

446181



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDAD (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 12 177.1	20 de marzo de 1.975	República Federal Alemana

(37) FECHA DE PUBLICIDAD	(41) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(42) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F//A01N	

(44) TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la producción de éster de ácido 0,0-dimetil-, respectivamente 0,0-dietil-0-(2,2-diclorovinil)-tio- nofosfórico.

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

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR(ES)
Dr. Wilhelm Sirrenberg Dr. Reimer Cöln.

(73) TITULAR(ES)

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

POOR
QUALITY

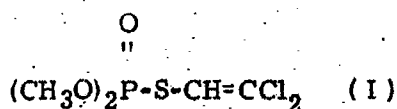
1 La presente invención se refiere a un nuevo
procedimiento ventajoso para la producción de ésteres de ácidos
O,O-dimetil- y O,O-dietil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfóricos, cuyos
ésteres, como es conocido son empleados como insecticidas.

5 Ya se ha descrito que el éster de ácido
O,O-dimetil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico puede ser obtenido, si
dicloruro de ácido O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico se hace reaccionar
con metanol. Ese procedimiento, sin embargo, presenta una serie de
desventajas. Así, el dicloruro de éster de ácido O-(2,2-diclorovinil)-tio-
10 nofosfórico requerido como producto de partida, es obtenido a partir del
correspondiente compuesto de oxígeno por reacción con pentasulfuro de
fósforo tan solo a temperaturas muy elevadas (alrededor de 150°C) con
rendimientos malos (inferiores a un 30 % de la teoría).- Además, la re-
accion ulterior del dicloruro con metanol puede ser llevada a cabo sola-
15 mente con un rendimiento de un 50 % de la teoría, de modo que para las
dos etapas resulta un rendimiento total de aproximadamente un 15 %.
La utilidad de ese procedimiento, por consiguiente, está limitada (com-
párese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana
No. 2.150.108).

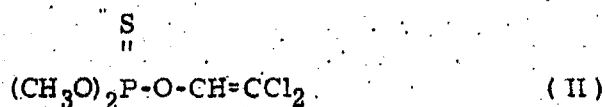
20 Además es conocido que los compuestos pre-
parados según el procedimiento de la Patente publicada de la Rep. Fed.
Alemana No. 1.058.046, no tienen la constitución de ésteres de ácidos
O,O-dialquil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfóricos (compárese: Patente
publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.133.199).

25 Además está descrito en la literatura que una

1 producción del éster de ácido O, O-dimetil-O-(2, 2-dicloro-vinil)-tiono-
fosfórico a partir de tioletosfilito de dimetil y de cloral no es posible, en
vista de que la reacción toma otro desarrollo (compárese: Patente belga
No. 623.551 y Pelchowicz, J. Chem. Soc. 1961, páginas 241 y siguientes).
5 Como producto final, se obtiene el compuesto isomero de la fórmula (I).



Es conocido que para la producción del corres-
pondiente tiono-compuesto de la fórmula (II)



10 los métodos usuales para la obtención de fosfatos de vinilo y de determi-
nados tioletosfosfatos fallan (vease: Patente publicada no examinada de la
Rep. Fed. Alemana No. 2.150.108, páginas 3 y 4). Conforme a ello, la
15 reacción clásica de Perkon que es aplicada para la producción de fosfatos
de vinilo, no conduce a los correspondientes tioletosfosfatos de vinilo. Si se
hace reaccionar un tioletosfilito trialquílico (fosforotioito trialquílico) se
hace reaccionar con cloral, el producto resultante de esa reacción es un
tioletosfosfato de O-halogenovinilo. Otros procedimientos usuales tampoco
20 se muestran apropiados (compárese: Patente publicada no examinada de
la Rep. Fed. Alemana No. 2.150.108, páginas 3 y 4).

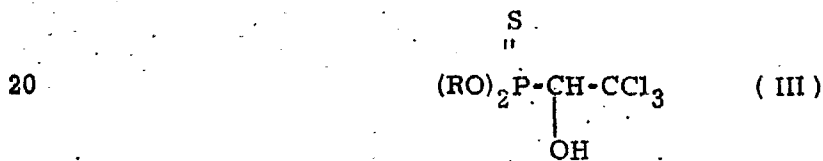
Además es conocido que se obtiene el compues-
to de la fórmula II según la patente publicada no examinada de la Rep. Fed,
Alemana No. 2.238.921, de tal manera que sobre tioletosfilito de dimetilo
25

1 se hacen actuar, en presencia de una base como catalizador, cloral y
alcoholato de álcali. También ese procedimiento implica ciertas dificultades,
pues, es conocido que ésteres O,O-dialquílicos de ácido tiosfosfo-
roso en disolventes inertes forman sales alcalinas que por humedad o en
5 el tratamiento con agua dentro de poco tiempo son saponificados forman-
do sales de ésteres O-monoalquílicos de ácido tiosfosforoso. Las sales al-
calinas se forman también en alcohol en exceso por adición de alcohol
(véase: Houben-Weyl, Tomo XII / 2, página 97).

En todos los casos, por esta reacción secundaria
10 o de apartamiento, una parte del éster O,O-dialquílico de ácido tío-
fosforoso es sustraída a la reacción propiamente dicha.

Por ésto, existe gran interés en un procedi-
miento que no tenga ninguno de estos defectos y que elimine las dificulta-
des existentes.

15 Ahora se ha encontrado que se obtienen ésteres
de ácido O,O-dimetil- y O,O-dietil-O-(2,2-diclorovinil)-tiosfosfóricos,
si ésteres de ácido O,O-dimetil-, respectivamente O,O-dietil-1-hidroxil-
2,2,2-tricloroetano-tiosfosfórico de la fórmula (III)



en la cual

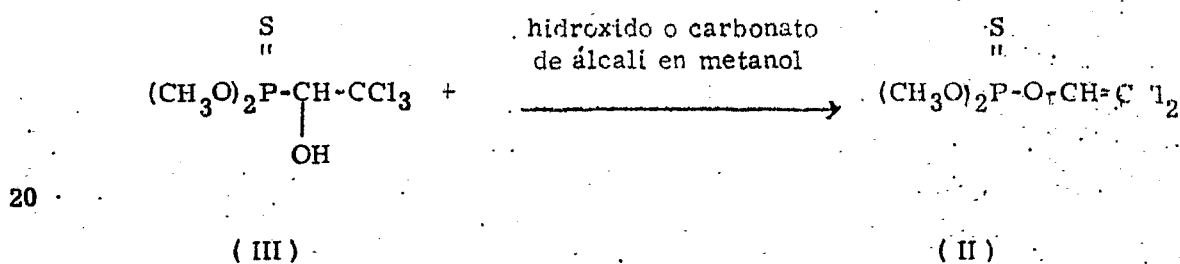
R significa un radical metilo o etilo,

se tratan con la solución de una cantidad equivalente de un alcoholato
25 de álcali o la solución de un hidróxido o carbonato de álcali en un alcohol,

1 alcoholato de sodio solido caro y, en su lugar, puede encontrar apli-
cación una solución de metilato, respectivamente etilato de sodio en
metanol o etanol, necesitándose según la Patente publicada no examina-
da de la Rep. Fed. Alemana No. 2.150.108, 2 moles de metilato de sodio
5 por cada mol de producto previo, mientras que según la invención se
requiere tan solo 1 mol de alcoholato de sodio disuelto en metanol o eta-
nol, lo que significa una economía considerable.

Una ventaja ulterior del procedimiento resi-
de en que, según una variante, puede renunciarse totalmente a la apli-
cación de alcoholato de sodio y que con igual resultado es aplicada la so-
10 lución de un hidróxido o carbonato de álcali en metanol o etanol.

Si, como sustancia de partida, se emplea el
éster de ácido O, O-dimetil-1-hidroxi-2, 2, 2-tricloroetano-tionofosfóni-
co y una solución de hidróxido o carbonato de álcali en metanol, el desa-
15 rrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema
de fórmulas:



20 Por la ecuación precedente están definidos
terminantemente el producto de partida y el producto final.

El éster de ácido O, O-dimetil-, respectiva-
25 mente O, O-dietyl-1-hidroxi-2, 2, 2-tricloroetano-tionofosfónico a emplear

1 como sustancia de partida, aún no es conocido, pero puede ser obtenido
según una proposición no perteneciente al estado de la técnica en contra
de la doctrina válida (Pelchlowicz; J. Chem. Soc. 1901, páginas 241 y si-
guientes) a partir de tiolfosfito de dimetilo, respectivamente dietilo, y
3 de cloral.

El procedimiento según la invención es realiza-
ble sin o con el empleo adicional de disolventes. Como tales entran en
consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen
preferiblemente hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno;
10 éteres, tales como éter dietílico, dioxano; hidrocarburos clorados, tales
como cloruro de metileno, cloruro de etileno; cetonas, tales como aceto-
na, butanona; nitrilos, tales como acetonitrilo y benzonitrilo. Asimismo,
como disolventes, pueden emplearse ciertos alcoholes, tales como meta-
nol, etanol, propanol y butanol, dándose preferencia convenientemente al
15 metanol o etanol, en vista de que así reesterificaciones son excluidas.

La reacción es llevada a cabo a temperaturas
entre -20 y + 100°C, preferiblemente entre + 10 y + 20°C y bajo presión
normal.

En la realización del procedimiento según la
20 invención, por mol de éster de ácido O, O-dimetil- u O, O-dietil-1-hidro-
xi-2, 2, 2-tricloroetano-tionofosfónico, se aplica 1 mol de hidróxido de ál-
cali o 1/2 mol de carbonato de álcali. Mayores apartamientos de esta re-
lación tienen como consecuencias un producto impuro y elevadas pérdidas
de rendimientos.

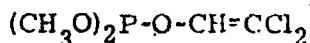
25 Como ya se ha mencionado arriba, los ésteres

1 de los ácidos O, O-dimetil- y O, O-dietil-O-(2, 2, 2-diclorovinil)-típo-
fosfóricos, gracias a sus correspondientes propiedades, encuentran
aplicación sobre todo como insecticidas, particularmente en el sector
de la protección de las plantas, así como en los sectores de la higiene
5 y de la protección de provisiones.

Los siguientes ejemplos explican más deta-
lladamente el procedimiento reivindicado.

Ejemplo 1.

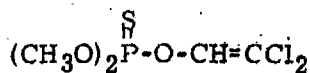
S
"



En una solución de 27,3 g (0,1 mol) de éster
de ácido O, O-dimetil-1-hidroxi-2, 2, 2-tricloroetano-tionofosfónico en
50 ml de metanol, a 10-20°C, se instilan 2,3 g de sodio disueltos en
metanol. Se agita la mezcla durante 15 minutos a 30°C, se la enfría y
15 se la introduce bajo agitación en agua helada. Se extrae la solución acuosa
dos veces con cloruro de metileno, se lavan los extractos reunidos
de cloruro de metileno una vez con agua y se los deshidratan subsi-
guientemente. Después de la eliminación del disolvente por destilación
bajo presión reducida, se obtienen 23,5 g de un aceite que tiene un con-
20 tenido -determinado por cromatografía de gas - de un 92,4 % de éster
de ácido O, O-dimetil-O-(2, 2-diclorovinil)-tiofosfórico. En caso necesari-
o puede destilarse el producto en bruto. Tiene un punto de ebullición
de 76-80 % / 2 mm Hg; el índice de refracción asciende a n_D^{22} : 1,4964. La
25 constitución del compuesto está garantizada por la espectografía de reso-

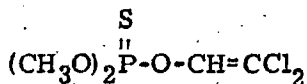
nancia magnética nuclear (RMN).

Ejemplo 2.



En una solución de 27,3 g (0,1 mol) de éster de ácido O,O-dimetil-1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano-tiofosfónico en 30 ml de metanol, se instila a 30°C una solución consistente en 6,9 g de carbonato de potasio, 20 ml de metanol y 20 ml de agua. Subsiguientemente se sigue trabajando como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtienen 23,6 g de un aceite con un contenido determinado por cromatografía de gas de un 58 % de la teoría de éster de ácido O,O-dimetil-O-(2,2-diclorovinil)-tiofosfórico.

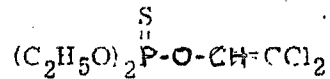
Ejemplo 3.



En una mezcla de 137,0 g (0,5 moles) de tiofosfonato de O,O-dimetil-1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano y de 200 ml de tolueno, se instila bajo agitación y refrigeración exterior dentro de 20 minutos la solución de 21,6 g (0,54 moles) de hidróxido de sodio en 100 g de metanol, manteniéndose la temperatura interior entre 15 y 20°C. Después de una agitación durante una hora a 20°C, la mezcla de reacción es agitada cuatro a cinco veces, cada vez con 200 a 250 ml de agua, y entonces la fase orgánica es deshidratada con 25 g de sulfato de sodio y librada del disolvente en el evaporador rotativo bajo presión reducida. Con la destilación fraccionada, el residuo da 95,5 g (80,5 % de la teoría) de éster de ácido O,O-dimetil-O-(2,2-diclorovinil)-tiofosfórico como un líquido incoloro del

1 punto de ebullición de 78°C/2 mm Hg. El índice de refracción asciende a n_D^{19} : 1,4990. Según cromatografía de gas, contenido: 99,2 %.

Ejemplo 4.



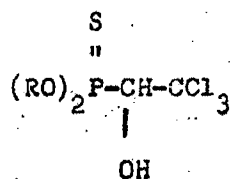
En una solución de 1508 g (5 mol) de tionofosfonato de O,O-dietil-1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano en 2 litros de tolueno, bajo agitación y refrigeración exterior, a una temperatura interior de 15 a 20°C en el transcurso de una hora, se hace entrar una solución etanólica que contiene 5 moles de etilato de sodio. Después de una agitación de la mezcla durante una hora, se la lava con agua, se la deshidrata y se elimina el disolvente bajo presión reducida. Quedan 994,1 g (75,0 % de la teoría) de éster de ácido O,O-dietil-2,2-diclorovinil-tionofosfórico como un líquido debilmente amarillento con el punto de ebullición de 89°C/2 mm Hg y el índice de refracción n_D^{18} : 1,4875.

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción del éster de ácido O,O-dimetil-, respectivamente O,O-dietil-O-(2,2-diclorovinil)-tionofosfórico, caracterizado porque se hace reaccionar el éster de ácido O,O-dimetil-, respectiva-

1 mente 0,0-dietil-1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano-tionofosfónico de fórmula:



5

en la cual R significa un radical metilo o etilo, a temperaturas entre -20 y + 100°C, con una solución de una cantidad equivalente de un alcoholato o carbonato de alcali o de la solución de un hidróxido o carbonato de alcali, en un alcohol.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como alcohol se emplea metanol.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como alcohol se emplea etanol.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trabaja a temperaturas de + 10 a + 20°C.

20

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque por mol de éster de ácido 0,0-dimetil-, respectivamente 0,0-dietil-1-hidroxi-2,2,2-tricloroetano-tionofosfónico se aplica 1 mol de hidróxido de alcali ó 1/2 mol de carbonato de alcali.

25

6.- Procedimiento para la producción del éster de ácido 0,0-dimetil-, respectivamente 0,0-dietil-O-(2,2-di-

1 clorovinil)-tienofosfórico, tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

5

Madrid;

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

Dr. GONZALEZ ACEVEDO Y TORRES
Firmado L. García Fernández

