

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



445370

(19) ES	(21) 445370	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

(30) PATENTE DE INVENCION (31) NUMERO DE PATENTE	(32) FECHA	(23) PAIS
P25 07 779.6	22 de febrero de 1.975	ALEMANIA

(47) FECHA DE PUBLICACION	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	

(63) TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar halogenuros de ésteres de ácido fosfórico.

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Dieter Arlt.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.

1 La presente invención se refiere a un nuevo procedi-
miento para la producción de halogenuros de ésteres de ácido fosfórico,
así como a los nuevos halogenuros de ésteres de ácido fosfórico obteni-
bles mediante este procedimiento.

5 Es conocido preparar cloruros de ésteres de ácido fos-
fórico por reacción de cloruro de fosforilo con alcoholes (compárese:
Houben-Weyl XII/2, página 212 (1964)). La desventaja de esos procedi-
mientos reside en que, como material de partida, entra en consideración
tan solo un número limitado de alcoholes, particularmente alcoholes pri-
10 marios. Con esto, la producción de compuestos sustituidos está correspon-
dientemente limitada y, en determinados casos, p. ej. para halogenuros de és-
teres alquílicos de ácido fosfórico halogenados en la posición 1 en el radi-
cal, puede ser lograda premeditadamente acaso por vía de una sucesión
de reacciones de varias etapas.

15 Ahora se ha encontrado un nuevo procedimiento para la pro-
ducción de halogenuros de ésteres de ácido fosfórico, caracterizado porque
un éster de ácido fosfórico de la fórmula general I

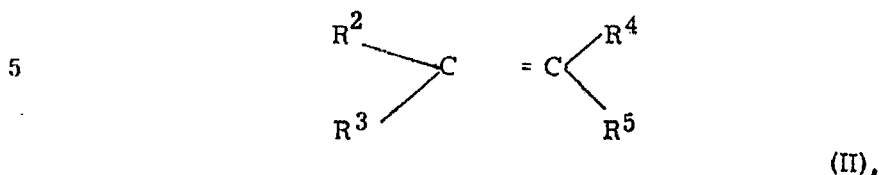


20 en la cual el radical

R es un radical alcoxi eventualmente sustituido por halógeno con 1 a 8
átomos de carbono, y

R' representa un radical alcoxi de C₁ a C₈ eventualmente sustituido por
halógeno, cloro, bromo, fluor o un radical alquilo de C₁ a C₆ o fenilo
25 eventualmente sustituido por halógeno, y

1 X representa fluor, cloro o bromo,
se hace reaccionar simultáneamente con un agente de halogenación y
una olefina de la fórmula general II



en la cual los radicales
 R^2 y R^4 son iguales o diferentes y representan hidrógeno, halógeno o un
radical alcano de C_1 a C_{18} , aciloxi de C_1 a C_6 o alquenilo de C_2 a C_{12}
10 eventualmente sustituido de cadena recta o ramificada, pudiendo mencionarse
como sustituyentes halógeno, el grupo aciloxi o alquiloxi con 1 a 18
átomos de carbono, el grupo aciloxi o alquiloxi con 1 a 18 átomos de car-
bono, el grupo isocianato, dicloruro de isocianuro, clorocarbonilo, ni-
trilo o clorosulfónico, un grupo carbalcoxi con 1 a 8 átomos de carbono
15 en el radical alcohol o un grupo carbamino eventualmente sustituido con
hasta 12 átomos de carbono en la molécula, y además representan un ra-
dical fenilo eventualmente sustituido por halógeno y/o por grupos alquilo
de C_1 a C_4 , y el radical R^4 representa, además de los precitados, tam-
bién el grupo clorocarbonilo o nitrilo, un radical carbalcoxi o un radical
20 carbamino eventualmente sustituido en el átomo de nitrógeno, cada uno
con hasta 9 átomos de carbono en la molécula, un grupo alquilcarbonilo,
un grupo alquilsulfonilo, un grupo arilcarbonilo o un grupo arilsulfonilo,
cada uno con hasta 7 átomos en la molécula o el grupo aldehído, y R_2 y R_4
son conjuntamente, eventualmente por una ligadura adicional entre ellos,
25

1 parte componente de un anillo carbocíclico o heterocíclico de 4 a 12,
preferiblemente 5 o 6 miembros, habiendo como heteroátomos preferi-
blemente oxígeno, azufre o nitrógeno, y

R^3 y R^5 son iguales o diferentes y representan hidrógeno, halógeno o
5 un radical alquilo de C_1 a C_4 .

Como ésteres de ácido fosfórico de acuerdo con la
fórmula general I, preferiblemente sean mencionado tales en que represen-
tan: R un radical alcoxi de C_1 a C_6 , de particular preferencia, el radical
metoxi y el radical etoxi, y

10 R' un radical alcoxi de C_1 a C_4 o un radical alquilo de C_1 a C_3 ,
cloro, bromo, fluor o el radical fenilo, de particular preferencia,
al radical metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, metilo o etilo, y
X cloro,

A título de ejemplo, sean mencionados:

15 monoclورو de éster dimetílico de ácido fosfórico,
monoclورو de éster dietílico de ácido fosfórico,
monofluoruro de éster dimetílico de ácido fosfórico,
monoclورو de éster dibutílico de ácido fosfórico,
dicloruro de éster monometílico de ácido fosfórico,
20 dicloruro de éster monoetílico de ácido fosfórico,
difluoruro de éster monoetílico de ácido fosfórico,
dicloruro de éster mono-(2-cloroetílico) de ácido fosfórico,
dicloruro de éster monoisopropílico de ácido fosfórico,
dicloruro de éster monopropílico de ácido fosfórico,
25 cloruro de éster monometílico de ácido metanofosfónico,

1 cloruro de éster monometílico de ácido metanofosfónico,
cloruro de éster monoetilico de ácido fosfórico etanofosfónico,
cloruro de éster monoetilico de ácido 2-cloro etanofosfónico,
cloruro de éster monometílico de ácido fenilfosfónico.

5 Los ésteres de ácido fosfórico que encuentran em-
pleo para el procedimiento según la invención, son conocidos y pueden ser
preparados por reacción de los correspondientes cloruros de ácido fosfó-
rico, tales como por ejemplo cloruro de fosforilo, con los respectivos
alcoholes (compárese: Houben-Weyl, Methoden der Organische Chemie,
Tomo XII, 2, página 211 (Stuttgart 1964)

10 Como olefinas de acuerdo con la fórmula general
II, de preferencia sean mencionadas tales en que
 R^2 y R^4 son iguales o diferentes y representan hidrógeno, fluor, cloro,
bromo o un radical aciloxi de C_1 a C_5 , un radical alcano de C_1 a C_6
15' o un radical alquenilo de C_2 a C_6 eventualmente substituido, y como
substituyentes de estos radicales sean mencionados cloro, bromo, el
grupo isocianato, el grupo dicloruro de isocianuro, el grupo cloro-
carbonilo, el grupo nitrilo o el grupo clorosulfonilo, un grupo car-
balcoxi, aciloxi o alcoxi con cada vez 1 a 5, particularmente 1 a 3
átomos de carbono en la molécula, así como un grupo carbamino subs-
tituido preferiblemente en el átomo de nitrógeno por metilo o etilo;
20 representando R^2 preferiblemente fluor, cloro o bromo y teniendo
 R^4 el precitado margen de significado, pero no representando simul-
táneamente con R^2 fluor, cloro o bromo.

Además, de preferencia, sean mencionadas tales
25 olefinas en que R^4 representa el grupo clorocarbonilo, el grupo nitrilo, un grupo

1 carbalcoxi o un grupo carbamino mono o dialquilado con 1 a 5 átomos
de carbono en la molécula, un grupo alquilcarbonilo o alquilsulfonilo
con 1 a 4 átomos de carbono en la molécula, así como un grupo arilcar-
bonilo o arilsulfonilo que como radical arilo preferiblemente compren-
5 de el radical fenilo, siendo, de particular preferencia, los radicales
 R^2 , R^3 y R^5 iguales o diferentes y representando R^2 , R^3 y R^5 preferi-
blemente hidrógeno, cloro, bromo o un radical alcano de C_1 a C_6 y sien-
do por lo menos uno de ellos hidrógeno.

 Como olefinas que encuentran empleo para el procedi-
10 miento según la invención, a título de ejemplo, sean mencionados:

 Alquenos ramificados o no ramificados, particularmente
etileno, propileno, buteno-1 y 2, isobuteno, hexeno-1, dodeceno-1, tri-
y tetrapropileno, tetraisobuteno, octeno-1, octadeceno-1, 1-fenil-3,3,
4,4-tetrafluor-ciclo-buteno, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno, ciclo-
15 dodeceno, estireno, α -metilestireno, α - y β -pineno, canfeno; diolefinas,
particularmente butadieno-1,3-isopreno, 2,3-dimetil-butadieno-1,3,
vinilciclohexeno, ciclooctadieno-1,4, olefinas halogenadas, tales como
cloruro de alilo cloruro de metalilo y cloruro de vinilo, 1- y 2-cloro-
preno, 1,4- y 3,4-dicloro-buteno-2, bromuro de vinilo, bromuro de alilo,
20 fluoruro de vinilo, 1,1-dicloro-, 1,1-difluor. y trifluormonocloro-etileno,
1-cloro-ciclohexeno y 3-cloro-ciclohexeno; ésteres, mono- y dialquilami-
das, cloruros y nitrilos de ácidos carboxílicos insaturados, particular-
mente de los ácidos acrílico, metacrílico, crotonico, β , β -dimetil-acrílico,
 β -cloro-acrílico, β , β -dicloro-acrílico, vinilacético, undeceno-carboxílico,
25 oléico, linólico, ciclohexano-1-carboxílico y ciclohexeno-3-carboxílico,

1 maléico, itacónico y fumárico; ésteres y éteres de alcoholes insaturados,
particularmente de alcohol alílico, 1,4-butenodiol, metileno-propanodiol-
1,3, p.ej. éter etil-vinílico, éter butilvinílico, acetato de vinilo y acetato
5 de isopropenilo, 1,3-dioxolen-2-ona; isocianatos y dicloruros de isocianu-
ro con agrupaciones olefínicas, particularmente isocianato de alilo y di-
cloruro de alil-isocianuro, isocianato de 4-cloro-butenilo y dicloruro de
4-clorobutenil-isocianuro, isocianato de isopropenilo; cetonas y sulfonas
con agrupaciones olefínicas, particularmente metil-vinil-cetona, óxido de
mesitilo, fenilvinil-sulfona-3-metil, sulfoleno; derivados olefínicos de
10 ácido sulfónico, particularmente sulfocloruro de β -cloro-vinilo, alilo y
metalilo, vinilo y β,β -dimetilvinilo.

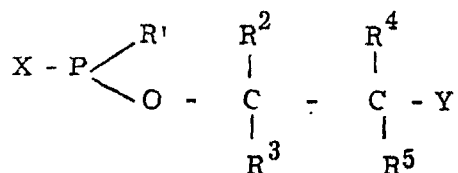
Como olefinas bien particularmente preferidas son tal
de la fórmula general II, en la cual R^2 y/o R^3 representan fluor, cloro o
bromo, particularmente fluor o cloro y R^3 además también puede represen-
15 tar hidrógeno, y los radicales R^4 y R^5 representan cada un hidrógeno, un
radical alcano de C_1 a C_6 o el radical fenilo. A título de ejemplo, sean
mencionados; monofluoretileno, monocloroetileno, monobromo-etileno,
1,1-difluoretileno, 1,1-dicloroetileno, 1-fluor-2-metiletileno, 1-fluor-
2-etiletileno, 1-fluor-2-feniletileno, 1-cloro-propeno-1,2-cloro-propeno-1.

20 Los fluoruros de vinilo respectivamente de vinilideno
aplicados para el procedimiento según la invención, son conocidos o pue-
den ser preparados por procedimientos conocidos, p.ej. por adición de
una molécula HF a correspondientes acetileno s , respectivamente de dos
25

1 moléculas HF a acetilenos, por subsiguiente cloración y deshidrocloración.

Los halogenuros de ésteres de ácido fosfórico obtenibles por el procedimiento según la invención, pueden ser representados por la fórmula general III

5



10

(III)

en la cual los radicales R¹, R₂, R₃, R₄, R₅ y X tienen los mismos significados que en los productos de partida de las formulas generales I y II, respectivamente, e Y representa cloro o bromo, correspondiente al agente de halogenación que encuentra empleo para el procedimiento según la invención.

15

Como halogenuros de ésteres de ácido fosfórico de acuerdo con la fórmula general III, a título de ejemplo, sean detallados:

20

X	Y	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
Cl	Cl	Cl	Cl	H	H	H
Cl	Cl	Cl	Br	H	H	H
Cl	Cl	CH ₃	Cl	H	H	H
Cl	Cl	OCH ₃	Cl	H	H	H
Cl	Cl	OC ₂ H ₅	Cl	H	H	H
Cl	Br	OC ₃ H ₇	Cl	H	H	H
Cl	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	H
Cl	Br	OCH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H
Cl	Cl	Cl	-CH=CH ₂	H	H	H
Cl	Cl	OC ₃ H ₇	C ₆ H ₅	H	H	H

25

- 1 4 a 12, preferiblemente 5 o 6 miembros, habiendo como hetero-
 átomos preferiblemente oxígeno, azufre o nitrógeno, y
 R³ y R⁵ son iguales o diferentes y representan hidrógeno, halógeno o
 un radical alquilo de C₁ a C₄.
- 5 y además compuestos de la fórmula III, en la cual representan
 X fluor, cloro o bromo,
 Y cloro o bromo,
 R¹ un radical alcoxi de C₁ a C₈ eventualmente substituido por halogeno
 asi como fluor, cloro o bromo,
- 10 R² fluor,
 R₃ fluor o hidrógeno y
 R⁴ y/o R⁵ hidrógeno o alquilo de C₁ a C₄ o fenilo.

A título de ejemplo sean mencionados los compuestos deta-
 llados en la Tabla 1;

15

TABLA 1.

20

25

X	Y	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
F	Cl	CH ₃ O	F	F	H	H
Cl	Cl	CH ₃ O	F	F	H	H
Cl	Br	CH ₃ O	F	F	H	H
Cl	Cl	CH ₃ O	F	H	H	H
Cl	Cl	C ₂ H ₅ O	F	H	H	H
Cl	Cl	Cl	F	F	H	H
Cl	Br	Cl	F	F	H	H
Cl	Cl	Cl	F	H	H	H
Cl	Br	Cl	F	H	H	H
F	Cl	F	F	H	H	H
Br	Cl	Br	F	H	H	H
Cl	Cl	CH ₃	F	H	H	H
Cl	Br	CH ₃	F	H	H	H
Cl	Cl	C ₂ H ₅	F	H	H	H
Cl	Cl	C ₃ H ₇	F	H	H	H
Cl	Cl	C ₆ H ₅	F	H	H	H

1 Como agente de halogenación para el procedimiento según
la invención, puede encontrar empleo halógeno elemental, particularmente
cloro o bromo. Naturalmente pueden aplicarse también compuestos que
desdoblan cloro o bromo bajo las condiciones de reacción, p. ej. cloruro
5 de sulfurilo.

La temperatura de reacción, en la reacción según el proce-
dimiento de la invención, en sí no es crítica y puede variar dentro de
límites amplios. Por lo general, se trabaja entre -50 y $+120^{\circ}\text{C}$ conve-
nientemente entre -10 y $+100^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre -10 y $+50^{\circ}\text{C}$.

10 La reacción es llevada a cabo generalmente a la presión
normal,

El procedimiento según la invención es realizado preferi-
blemente en presencia de disolventes o diluyentes. Como tales pueden
ser empleados disolventes orgánicos inertes con relación a los compo-
15 nentes de reacción, tales como p. ej. hidrocarburos alifáticos y aromá-
ticos clorados, diclorometano, cloroformo, clorobenceno o diclorobenceno,
o también un exceso del respectivo halógeno de éster de ácido fosfórico,
siempre que éste sea líquido bajo las condiciones de reacción.

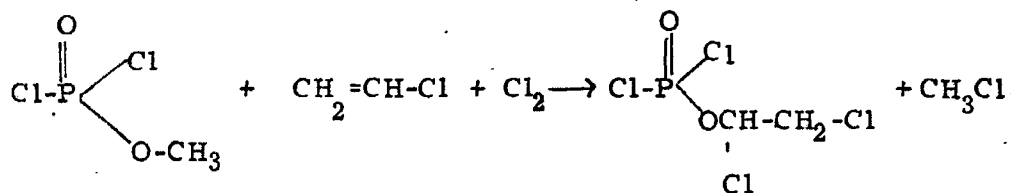
En algunos casos se ha comprobado también ser ventajoso
20 agregar a la mezcla de reacción catalizadores de Friedel-Crafts, parti-
cularmente p. ej. cloruro de hierro trivalente, cloruro de zinc o cloruro
de aluminio, en pequeña cantidad.

El procedimiento según la invención es realizado convenien-
25 temente con el empleo de cantidades equivalentes de agentes de halogena-
ción y de cantidades por lo menos equivalentes del halógeno

1 de éster de ácido fosfórico aplicado como material de partida, calcula-
das sobre la olefina, a fin de lograr buenos rendimientos. Resultados
particularmente buenos son obtenidos con la aplicación de un exceso del
halogenuro de éster de ácido fosfórico aplicado, p.ej. en la relación molar
5 de 1:1 hasta de 5:1, calculada sobre la olefina aplicada.

El procedimiento puede ser explicado más detalladamente
con el ejemplo de la reacción de dicloruro de éster monometílico de ácido
fosfórico con cloruro de vinilo como olefina y con cloro como agente de
halogenación, por el siguiente esquema de formulas:

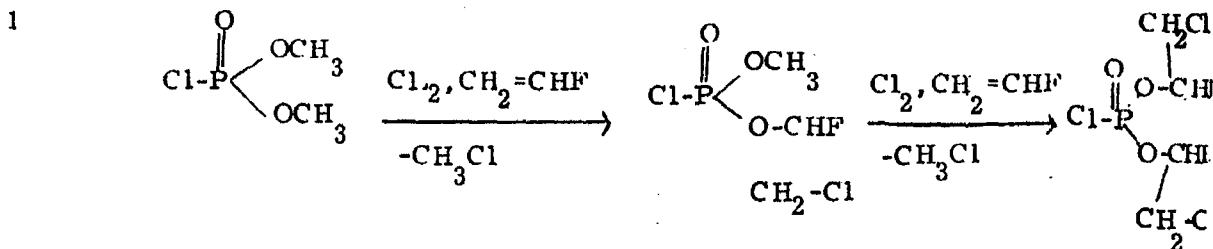
10



15

Para el caso de que el éster de ácido fosfórico que encuen-
tra aplicación como material de partida, comprende dos grupos alcoxi
como substituyentes R y R', la reacción según el procedimiento de la
invención, con un correspondiente exceso de olefina y de agentes de halo-
genación, por substitución de ambos grupos alcoxi puede ser conducida ul-
teriormente en etapas a dos nuevos monohalogenuros de diésteres de ácido
20 fosfórico, cuyo caso es explicado más detalladamente con el ejemplo de
la reacción de monocloruro de éster dimetílico de ácido fosfórico con fluo-
ruro de vinilo como olefina o con cloro como agente de cloración, por el
siguiente esquema de fórmulas:

25



5 En este caso el halogenuro de éster de ácido fosfórico obtenible como producto, en lugar del radical R', el radical

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^2 \text{ R}^4 \\
 | \quad | \\
 \text{-O-C-C-Y} \\
 | \quad | \\
 \text{R}^3 \text{ R}^5
 \end{array}$$

Para la realización práctica del procedimiento según la invención, se parte convenientemente con el halogenuro de éster de ácido fosfórico eventualmente en un disolvente o diluyente inerte y se mezcla esta solución a las temperaturas indicadas simultáneamente con el agente de halogenación y la olefina, regulándose la temperatura interna de la mezcla por refrigeración exterior. Después del decrecimiento de la reacción, se agita la mezcla para completar la reacción todavía durante cierto tiempo bajo calentamiento preferiblemente a 40 hasta 100°C). Subsiguientemente se enfría la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se la elabora según métodos usuales, p.ej. por destilación fraccionada en vacío.

Los productos obtenibles por el procedimiento según la invención, por lo general, se presentan en forma de aceites incoloros hasta debilmente amarillos insolubles en agua que, por lo general, pueden ser destilados sin descomposición bajo presión reducida. Si, como producto, se obtienen mezclas de diversos isómeros, éstos pueden ser separados por destilación fraccionada.

Una ventaja del procedimiento según la invención consiste en que la producción de halogenuros de ésteres de ácido fosfórico conocidos

1 es considerablemente simplificada y en que son obtenibles numerosos
nuevos compuestos de esta índole que no son preparables según métodos
hasta ahora conocidos.

5 Una ventaja ulterior reside en la aplicabilidad universal, así
como en la posibilidad de realización técnica sencilla y en la fácil obtención
de los productos de partida necesarios. Son de ventaja también la elevada
pureza y el buen rendimiento de los productos obtenibles según el pro-
cedimiento de la invención.

10 Los cloruros de ésteres de ácido fosfórico preparables por
el procedimiento según la invención sirven de productos intermedios para
la producción de insecticidas, acaricidas, nematocidas e ignífugos
(compárese: Patente norte-americana No. 2.947.773 /Tabla 1).

Ejemplo 1.

15 A la temperatura de -5 a 0°C bajo agitación y refrigeración,
en 308 g de monocloruro de éster dimetilico de ácido fosfónico $(\text{CH}_3\text{O})_2$
 POCl se introducen simultáneamente 55 g de fluoruro de vinilo y 70 g de
cloro. Después de la reacción primeramente se desgasifica a la tempera-
tura ambiente en vacío y subsiguientemente se lleva a cabo la destilación
fraccionada. Se obtienen 143 g (= 69 % de teoría) de monocloruro de éster
20 O-metil-O-(2-cloro-1-fluoretílico) de ácido fosfórico de la fórmula Cl-
 $\text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{OCHF-CH}_2\text{Cl})$ del margen de ebullición de P. e. $0,3$: $69-72^{\circ}\text{C}$
y 11 g (= 8% de la teoría) de monocloruro de éster di-(2-cloro-1-fluoretílico
de ácido fosfórico de la fórmula $\text{Cl-PO}(\text{OCHF-CH}_2\text{Cl})_2$ del margen de
ebullición P. f. $0,2$: $85 - 90^{\circ}\text{C}$.

1

Ejemplo 2.

Análogamente al Ejemplo 1, en lugar de las cantidades ahí indicadas, se hacen reaccionar 600 g de $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POCl}$, 195 g de Cl_2 y 140 g de fluoruro de vinilo. En este caso, se obtienen 307 g (52 % de la teoría) del compuesto $\text{Cl-PO}(\text{OCH}_3)(\text{OCHF-CH}_2\text{Cl})$ y 72 g (21,5% de la teoría) del compuesto $\text{Cl-PO}(\text{OCHF-CH}_2\text{Cl})_2$.

5

Ejemplo 3.

Se introducen 172 g de monocloruro de éster dietílico de ácido fosfórico $\text{Cl-PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ en 71 g de cloro y 90 g de cloruro de vinilo. Por refrigeración se mantiene la temperatura a aproximadamente 0°C . Se calienta la mezcla de reacción a 50°C para la eliminación de cloruro de etilo y subsiguientemente se la somete a la destilación fraccionada. Se obtienen 105 g (=43,5% de la teoría) de monocloruro de éster O-etil-O-(1,2-dicloroetílico de ácido fosfórico de la fórmula $\text{Cl-PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCHCl-CH}_2\text{Cl})$ de punto de ebullición P. e. $0,1$: 72°C y 52 g (= 33,4% de la teoría) de monocloruro de éster di-(1,2-dicloroetílico) de ácido fosfórico $\text{Cl-PO}(\text{OCHCl-CH}_2\text{Cl})_2$ del punto de ebullición P. e. $0,1$: 110°C .

10

15

Ejemplo 4.

En 212 g de $\text{Cl-PO}(\text{OCH}_3)_2$, a aproximadamente 0°C bajo agitación y refrigeración, simultáneamente se introducen 70 g de fluoruro de vinilo y se instilan 117 g de bromo. Luego se desgasifica en la bomba de cloro de agua y se somete la mezcla de reacción a la destilación fraccionada. Se obtienen 120 g (=65% de la teoría) de monocloruro de éster O-metil-O-(2-bromo-1-fluoretílico) de la fórmula $\text{Cl-PO}(\text{OCH}_3)(\text{OCHF-CH}_2\text{Br})$ del margen de ebullición P. e. $0,2$: $100-105^\circ\text{C}/0,15$ mm Hg.

20

25

Ejemplo 5.

En 20 g de dicloruro de éster monopropílico de ácido fosfórico $\text{Cl}_2\text{PO-O-nC}_3\text{H}_7$ se introducen, a la temperatura de -10 a 0°C , 20 g de cloro y 20 g de fluoruro de vinilo. Por destilación fraccionada se obtienen 20,2 g (=85 % de la teoría, calculado sobre dicloruro de éster propílico de ácido fosfórico aplicado de dicloruro de éster (2-cloro-1-fluoroetilico) de ácido fosfórico de la fórmula $\text{Cl}_2\text{PO-OCHF-CH}_2\text{Cl}$, margen de ebullición de $46-48^\circ\text{C}/0,2$ mm Hg.

Ejemplo 6.

En 80 g de dicloruro de éster monoetilico de ácido fosfórico se introducen a aproximadamente 0°C 30 g de fluoruro de vinilo y 40 g de cloro. Después de la elaboración por destilación fraccionada, se obtienen 75 g (= 77,5% de la teoría, calculado sobre cloruro de éster etílico de ácido fosfórico aplicado) del compuesto $\text{Cl}_2\text{PO-O-CHF-CH}_2\text{Cl}$, margen de ebullición de $43-46^\circ\text{C}/0,1$ mm Hg.

Ejemplo 7.

En 20 g de dicloruro de éster monopropílico de ácido fosfórico se introducen 20 g de cloruro de vinilo y 20 g de cloro, manteniéndose por refrigeración la temperatura de reacción entre 0° y $+10^\circ\text{C}$.

La elaboración por destilación de 16 g (= 62,5% de la teoría) de dicloruro de éster (1,2-dicloroetilico) de ácido fosfórico, margen de ebullición de $56-60^\circ\text{C}/0,1$ mm Hg.

Ejemplo 8.

En 80 g de dicloruro de éster monoetilico de ácido fosfórico a la temperatura de -5° a 0°C simultáneamente se instilan 80 g de

1 bromuro de vinilo y se introducen 45 g de cloro, compensándose el
calor de reacción por un baño de refrigeración. Por destilación fraccio-
nada de la mezcla de producto obtenida, se obtienen 52 g (= 40 % de la
teoría) del compuesto $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHBr}-\text{O}-\text{POCl}_2$, margen de ebullición 66°
5 a $68^\circ\text{C}/0,1$ mm Hg.

Ejemplo 9.

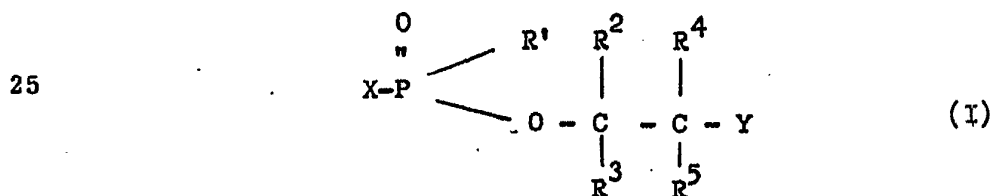
En 135 g de cloruro de éster monoetílico de ácido etano-
fosfónico a una temperatura de -10 a 0°C bajo refrigeración se introducen
110 g de cloro y 75 g de fluoruro de vinilo. Subsiguientemente, la mezcla
10 de reacción es desgasificada a 25°C en la bomba de chorro de agua y en-
tonces es destilada por instilación en un matraz de destilación (baño de
 150°C) a un vacío de 3 a 6 mm Hg. El destilado es fraccionado mediante
una columna de Vigreux de 20 cm. Se obtienen 120 g (= 83% de la teoría
calculado sobre cloruro de éster monoetílico de ácido etanofosfónico),
15 de cloruro de éster 1-fluor-2-cloro-etílico de ácido etanosulfónico.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
su principio fundamental.

20

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar halogenuros de
ésteres de ácido fosfórico, de fórmula general:



1 en la cual X representa fluor, cloro o bromo; Y es cloro o
bromo; R' es un radical alcoxi C₁ a C₈ eventualmente susti-
tuido por halógeno, cloro, bromo, fluor, o un radical alqui-
lo de C₁ a C₆ o fenilo eventualmente sustituido por halóge-
5 no; R² y R⁴ son iguales o diferentes y representan hidróge-
no, halógeno o un radical alcano de C₁ a C₁₈, aciloxi de C₁
a C₆ o alquenilo de C₂ a C₁₂ eventualmente sustituido de ca-
dena recta o ramificada pudiendo mencionarse como sustituyen-
tes halógeno, el grupo aciloxi, o alquiloxi con 1 a 18 áto-
10 mos de carbono, el grupo isocianato, dicloruro de isocianuro,
clorocarbonilo, nitrilo o clorosulfónico, un grupo carbalcoxi
con 1 a 8 átomos de carbono en el radical alcohol o un grupo
carbamino eventualmente sustituido con hasta 12 átomos de car-
bono en la molécula, y además representan un radical fenilo
15 eventualmente sustituido por halógeno y/o por grupos alquilo
de C₁ a C₄, y el radical R⁴ representa, además de los precita-
dos, también el grupo clorocarbonilo o nitrilo, un radical
carbalcoxi o un radical carbamino eventualmente sustituido
en el átomo de nitrógeno, cada uno con hasta 9 átomos de car-
20 bono en la molécula, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alquil-
sulfonilo, un grupo arilcarbonilo o un grupo arilsulfonilo,
cada uno con hasta 7 átomos en la molécula o el grupo alde-
hido, y R₂ y R₄ son conjuntamente, eventualmente por una li-
gadura adicional entre ellos parte componente de un anillo
25 carbocíclico o heterocíclico de 4 a 12, preferiblemente 5 ó
6 miembros, habiendo como heteroátomos preferiblemente oxígeno,

