

437339

PATENTE DE INTRODUCCION

por DIEZ años

cuyo privilegio se solicita para España, sus te
rritorios y plazas de soberanía, a favor de:

CHINOLIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI
TERMÉKEK GYÁRA RT.

entidad húngara, domiciliada en 1-5 Tó u.,
Budapest IV, Hungría, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POSFONATO
DE O,O-DIMETIL-2,2,2-TRICLOROHIDROXISTILO"

Fuente de información: Patente húngara nº 154225 presen
tada en fecha 6 diciembre 1965.

POOR
QUALITY

Int. CIA	C07F

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El éster de O,O-dimetil-2,2,2-tricloro-hidroxi-
etil-fosfonácido representado por la Fórmula I de los pla-
nos tiene un efecto insecticida, veranifugo y vermicida con-
tra las moscas. El compuesto es relativamente poco tóxico
para los mamíferos. - - - - -

10. Según el procedimiento de una patente anterior
(2.701.225 de EE.UU) se hace reaccionar el dimetilfosfito
con el cloral a una temperatura de entre los 50 y 60°C, des-
pués se disuelve el aceite denso en bencol, la solución se
lava con la solución acuosa bicarbonato sódico, se destila
el bencol y se obtiene el producto de manera que se purifi-
ca "del resto aceitoso" que se solidifica, con la combina-
ción de éter petroléter. - - - - -

15. El rendimiento con respecto al dimetilfosfito es
de un 64,2 por ciento; el punto de fusión del producto es
31°C. - - - - -

20. El esquema del procedimiento se representa en los
planos. Hallamos los mismos procedimientos para la produc-
ción del compuesto I en las siguientes referencias de la li-
teratura: - - - - -

J. Am. Chem. Soc. 77. 2554 (1955), J. Am. Chem. Soc. 76.
4186-7 (1954), C.A. 1958. 240-f; Nikonorow: Soldizenil, Akad.
Nauk. SSSR Trudy 1 vi konferents 1955, 223831 (1957), C.A.
1959. 6958 - a N. Zilrovsky y V. Eshel: Sbornik vysoki skoly
chem. technol. v. Prane 1957, 253-62. - - - - -

5.

Todos estos procedimientos parten de dimetilfosfi
to. Aunque se obtenga el compuesto I con buen rendimiento y
calidad, tienen grandes inconvenientes, ya que antes se de
be producir el dimetilfosfito. - - - - -

10.

La producción de dimetilfosfito es la más difícil
de entre los dialquilfosfitos. Es decir, en la reacción de
fosfotricloruro y metanol se produce primero el trimetilfog
fito que se transforma en dimetilfosfito y en metilcloruro
por la acción de ácido clorhídrico. Pero el dimetilfosfito
reacciona ulteriormente con el exceso de ácido clorhídrico,
al tiempo que se forma monometilfosfito y después el ácido
fosforado. De las condiciones de reacción depende cuál será
de ellos el producto principal. En los procedimientos indus
triales es generalmente muy complicado obtener las condicio
nes óptimas. - - - - -

15.

20.

Esta circunstancia motiva el hecho de que se han
publicado relativamente muchas patentes para producir esta
reacción aparentemente simple. - - - - -

25.

Además de que los procedimientos son complicados
y difíciles en su realización industrial, hay que considerar

5. que la obtención del dimetilfosfito puro también es muy pro-
blemática. Se obtiene el producto con destilación fraccio-
nada al vacío. Se trata de materias muy corrosivas y al au-
mentar la escala de producción se prolongan los tiempos de
la operación, de modo que una cantidad importante del pro-
ducto se puede descomponer. - - - - -

10. La destilación ofrece peligro de que el dimetil-
fosfito se desintegre si la temperatura se eleva por encima
de los 200°C, puesto que en el caso de recalentamiento so-
breviene una explosión. - - - - -

15. Todas las dificultades inducen a los investigado-
res a resolver la producción del compuesto I, no sólo a par-
tir de dimetilfosfito y cloral sino de fosfotricloruro, me-
tanol y cloral, es decir, sin producción especial de dimetil-
fosfito. - - - - -

20. En la patente de EE.UU. 2.899.456 se soluciona es-
ta cuestión haciendo reaccionar un semiacetal de cloral pro-
ducido de 1 mol de cloral y 1 mol de metanol, con 0,33 mol
de fosfotricloruro a la temperatura de 40°C, según la ecua-
ción de reacción II. - - - - -

25. Durante la preparación se recupera el resto del clo-
ral con una destilación. No se documenta ningún valor del
rendimiento. Este procedimiento es muy inconveniente porque
una un exceso del cloral, que se pierde particularmente por-
que el cloral se polimeriza fácilmente. - - - - -

Según el procedimiento de la patente de RFA 1.067.813 se hace gotear el semiacetal de cloral en la solución de clorobenzol de fosfotricloruro, a una temperatura de entre los 0°C y 10°C, después se hace reaccionar durante tres horas a temperatura ambiente y después de adición del metanol se prepara la composición (ecuación de reacción III).

Su desventaja es que la eliminación de los gases producidos como derivados es trabajosa y lenta. Por eso el rendimiento es bastante malo, obteniéndose en un 74 por ciento el producto bruto del compuesto I, del que se puede producir el producto puro con la pérdida de 30 por ciento, (patente de RDA 21.369 y británica 903.339). - - - - -

Según la patente de RFA 1.037.454, se hace gotear el metanol en la composición de cloral y fosfotricloruro y se hace correr el aire a través de la composición para eliminar los derivados gaseosos. - - - - -

La obtención del producto bruto de I es de un 70 por ciento respecto al fosfotricloruro pero hay que purificar este producto cuyo punto de fusión está entre los 67-78 °C. - - - - -

La causa de esto es la difícil y lenta eliminación de gas. Todavía tiene otra desventaja que consiste en que se debe trabajar a la temperatura de 0°C, cuya realización en fábrica es una tarea extraordinaria, y difícilmente se pueden evitar los recalentamientos locales. - - - - -

En la reacción continua de la patente de RFA 1.134.374, en la solución de clorobenzol de fosfotricloruro y cloral se introducen vapores de alcohol metílico mezclados con nitrógeno, a la temperatura de entre los 20 y 45°C.

5. La realización industrial del procedimiento es complicada. Aunque los datos de rendimiento sean buenos, la calidad del producto es inconveniente pero ésta es de importancia destacada. En la patente de RDA 16.037 se hace gotear el fosfotricloruro en solución de metanol, de piridino y de benzol, y después se hace reaccionar con el cloral. Se forma un producto que es una mezcla del compuesto I y del 0,0-dimetil-2,2-diclorovinilfosfato (II). Las desventajas del procedimiento son el uso del piridino y que se produce una mezcla de los productos. - - - - -

10.

15. La producción del compuesto I en el estado puro es extraordinariamente importante y los datos del rendimiento de los procedimientos citados se pueden comparar refiriéndose al producto puro. Los productos brutos son por lo general una mezcla de materiales. Según los procedimientos citados, junto al compuesto I se pueden producir los siguientes subproductos: ácido fosforado y 0,0-dimetil-2,2-diclorovinilfosfato (II), además de los derivados del compuesto I. - - - - -

20.

El ácido fosforado se produce en todos los procedimientos como subproducto. Este compuesto higroscópico, que funde a la temperatura de 74°C, es particularmente indeseado. - - - - -

25.

El O,O-dimetil-2,2-diclorovinilfosfato de Fórmula II se produce por dos vías durante las síntesis. Se puede producir contaminación eventual de trimetilfosfito según la ecuación de reacción V, y con la eliminación de ácido clorhídrico del I, después de reorganización de la molécula. Aunque el compuesto II tenga un efecto intenso como insecticida es sin embargo más tóxico que el I. - - - - -

5.

Como comparación: - - - - -

	I	LD ₅₀	450 mg por kg / per os rata /
10.	II	LD ₅₀	25 mg por kg / per os rata /

Considerando el terreno de la aplicación del I importa fundamentalmente que el compuesto sea puro. La calidad queda bien definida por el punto de fusión. Es necesario que el punto de fusión del producto sea conveniente. - - - - -

15.

De la exposición de la técnica actual se desprende que la producción separada del dimetilfosfito y después su reacción con cloral es la solución clásica. Otros procedimientos más progresivos solucionan la síntesis partiendo del fosfotricloruro, del metanol y del cloral. - - - - -

20.

Todas las síntesis tienen varias desventajas como ya se analizaron en los citados procedimientos. - - - - -

En resumen: por lo general trabajan a temperatura baja, prolongándose los tiempos de mezclado y la eliminación del ácido clorhídrico producido es muy complicada y lenta.

5. Los tiempos de la operación, particularmente el prolongado tiempo de la eliminación del ácido clorhídrico, ayudan al desarrollo de las reacciones de subproducto, especialmente de las reacciones del dimetilo; así, disminuye el rendimiento y la calidad del producto es mala, es decir, la purificación se hace complicada y deficiente; por eso, en la industria, la capacidad de la instalación se reduce significativamente. - - - - -

10. Los inventores han hallado que pueden obtener, con buen rendimiento y calidad conveniente, el éster de O,O-dimetil-2,2,2-tricloro-hidroxi-etilfosfonácido por reacción de fosfotricloruro, metanol y cloral, si la reacción se realiza continua, semicontinua o fraccionadamente, de modo que los reactivos se mezclen tan rápidamente -en un disolvente apolar de volumen décuple que se cuenta respecto al peso de fosfotricloruro, a la temperatura de entre los 70 y 300°C - que el gas de ácido clorhídrico producido se pueda eliminar con velocidad de 1 ml por minuto y por mililitro de mezcla de reacción, durante el período de la introducción de los componentes hasta 30 minutos como máximo. Después la mezcla se hace reaccionar a 80°C durante una o dos horas. Se separa el éster de O,O-dimetil-2,2-diclorovinilfosfato. El producto bruto se obtiene en un 90 por ciento y el puro en un 80 por ciento si el rendimiento se cuenta sobre el fosfotri-
15. cloruro. - - - - -
20.
25.

La ecuación de reacción según la invención se presenta en los planos. - - - - -

La idea inventiva reside en el reconocimiento de que el rendimiento y la calidad del producto dependen de la velocidad y del volumen de la eliminación de gas de ácido clorhídrico que se produce en la mezcla de reacción. - - -

5. Hay que cumplir la mínima velocidad de gas que es un ml por minuto por mililitro de mezcla de reacción; así, se puede realizar la reacción continua, semicontinua o fraccionadamente. La preferida velocidad volumétrica es determinada para que la introducción de reactivos ocurra dentro de un término; además de a la temperatura de 30°C, la reacción se desarrolla en un disolvente apolar elegido convenientemente. Junto a la introducción de reactivos dentro del tiempo determinado, se regula la velocidad volumétrica haciendo que la reacción se desarrolle a la temperatura de 30°C, en
10. el disolvente apolar elegido convenientemente. De este modo se puede garantizar la eliminación de gas de ácido clorhídrico y así no se disuelve en la mezcla de reacción. La reacción principal preferida se acelera para que las reacciones secundarias indeseables no se desarrollen o sólo lo hagan en grado mínimo. Este hallazgo es sorprendente porque
15. la alta temperatura usada según la invención no figura en ningún procedimiento conocido de la literatura, tal como por ejemplo, en la patente de RFA 1.134.374. - - - - -
- 20.

25. Como ya se ha dicho, el solvente apolar (prácticamente el bencol) ayuda en alto grado a la eliminación del ácido clorhídrico y esto es más favorable que el uso previo de materias básicas para neutralizar el ácido o que el flujo

de aire a baja temperatura, usado hasta ahora. - - - - -

Todos los métodos anteriores son desventajosos por las reacciones secundarias. El procedimiento de la invención no se puede realizar en los disolventes polares. - - - - -

5. Al realizar la solución del procedimiento de la invención la variación del orden deseado de reactivos no introduce cambios importantes en el rendimiento. Simultáneamente se pueden introducir los tres reactivos en el bencol hirviente o en la mezcla hirviente de metanol - bencol, se puede introducir la solución de tricloruro y cloral o se puede introducir el metanol y después el cloral en la solución hirviente de bencol y de tricloruro. Ya que en la reacción se producen siempre productos secundarios en una cantidad pequeña que tienen el carácter de ácido, se extrae la solución de bencol con una solución de alcalicarbonato o de hidrocbonato, se separan y se destila el bencol sobre la solución de bencol. El resto es el producto bruto que contiene aún algo del compuesto II o, respectivamente, subproductos alquitranados. - - - - -
- 10.
- 15.
20. En virtud de la invención, el producto preferido se puede separar selectivamente con O,C-dimetil-2,2-dicloro-vinilfosfato de los subproductos producidos en una cantidad pequeña o, respectivamente, de los subproductos alquitranados, por aplicación de isopropiléter. Los solventes que eran usados en la literatura para limpiar el producto (la mezcla de dietiléter, petroléter, dietiléter, carbontetra-
- 25.

cloruro, agua) disminuían el rendimiento o la calidad del producto, por lo que no eran apropiados. El efecto separado selectivo del diisopropiléter empleado por los inventores es tan determinado que se puede usar varias veces sin limpiarlo. En la práctica de la separación con el diisopropiléter se disuelve el producto de reacción en el diisopropiléter a una temperatura de entre los 40 y los 50°C y después se enfría a la temperatura de 10°C. El producto principal separado en el estado cristalino no precisa más purificación y se puede poner en venta directamente. - - - - -

La invención implica también el aparato de la Figura 7 que asegura la realización continua o semicontinua, preferidas, del procedimiento. El aparato consta de recipientes 1, 2 de introducción (o dosificación), del reactor 6, conectado a los anteriores, del reactor 3 colocado en la camisa del reactor, que tiene un sifón de descarga y se coloca bajo las salidas de modo que la mezcla de reacción sale del sifón de descarga entre en el reactor 7 que se monta bajo la camisa del reactor 6; además consta de otro reactor y del tubo de reflujo 8 que se monta encima de la camisa del reactor 6. El tamaño del primer reactor, del sifón de descarga, de la camisa del reactor y el refrigerante se elige para que se pueda garantizar la necesaria velocidad de gas. - - - - -

El funcionamiento del aparato cuando se utiliza según la invención es el siguiente: - - - - -

De los recipientes 1 y 2 se introducen continuamente los reactivos en la proporción de 1 mol al primer reactor 3, de modo que la mezcla de reacción permanezca en el primer reactor durante 30 minutos como máximo y, a través del tubo de reflujo 8, pueda salir el gas de ácido clorhídrico con velocidad de 1 ml por minuto contando por mililitro de la mezcla de reacción, que está en el período de introducción durante 30 minutos como máximo; después la mezcla de reacción pasa continuamente del primer reactor 3 a través del sifón de descarga al segundo reactor 7 donde se hace reaccionar durante una o dos horas a la temperatura de 80°C. - - - - -

En caso del procedimiento continuo, el segundo reactor 7 es preferentemente un reactor de tubo que está llenado con las materias mantenidas con gran superficie, por ejemplo por medio de platos, de los que la mezcla de reacción sale continuamente, después del desarrollo de la reacción durante una o dos horas, a la temperatura de entre los 70-80°C. En caso deseado, el reactor de tubo puede ser en forma de U, espiral, etc. En el caso del procedimiento semi continuo, el segundo reactor 7 funciona periódicamente (alambique, el duplicado). En el primer reactor 3, la temperatura deseada de entre los 70 y los 80°C, está asegurada por el calor de reacción y por los vapores de bencol salidos hacia el tubo de reflujo. - - - - -

En la realización de funcionamiento continuo y se micontinuo de la invención se usa dicho aparato según el mé

todo ya expuesto. Se procede favorablemente si se dispone en el recipiente 1 el bencol, el fosfotricloruro y el clorral y en otro recipiente 2 el bencol y el metanol. Las soluciones se igualan en cantidad lo que se puede controlar bien por medición de volumen. - - - - -

5.

El primer reactor 3 y el sifón de descarga 4 están previstos favorablemente de modo que el primer reactor esté llenado a medias de la mezcla de reacción. Durante el tiempo de goteo, la mezcla de reacción empieza a hervir por el calor de reacción y simultáneamente comienza una producción intensiva de gas. Introduciendo las dos soluciones continuamente y semicontinuas, la mezcla de reacción -ya semi-reaccionada y purificada, en la práctica, totalmente del ácido clorhídrico- entra a través del sifón de descarga en el segundo reactor donde se hace reaccionar adicionalmente a la temperatura de 80°C que se asegura con calentamiento adicional. Si el procedimiento es semicontinuo, el segundo reactor 7 se puede vaciar, desmontándolo del aparato, después de la terminación de la reacción. - - - - -

10.

15.

20.

Esta solución es favorable si se trabaja en laboratorio. Para realización en fábrica es más preferida la solución totalmente continua, en que el reactor 7 es favorablemente el reactor de tubo, del que se extrae continuamente el producto de reacción y que tiene un tamaño tal que la reacción se desarrolla totalmente con el paso por el reactor. - - - - -

25.

La parte más característica del aparato es el primer reactor 3, donde se pueden garantizar excelentemente las condiciones necesarias para realizar óptimamente el procedimiento de la invención. - - - - -

5. El procedimiento de la invención, en que el compuesto se produce directamente de fosfotricloruro de metanol y de cloral, destaca por sus ventajas entre las síntesis conocidas en la literatura. Se obtiene un producto que tiene el punto de fusión indicado en la literatura, con el mayor rendimiento, no obtenido por ningún procedimiento que emplee fosfotricloruro, metanol y cloral. La realización industrial del procedimiento de la invención es muy simple: la reacción se puede desarrollar en dicho aparato, de acero esmaltado, sin que se necesite materia estructural especial alguna. - - - - -
- 10.
- 15.

- La reacción se desarrolla con gran velocidad; por eso garantiza una gran capacidad de producción, particularmente en caso del procedimiento continuo. La elaboración es también muy simple. Las necesidades de hombres-horas del procedimiento son bajas. - - - - -
- 20.

- Ningún procedimiento de la literatura trabaja partiendo de hidrato de cloral. Esta solución sólo existe entre las condiciones usadas según la invención cuando la eliminación del gas de ácido clorhídrico que se produce como subproducto es muy rápida. - - - - -
- 25.

Las tres versiones son relativamente simples, ga-

rantizan una gran capacidad con bajas necesidades de hom-
bras-horas, realizan muy económicamente la tarea planteada
y, por eso, actualmente son los procedimientos industria-
les más avanzados. - - - - -

5. Los detalles del procedimiento se dan a conocer
en los ejemplos siguientes: - - - - -

Ejemplos:

1. En 1000 ml de bencol hirviente se introducen por el tubo de reflujo 137,3 g (1 mol) de fosfotricloruro, 96,5 g (3 mol) de metanol y 147,4 g (1 mol) de cloral simul-
10. tánea y paralelamente, durante más o menos 5 minutos. La ve-
locidad de la eliminación de gas de ácido clorhídrico con-
tando por mililitro de la mezcla de reacción entrada en el
período de introducción es de 7,5 ml por minuto, es decir,
15. cada minuto 9600 ml de gas de ácido clorhídrico, medido a
la temperatura ambiente tras el tubo de reflujo. Después,
se hace hervir la mezcla de reacción bajo reflujo durante
una hora y media y luego se refrigera. A temperatura ambien-
te se extrae la solución de bencol con 200 ml de disolvente
20. de soda al 15 por ciento y después se separa la fase de ben-
zol. Destilando el bencol, se obtienen 225 g de éster bruto
de 0,0-dimetil-2,2,2-tricloro-hidroxi-etilfosfonácido (el
rendimiento es de 87,6 por ciento) que se mezcla con 400 ml
de diisopropiléter entre los 40 y los 50°C y después se re-
25. frigera a la temperatura de 0° y se cristaliza. El peso del
producto purificado es de 200 g que suponen un rendimiento

de 77,8 por ciento. - - - - -

Análisis: punto de fusión: entre 80 y 81°C,
% de cloro: 41 por ciento (calc. 41,3)
% de fósforo: 11,9 por ciento (calc. 12,1).

5. 2. En solución hirviente de 100 ml de benzol y de 13,7 g de fosfotricloruro se hacen fluir 9,6 g de metanol y 14,7 g de cloral durante un minuto. La velocidad de la eliminación del gas de ácido clorhídrico es de 37 ml por minuto, contando por mililitro de la mezcla de reacción en
10. trado en el período de introducción. Después de esto, durante una hora y media se hace hervir bajo el tubo de reflujo y luego se refrigera a la temperatura ambiente. Con un 25 ml de solución de soda al 15 por ciento se extrae y la fase benzol es separada. Se destila el benzol y se obtienen 22,9
15. g de compuesto I bruto (el rendimiento es de 89,2 por ciento) que se disuelve en 40 ml de diisopropiléter a la temperatura de entre los 40 y los 50°C y se refrigera a 10°C. El producto cristalizado se filtra, se lava y se seca. El rendimiento es de 20,15 g de compuesto I purificado. Punto de
20. fusión: 80-81°C. - - - - -

3. En solución hirviente de 100 ml de benzol y 13,7 g de fosfotricloruro se hacen fluir 9,6 g de metanol y 14,7 g de cloral durante un o dos minutos. La velocidad de la eliminación de gas de ácido clorhídrico es de 13,5 ml
25. por minuto contando por mililitro de la mezcla de reacción entrado en el período de introducción. Después de esto, se

hierve bajo el tubo de reflujo durante una hora y luego se refrigera. La elaboración se realiza según el ejemplo 2. Se obtienen 22,6 g de compuesto I bruto y 18,8 g de compuesto I puro. - - - - -

5. 4. En solución hirviente de 100 ml de bencol, de 13,7 g de fosfotricloruro y 7,37 g de cloral se hace fluir una solución de 8 g (0,25 mol) de metanol y 8,27 g (0,25 mol) de hidrato de cloral durante tres minutos; después, durante 2 horas bajo el tubo de reflujo, se hierve y después se refrigera. La velocidad de la eliminación de gas de ácido clorhídrico contando por ml de mezcla de reacción entrado en el período de introducción es de 12 ml por minuto, es decir, cada minuto 1600 ml de gas de ácido clorhídrico medido a la temperatura ambiente. La elaboración de la mezcla de reacción se realiza según el ejemplo 2. Se obtienen 20,9 g del compuesto I bruto (el rendimiento es de 81,3 por ciento), 16,5 g del compuesto I purificado (el rendimiento es de 64,2 por ciento). - - - - -
- 10.
- 15.

20. 5. En mezcla en ebullición de 100 ml de bencol y 13,7 g (1 mol) de fosfotricloruro se hace fluir una solución de 16,54 g (0,1 mol) de hidrato de cloral y 6,4 g (0,2 mol) de metanol; después se hierve bajo el tubo de reflujo durante 2 horas, y luego se refrigera. - - - - -

25. La velocidad de eliminación de ácido clorhídrico es de 12 ml por minuto contando por mililitro de la mezcla de reacción, es decir, de 1600 ml de gas de ácido clorhídrico

drico medido a temperatura de ambiente. La elaboración se realiza según el ejemplo 2. El producto I bruto es de 17,6 g (rendimiento: 68 por ciento), el producto purificado I es de 14,5 g (rendimiento: 56,4 por ciento). Punto de fusión: 73 a 80°C. -----

5. 6. En solución de 80°C, de 80 ml de toluol y 9,6 g (0,3 mol) de metanol se vierte poco a poco la solución de 13,7 g (0,1 mol) de fosfotricloruro y de 14,7 g (0,1 mol) de cloral durante 2 a 10 minutos, a la temperatura de 80°C. La velocidad del ácido clorhídrico es de 4 ml por minuto, contando por mililitro de la mezcla de reacción, es decir, cada minuto 480 ml de gas de ácido clorhídrico medido a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se enfría a la temperatura ambiente y la elaboración se realiza según el ejemplo 2. -----

10. 7. Una solución de 137,3 g (1 mol) de fosfotricloruro y 147,4 g (1 mol) de cloral se llena de benzol a unos 650 ml (solución A); 96,1 g (3 mol) de metanol se diluyen con benzol a unos 650 ml (solución B). Se echa la solución A en el recipiente de introducción 1 del aparato según la figura 7 y la solución B en el recipiente 2. Se empieza a verter gota a gota en el primer reactor 3 a un ritmo en que fluyan cada minuto 6,5 ml de ambas soluciones al primer reactor 3. El volumen de mezcla de reacción permanecida en el primer reactor es de 13 ml. La mezcla empieza a hervir por el efecto del calor de reacción; se puede observar un intenso desarrollo de gas. La velocidad de la eliminación de gas

de ácido clorhídrico es de 37 ml por minuto contando por mililitro de la mezcla de reacción entrado en el período de introducción, es decir, cada minuto 490 ml de gas de ácido clorhídrico medido a la temperatura ambiente. Se introducen las soluciones A y B durante unos 100 minutos mientras que la mezcla de reacción fluye continuamente del primer reactor 3, a través del sifón de descarga, al segundo reactor 7, donde se hierve con ayuda de calentamiento con combustible líquido. - - - - -

5.

10.

Después de terminación de la introducción se hierve la mezcla de reacción durante una hora en el segundo reactor 7 y después se refrigera a la temperatura ambiente. Se elabora el producto según el ejemplo 1. El producto bruto es de 210 g (rendimiento de un 81,7 por ciento) y el purificado de 185 g (rendimiento de un 72 por ciento). Punto de fusión: 80 a 81°C. - - - - -

15.

20.

8. En el recipiente de introducción del aparato según la figura 7 se echa la solución de fosfotricloruro en bencol y de cloral cuyo contenido es de 21,1 por ciento de peso por volumen y el contenido de cloral 22,7 por ciento de peso por volumen. En el recipiente de introducción 2 se echa la solución de metanol y de bencol que contiene 18,8 por ciento de peso por volumen de metanol. - - - - -

25.

Se introducen cada minuto 5 ml de ambas soluciones paralelamente en el primer reactor 3. Inmediatamente se activa la reacción. - - - - -

La velocidad de la eliminación de gas clorhídrico es de 28,5 ml por minuto contado por mililitro de la mezcla de reacción, es decir, de 285 ml de gas de ácido clorhídrico medido a la temperatura ambiente. Del primer reactor 3, que da cabida a 13 ml de mezcla de reacción, la mezcla de reacción fluye continuamente a través del sifón de descarga al reactor de tubo que tiene 1,5 l de volumen y que está ocupando el lugar del segundo reactor 7 y se asegura la temperatura de 80°C de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción fluye continuamente del reactor de tubo. Se recogen 1300 ml de mezcla y se elaboran según el ejemplo 1. -

El peso del producto bruto es de 218 g (rendimiento del 84,6 por ciento), el peso del producto purificado es de 180 g (rendimiento del 70 por ciento). Punto de fusión: 80 a 81°C. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para la preparación de fosfonato de O,O-dimetil-2,2,2-triclorohidroxietilo, por reacción de tricloruro fosforoso, metanol y cloral, caracterizado por realizar la reacción continua, semicontinua o fraccionalmente, de modo que los reaccionantes se mezclan en un volumen

de 5-10 veces de un disolvente apelar (calculado sobre el peso del tricloruro fosforoso), preferentemente en benceno, a 70-80°C con un régimen tal que la velocidad con que se desprende el ácido clorhídrico gaseoso formado debe ser de por lo menos 1 ml/minuto (con respecto a 1 ml de la mezcla de reacción, no siendo el período de introducción de los componentes superior a 30 minutos) y la mezcla de reacción se hace reaccionar a 80°C durante 1-2 horas y el fosfonato de O,O-dimetil-2,2,2-triclorohidroxietilo aislado se separa selectivamente con fosfato de O,O-dimetil-2,2-diclorovinilo en presencia de diisopropiléter. - - - - -

5.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende utilizar un hidrato de cloral como material de partida. - - - - -

15.

3.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FOSFONATO DE O,O-DIMETIL-2,2,2-TRICLOROHIDROXIETILO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiuna hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra.

20.

MADRID, 30 ABR. 1975

P.A. M. CURELL SUÑOL

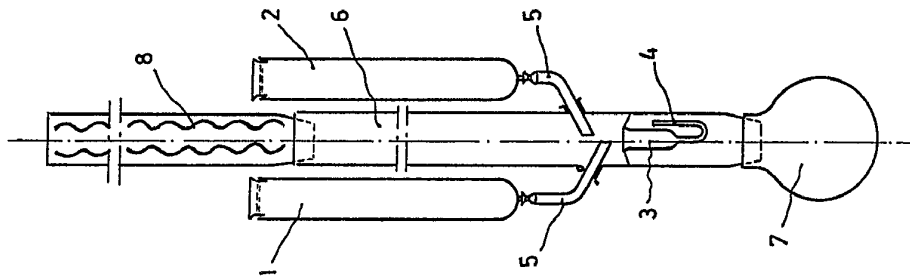
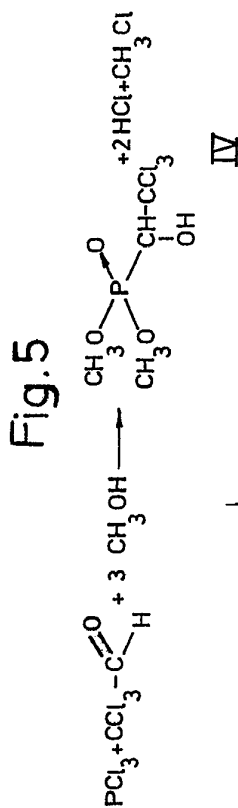
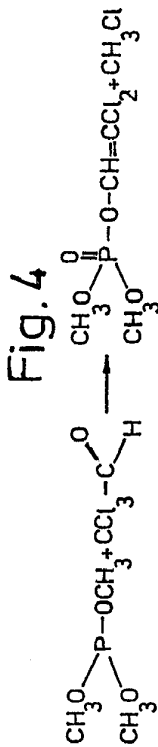
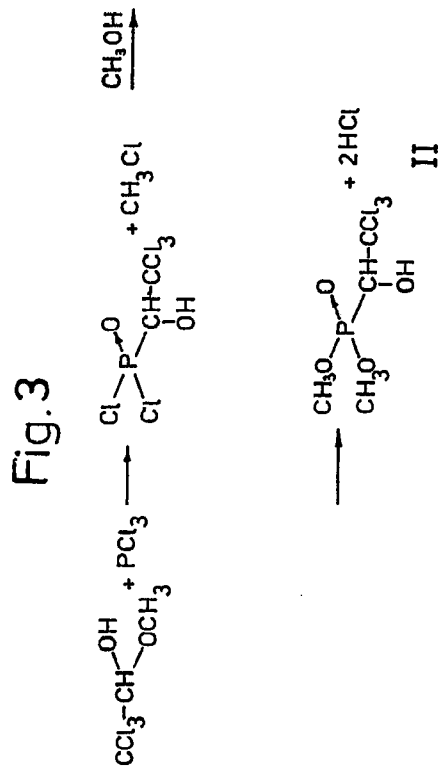
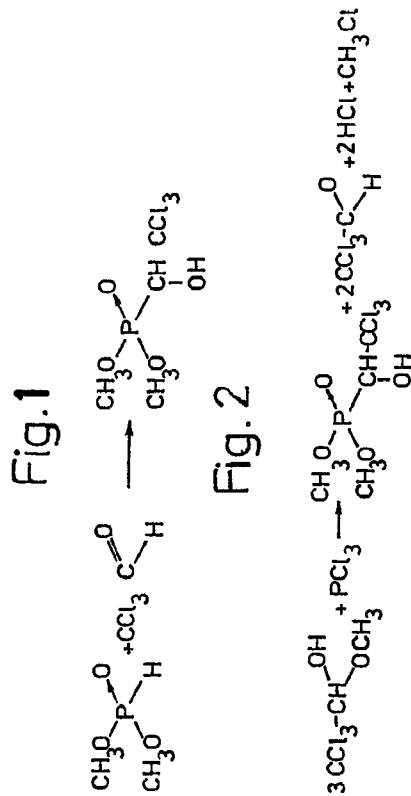
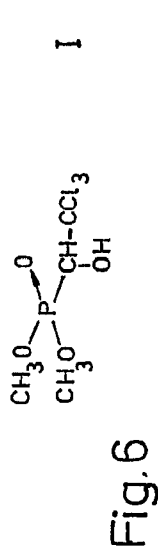


Fig. 7

Fig. 6

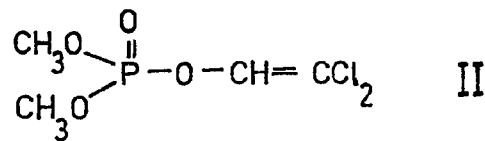
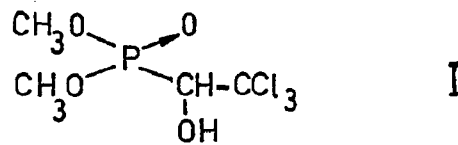


Fig. 1

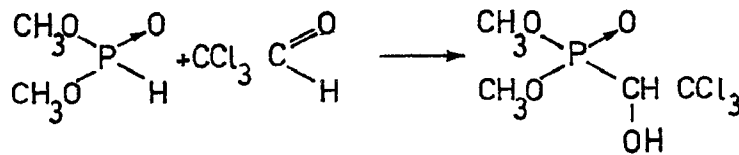


Fig. 2

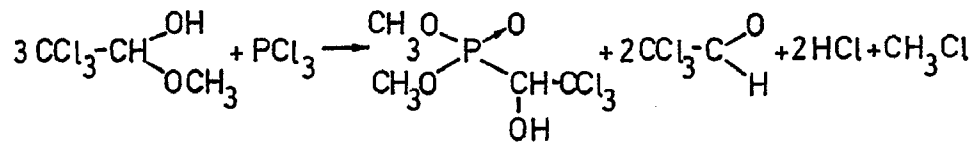


Fig. 3

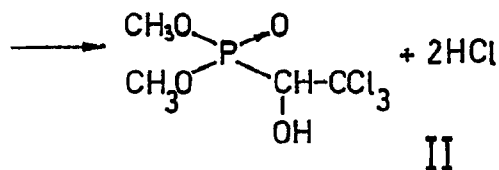
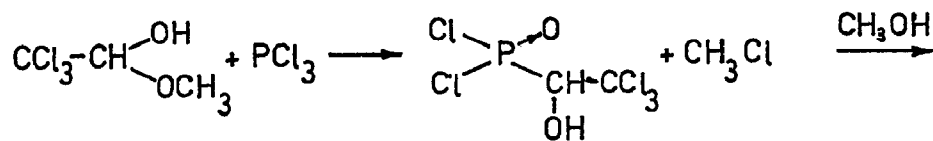


Fig. 4

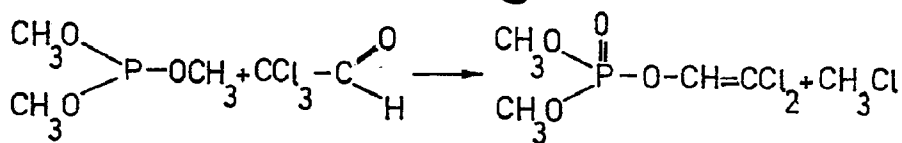
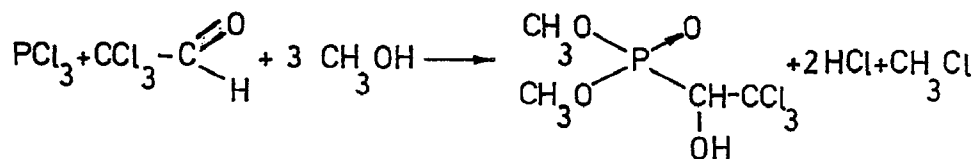


Fig. 5

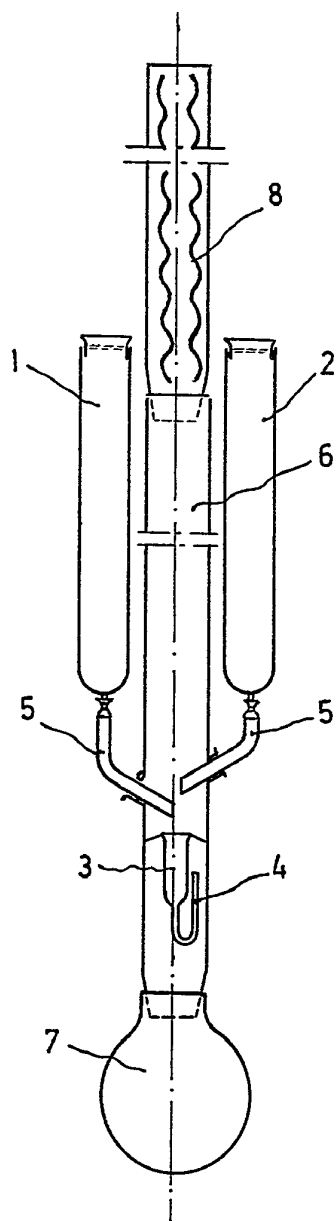


IV

Fig. 7

H₃Cl

+



MADRID, 30 JUN 1975

P. A. M. CURELL SUÑOL

Alvarez