

17
PATENTE DE INVENCION

=====
Le A 15 645-Sp.

COTF // 508 K

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS FOSFORICOS,
TIOFOSFORICOS, FOSFONICOS Y TIOFOSFONICOS.

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

1 La presente invención se refiere
a un nuevo procedimiento ventajoso para la producción de ésteres
de ácidos fosfóricos, tiosfosfóricos, fosfónicos y tiosfosfónicos
que en su mayor parte son nuevos y que pueden encontrar apli-
5 cación como ignífugos y plastificantes en materiales plásticos. -

Ya es conocido que éster de ácido
O- β -cloroetilfosfórico puede ser obtenido por reacción de oxiclo-
ruro de fósforo con β -cloroetanol y por subsiguiente reacción del
producto intermedio formado con un alcohol (compárese: Patente
10 norteamericana No. 2.947.773).

Además, en la Patente norteamer-
ricana No. 3.453.348, ya se describe un procedimiento para la
producción de ésteres del fósforo pentavalente, entre otro cami-
no, por condensación de ésteres de ácidos fosforosos, tiosfosfo-
15 sos, fosfonosos y tiosfosfonosos con epóxidos e hidrocarburos halo-
genados. -

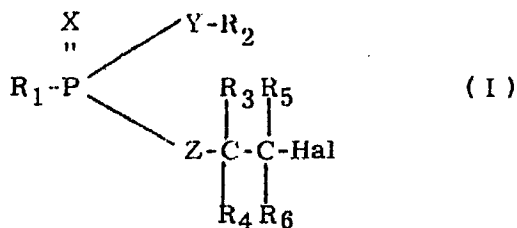
Finalmente, en la Patente norte-
americana No. 3.206.495, se ha publicado la preparación de éster
de ácido O, O-dimetil-O-[1, 3-dicloro-2-propil] fosfórico, por
20 reacción de cloruro de éster de ácido O, O-dimetilfosfórico con
epiclorohidrina en presencia de un catalizador. -

Esos procedimientos, sin embar-
go, presentan sobre todo la desventaja de que, por lo general, no
son capaces de permitir una aplicación amplia, en vista de que en
25 muchos casos las materias primas necesarias para la misma no

1 están a disposición. -

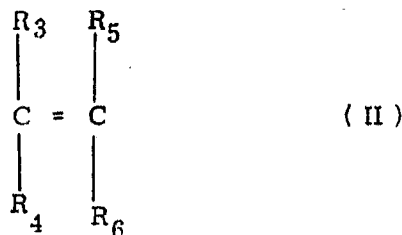
Ahora se ha encontrado que se obtienen ésteres de ácidos fosfóricos, tiosfosfóricos, fosfónicos y tiosfosfónicos de la fórmula general

5



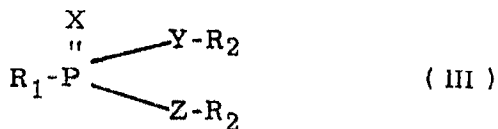
10 con rendimientos sobresalientes y de excelente pureza, si olefinas de la fórmula general

15



en un procedimiento de etapa única, se hacen reaccionar con agentes de halogenación y ésteres de ácidos fosfóricos, tiosfosfóricos, fosfónicos y tiosfosfónicos, respectivamente de la fórmula

20



representando en las precitadas fórmulas

R₁ un radical alquilo, alquilmercapto o alcoxi lineal o ramificado con hasta 8 átomos de carbono;

25

R₂ alquilo con 1 a 8 átomos de carbono eventualmente sustituido

1 por cloro;

5 R_3 y/o R_5 cada uno hidrógeno, halógeno; además los radicales alquilo de C_1 a C_{18} , aciloxi o alquenilo de C_2 a C_{12} que pueden estar sustituidos por halógeno, aciloxi, y alcoxi con hasta 18 átomos de carbono, por los grupos isocianato, dicloruro de isocianúrico, clorocarbonilo, nitrilo y clorosulfonilo, además, por un grupo carbalcoxi con hasta 8 átomos de carbono en el radical alcohólico así como por

10 un grupo carbamino eventualmente sustituido con hasta 12 átomos de carbono; además, un radical fenilo eventualmente sustituido por halógeno y/o alquilo de C_1 a C_4 , o formando conjuntamente un anillo alifático o heterocíclico de 4 a 12 miembros; re-

15 presentando

R_5 además el grupo clorocarbonilo o nitrilo; un grupo carbalcoxi y carbamino eventualmente sustituido, cada uno con hasta 9 átomos de carbono; un grupo alquilcarbonilo y alquilsulfonilo, así como arilcarbonilo y arilsulfonilo cada uno con hasta 7 átomos de carbono, o el grupo aldehido;

20 R_4 y R_6 hidrógeno, alquilo de C_1 a C_4 o halógeno;

 X oxígeno e

 Y o Z oxígeno o azufre y

 Hal cloro o bromo. -

25

El procedimiento según la inven .

1 R_2 representa preferiblemente alquilo sustituido por cloro
con 1 a 6, particularmente con 1 y 2 átomos de carbono;
 R_3 y/o R_5 representan, de preferencia, hidrógeno, fluor, cloro,
bromo, aciloxi con hasta 5 átomos de carbono, alquilo o alqueni-
5 lo con hasta 6 átomos de carbono, pudiendo estos radicales última-
mente mencionados estar sustituidos por cloro, bromo y los
grupos isocianato, dicloruro isocianúrico, clorocarbonilo, nitrilo
o clorosulfonilo, además, por un grupo carbalcoxi, aciloxi o
alcoxi, conteniendo las tres agrupaciones ultimamente menciona-
10 das hasta 5 átomos de carbono y bien particularmente hasta 3 áto-
mos de carbono, así como por un grupo carbamino alquilado pre-
feriblemente con metilo o etilo, siendo particularmente preferi-
do un grupo carbamino dialquilado, representando bien preferible-
mente dos de los radicales R_3 y R_5 cada uno hidrógeno, fluor o
15 metilo;
 R_3 y R_5 además son preferiblemente partes componentes de un
anillo de 5 o 6 miembros que, además de átomos de carbono como
miembros de anillo puede contener oxígeno, el grupo carbonilo o
sulfona;
20 R_4 y R_6 representan preferiblemente hidrógeno, cloro o metilo;
 R_5 además representa preferiblemente el grupo clorocarbonilo
o nitro, un grupo carbalcoxi o un grupo carbamino mono- o dialqui-
lado con hasta 5 átomos de carbono, un grupo alquilcarbonilo o al-
quilsulfonilo con hasta 4 átomos de carbono, un grupo arilsulfenilo
25 o arilcarbonilo con hasta 7 átomos de carbono, pudiendo en este

1 caso R_3 , R_4 y R_6 representar bien preferiblemente hidrógeno
y hasta dos de los radicales R_3 , R_4 y R_6 cloro o bromo, res-
pectivamente alquilo con hasta 6 átomos de carbono.

5 Además es preferida la pro-
ducción de compuestos de la fórmula (I), en la cual R_1 y R_2
tienen los significados preferidos arriba indicados y R_3 y R_5 re-
presentan un grupo carbalcoxi con hasta 5 átomos de carbono o
conjuntamente R_3 y R_5 representan la agrupación $-CO-NR-CO-$,
en cuya fórmula R representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 áto-
10 mos de carbono o el radical fenilo o bencilo eventualmente sus-
tituído por metilo o cloro y R_4 y R_6 representan hidrógeno o
cloro, significando X, Y y Z preferiblemente oxígeno y Hal
preferiblemente cloro.

15 Como ejemplos de los componentes de partida ole-
fínicos de la fórmula (II) que han de hacerse reaccionar según el
procedimiento, sean mencionados los siguientes compuestos:

Alquenos ramificados o no rami-
20 ficados, tales como etileno, propileno, buteno-1, buteno-2, iso-
buteno, hexeno-1, dodeceno-1, tri- y tetrapropileno, tetraisobute-
no, octeno-1, octadeceno-1, 1-fenil-3,3,4,4-tetrafluor-ciclobute-
no, ciclopenteno, ciclohexano, cicloocteno, ciclododeceno, estire-
no, α -metil-estireno, α - y β -pineno, canfeno; diolefinas, tales co-
mo butadieno-1,3, isopreno, 2,3-dimetil-butadieno-1,3, vinilciclohe-
25 xeno, ciclooctadieno-1,4; olefinas halogenadas, tales como cloruro
de alilo, de metalilo y de vinilo, 1- y 2-cloropreno, 1,4- y 3,4-di-
clorobuteno-2, bromuro de vinilo y de alilo, fluoruro de vinilo,
1,1-dicloro-, 1,1-difluor- y trifluoromonocloro-etileno, 1- y 3-clo-

1 ro-ciclohexeno: además, derivados insaturados de ácido carbo-
xílico, por ejemplo los ésteres, las mono y dialquilamidas, los
cloruros y los nitrilos de los ácidos acrílicos, metacrílico, cro-
tónico, β , β -dimetil-acrílico, β -cloro-acrílico, β , β -dicloro-acrí-
lico, vinilacéticos, undecénico, oleico, linoléico, ciclohexen-1-
5 y-3-carboxílico, así como maléico, itacónico y fumárico. Además
los ésteres y éteres de alcoholes insaturados, por ejemplo alcohol
alílico, 1,4-butendiol, metilenpropaniol-1, 3, así como éteres in-
saturados, tales como los éteres etilvinílico y butilvinílico, éste-
res insaturados, tales como los acetatos de vinilo y de isopropé-
10 nilo, 1,3-dioxolen-2-ona; además entran en consideración isocia-
natos y dicloruros isocianúricos con agrupaciones defínicas, por
ejemplo, isocianato de alilo y dicloruro de alilisocianuro, isocia-
nato de 4-cloro butenilo y dicloruro de 4-cloro-butenil-isocianuro,
isocianato de isopropenilo; además, cetonas y sulfonas con agrupa-
15 ciones defínicas, tales como metil-vinil-cetona-óxido de mesitilo,
sulfoleno, 3-metil-sulfoleno; además, derivados defínicos de sul-
fona, por ejemplo, sulfocloruro de β -cloro-vinilo, de alilo, de
metilalilo, de vinilo o de β , β -dimetilvinilo.

Como ejemplos de los componentes de
20 partida de la fórmula (III) a reaccionar según el procedimiento, sean
mencionados los siguientes compuestos:

los ésteres de los ácidos O,O,O-trimetil-, O,O,O-trietil-,
O,O,O-tris-(2-cloro-etil)-, O,O,O-tri-n-butil-, O,O,O-tris-
(2-etil-hexil), O,O-dimetil-O-1,2-dicloroetil-, O,O-dimetil-
25 O-tetracloroetil- O,O-dimetil-O[3-cloro-prop(2)-il], O,O,O-tri-

1 metitiono- y O,O,O-trietitiono-fosfóricos, ésteres O,O,S-
trimetilico y O,O,S-trietilico de ácido ditiofosfórico, éster
O,S,S-trimetilico de ácido tritiofosfórico, ésteres dimetilico,
dietilico y dibutilico de ácido metanofosfónico, éster dimetilico,
5 de ácido ciclohexanofosfónico.

Además, se lleva a cabo el proce-
dimiento según la invención preferiblemente en presencia de
disolventes o diluyentes. Como tales pueden emplearse ya sea
un exceso del respectivo éster de ácido fosfórico, tiofosfórico,
10 fosfónico o tiofosfónico (III) - siempre que éste sea líquido bajo
las condiciones de reacción - o sea también disolventes orgáni-
cos inertes. A éstos pertenecen particularmente hidro-carburos
alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como ben-
ceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenceno, o éteres, tales
15 como éter dietilico, éter dibutilico y dioxano.

La temperatura de reacción puede va-
riar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja en-
tre -50° y $+120^{\circ}\text{C}$, convenientemente entre aproximadamente
 -10° y $+100^{\circ}$ C preferiblemente entre -10° + 50° C.

20 La reacción deja desarrollarse general-
mente a la presión normal.

Como agente de halogenación se aplica
preferiblemente cloro o bromo, pero también cloruro de sulfurilo.

Además, para lograr buenos rendimien-
tos se lleva a cabo la reacción convenientemente con el empleo de canti-
25 dades equivalentes del agente de halogenación y de cantidades por lo

1 menos equivalentes del éster del ácido fosfórico, tiofosfórico,
fosfónico o tiofosfónico (III), calculadas sobre el componente de
reacción olefínico (II). A menudo se obtienen rendimientos parti-
cularmente buenos con la aplicación de un exceso de (III), aproxi-
5 madamente en la relación molar de 1:1 hasta 5:1, calculada sobre
(II).

Convenientemente se parte del respec-
tivo éster de ácido fosfórico, tiofosfórico, fosfónico o tiofosfónico
(III), eventualmente en uno de los precitados disolventes o diluyen-
10 tes, y esta solución simultáneamente se mezcla a las temperatu -
ras indicadas con el agente de halogenación y el componente ole -
fínico (II), regulándose la temperatura interna de la mezcla por
refrigeración exterior. Después del decrecimiento de la reacción,
para completar la reacción, se agita la mezcla todavía durante cier-
15 to tiempo bajo calentamiento (preferiblemente a 40-100°C). Subsi -
guientemente se enfria la mezcla de reacción hasta la temperatura
ambiente y se la elabora según métodos usuales.

En ciertos casos, además es ventajoso
agregar a la mezcla de reacción catalizadores de Friedel-Crafts,
20 tales como cloruro de hierro trivalente, cloruro de zinc o cloru -
ro de aluminio, en una cantidad pequeña.

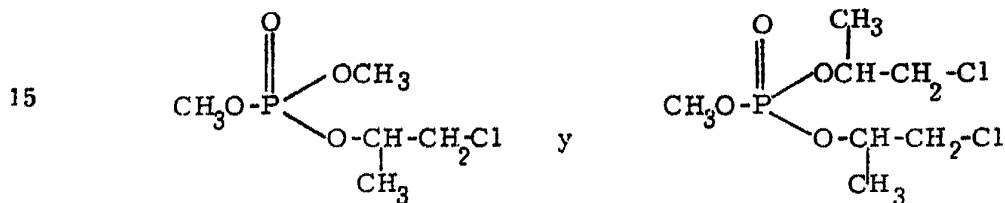
Los productos del procedimiento que en
su mayoría son nuevos, se presentan en la mayoría de los casos en
forma de aceites incolores hasta debilmente amarillos insolubles en
25 agua que bajo presión reducida pueden ser destilados sin descompo-

1 sición. Para la caracterización de los nuevos compuestos puede
hacerse valer el punto de ebullición. En parte se obtienen los
productos del procedimiento primeramente como mezclas de dis-
tintos isómeros a homólogos que, sin embargo, pueden ser separa-
5 dos por destilación fraccionada.

Como ya se ha mencionado arriba, los
ésteres de ácidos fosfóricos, tiosfosíricos, fosfónicos y tiosfosfó-
nicos preparables por el procedimiento según la invención, sirven
de agentes ignífugos. Además pueden encontrar aplicación también
10 como plastificantes en materiales plásticos.

Los siguientes ejemplos ilustran más
detalladamente el procedimiento de acuerdo con la invención:

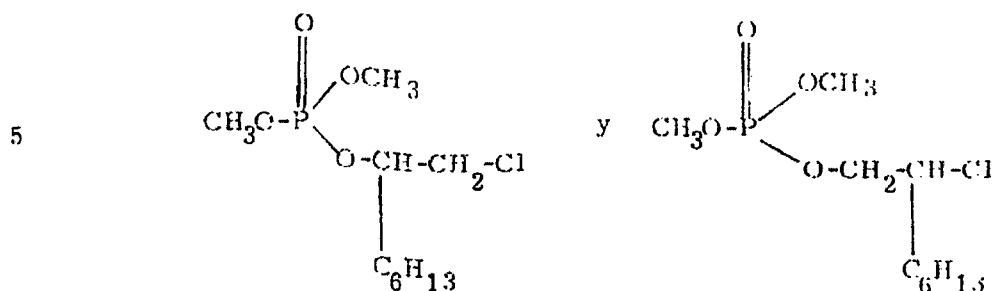
Ejemplo 1



En 250 g. de éster de ácido O, O, O-tri-
metilfosfórico se introducen a la temperatura de -5° a 0°C 40 g.
de cloro y 65 g de propileno; durante la reacción se enfría y se
25 agita la mezcla. En el subsiguiente calentamiento de la mezcla de
reacción a aproximadamente 50°C se escapan propileno en exceso y
cloruro de metilo. Por destilación fraccionada, se obtienen 62 g
(54% de la teoría) de éster de ácido O, O-dimetil-O- [3-cloro-prop
 (2)-il] -fosfórico del P. e. = $70-73^{\circ}\text{C}/0, 15 \text{ mm Hg}$ y apróximadamen-
te 6 g de éster de ácido O-metil-O, O-bis- $\text{[3-cloro-prop (2)-il]}$ -

1 fosfórico del margen de ebullición de 105-110°C/0, 15 mm. Hg.

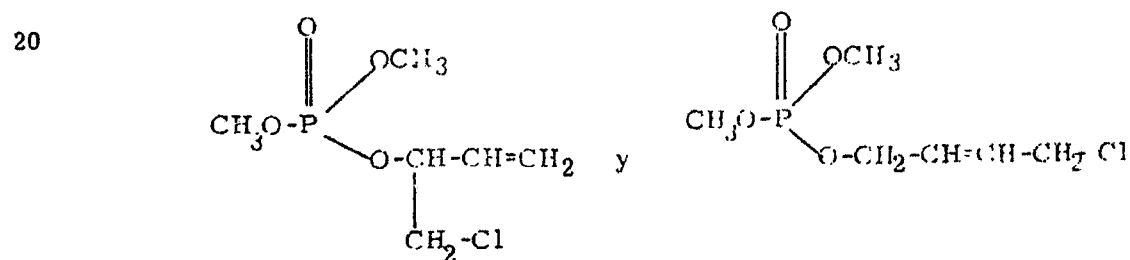
Ejemplo 2



10 En 250 g. de éster de ácido O,O,O-trimetilfosfórico se instilan a la temperatura de -10°C a 0°C 56 g de octeno-1 y al mismo tiempo se introducen 35 g de cloro. Terminada la reacción, se calienta la mezcla hasta la temperatura ambiente, escapándose cloruro de metilo. La subsiguiente destilación fraccionada de la mezcla de reacción de 91 g (71% de la teoría) de una mezcla de isómeros de éster de ácido O,O-dimetil-O-[1-hexil-2-cloroetil]-fosfórico (aproximadamente 70%) y de éster de ácido O,O-dimetil-O-[2-cloro-2-hexiletil]-fosfórico (aproximadamente 30%) del margen de ebullición de 121-128°C/0, 5 mm Hg

15

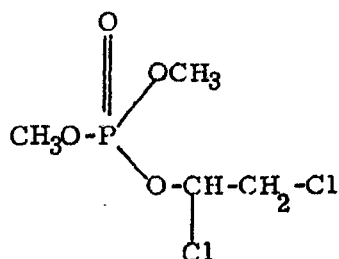
Ejemplo 3



25 En una solución de 56 g de butadieno-1,3

1 en 64 g de éster de ácido O, O, O-trimetilfosfórico, se introducen
simultáneamente a 0°C otros 56 g. de butadieno y 62 g de cloro.
Durante la reacción, la mezcla es agitada y enfriada y subsiguien-
temente es sometida a la destilación fraccionada bajo presión redu-
cida, obteniéndose 116 g (62% de la teoría) de éster de ácido O, O-
5 dimetil-O-[1-buten-4-cloro-3-il]-fosfórico del P. e. = 78°C/0, 15
mm Hg y 23 g (12% de la teoría) de éster de ácido O, O-dimetil-O-
[1-cloro-2-buten-(4) il]-fosfórico del margen de ebullición de 102-
105°C/0, 2 mm Hg.

10 Ejemplo 4



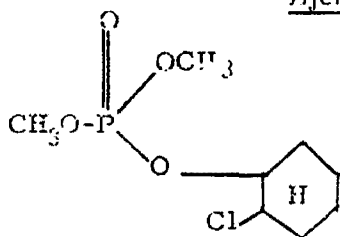
15 En 250 g. de éster de ácido O, O, O-tri-
metil-fosfórico, en que están disueltos 0,5 g de cloruro de hierro
trivalente, a la temperatura de -5°C a + 5°C, se introducen bajo agi-
tación y refrigeración 40 g de cloruro de vinilo y 35 g de cloro. Ter-
minada la reacción, la mezcla de reacción es calentada a 60°C, es-
20 capándose simultáneamente con el cloruro de vinilo en exceso el
cloruro de metilo en estado gaseoso formado durante la reacción.

Por destilación fraccionada bajo presión
reducida del producto que queda, se obtienen 95 g (36% de la teoría)
de éster de ácido-O, O-dimetil-O-[1, 2-dicloroetil]-fosfórico del
25

1 margen de ebullición de 85-87°C / 0.2 mm Hg.

Ejemplo 5

5



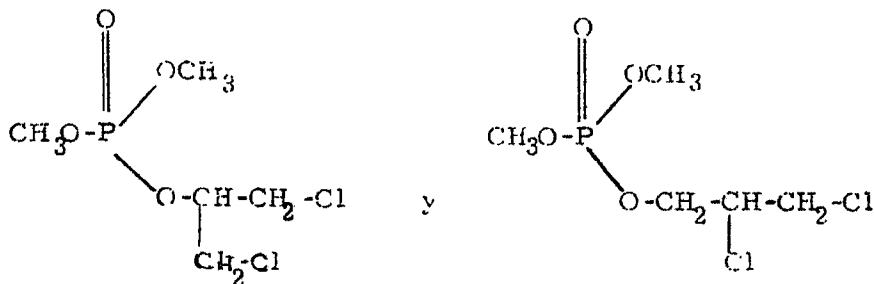
10

Se disuelven 41 g de ciclohexeno en 250 g de éster de ácido O,O,O-trimetilfosfórico y subsiguientemente bajo refrigeración a aproximadamente 10°C en la solución se introducen 35 g de cloro. Terminada la reacción, con el calentamiento de la mezcla de reacción se escapa cloruro de metilo. La subsiguiente destilación fraccionada da 75 g (62% de la teoría) de éster de ácido O,O-dimetil-O-[2-clorociclohexil]fosfórico del margen de ebullición de 113-115°C / 0, 2 mm Hg.

15

Ejemplo 6

20

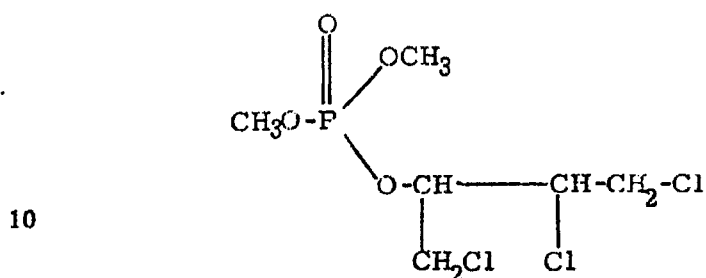


25

A 250 g de éster de ácido O,O,O-trimetilfosfórico se agregan simultáneamente a aproximadamente -5°C 38,5 g de cloruro de alilo y 35 g de cloro. Calentándose la mezcla de reacción a 60°C, se escapa cloruro de metilo. La subsiguiente

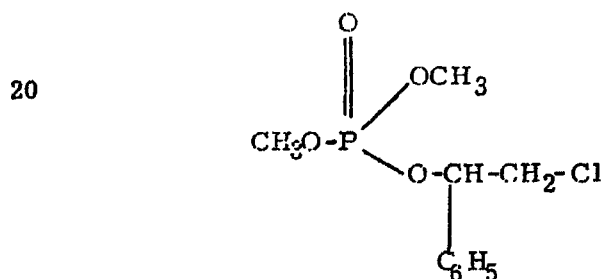
1 te destilación fraccionada de una mezcla de isómeros de los es-
teres de los ácidos O,O-dimetil-O-[1,3-dicloro-prop (2) ii] -
y O,O-dimetil-O-[2,3-dicloro-prop. (1) ii]-fosfóricos del mar-
gen de ebullición de 100-105°C/0,2 mm. Hg. El rendimiento
5 es de un 86% de la teoría.

Ejemplo 7



En una solución de 63 g de 3,4-dicloro-
robuteno-2 en 250 g de éster de ácido O,O,O-trimetilfosfórico,
se introducen a 0°C bajo refrigeración 35 g de cloro. La desti-
lación fraccionada de la mezcla de reacción da 84 g (60% de la
15 teoría) de éster de ácido O,O-dimetil-O-[1,3,4-tricloro-but-(2)
ii]-fosfórico del margen de ebullición de 137-140°C/0,2 mm Hg.

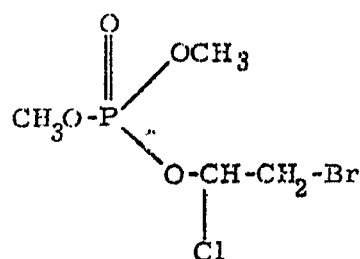
Ejemplo 8



A 250 g de éster de ácido O,O,O-
25 trimetilfosfórico a -5°C se agregan simultáneamente 52 g de es-

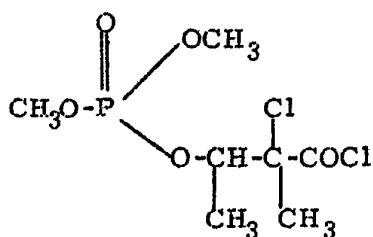
1 En el subsiguiente calentamiento a aproximadamente 50° C se es-
capa bromuro de metilo. La subsiguiente destilación bajo presión
reducida de 53 g (35% de la teoría) de éster de ácido O,O-dimetil
O-[2-bromo-2-carbetoxi-etil]-fosfórico del P. e. = 125°C/0,4 mm
5 Hg.

Ejemplo 11



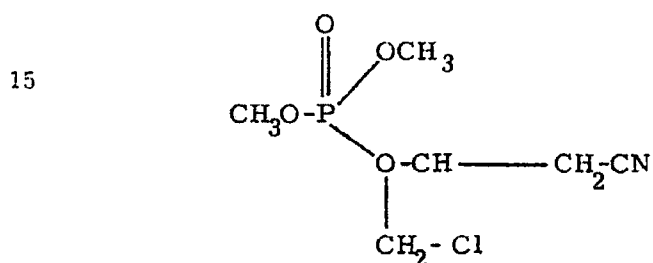
En 250 g de éster de ácido O,O,O-trimetil-
fosfórico, a los cuales se agregarán 0,5 g de cloruro de hierro tri-
valente, se introduce a aproximadamente 0°C 70 g de cloruro de
15 vinilo gaseoso y simultáneamente se instilan 160 g de bromo. Ca-
lentándose la mezcla de reacción, después de la reacción, se escapa
bromuro de metilo. La destilación fraccionada de 151 g (57% de la
teoría) de éster de ácido O,O-dimetil-O-[1-cloro-2-bromoetil]-
fosfórico del margen de ebullición de 93-95°C/0,2 mm Hg.
20

Ejemplo 12



1 Se agregan simultáneamente 59 g de
cloruro de ácido 2-metil-crotónico y 35 g de cloro a 250 g de éster
de ácido O,O,O-trimetilfosfórico, manteniéndose por refri-
geración exterior de la mezcla la temperatura de reacción entre
5 -10° y + 5°C. Después del calentamiento de la mezcla de reac-
ción, se separa por evaporación de capa delgada el fosfato de tri-
metilo en exceso y entonces bajo presión reducida se somete el
producto de reacción en bruto (80 g) a la destilación fraccionada.
Se obtienen 62 g (45% de la teoría) de éster de ácido O,O-dimetil-
10 O-[3-cloro-3-clorocarbonil-but (2)]-fosfórico de la fórmula
arriba indicada con el margen de ebullición de 124-127° C/0,3 mm
hg.

Ejemplo 13

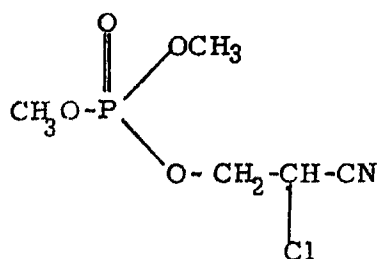


20 Se agregan simultáneamente 33,5 g de
cianuro de alilo y 35 g de cloro a 250 g de éster de ácido O,O,O-
trimetilfosfórico, manteniéndose la temperatura de reacción de la
mezcla por refrigeración a aproximadamente -5°C. Subsiguiente-
mente se somete la mezcla de reacción a la destilación fracciona-
da. Primeramente se escapa cloruro de metilo, entonces se eli-
25 mina por destilación fosfato de trimetilo en exceso y productos se-

1 cundarios de bajo punto de ebullición. El producto en bruto de
la fórmula arriba indicado que queda, seguidamente es purifica-
do mediante una destilación efectuada en un evaporador de capa
delgada o de pared mojada. Se obtienen 67 g (62% de la teoría)
5 de éster de ácido O,O-dimetil-O-[1-cloro-3-ciano-pro (2) il]
fosfórico puro del margen de ebullición de 120-122° C/0, 2 mm
hg.

Ejemplo 14

10



15

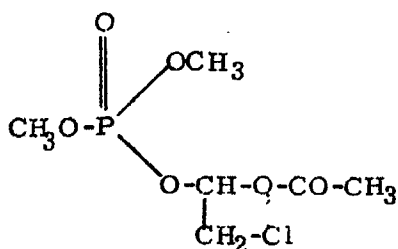
Se disuelven 26, 5 g de acrilonitrilo
en 250 g de éster de ácido O,O,O-trimetilfosfórico y en la so-
lución a 20°C se introducen 35 g de cloro. Al cabo de 10 horas
se elabora la solución por destilación fraccionada. Se obtiene el
éster de ácido O,O-dimetil-O-[2-cloro-cianoetil] fosfórico co-
mo fracción del margen de ebullición de 95-98°C/0, 1 mm Hg.

20

El rendimiento es de 6, 5 g (6% de la teoría).

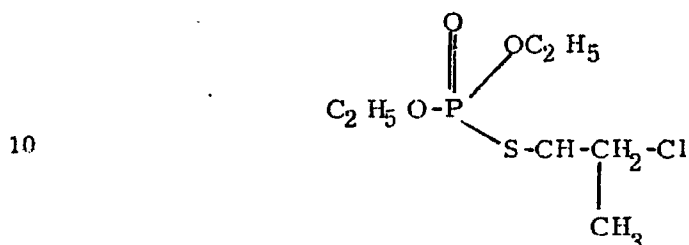
Ejemplo 15

25



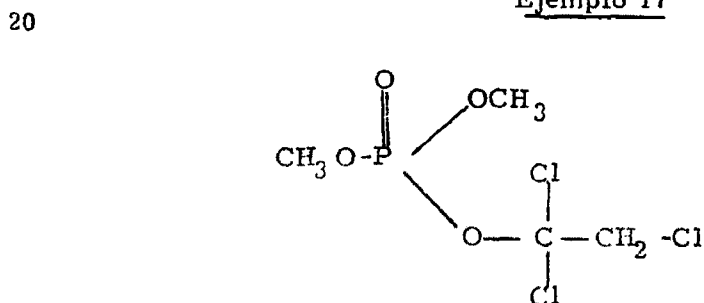
1 43 g. de acetato de vinilo y 35 g. de
cloro se hacen reaccionar a 0°C con 250 g. de éster de ácido O,O,O-
trimetilfosfórico. La destilación fraccionada de la mezcla de reacción
a 47 g. (38% de la teoría) de éster de ácido O,O-dimetil-O-[1-acetoxi-
5 2-cloretil]-fosfórico del margen de ebullición de 116-118°C/0,7 mm. Hg.

Ejemplo 16



15 A 250 g. de éster de ácido O,O,O-trie-
tiltionofosfórico se agregan simultáneamente a -5°C 35 g. de clo-
ro y 40 g. de propileno. Después de la reacción, se destila la mez-
cla de reacción bajo presión reducida. Se obtienen 12 g. (10% de
la teoría) de éster de ácido O,O-dietil-S-[3-cloro-prop(2) il]-
tilfosfórico del margen de ebullición de 83-85°C/0,15 mm. Hg.

Ejemplo 17

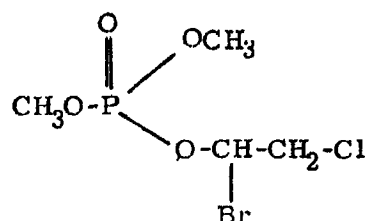


25

1 Se disuelven 49 g. de 1,1-dicloro-
etileno en 250 g. de éster de ácido O,O,O-trimetilfosfórico y
a esta solución se agregan 0,5 g. de cloruro de hierro trivalen-
te. Subsiguientemente a 0°C se introducen en la mezcla 35 g. de
5 cloro. Terminada la reacción, se somete la mezcla de reacción
a la destilación fraccionada. Se obtienen 70 g. (55% de la teoría)
de éster de ácido O,O-dimetil-O-[1,1,2-tricloroetil]-fosfórico
del margen de ebullición de 89-90°C/0,2 mm. Hg

Ejemplo 18

10

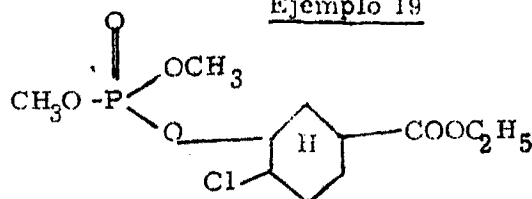


15

En una solución de 53,5 g. de bromuro
de vinilo en 250 g. de éster de ácido O,O,O-trimetilfosfórico se
introducen bajo refrigeración y agitación a 0°C 35,5 g. de cloro.
Subsiguientemente se desgasifica la mezcla por evacuación bajo ca-
lentamiento a 50°C y entonces se la somete a la destilación frac-
cionada. Se obtienen 95 g (71% de la teoría) de éster de ácido O,O-
20 dimetil-O-[1-bromo-2-cloroetil] fosfórico del margen de ebulli-
ción de 94-96°C/0,6 mm. Hg.

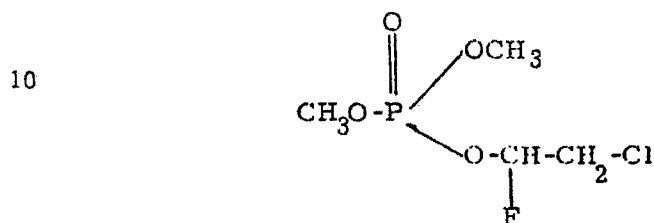
25

Ejemplo 19



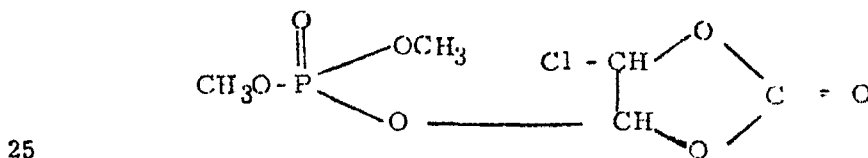
1 En una solución de 77 g de éster etílico de ácido 3-ciclohexen-1-carboxílico en 250 g de éster de ácido O,O,O-trimetilfosfórico se introducen a -8°C 35 g. de cloro. Subsiguientemente se somete el producto de reacción a la destilación fraccionada. Se obtienen 78 g. (50% de la teoría) de un éster de ácido O,O-dimetil-O-[cloro-2-etoxi-ciclohexil]-fosfórico del margen de ebullición de 144-149°C/0,3 mm. Hg.

Ejemplo 20

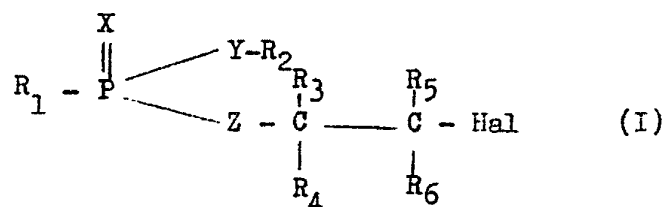


En 250 g. de éster de ácido O,O,O-trimetilfosfórico se introducen bajo agitación y refrigeración a -20°C simultáneamente 35 g. de cloro y 70 g. de fluoruro de vinilo. Terminada la reacción, por calentamiento de la mezcla a 50°C, se elimina cloruro de metilo y fluoruro de vinilo todavía disuelto y subsiguientemente se somete la mezcla de reacción a la destilación fraccionada. Se obtienen 99 g (97% de la teoría) de éster de ácido O,O-dimetil-O-[1-fluor-2-cloroetil]-fosfórico del margen de ebullición de 76-77°C/0,4 mm. Hg.

Ejemplo 21

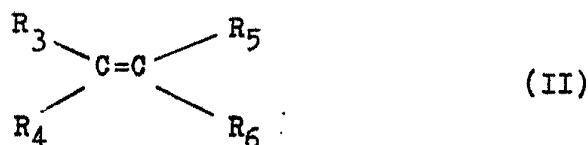


1 tiofosfónicos, de fórmula general

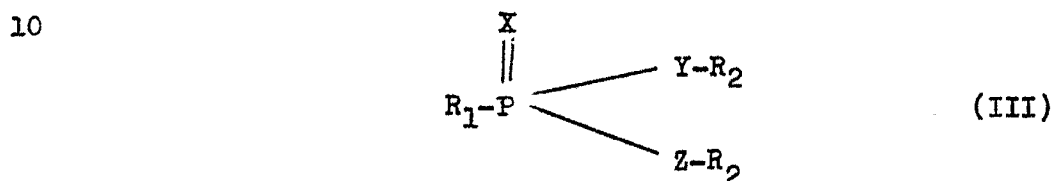


5 en la que R₁ es un radical alquilo, alquilmercapto o alcoxi lineal o ramificado con hasta 8 átomos de carbono; R₂ es alquilo con 1 a 8 átomos de carbono eventualmente sustituido por cloro; R₃ y/o R₅, cada uno, son hidrógeno; además los radicales alquilo de C₁ a C₁₈, aciloxi o alqueno-
10 nilo de C₂ a C₁₂ que pueden estar sustituidos por halógeno aciloxi y alcoxi con hasta 18 átomos de carbono, por los grupos isocianato, dicloruro isocianúrico, clorocarbonilo, nitrilo y clorosulfonilo, además, por un grupo carbalcoxi con hasta 8 átomos de carbono en el radical alcohólico así como por un grupo carbamino eventualmente susti-
15 tuido con hasta 12 átomos de carbono; además, un radical fenilo eventualmente sustituido por halógeno y/o alquilo de C₁ a C₄, o formando conjuntamente un anillo alifático o heterocíclico de 4 a 12 miembros; representando R₅ además
20 el grupo clorocarbonilo o nitrilo; un grupo carbalcoxi y carbamino eventualmente sustituido, cada uno con hasta 9 átomos de carbono; un grupo alquilcarbonilo y alquilsulfonilo, así como arilcarbonilo y arilsulfonilo cada uno con hasta 7 átomos de carbono, o el grupo aldehido; R₄ y R₆ son
25 hidrógeno, alquilo de C₁ a C₄ o halógeno; X es oxígeno e

1 Y ó Z es oxígeno o azufre y Hal es cloro o bromo; caracterizado porque olefinas de fórmula



5 en la cual R_3 , R_4 , R_5 y R_6 tienen los significados arriba definidos, en un procedimiento de etapa única, se hacen reaccionar con agentes de halogenación y ésteres de ácidos fosfóricos, tiosfosfóricos, fosfónicos y tiosfosfónicos, respectivamente, de fórmula general



15 en la cual R_1 , R_2 , X, Y y Z tienen los significados arriba definidos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en las respectivas fórmulas, representan R_1 alquilo o alcoxi cada uno con 1 a 6 átomos de carbono, R_2 alquilo eventualmente sustituido por cloro, con 1 a 6 átomos de carbono, R_3 y/o R_5 hidrógeno, fluor, cloro, bromo, aciloxi con hasta 5 átomos de carbono, alquilo o alquenilo con 1 a 6 átomos de carbono, pudiendo los radicales ultimamente mencionados estar sustituidos por cloro, o bromo, por los grupos isocianato, dicloruro isocianúrico, clorocarbonilo, nitrilo o clorosulfonilo, además

20

25

1 por un grupo carbalcoxi, aciloxi o alcoxi, pudiendo las tres agrupaciones ultimamente mencionadas contener hasta 5 átomos y estar sustituidas por un grupo carbamino alquilado.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en las respectivas fórmulas, por lo menos dos de los radicales R_3 , R_4 , R_5 y R_6 representan cada vez hidrógeno, fluor o metilo.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en las respectivas fórmulas, R_1 representa metilo, metoxi o etoxi y R_2 metilo o etilo.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en las respectivas fórmulas, R_3 y R_5 son partes componentes de un anillo de 5 a 6 miembros que, además de átomos de carbono, contiene como miembros de anillo oxígeno, el grupo carbanilo o el grupo sulfónico, representando R_4 y R_6 hidrógeno, cloro o metilo y teniendo R_1 y R_2 los significados definidos en la reivindicación 1.

20

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en las respectivas fórmulas, R_3 y R_5 representan un grupo carbalcoxi con hasta 5 átomos de carbono y R_4 y R_6 hidrógeno o cloro, teniendo R_1 y R_2 los significados definidos en la reivindicación 1.

1 de éster de ácido fosfórico, tiofosfórico, fosfónico o
tiofosfónico (III) de aproximadamente 5:1 mol, calculado
sobre el componente de reacción olefínico (II).

5 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se añade a la
mezcla de reacción, catalizadores de Friedel-Crafts, tales
como cloruro de hierro trivalente, cloruro de zinc o cloruro de aluminio.

10 15.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos fosfóricos, tiofosfóricos, fosfónicos y
tiofosfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en
la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBS Y MUDET
c. a. E. de L. Gasta Fernández



ABR. 1975