



277617

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I Ó N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 276 925 por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AMIDAS DE ACIDO O,O-di-(FLUORO-ALKIL)-DITIOFOSFORILACETICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia), Largo Donegani 1-2.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento es una primera adición a la solicitud de patente principal N° 8069/61, depositada el 2 de Mayo de 1961 y que lleva el título de:

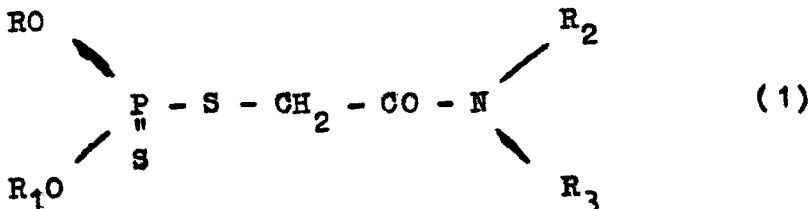
5. "Amidas de ácidos O,O-dialkilditiofosforilacéticos, procedimiento para prepararlas y composiciones pesticidas que las contienen".

La solicitud de patente principal se refería a compuestos pertenecientes a una clase representada por la fórmula general (1):

24 MAY 1950

277617

5.



10.

en que R y R₁ son radicales alkilo de peso molecular bajo, iguales o diferentes, con una cadena lineal o ramificada que contiene un átomo de flúor, y

R₂ y R₃ son radicales alkilo de peso molecular bajo, iguales o diferentes, con una cadena recta o ramificada, o bien un átomo de hidrógeno.

15.

20.

La solicitud de patente principal se refería también a las composiciones acaricidas e insecticidas que contienen uno o más de los compuestos antes indicados.

25.

La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, que en la fórmula general (1) antes mencionada R₃ podría ser un radical del tipo -CH₂XR' en que R' es un alkilo de peso molecular bajo y X es un átomo de oxígeno o de azufre, mientras que R₂ es un átomo de hidrógeno; o bien R₂ y R₃, junto con nitrógeno amídico, pueden formar un núcleo morfólico.



27761724 MAY.

Otro objeto de este invento son las formulaciones insecticidas que contienen uno o más compuestos incluidos en la fórmula general (2).

5. Los ejemplos que siguen se aducen para ilustrar el procedimiento de preparación de los compuestos pertenecientes a la clase (2) y la actividad de estos compuestos contra los áfidos; como se comprende, estos ejemplos no limitan en absoluto el alcance del invento.

EJEMPLO 1.

10. 115 cc de una solución acuosa de ditiofosfato sódico de beta-beta-difluoroetilo, con una concentración de 2 moles /litro, se añaden a una solución de 30,6 g de cloroacetamida de metilmercaptometileno (obtenida por condensación entre N-metildicloroacetamida y metilmercaptano en un medio acidificado con ácido clorhídrico (véase Gazzetta Chimica Italiana, 89, 1330, 1959) en 50 cc de acetona, y se agita el conjunto.

15. Al cabo de 48 horas se separan por decantación las dos capas así formadas; se descarga de la capa orgánica la mayor parte de la acetona, por evaporación bajo presión reducida, mientras que el residuo se vierte en agua (80 cc) se trata con cloruro de metileno (50 cc) y se lava todavía con agua (80 cc).

20. El extracto clorometilénico se seca sobre CaCl_2 y luego se evapora bajo presión reducida hasta alcanzar el peso constante.

25. Se obtienen así 49 g de sustancia oleosa, que al cabo de cierto tiempo se solidifica completamente.

30. Una muestra cristalizada de éter etílico presenta un punto de fusión de 43,5 - 45°C; el análisis da los resultados siguientes:



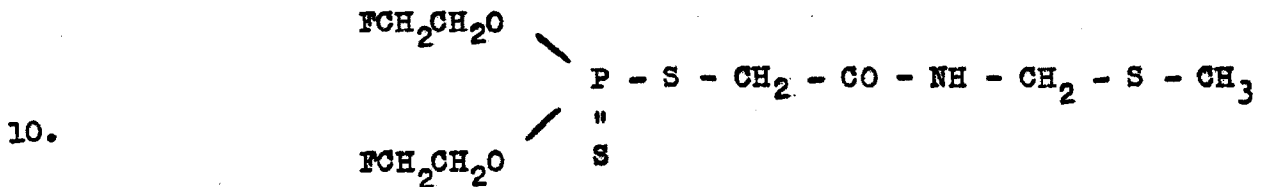
P calculado = 9,12%

P hallado = 9,10 - 9,12%.

277617

La substancia en cuestión está constituida por:

- 5. la metilmercapto-metilenamida del ácido beta- beta-difluoroetiliditiofosforilacético, que tiene la fórmula:



EJEMPLO 2.

- 15. 115 cc de una solución acuosa de ditiofosfato sódico de beta,beta-difluoroetilo con una concentración de 2 moles/litro se añaden a una solución de 33,4 g de etilmercaptometilencloroacetamida en 50 cc de acetona y se agita el conjunto.

- 20. Operando de manera prácticamente igual a la que se ha descrito en el ejemplo precedente, se obtienen 60,5 g de una substancia oleosa, que da el análisis siguiente:

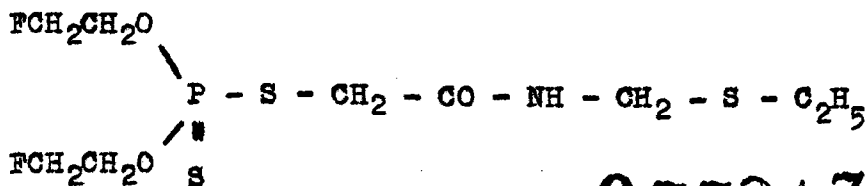
P calculado = 8,76%

P hallado = 8,59%.

- 25. Esta substancia consiste en la etilmercaptometilenamida del ácido beta,beta-difluoroetiliditiofosforilacético, de la fórmula



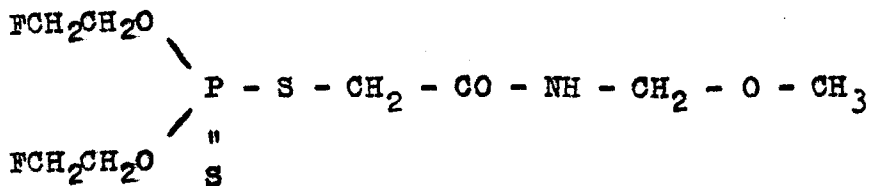
24 MAY



277617

EJEMPLO 3.

5. 98 cc de una solución acuosa de ditiofosfato sódico de beta,beta-difluoroetilo con una concentración de 2 moles/litro se añaden a 23,3 g de metoximetilencloroacetamida, líquido incoloro y transparente que tiene un punto de ebullición de $E_{0,6} = 79^{\circ}\text{C}$ (preparado calentando
10. la N-metilcloroacetamida con un exceso de metanol en un medio acidificado con ácido clorhídrico anhidro), y el conjunto se agita a $30-35^{\circ}\text{C}$ durante unas 3 horas; luego se deja reposar la solución durante 15 horas.
15. El aceite así formado se separa por decantación y la fase acuosa se extrae con cloruro de metileno (50 cc); la fase oleosa y el extracto clorometilénico se vuelven a juntar y se lavan con agua (80 cc) por dos veces.
20. Después de secar sobre CaCl_2 y evaporar bajo presión reducida, se obtienen como residuo 45 g de una sustancia oleosa clara, que da este análisis:
- P calculado = 9,58%
- P hallado = 9,44%.
25. Esta sustancia consiste en la metoximetilenamida del ácido beta,beta-difluoroetilditiofosforilacético, de la fórmula:



5.

EJEMPLO 4.

78 cc de una solución acuosa de ditiofosfato sódico de beta,beta-difluoroetilo con una concentración de 2 moles/litro se añaden a 22 g de n-propoximetilencloroacetamida, líquido incoloro y límpido que tiene un punto de ebullición de $E_{0,4} = 86-90^{\circ}\text{C}$ (preparado calentando N-metilolcloroacetamida con alcohol n-propílico, en una solución de acetato de etilo y en presencia de ácido clorhídrico anhidro), disuelto en 50 cc de acetona, y el conjunto se agita a $40-45^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas.

10.

15.

Después de dejar la mezcla en reposo durante 15 horas, se separa la fase orgánica, se elimina la mayor parte de la acetona bajo presión reducida, se trata el residuo con cloruro de metileno (50 cc) y se lava el residuo con agua por dos veces.

20.

Después de secar sobre CaCl_2 y evaporar bajo presión reducida, se obtienen como residuo 42,5 g de una substancia oleosa, que tiene color ligeramente amarillo y da el análisis siguiente:

25.

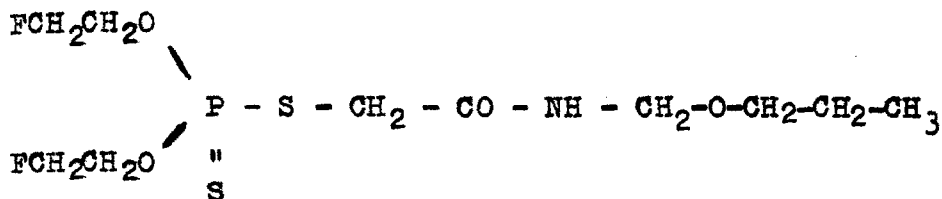
P calculado = 8,81%
 P hallado = 8,98%.



27761724

Esta substancia consta de la n-propoximeti-
lenamida del ácido beta,beta-difluoroetilditiofosforil-
acético, de la fórmula

5.



10.

EJEMPLO 5.

117 cc de una solución acuosa de ditiofosfato
sódico de beta,beta-difluoroetilo con una concentración
de 1,98 moles/litro se añaden a 33 g de cloroacetilmorfo-
lina y el conjunto se agita durante 6 horas a 35-40°C.

15.

Después de dejar la mezcla en reposo durante
15 horas, se efectúa extracción empleando 70 cc de cloruro
de metileno; este extracto se lava con agua (100 cc),
luego con una solución al 2% de NaHCO₃ (70 cc) y luego
otra vez con agua (100 cc).

20.

Después de secar sobre CaCl₂ y evaporar bajo
presión reducida, se obtienen 64 g de un residuo que
consta de un aceite límpido, que da el siguiente análi-
sis:

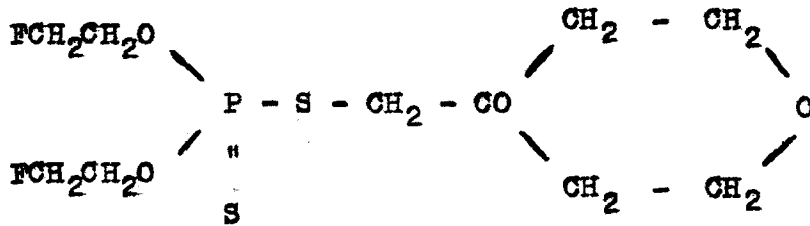
25.

P calculado	=	8,86 %
P hallado	=	8,45-8,49%.



Esta sustancia está constituida por la morfolinamida del ácido beta,beta-difluoroetil-ditiofosforilacético, de la fórmula

5.



10.

EJEMPLO 6.

Las pruebas concernientes a la actividad contra los áfidos se efectuaron con las mismas modalidades y en las mismas condiciones que se han expuesto en la patente principal.

15.

Los resultados así obtenidos figuran en la Tabla I.

TABLA I

20.

Compuesto (0,005% de sustancia activa)

25.

FCH ₂ CH ₂ O	P-S-CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -S-CH ₃	Mortalidad % = 96
FCH ₂ CH ₂ O	S	

FCH ₂ CH ₂ O	P-S-CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -S-C ₂ H ₅	Mortalidad % = 93
FCH ₂ CH ₂ O	S	

30.

FCH ₂ CH ₂ O	P-S-CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -S-CH ₃	Mortalidad % = 97
FCH ₂ CH ₂ O	S	

= 10 =



24 MAY

277617

FCH₂CH₂O

P-S-CH₂-CO-NH-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₃

Mortalidad % = 96

FCH₂CH₂O

S

5.

FCH₂CH₂O

CH₂ - CH₂

P-S-CH₂-CO-N

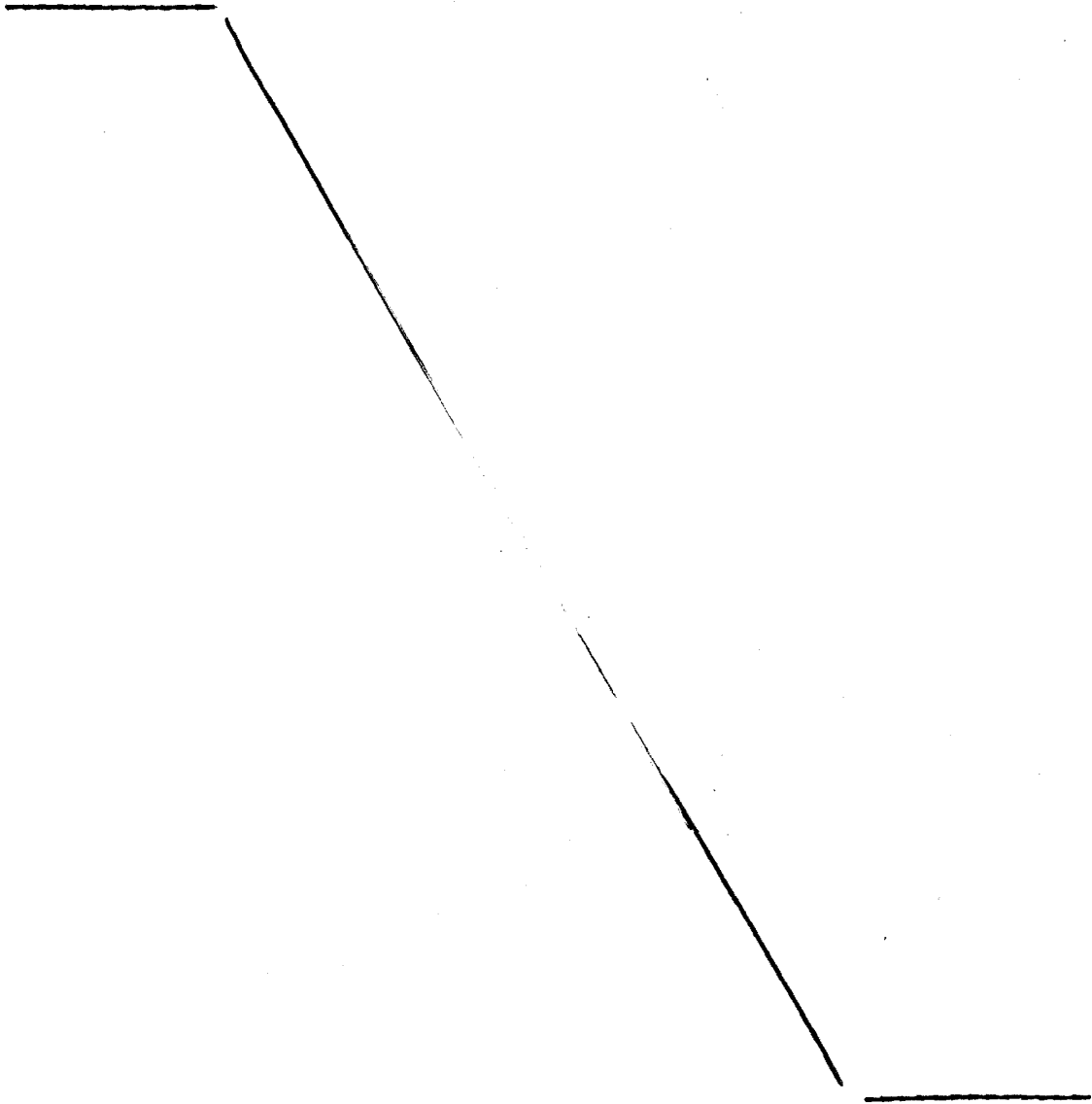
O

Mortalidad % = 100%

FCH₂CH₂O

S

CH₂ - CH₂





24

277617

R_2 y R_3 forman, junto con el nitrógeno amídico, un núcleo morfolínico.

2. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que R y R_1 representan un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{F}$.
3. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizadas por el hecho de que R' es $-\text{CH}_3$.
10. 4. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizadas por el hecho de que R' es $-\text{C}_2\text{H}_5$.
5. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizadas por el hecho de que R' es $-\text{C}_3\text{H}_7$.
15. 6. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 276 925 por "Procedimiento para preparar amidas de ácido 0,0-di-(fluoro-alkil)-ditiofosforilacéticos".
- Según se describe y reivindica en la presente memoria
20. que consta de 12 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de Mayo de 1962

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P.F.