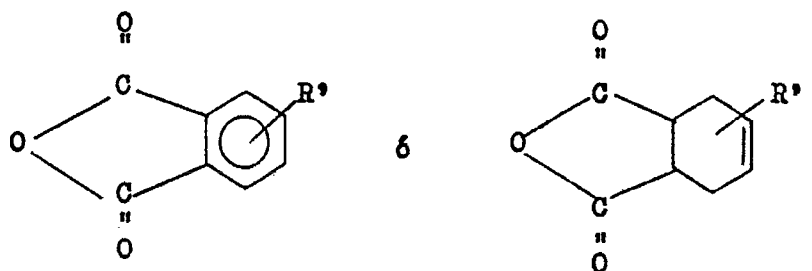
1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Esta invención se refiere a un método mejorado para preparar fosfonotioatos ciclodicarboximido-sustituídos. Los fosfonatos ciclodicarboximido-sustituídos y los métodos para su preparación así como su utilidad como pesticidas y como tóxicos activos en composiciones para control de insectos, ácaros, lombrices, plantas, hongos y organismos bacterianos, son conocidos. Un método de preparación seguido por anteriores técnicas comprende básicamente la reacción de un N-derivado de metal alcalino de un compuesto dicarboximido cíclico con un O,O-dialquilsfosfocloridotioato en presencia de una amida como medio inerte de reacción tal como, por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, hexametilfosforamida, N-acetilmorfolina o dimetilacetamida.

Otro método conocido en técnicas anteriores para preparar los compuestos comprende la reacción de un fosforoamidotioato de metal alcalino de fórmula



con un anhídrido ciclodicarboxílico de fórmula

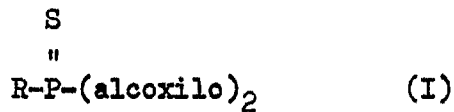


donde R' es hidrógeno u otros sustituyentes diversos, en presencia de un medio de reacción líquido inerte seguido por tratamiento del producto así obtenido con un reactivo de cierre de anillo tal como haluros de ácido a base de fósforo o azufre o un anhídrido de un ácido orgánico mono-, di-, o po-



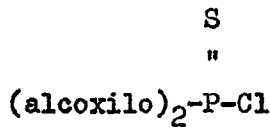
1      dicarboxílico.

          Mientras los procesos anteriormente descritos  
son eficaces para obtención de los compuestos, no resultan  
enteramente satisfactorios debido a su bajo rendimiento. El  
5      presente invento proporciona un procedimiento de preparación  
de ciclodicarboximido fosfonotioatos correspondientes a la  
fórmula

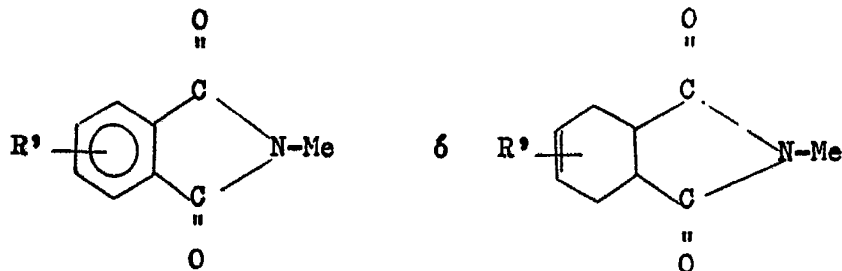


10      donde R representa ftalimido, mono-metilftalimido, 4-ciclo-  
hexeno-1,2-dicarboximido, o mono-metil-4-ciclohexeno-1,2-  
carboximido, siendo los rendimientos lo suficientemente al-  
tos para compensar económicamente la comercialización.

15      El procedimiento de esta invención comprende la  
reacción de un fosfocloridotioato de fórmula



20      con una sal N-metal alcalina de un reactivo ciclodicarboxi-  
mida de fórmula



30      donde R' es hidrógeno o metilo y Me es sodio o potasio, en  
presencia de un 1-(alquil)imidazol y un alcohol terciario  
inerte.

          La reacción se lleva a cabo a una temperatura  
de 0 a 100°C, preferiblemente de 20 a 50°C.



1                    En la descripción y reivindicaciones presentes,  
el término "alcoxilo" se refiere a radicales alcoxilo de 1  
a 4 átomos de carbono inclusive. Tales radicales podrían  
ser, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropo-  
5                    xilo, n-butoxilo, butoxilo secundario y butoxilo terciario.  
Los dos radicales alcoxilo pueden ser iguales o diferentes.

                    El término "alquilo" se refiere a radicales al-  
quilo de 1 a 4 átomos de carbono, inclusive. Tales radica-  
les podrían ser, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-  
10                    propilo, n-butilo, butilo secundario y butilo terciario.

                    Entre los compuestos representativos abarcados  
por la fórmula I y que se pueden preparar por el procedi-  
miento de esta invención se incluyen:

- 15                    O,O-dimetilftalimidofosfonotioato;
- O-etil O-metil ftalimidofosfonotioato;
- O,O-diethylftalimidofosfonotioato;
- O,O-di-n-butyl ftalimidofosfonotioato;
- O-etil O-isopropil (4-ciclohexeno-1,2-dicarboxi-  
20                    mido)fosfonotioato;
- O,O-di-n-propilftalimidofosfonotioato;
- O-secundario-butyl O-metil ftalimidofosfonotioa-  
to;
- O,O-terciario-di-butyl ftalimidofosfonotioato;
- O-etil O-n-propil (4-ciclohexeno-1,2-dicarboxi-  
25                    mido)fosfonotioato;
- O-etil O-n-propil ftalimidofosfonotioato;
- O,O-dimetil (4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarbo-  
ximide)fosfonotioato;
- 30                    O,O-di-n-propil (4-ciclohexeno-1,2-dicarboximi-  
do)-fosfonotioato;

18 OCT



- 1                   O,0-dimetil (4-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)-  
fosfonotioato;
- O,0-dietil (4-metilftalimido)fosfonotioato;
- O,0-di-n-butil (3-metilftalimido)fosfonotioato;
- 5                   O,0-diisopropil ftalimidofosfonotioato;
- O,0-dimetil (3-metilftalimido)fosfonotioato;
- O,0-dimetil (4-metilftalimido)fosfonotioato;
- O,0-dietil (3-metilftalimido) fosfonotioato;
- O,0-diisobutil ftalimidofosfonotioato;
- 10                  O,0-dimetil (3-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxi-  
mido)fosfonotioato; y
- O,0-dietil (4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxi-  
mido)fosfonotioato.

15                  Las características críticas del procedimiento  
presente son el empleo de un 1-(alquil)imidazol como catali-  
zador y el empleo de un alcohol terciario como disolvente o  
medio de reacción. La ausencia de uno cualquiera de estos  
componentes reduce drásticamente el rendimiento del producto  
deseado.

20                  La cantidad de 1-(alquil)imidazol empleada nor-  
malmente es de 0,01 a 10 moles por ciento en peso sobre el  
peso del reactivo de ciclodicarboximida N-metal alcalino y  
preferiblemente es de 1 a 5 moles por ciento.

25                  Mientras que la cantidad de disolvente empleado  
no es crítica se ha visto que es deseable emplear el disol-  
vente en una cantidad entre 0,2 y 10 moles de disolvente al-  
cohol terciario por mol del reactivo ciclodicarboximida N-me-  
tal alcalino. Además del empleo de alcohol terciario como di-  
solvente, se ha visto que también se puede emplear un siste-  
30                  ma co-disolvente. Los codisolventes empleados son disolven-



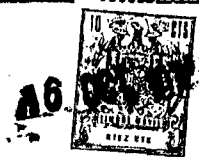
26 OCT 1971

1 tes inertes que no interfieran con la acción del cataliza-  
dor y alcohol terciario. El codisolvente específico emplea-  
do no es crítico y la única limitación, al igual que para  
5 el disolvente, es que sea inerte bajo las condiciones de  
reacción empleadas. Entre los codisolventes inertes repre-  
sentativos se incluyen hidrocarburos tales como, por ejem-  
plo, heptano, hexano, benceno, xileno, ciclohexano, o éte-  
res de petróleo; halogenuros de carbono como tetracloruro  
de carbono, por ejemplo; e hidrocarburos halogenados tal co  
10 mo, por ejemplo, cloroformo o cloruro de metileno. Cuando  
se emplea uno de los anteriores codisolventes se utiliza  
usualmente en una cantidad entre 0,5 a 20 moles de co-disol-  
vente por mol de alcohol terciario.

15 Los 1-(alquil)imidazoles representativos que pue-  
den emplearse en el presente método incluyen: 1-metilimida-  
zol, 1-etilimidazol, 1-n-propilimidazol, 1-isopropilimida-  
zol, 1-n-butylimidazol, 1-sec-butylimidazol y 1-t-butylimi-  
dazol.

20 Entre los alcoholes terciarios representativos,  
útiles como disolventes o medios de reacción en el presente  
proceso, están los alcoholes alifáticos terciarios que in-  
cluyen, por ejemplo, alcohol etílico terciario (el más pre-  
ferido), alcohol amílico terciario, y 3-metil-3-pentanol;  
y alcoholes terciarios aromáticos tales como, por ejemplo,  
25 trifenilcarbinol.

30 Entre los reactivos fosfocloridotiocatos repre-  
sentativos se incluyen O,O-dimetil fosfocloridotiocato, O,O-  
dietilfosfocloridotiocato, O-sec butil O-metilfosfoclorido-  
tiocato, O,O-di-n-butil fosfocloridotiocato, O,O-diisopropil-  
fosfocloridotiocato, O-etil O-metil fosfocloridotiocato, O-



1 etil O-isopropil fosfocloridato, O,O-di-n-propil fosfo-  
cloridato, O,O-di-ter-butil fosfocloridato, O,O-di-  
isobutil fosfocloridato, y O-terc-butil O-n-propil fos-  
focloridato.

5 Entre los reactivos de ciclodicarboximidas N-al-  
caliméticas representativas se incluyen los derivados N-  
sodio y N-potasio de ftalimida, 3-metilftalimida, 4-metilf-  
talimida, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida, 3-metil-4-ciclo-  
hexeno-1,2-dicarboximida y 4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicar-  
10 boximida.

Los resultados deseables de la presente inven-  
ción se obtienen por reacción del alcoxi-fosfocloridato  
y la ciclodicarboximida N-alkilmetálica, con agitación, en  
presencia de un alcohol terciario como disolvente y 1-(al-  
15 quil)imidazol como catalizador.

Al completarse la reacción, el producto deseado  
se puede separar de la mezcla de reacción por enfriado de  
la mezcla de reacción, por ejemplo por verterla sobre agua,  
adición de más disolvente a la mezcla, seguido por calefac-  
20 ción de la mezcla de 60°C a 70°C. Se separa la fase acuosa y  
la fase orgánica que contiene el producto bruto, se lava con  
agua y se enfría a aproximadamente 0°C. El producto se recu-  
pera por técnicas convencionales de separación tales como  
centrifugación, decantación o evaporación de disolvente. El  
25 producto puede además ser purificado, si se desea por re-  
cristalización de disolvente seguida por secado.

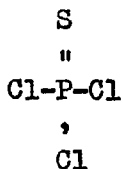
Si no se ha empleado co-disolvente, el producto  
puede separarse por enfriado del medio de reacción con agua  
y separación del producto bruto por filtración. El producto  
30 bruto puede ser purificado además por disolución en uno de



1 los co-disolventes antes identificados, calefacción de la  
mezcla a reflujo, seguido por separación de cualquier mate-  
rial insoluble por filtración en caliente. La mezcla de pro-  
ducto bruto-disolvente se enfría a 0°C aproximadamente y el  
5 producto se recupera de allí por técnicas convencionales de  
separación, tales como filtración, centrifugación, decanta-  
ción o evaporación del disolvente. El producto puede además  
ser purificado, si se desea, por recristalización del disol-  
vente seguida por secado.

10 Los derivados N-metal alcalino de los compuestos  
ciclodicarboximido empleados como materiales de partida se  
pueden preparar por procedimientos conocidos donde un com-  
puesto ciclodicarboximido de fórmula H-R se hace reaccionar  
con un hidróxido de metal alcalino y el derivado de metal  
15 alcalino del compuesto dicarboximido se separa de la mezcla  
de reacción.

Los dialcoxifosforocloridatos empleados co-  
mo materiales de partida son compuestos conocidos y se pue-  
den preparar por procedimientos conocidos. Por ejemplo, un  
20 cloruro de tiosforilo correspondiente a la fórmula



25 se hace reaccionar con un compuesto que tiene fórmula alcoxi-  
lo-H bien simultáneamente, o en secuencia, con dos compues-  
tos que tienen dicha fórmula alcoxi-H. Se obtienen buenos  
resultados cuando se emplean los reactivos en cantidades  
que representan proporciones equimoleculares. Cuando los dos  
30 reactivos alcoxi-H han de ser iguales se obtienen buenos re



1 sultados cuando se emplean dos proporciones moleculares de  
tales reactivos y una proporción molecular de cloruro de tio-  
fosforilo.

5 La reacción se lleva a cabo en presencia de un  
agente de captación de ácido tal como por ejemplo una amina  
terciaria orgánica. La reacción se lleva a cabo, conveniente-  
mente en un líquido orgánico inerte tal como, por ejemplo,  
éter dietílico, benceno, tetracloruro de carbono o cloruro  
de metileno, como medio de reacción.

10 Los siguientes ejemplos ilustran la práctica de  
la invención.

EJEMPLO 1: O,O-dietil ftalimidofosfonotioato.

A una mezcla, que se agita y que comprende 84,7  
kg (187 libras, 2,53 moles) de alcohol butílico terciario y  
15 255 kg (563 libras, 6,53 moles) de hexano, se añaden 149,4  
kg (330 libras, 1,78 moles) de ftalimida potásica y 2,7 kg  
(6 libras, 0,073 moles; 4,1 moles por ciento sobre la ftali-  
mida potásica) de 1-metilimidazol. Se calienta esta mezcla  
a 40<sup>o</sup>-45<sup>o</sup>C, y se añaden después 167,6 kg (370 libras, 1,96  
20 moles) de O,O-dietil fosfonocloridotioato a lo largo de un  
periodo de unas dos horas. Después de un periodo de reacción  
de 4 horas, se enfría la mezcla con agua y se añade hexano  
adicional. Se calienta la mezcla a 60<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C y se elimina la  
fase acuosa. Se lava la mezcla con agua, un total de 4 lava-  
25 dos, y se enfría a 0<sup>o</sup>C. Se recoge O,O-dietilftalimidofosfono-  
tioato bruto por centrifugación y se purifica el producto  
por recristalización de hexano frío y se seca en estufa al  
vacio a 40<sup>o</sup>C. El producto, que se recupera en un rendimiento  
de 85 por ciento del teórico funde a 81<sup>o</sup>-83<sup>o</sup>C y es casi puro  
30 en un 99% aproximadamente.



1 EJEMPLO 2

5 A una mezcla, que se mantiene en agitación, y que comprende 405,2 kg (896 libras, 12,0 moles) de alcohol butílico terciario y 2,7 kg (6 libras, 0,073 moles; 4,1 moles por ciento sobre ftalimida potásica) de 1-metilimidazol, se añaden 149,4 kg (330 libras, 1,78 moles) de ftalimida potásica. Se calienta esta mezcla a 40<sup>o</sup>-45<sup>o</sup>C y después se añaden 167 kg (370 libras, 1,96 moles) de O,O-dietil fosfocloridato a lo largo de un periodo de aproximadamente dos horas. Después de un periodo de reacción de 4 horas, se enfría la mezcla de reacción con agua y el producto O,O-dietilftalimidofosfonotioato bruto se recupera por filtración. Se purifica el producto disolviéndolo en 838 kg (1850 libras) de hexano y se calienta esta mezcla a reflujo y se filtra en caliente para separar los subproductos insolubles que se forman. Se enfría el filtrado a 0<sup>o</sup>C, y el producto purificado deseado que recristaliza al enfriarse se recupera por centrifugación. Se lava el producto con hexano frío y se seca en una estufa de vacío a 40<sup>o</sup>C. El producto es 99% puro y se obtiene con un rendimiento de aproximadamente 85 por ciento del teórico.

10

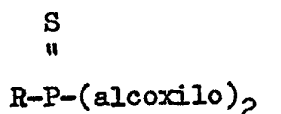
15

20

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para preparar ciclodicarbonimidofosfonotioatos correspondientes a la fórmula



donde R representa ftalimido, mono-metilftalimido, 4-ciclo-

30

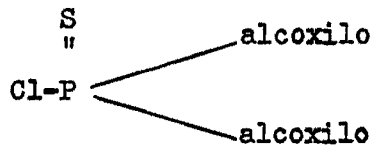




1

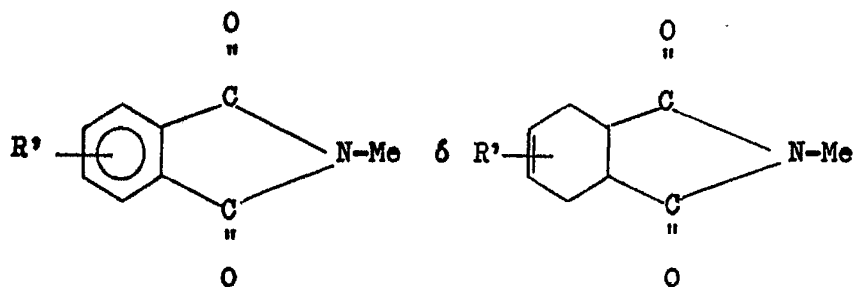
hexeno-1,2-dicarboximido ó mono-metil-4-ciclohexeno-1,2-carboximido, que comprende la reacción de un fosfocloridato de fórmula

5



con una ciclodicarboximida N-metal alcalino correspondiente a la fórmula

10



15

donde R' representa hidrógeno o metilo y Me representa sodio o potasio a una temperatura desde 0°C a 100°C en presencia de 1-(alquil)imidazol, y en alcohol terciario inerte, conteniendo cada uno de dichos radicales alcoxilo y alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

20

2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, donde la temperatura está comprendida en el intervalo de 20°C a 50°C.

25

3. Un procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, donde el 1-alquilimidazol es 1-metilimidazol.

4. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el 1-alquilimidazol está presente en una cantidad de 0,01 a 10 moles por ciento en peso sobre el peso de la ciclodicarboximida N-metal alcalino.

30

5. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el 1-alquilimidazol está pre-





1     sente en una cantidad de 1 a 5 moles por ciento en peso sobre el peso de ciclodiacarboximida N-metal alcalino.

5     6. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el alcohol terciario se selecciona de alcohol amílico terciario, 3-metil-3-pentanol, y trifenilcarbinol.

7. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el alcohol terciario es alcohol butílico terciario.

10    8. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el alcohol terciario está presente en una cantidad de 0,2 a 10 moles por mol de ciclodiacarboximida N-metal alcalino.

15    9. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la reacción se lleva a cabo en presencia adicionalmente, de un hidrocarburo, haluro de carbono o hidrocarburo halogenado como co-disolvente inerte.

20    10. Un procedimiento, según la reivindicación 9, donde el co-disolvente se selecciona de heptano, benceno, xileno, ciclohexano, tetracloruro de carbono, cloroformo y cloruro de metileno.

11. Un procedimiento, según la reivindicación 9, donde el co-disolvente es hexano.

25    12. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde el co-disolvente está presente en una cantidad de 0,5 a 20 moles por mol de alcohol terciario.

30    13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLODIACARBOXIMIDO-

1

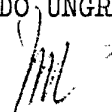
POSFONOTIOATOS.

Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 16 Octubre 1974

BERNARDO UNGRIA  
P.P.



10

15

20

25

30

