



10 ES	11 NUMERO 450.863	10 A 1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 20 AGO. 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 607.078	22 Agosto 1975	U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07 F // A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA ---
------------------------	---	---

54 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para preparar fosforodictloridotiolatos"

71 SOLICITANTE (S)

ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)

Horst O. Bayer y William S. Hurt

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

U.S. Serial No. 607.078 - Case No. 75-44-SPA
EX-GB-II

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A., por "Procedimiento para preparar fosforodichloridotiolatos", con prioridad de la solicitud norteamericana 607.078 de fecha 22 Agosto 1975. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar ciertos fosforodichloridotiolatos S-sustituidos que son útiles como intermedios en la preparación de ciertos fosforocloridotiolatos O,S-disustituidos, que a su vez son útiles como intermedios en la preparación de pesticidas de organofósforo conocidos, tales como los descritos en las patentes US 3.374.293, 3.784.654 y 3.839.509 y en otras patentes demasiado numerosas para mencionarlas. Los fosforodichloridotiolatos producidos por medio de la presente invención pueden convertirse en fosforocloridotiolatos O,S-disustituidos por varios métodos que se hallan fácilmente al alcance de los entendidos en la técnica. Uno de los métodos implica hacer reaccionar el fosforodichloridotiolato S-sustituido
- 5.
- 10.

tuido con un alcohol en presencia de un barredor de ácido, por ejemplo una amina terciaria, para producir el correspondiente fosforocloridotiolato O,S-disustituido. - - - - -

Los procedimientos conocidos para preparar compues

- 5. tos de fosforodichlorotiolatos, son desventajosos debido a que son caros y largos y a que dan frecuentemente lugar a productos finales contaminados y a bajos rendimientos. Por ejemplo, es conocido que los fosforodichloridotiolatos S-alquílicos pueden obtenerse preparando el cloruro de alquilsul
- 10. fenilo por medio de cloración a baja temperatura y añadiendo subsiguientemente el cloruro de sulfenilo al tricloruro de fósforo, en un exceso de dióxido de azufre líquido a -50°C. Sin embargo, los requisitos de utilizar temperaturas bajas y exceso de dióxido de azufre resultan caros y largos y por
- 15. ello limitan severamente las posibilidades prácticas de este proceso. - - - - -

Los compuestos preparados por medio del procedimiento de la presente invención son los que tienen la fórmula:



en donde R es - - - - -

- 20. a) un grupo alquilo C₁-C₁₀, preferentemente un grupo alquilo C₁-C₇ y más preferentemente un grupo alquilo C₂-C₄, opcionalmente sustituido con un

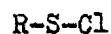
II

5. grupo alcoxi C_1-C_4 , preferentemente un grupo metoxi o etoxi, un grupo alquiltío C_1-C_4 , preferentemente un grupo metiltío o etiltío, o un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro; - - - - -
- b) un grupo cicloalquilo C_3-C_6 , preferentemente un grupo ciclohexilo; - - - - -
- c) un grupo aralquilo C_7-C_{10} , preferentemente un grupo bencilo o fenetilo, opcionalmente subtituido con hasta 3 substituyentes que pueden ser iguales o diferentes y que se eligen de entre alquilo C_1-C_5 , preferentemente metilo; alcoxi C_1-C_5 , preferentemente metoxi; halógeno, preferentemente cloro; o nitro; o - - - - -
10. d) un grupo arilo C_6-C_{10} , preferentemente fenilo, opcionalmente substituido con hasta 3 substituyentes que pueden ser iguales o diferentes y que se eligen entre alquilo C_1-C_5 , preferentemente metilo; alcoxi C_1-C_5 , preferentemente metoxi; halógeno, preferentemente cloro; o nitro. - - -
15. - - - - -
20. - - - - -

El procedimiento de la invención se aplica preferentemente a la preparación de un compuesto de la fórmula I en la que R es un grupo alquilo C_1-C_7 , especialmente un grupo alquilo C_2-C_4 . - - - - -

Tal como se usan en esta memoria y en las reivindicaciones, las expresiones "alquilo", "alcoxi", "alquiltio" y "aralquilo" significan grupos que tienen una configuración espacial de cadena recta o ramificada. - - - - -

5. Un compuesto de la fórmula I se prepara, según la invención, por medio de un procedimiento que implica hacer reaccionar, a una temperatura del orden de unos -20°C a unos 50°C , un cloruro de sulfenilo de la fórmula: - - - - -



10. en donde R es como se ha definido para la fórmula I, con tricloruro de fósforo y agua o un ácido carboxílico para dar el compuesto deseado. - - - - -

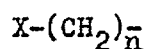
15. El procedimiento proporcionado por la invención no requiere el uso de bajas temperaturas o del pestilente y tóxico dióxido de azufre y origina el compuesto deseado con alto rendimiento y con buena pureza. - - - - -

Puede emplearse cualquier ácido carboxílico en el procedimiento de esta invención; sin embargo, se prefiere un ácido carboxílico que no contenga ceto o aldo, es decir un ácido distinto del ácido cetocarboxílico o aldocarboxílico.-

20. Los ácidos carboxílicos más preferidos pueden representarse por medio de la fórmula: - - - - -



5. en donde Y es un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₈, opcionalmente substituido con hasta tres átomos de halógeno, que pueden ser iguales o diferentes, pero que es o son preferentemente cloro; un grupo de la fórmula: - - - - -



10. en donde X es un grupo ciano; un grupo fenilo opcionalmente substituido con hasta tres substituyentes que pueden ser iguales o diferentes y que se eligen de entre alquilo C₁-C₅, preferentemente metilo, alcoxi C₁-C₅, preferentemente metoxi, halógeno, preferentemente cloro, o nitro; o un grupo de la fórmula: - - - - -

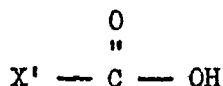


15. en donde R' es un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi C₁-C₅ o un grupo fenoxi, opcionalmente substituido con hasta tres substituyentes que pueden ser iguales o diferentes y que se eligen de entre grupos alquilo C₁-C₅, preferentemente metilo, grupos alcoxi C₁-C₅, preferentemente metoxi, halógeno, preferentemente átomos de cloro, o nitro; - - -

20. y

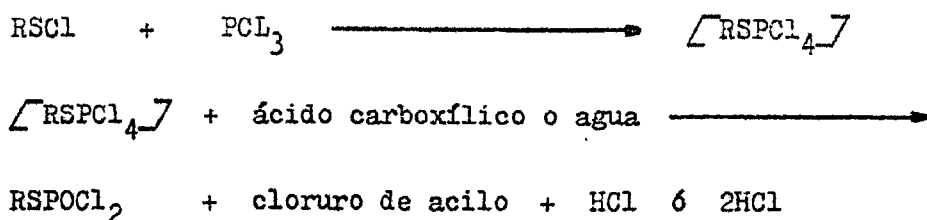
n es cero o un entero de 1 a 8. - - - - -

Los ácidos carboxílicos más preferidos pueden re-
presentarse por medio de la fórmula: - - - - -



5. en donde X' es un grupo alquilo C₁-C₆, preferentemente un grupo alquilo C₁-C₃, o un grupo fenilo. Entre los ácidos preferidos, los ácidos acético y propiónico son los más preferidos y el ácido acético es especialmente preferido. - - - - -

La realización del presente procedimiento puede re-
presentarse como sigue: - - - - -



en donde R es como se ha definido anteriormente. - - - - -

10. En el procedimiento representado anteriormente, se prefiere un ácido carboxílico respecto al agua, dado que cuando se utiliza un ácido carboxílico se obtiene como subproducto un intermedio químico valioso, que es un cloruro de acilo. Si se desea, el cloruro de acilo obtenido puede hidrolizarse para formar el correspondiente ácido carboxílico,
15. que puede utilizarse entonces en síntesis adicionales de los compuestos deseados. - - - - -

El procedimiento de preparación puede realizarse con o sin disolvente; sin embargo, se prefiere la presencia de un disolvente orgánico inerte. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos aromáticos y alifáticos halogenados, especialmente clorados, tales como clorobenceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y percloroetileno, y ésteres de ácido carboxílico, tales como acetato de etilo y acetato de butilo. Los disolventes preferidos son hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos halogenados, especialmente tolueno, xileno y clorobenceno. El disolvente más preferido es clorobenceno. - - - - -

5.

10.

La reacción se realiza preferentemente a una temperatura del orden de unos -5°C a unos 30°C . De manera general, se prefiere una relación substancialmente equimolar de reaccionantes, aunque pueden emplearse excesos molares de hasta el 100% de cualquiera de los reaccionantes. - - - - -

15.

Los productos de reacción pueden recuperarse por destilación fraccionaria a presiones reducidas o por otras técnicas convencionales. Los productos así obtenidos pueden utilizarse en síntesis adicionales sin ulterior purificación.

20.

Los ejemplos típicos de ácidos carboxílicos que pueden emplearse en el procedimiento de esta invención son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido benzoico, ácido p-clorobenzoico, ácido cloropropiónico, ácido tricloroacético, ácido fenilacé

25.

tico, ácido cianoacético, monometiléster de ácido oxálico, ácido malónico y ácido succínico. - - - - -

Según el procedimiento preferido de esta invención, el reaccionante de cloruro de sulfenilo se forma in situ haciendo reaccionar el correspondiente mercaptano (RSH) o disulfuro (RSSR), preferentemente el mercaptano, con un agente de cloración. Este procedimiento es especialmente ventajoso puesto que puede realizarse en una sola etapa continua sin el aislamiento de ninguno de los reaccionantes o intermedios.

10. Cuando se emplea un disulfuro en la formación del cloruro de sulfenilo los cuatro reaccionantes, es decir el disulfuro, el agente de cloración, el tricloruro de fósforo y el ácido carboxílico o el agua, pueden disponerse conjuntamente en cualquier orden. Sin embargo, se prefiere disponer conjuntamente primero el disulfuro y dos de los otros reaccionantes y disponer después el cuarto reaccionante, en particular el agente de cloración. Una secuencia más preferida implica a) disponer conjuntamente el disulfuro y el ácido dicarboxílico o el agua (preferentemente el ácido carboxílico),
15. b) disponer el agente de cloración y después c) disponer el
20. tricloruro de fósforo. - - - - -

25. Cuando se emplea un mercaptano en la formación del cloruro de sulfenilo, los reaccionantes pueden disponerse conjuntamente en cualquier orden siempre que el agente de cloración entre en contacto con el mercaptano antes que el

5. tricloruro de fósforo, de modo que se dispongan primero conjuntamente el mercaptano, el agente de cloración y el ácido carboxílico o el agua, disponiéndose después el tricloruro de fósforo. Una secuencia más preferida implica a) disponer conjuntamente el agente de cloración y el mercaptano, b) disponer el ácido carboxílico o el agua (preferentemente el ácido carboxílico) y entonces c) disponer el tricloruro de fósforo. -----

10. Pueden emplearse excesos molares de hasta el 100% de cualquiera de los reaccionantes, pero las relaciones molares preferidas son como sigue: -----

unos 0,5 (RSSR) o unos 1,0 (RSH):
unos 1,0 (PCl₃): unos 1,0 - 1,5
(agente de cloración).

15. Los agentes de cloración adecuados incluyen cloro, cloruro de sulfurilo, N-clorosuccinimida y similares. El cloro y el cloruro de sulfurilo son los preferidos, siendo el más preferido el cloro. -----

20. Cuando, en el procedimiento preferido de esta invención, se utilizan los materiales de partida indicados a continuación en las columnas I ó II se obtienen los productos correspondientes indicados en la columna III. -----

I

disulfuro de metilo

- disulfuro de etilo
- disulfuro de n-propilo
- disulfuro de isopropilo
- disulfuro de n-butilo
- 5. disulfuro de isobutilo
- disulfuro de sec-butilo
- disulfuro de n-amilo
- disulfuro de n-hexilo
- disulfuro de n-decilo
- 10. disulfuro de 2-(n-propoxietilo)
- disulfuro de 2-metiltio-n-propilo
- disulfuro de 2-cloroetilo
- disulfuro de ciclohexilo
- disulfuro de bencilo
- 15. disulfuro de 2-clorofenetilo
- disulfuro de fenilo
- disulfuro de bis-2-metilfenilo
- disulfuro de bis-4-etilfenilo
- disulfuro de bis-3,5-dimetil-4-metoxifenil
- 20. disulfuro de bis-4-etoxifenilo
- disulfuro de bis-3-bromofenilo
- disulfuro de bis-4-clorofenilo
- disulfuro de bis-2,5-diclorofenilo
- disulfuro de bis-2,4,6-triclorofenilo
- 25. disulfuro de bis-2,4-dicloro-6-metilfenilo
- disulfuro de bis-2-cloro-4-propoxifenilo
- disulfuro de bis-2-cloro-4-bromofenilo
- disulfuro de bis-4-fluofenilo

- disulfuro de bis-4-nitrofenilo
disulfuro de bis-2-nitro-4-clorofenilo
disulfuro de bis-2-nitro-4-metilfenilo
disulfuro de bis-naftilo
5. disulfuro de bis-3,5-dimetilnaftilo
disulfuro de bis-3-cloronaftilo

II

- metilmercaptano
etilmercaptano
10. n-propilmercaptano
isopropilmercaptano
n-butilmercaptano
isobutilmercaptano
sec-butilmercaptano
15. n-amilmercaptano
n-hexilmercaptano
n-decilmercaptano
2-(n-propoxietil)mercaptano
2-metiltio-n-propilmercaptano
20. 2-cloroetilmercaptano
ciclohexilmercaptano
bencilmercaptano
2-clorofenetilmercaptano
tiofenol
25. 2-metiltiofenol
4-etiltiofenol
3,5-dimetil-4-metoxitiofenol

- 4-etoxitiofenol
- 3-bromotiofenol
- 4-clorotiofenol
- 2,5-diclorotiofenol
- 5. 2,4,6-triclorotiofenol
- 2,4-dicloro-6-metiltiofenol
- 2-cloro-4-propoxitiofenol
- 2-cloro-4-bromotiofenol
- 4-fluotiofenol
- 10. 4-nitrotiofenol
- 2-nitro-4-clorotiofenol
- 2-nitro-4-metiltiofenol
- naftilmercaptano
- 3,5-dimetilnaftilmercaptano
- 15. 3-cloronaftilmercaptano

III

- fosforodicloridotiolato de S-metilo
- fosforodicloridotiolato de S-etilo
- fosforodicloridotiolato de S-n-propilo
- 20. fosforodicloridotiolato de S-isopropilo
- fosforodicloridotiolato de S-n-butilo
- fosforodicloridotiolato de S-isobutilo
- fosforodicloridotiolato de S-sec-butilo
- fosforodicloridotiolato de S-n-amilo
- 25. fosforodicloridotiolato de S-n-hexilo
- fosforodicloridotiolato de S-n-decilo

- fosforodicloridotiolato de S-2-(n-propoxietilo)
fosforodicloridotiolato de S-2-metiltio-n-propilo
fosforodicloridotiolato de S-2-cloroetilo
fosforodicloridotiolato de S-ciclohexilo
5. fosforodicloridotiolato de S-bencilo
fosforodicloridotiolato de S-2-clorofenetilo
fosforodicloridotiolato de S-fenilo
fosforodicloridotiolato de S-(2-metilfenilo)
fosforodicloridotiolato de S-(4-etilfenilo)
10. fosforodicloridotiolato de S-(3,5-dimetil-4-metoxifenilo)
fosforodicloridotiolato de S-(4-etoxifenilo)
fosforodicloridotiolato de S-(3-bromofenilo)
fosforodicloridotiolato de S-(4-clorofenilo)
15. fosforodicloridotiolato de S-(2,5-diclorofenilo)
fosforodicloridotiolato de S-(2,4,6-triclorofenilo)
fosforodicloridotiolato de S-(2,4-dicloro-6-metilfenilo)
20. fosforodicloridotiolato de S-(2-cloro-4-propoxifenilo)
fosforodicloridotiolato de S-(2-cloro-4-bromofenilo)
fosforodicloridotiolato de S-(4-fluofenilo)
fosforodicloridotiolato de S-(4-nitrofenilo)
25. fosforodicloridotiolato de S-(2-nitro-4-clorofenilo)
fosforodicloridotiolato de S-(2-nitro-4-metilfenilo)
fosforodicloridotiolato de S-naftilo
30. fosforodicloridotiolato de S-(3,5-dimetilnaftilo)
fosforodicloridotiolato de S-(3-cloronaftilo).

Todos los materiales de partida utilizados en la preparación de los fosforodichloridotiolatos deseados son compuestos conocidos o se preparan fácilmente por métodos que se hallan a disposición de los entendidos en la técnica. - -

5. Los siguientes Ejemplos I a XV, ilustran variaciones del procedimiento preferido de esta invención. El Ejemplo XVI ilustra el uso de un fosforodichloridotiolato preparado por medio del procedimiento de la presente invención en la preparación de un fosforochloridotiolato O,S-disubstituido. - - - - -
- 10.

Ejemplo I

- A una disolución agitada de 76,7 g (0,51 mol) de disulfuro de n-propilo en 200 g de tolueno seco se le añaden, en un período de 6 minutos, 137,3 g (1,0 mol) de tricloruro de fósforo a 0-3°C. Se añade ácido acético glacial, 60,1 g (1,0 mol) a esta disolución en un período de 7 minutos y la disolución se agita durante otros 11 minutos a 2°C. A continuación se añaden 67,5 g (0,5 mol) de cloruro de sulfurilo a 2°C en un período de 33 minutos. La disolución agitada se
- 15.
20. mantiene otros 15 minutos a 2-3°C después de lo cual se añaden otros 33,8 g (0,25 mol) de cloruro de sulfurilo. La disolución se deja atemperar lentamente (1,5 horas) a temperatura ambiente y se mantiene durante otras 1,5 horas a 22°C. -

- Entonces la disolución se concentra al vacío
25. (aprox., 20 mm. Hg) durante 30 minutos a 50°C y la fracción

de punto de ebullición inferior (255 g de tolueno y cloruro de acetilo) se recoge en una trampa de hielo seco. El residuo, 194 g (100%) del fosforodichloridotiolato bruto, se destila fraccionariamente para dar 174 g (90%) del fosforodichloridotiolato de S-n-propilo puro como fracción media, p.e. = 40-50°C, 0,07 - 0,27 mm. - - - - -

Análisis calc. (hallado) para $C_3H_7Cl_2OPS$: C, 18,7 (18,7); H, 3,66 (3,63); Cl, 36,7 (36,9); P, 16,0 (16,2); S, 16,6 (16,6). - - - - -

10. Esta fracción de punto de ebullición inferior se redestila a presión atmosférica para dar 57,5 g (73%) de cloruro de acetilo, p.e. = 49-51°C como fracción media. - - - - -

Ejemplo II

15. A una disolución agitada de 76,7 g (0,51 mol) de disulfuro de n-propilo en 200 g de tolueno seco se le añaden en un período de seis minutos, 137,3 g (1,0 mol) de tricloruro de fósforo a 0-3°C. Se añade a esta disolución ácido acético glacial, 60,1 g (1,0 mol), en un período de 7 minutos y la disolución se agita durante otros 11 minutos a 2°C. A continuación, se burbujea una corriente de cloro gaseoso a un caudal de 71 gramos por hora al tiempo que se mantiene la temperatura de -5° a 8°C. Después de añadidos 55,4 g (0,78 mol) de cloro, la disolución se deja calentar a temperatura ambiente y se separa al vacío (40°C, 15 minutos) para eliminar el tolueno y el cloruro de acetilo. El residuo, 154,1 g,

se destila fraccionariamente para dar 130,6 g (72%) de fosforodichloridotiolato de S-n-propilo. - - - - -

Ejemplo III

5. A una disolución agitada de 75,2 g (0,5 mol) de disulfuro de n-propilo en 200 g de tolueno seco se le añaden, durante un período de 3 minutos 137,3 g (1,0 mol) de tricloruro de fósforo a una temperatura de -3 a 0°C. Entonces se añade ácido propiónico, 74,1 g (1,0 mol), en un período de 4 minutos, después de lo cual se añaden 83,5 g (0,6 mol) de 10. cloruro de sulfurilo a una temperatura de -5 a 5°C durante un período de 26 minutos. - - - - -

15. La disolución se mantiene a 8°C durante dos horas y entonces se concentra al vacío (40-45°C/20 mm). Los productos volátiles, 305 g de tolueno y cloruro de propionilo, se recogen en una trampa de hielo seco. El residuo se destila fraccionariamente para dar 168 g (88%) de fosforodichloridotiolato de S-n-propilo. - - - - -

20. La fracción de punto de ebullición inferior se redestila a presión atmosférica para dar 67,6 g (74%) de cloruro de propionilo. - - - - -

Ejemplo III (a)

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo III con las excepciones de que el cloruro de sulfurilo se substituye por cloro gaseoso 60,7 g, 0,86 mol (un exceso

del 72%) (no se realiza intento de aislar el cloruro de acilo). El rendimiento de fosforodichloridotiolato de S-n-propilo es 79%. - - - - -

Ejemplo III (b)

5. Se repite el proceso descrito en el Ejemplo III (a) con las excepciones de que se utilizan 1,1 mol (un exceso del 10%) de trichloruro de fósforo y 0,81 mol (un exceso de 60%) de cloro. El rendimiento de fosforodichloridotiolato de S-n-propilo es de 71%. - - - - -

10. Ejemplo III (c)

Se repite el proceso descrito en el Ejemplo III (a) con la excepción de que se utilizan 1,1 moles (un exceso del 10%) de ácido propiónico. El rendimiento de fosforodichloridotiolato de S-n-propilo es de 79%. - - - - -

15. Ejemplo III (d)

Se repite el proceso descrito en el Ejemplo III (a) con la excepción de que se utilizan 233 g de tetrachloruro de carbono en vez del tolueno. El rendimiento de fosforodichloridotiolato de S-n-propilo es de 79%. - - - - -

20. Ejemplo IV

A una disolución agitada de 75,2 g (0,5 mol) de disulfuro de n-propilo y 74,1 g (1,0 mol) de ácido propiónico

- en 200 ml de tolueno seco a -4°C , se le añaden 69,5 g (0,5 mol) de cloruro de sulfurilo en un período de seis minutos. Entonces se añaden 137,3 g (1,0 mol) de tricloruro de fósforo, gota a gota, con agitación a $0-5^{\circ}\text{C}$ durante un período de 15 minutos. La disolución se mantiene durante dos horas a 0°C . El análisis por glc indica sólo un acabado del 97% de modo que se añaden otros 3,5 g (0,025 mol) de cloruro de sulfurilo y la disolución se mantiene a 0°C durante otras 1,5 horas. Entonces la disolución se concentra al vacío ($40-70^{\circ}\text{C}$, 25 mm) para dar 187,4 g (98%) de fosforodichloridotiolato de S-n-propilo. - - - - -
- 5.
- 10.

Ejemplo IV (a)

- Se repite el proceso descrito en el Ejemplo IV con la excepción de que se utilizan 52,2 g (0,736 mol) de cloro en vez del cloruro de sulfurilo. El rendimiento es de 175,6 g (91%) de fosforodichloridotiolato de S-n-propilo. - - - - -
- 15.

Ejemplo V

- A una disolución de 15,0 g (0,1 mol) de disulfuro de n-propilo y 27,5 g (0,2 mol) de tricloruro de fósforo en 100 ml de tetracloruro de carbono se le añade, con agitación, una disolución de 20,9 g (0,15 mol) de cloruro de sulfurilo a 0°C durante un período de 10 minutos. Entonces se añaden gota a gota y con agitación, a $0-11^{\circ}\text{C}$ y durante un período de 15 minutos, 12,0 g (0,2 mol) de ácido acético glacial. El disolvente y el cloruro de acetilo se eliminan entonces
- 20.
- 25.

al vacío para dar 31,0 g (72%) de fosforodichloridotioloato de S-n-propilo. - - - - -

Ejemplo VI

5. Se añade tricloruro de fósforo puro, 6,9 g (0,05 mol) a 3,75 g (0,025 mol) de disulfuro de n-propilo puro a temperatura ambiente. Entonces se añaden 3,0 g (0,050 mol) de ácido acético glacial gota a gota a temperatura ambiente, a lo que siguen 7,8 g (0,038 mol) de cloruro de sulfurilo pu ro a temperatura ambiente. El cloruro de acetilo se elimina
10. entonces al vacío y el residuo (7,8 g) se destila para dar 6,8 g (70%) del fosforodichloridotioloato de S-n-propilo puro.

Ejemplo VII

15. A una disolución de 15,3 g (0,102 mol) de disulfuro de n-propilo y 27,5 g (0,2 mol) de tricloruro de fósforo en 47 ml de tolueno seco se le añaden 13,8 g (0,102 mol) de cloruro de sulfurilo a una temperatura de -2 a 2°C. Enton- ces se añaden 3,6 g (0,2 mol) de agua desionizada a un cau- dal de 0,4 g/3 min mientras se mantiene una temperatura de
20. -1 a 6°C. Acabada la adición, la reacción se concentra al va cío y demuestra ser, por medio de análisis de glc, una mez- cla al 81:19 de fosforodichloridotioloato de S-n-propilo y de disulfuro de n-propilo. - - - - -

Ejemplo VIII

A una disolución fría (-15°C) de 12,2 g (0,1 mol)

- de disulfuro de etilo en 100 ml de tetracloruro de carbono se le añaden, con agitación, 13,8 g (0,1 mol) de cloruro de sulfurilo en 50 ml de tetracloruro de carbono. La disolución se deja atemperar a 0°C y entonces se añade gota a gota con agitación a una disolución fría (0-3°C) de 12,0 g, (0,2 mol) de ácido acético y 27,6 g (0,2 mol) de tricloruro de fósforo en 100 ml de tetracloruro de carbono. Después de agitar durante una noche a temperatura ambiente, se elimina el disolvente y el cloruro de acetilo al vacío y el residuo, 36,3 g, se destila (p.e. = 43°C/0,15 mm) para dar 33,6 g (94%) de fosforodichloridotiolato de S-etilo. Análisis calc. (hallado) para $C_2H_5Cl_2OPS$: C, 13,4 (13,6); H, 2,81 (2,93). - - - - -
- 5.
- 10.

Ejemplo IX

- A una disolución fría (-15°C) de 100 g (0,56 mol) de disulfuro de isobutilo en 300 ml de tetracloruro de carbono se le añaden, con agitación, 76 g (0,56 mol) de cloruro de sulfurilo en 150 ml de tetracloruro de carbono. La disolución se deja atemperar a 25°C durante un período de 1,5 horas después de lo cual se añade lentamente, con agitación, a una disolución fría (-6°C) de 137,3 g (1,12 mol) de tricloruro de fósforo en 300 ml de tetracloruro de carbono y se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente. Entonces se añaden gota a gota y con agitación a -5°C 69,2 g (1,12 mol) de ácido acético glacial. La disolución se deja atemperar a temperatura ambiente, se mantiene en ésta durante dos horas y se concentra entonces al vacío para dar 143,7 g del fosforotiolato bruto como aceite amarillo. La destilación fraccio
- 15.
- 20.
- 25.

naría da, como fracción media, 94,7 g (82% de rendimiento) del fosforodichloridotiolato de S-isobutilo puro, p.e. = 48-50°C/0,2 mm. - - - - -

Ejemplo X

5. A una disolución agitada de 17,8 g (0,1 mol) de disulfuro de isobutilo en 50 ml de tetracloruro de carbono se le añade a 0-5°C una disolución de 27,46 g (0,2 mol) de tricloruro de fósforo en 50 ml de tetracloruro de carbono seguída de una disolución de 12,0 g (0,2 mol) de ácido acético
10. glacial en 50 ml de tetracloruro de carbono. Entonces se añade cloruro de sulfurilo, 16,5 g (0,12 mol) en 50 ml de tetracloruro de carbono durante un período de 20 minutos a 0-5°C. La disolución se deja agitar durante la noche a temperatura ambiente y entonces se concentra al vacío para dar 41,6 g
15. del fosforodichloridotiolato de S-isobutilo bruto. La destilación fraccionaria da el fosforodichloridotiolato de S-isobuti lo puro como fracción media, p.e. = 55-57°C/0,05 mm. Análi-sis calc. (hallado) para $C_4H_9Cl_2OPS$: C, 23,2 (23,2); H, 4,38 (4,64). - - - - -
20. Según el proceso del Ejemplo X pero utilizando los disulfuros apropiados se preparan de forma similar los si-guientes compuestos (Ejemplos XI y XII): - - - - -

Ejemplo XI

- Fosforodichloridotiolato de S-sec-butilo, p.e. =
25. 51,5-56,5/0,15 mm. - - - - -

Análisis calc. (hallado) para $C_4H_9Cl_2OPS$: C, 23,2 (23,9); H, 4,38 (4,70). - - - - -

Ejemplo XII

5. Fosforocloridotiolato de S-n-butilo, p.e. = 64-67/
0,2 mm. - - - - -

Análisis calc. (hallado) para $C_4H_9Cl_2OPS$: C, 23,2 (23,6); H, 4,38 (4,52). - - - - -

Ejemplo XIII

10. A una disolución agitada de 76,0 g (1,0 mol) de n-propilmercaptano en 300 ml de tolueno se le añaden a una temperatura de -3 a 7°C, 80,4 g (1,13 mol) de cloro en un período de 37 minutos. Entonces se añaden 60,0 g (1,0 mol) de ácido acético en una porción a -3°C, a lo que siguen 137,3 g (1,0 mol) de tricloruro de fósforo añadidos gota a gota a una
15. temperatura de -3 a 6°C durante un período de una hora. La disolución se agita durante 1,5 horas a 12°C y entonces se elimina el disolvente al vacío para dar fosforodichloridotiolato de S-n-propilo. - - - - -

Ejemplo XIV

20. A una disolución agitada de 76,0 g (1,0 mol) de n-propilmercaptano en 300 ml de tolueno se le añaden a una temperatura de -3 a 70°C 148 g (1,1 mol) de cloruro de sulfuro gota a gota durante un período de 37 minutos. Entonces

- se añaden 74,1 g (1,0 mol) de ácido propiónico en una porción a -3°C , a lo que siguen 137,3 g (1,0 mol) de tricloruro de fósforo añadidos gota a gota a una temperatura de -3 a 6°C durante un período de una hora. La disolución se agita
5. durante 1,5 horas a 12°C , se añaden otros 3,0 ml de cloruro de sulfurilo y entonces el disolvente se elimina al vacío para dar 176 g (92%) de fosforodichloridotiolato de S-n-propilo. - - - - -

Ejemplo XV

10. (a) A una disolución agitada de 148 g (1,1 mol) de cloruro de sulfurilo en 250 ml de tolueno se le añade una disolución de 76 g (1,0 mol) de n-propilmercaptano en 60 ml de tolueno, gota a gota y en un período de 36 minutos. Se añade ácido propiónico, 74,1 g (1,0 mol), en una sola porción y entonces se añaden gota a gota 137,6 g (1,0 mol) de tricloruro de fósforo a $0-8^{\circ}\text{C}$ durante un período de una hora. Después de media hora a 9°C se añaden otros 4 g de cloruro de sulfurilo para garantizar el acabado de la reacción. Después de otra hora a $15-30^{\circ}\text{C}$, la reacción se concentra al vacío para dar
15. 179,7 g (93) de fosforodichloridotiolato de S-n-propilo. - -
- 20.

- (b) A una disolución agitada de 50,0 g (0,26 mol) de fosforodichloridotiolato de S-n-propilo (preparado como en la parte (a) anterior) en 200 ml de una mezcla de benceno:hexano al 3:1 se le añade una mezcla de 11,9 g (0,26 mol) de etanol y 26,2 g (0,26 mol) de trietilamina en 50 ml de benceno. La temperatura se mantiene a $0-5^{\circ}\text{C}$ durante la adición go
- 25.

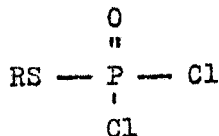
- ta a gota y entonces se deja atemperar lentamente a temperatura ambiente. Después de reposar durante la noche, la mezcla se filtra para eliminar el hidrocloruro de trietilamina, se hace pasar a través de una corta columna de ácido silícico (30 g) y se concentra al vacío para dar 41,5 g (79%) de fosforocloridotiolato de O-etil-S-n-propilo, p.e. = 58°C/0,2 mm. El compuesto se identifica por comparación con una muestra conocida de fosforodichloridotiolato de O-etil-S-n-propilo, preparado por medio del método de Lippman [J. Org. Chem., 30 (1965)7]. - - - - -

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

15. 1.- Procedimiento para preparar fosforodichloridotiolatos, de la fórmula: - - - - -

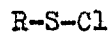


en donde R es - - - - -

- a) un grupo alquilo C₁-C₁₀, opcionalmente sustituido con un grupo alcoxi C₁-C₄, un grupo al-

- quiltío C_1-C_4 o un átomo de halógeno; - - - - -
 - b) un grupo cicloalquilo C_3-C_6 ; - - - - -
 - c) un grupo aralquilo C_7-C_{10} , opcionalmente substituido con hasta 3 substituyentes que pueden ser iguales o diferentes y que se eligen de entre alquilo C_1-C_5 , alcoxi C_1-C_5 , halógeno y nitro; o - - - - -
 - d) un grupo arilo C_6-C_{10} , opcionalmente substituido con hasta 3 substituyentes que pueden ser iguales o diferentes y que se eligen de entre alquilo C_1-C_5 , alcoxi C_1-C_5 , halógeno y nitro,
- 5.
- 10.

caracterizado porque comprende hacer reaccionar, a una temperatura del orden de unos $-20^{\circ}C$ a unos $50^{\circ}C$, un cloruro de sulfenilo de la fórmula: - - - - -



15. en donde R es como se ha definido anteriormente, con tricloruro de fósforo y agua o un ácido carboxílico. - - - - -

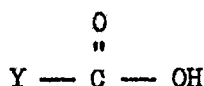
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro de sulfenilo se forma in situ haciendo reaccionar un agente de cloración con un mercaptano de la fórmula RSH o un disulfuro de la fórmula RSSR en que R es como se ha definido en la reivindicación 1. - - - - -

20.

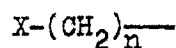
3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el agente de cloración es cloro o cloruro de sulfurilo. - - - - -

5. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura del orden de unos -5°C a unos 30°C. - - - -

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque se utiliza un ácido carbónico que tiene la fórmula: - - - - -



10. en donde Y es un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₈ opcionalmente substituido con hasta 3 átomos de halógeno; o un grupo de la fórmula: - -



15. en donde X es un grupo ciano; un grupo fenilo opcionalmente substituido con hasta 3 substituyentes que pueden ser iguales o diferentes y que se eligen de entre alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅, halógeno, o nitro; o un grupo de la fórmula: - - - - -



en donde R' es un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi C₁-C₅; o

un grupo fenoxi, opcionalmente substituido con hasta 3 substituyentes que pueden ser iguales o diferentes y que se eligen de entre alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅, halógeno o nitro; - - - - -

5.

y

n es cero o un entero de 1 a 8. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el ácido carboxílico es ácido propiónico o acético. - - - - -

10.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque R es un grupo alquilo C₁-C₇. - - - - -

15.

8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el agente de cloración es cloro y se utiliza un ácido carboxílico que es ácido acético y un mercaptano que es n-propilmercaptano. - - - - -

20.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2-7, caracterizado porque se utilizan como reaccionantes (a) un disulfuro, (b) tricloruro de fósforo, (c) un agente de cloración y (d) un ácido carboxílico o agua y porque se disponen primero conjuntamente el disulfuro y dos de los otros reaccionantes y después se añade el cuarto reaccionante. - - - - -


10.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 2-8, caracterizado porque se utilizan como reac-
cionantes (a) un mercaptano, (b) tricloruro de fósforo, (c)
5. un agente de cloración y (d) un ácido carboxílico o agua y
porque se disponen conjuntamente primero el mercaptano, el
agente de cloración y el ácido carboxílico o el agua y des-
pués se añade el tricloruro de fósforo. - - - - -

11.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FOSFORODICLORI-
DOTIOLATOS". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la
presente memoria que consta de veintiocho hojas, foliadas y
mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID 20 AGO. 1976

P. A. M. CURELL SUÑER



maf.