



278737

278737

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

a favor de:

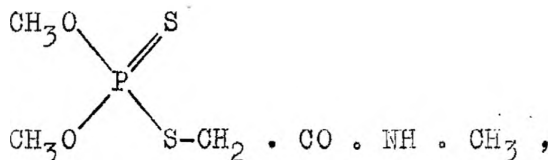
C. H. BOEHRINGER SOHN, de nacionalidad alemana, residente en In
gelheim am Rhein (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN INSECTICIDA"

Memoria descriptiva

La presente invención concierne un nuevo procedimiento para
la obtención de monometilamida de ácido O,O-dimetil-ditiofosforil-
acético (fórmula I)

5



I

que es un valioso pesticida que, como insecticida de contacto, ha
adquirido la mayor importancia tanto por su acción sistemática
como por su toxicidad mínima para los seres de sangre caliente.

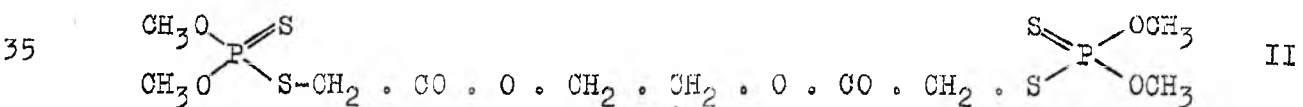
278737



10 Es sabido que se puede obtener la monometilamida I, partiendo
 del correspondiente éster alquílico, por transformación con metila
 mina. Con este fin, según los ejemplos descritos en la literatura,
 se empleó exclusivamente el éster metílico; una investigación ha de
 15 mostrado que los ésteres alquílicos superiores, por ejemplo el éster
 propílico y respectivamente butílico, se transforman en las condicio
 nes indicadas con rendimientos considerablemente inferiores (el 13,6
 y respectivamente 25,6% de la teoría), por lo cual no son adecuados
 para un aprovechamiento económico.

20 La conocida transformación del éster alquílico con metilamina
 se verifica, en solución acuosa, de manera no homogénea, es decir
 que la reacción se verifica cada vez en las superficies de delimita
 ción entre el éster insoluble en agua y la solución acuosa de amina.
 Para realizar la reacción deseada fácilmente y sin reacciones secun
 darias indeseadas, es necesario remover activamente; a pesar de ello,
 25 el curso de la reacción es difícil de controlar; los rendimientos,
 sobre todo en el caso de grandes cargas, son muy distintos. También
 se propuso ejecutar la reacción en fase homogénea, y precisamente
 en metanol. Sin embargo, no se consigue así obtener rendimientos en
 metilamida I superiores al 65,5%.

30 Ahora bien, se ha comprobado que se obtiene la metilamida I con
 rendimientos del 83 al 95% de la teoría en estado de gran pureza, in
 cluso en el caso de grandes cargas, si, en lugar del éster alquílico,
 se emplea el correspondiente diéster glicólico de la fórmula II:



La transformación puede verificarse en relaciones molares con
 solución acuosa de metilamina; sin embargo, resulta particularmente
 ventajoso trabajar en fase homogénea. Esto puede conseguirse emplean



278434

40 do una solución alcohólica o acuoso-alcohólica. Por ejemplo, se mez-
clan partes iguales de una solución industrial al 30% de metilamina
y metanol y se añade esta mezcla, manteniendo una temperatura de 0°C,
al éster II, disolviéndose entonces este último. Deberían evitarse
45 temperaturas superiores a 30°, ya que con ellas aumentan fuertemente
las reacciones secundarias.

En el caso de grandes cargas industriales, las ventajas del nue-
vo procedimiento saltan particularmente a la vista, ya que con éste,
contrariamente al modo de trabajo no homogéneo, queda siempre garan-
tizada una mezcla uniforme sin particulares instalaciones de apara-
50 tos. Contrariamente a los procedimientos conocidos, con la transfor-
mación homogénea del éster inicial según la invención, no se verifi-
ca reducción alguna del rendimiento debida a reacciones secundarias
o a una transformación incompleta, sino que más bien el rendimiento
en metilamida pura aumenta de manera constante al 83 - 95% de la teo-
55 ría. Otra especial ventaja del nuevo procedimiento es debida a que
la duración de la reacción puede ser reducida tanto que, para capa-
cidades dadas, puede tratarse en igualdad de tiempo aproximadamente
una cantidad doble.

La obtención del éster glicólico de ácido bis-(O,O-dimetilditio-
60 fosforilacético) se verifica por ejemplo por transformación de una
solución acuosa de dimetilditiofosforato sódico con éster glicólico
de ácido bis-cloroacético o por esterificación de ácido dimetilditio-
fosforilacético con cantidades aproximadamente molares de glicol
en toluol, en presencia de un catalizador, como por ejemplo ácido
65 toluolsulfónico. En cada caso, el rendimiento es superior al 90% de
la teoría.

Los siguientes ejemplos tienen que explicar el nuevo procedimien-
to.

Ejemplo 1

70 En un matraz provisto de agitador se introducen 115 g de éster



4-278737

glicólico de ácido bis-(0,0-dimetilditiofosforilacético). A 0°C, se añaden a gotas, removiendo, 18 g de monometilamina, disueltos en 100 ml de metanol, manteniéndose la temperatura a 0°C. Después de 3 1/2 horas, se añaden 175 ml de agua y se absorbe la monometilamida de ácido 0,0-dimetilditiofosforilacético, que se ha separado, en cloruro de metileno. Previa destilación del disolvente, se obtiene el compuesto en forma cristalina. P.f. = 48°C. El rendimiento está constituido por 101 g de una materia activa al 95%. Referido a la materia activa pura, el rendimiento es del 83,4%. El compuesto puro, después de una reiterada recristalización en heptano, tiene el p.f. = 51°C.

Ejemplo 2

En un matraz provisto de agitador se introducen 229 g de éster glicólico de ácido bis-(0,0-dimetilditiofosforilacético). A 0°C, se añade removiendo a gotas una mezcla de 120 ml de una solución acuosa de monometilamina al 31% en 120 ml de metanol, manteniéndose la temperatura entre 0 y +5°C.

A las 2 horas, la reacción ha concluido. A pesar de la presencia de agua, la transformación, en estas condiciones, se verifica en fase homogénea. Se adiciona la mezcla de reacción con 300 ml de agua y se absorbe el éster fosfórico, que se ha separado, en metil-isobutiloetona. Previa destilación del disolvente, el compuesto se solidifica en una masa cristalina incolora. El rendimiento es de 220 g. El producto está constituido por materia activa pura en un 98%. Referido a la materia activa pura, el rendimiento es del 94% de la teoría.

Si la carga en gramos indicada es realizada en escala de kilos, se obtienen los mismos rendimientos.

Ejemplo 3

En un matraz provisto de agitador, se introducen 229 g de éster glicólico de ácido bis-(0,0-dimetilditiofosforilacético). A

278737



105

O₂ C, se añaden a gotas, removiendo, 120 ml de una solución acuosa de monometilamina al 31%, manteniéndose la temperatura entre 0 y +5^o C. A las 3 1/2 horas, la reacción ha concluido. La amida de és ter insoluble en agua es absorbida en cloruro de metileno. Previa destilación del disolvente, se obtiene la monometilamida de ácido O,O-dimetilditiofosforilacético en forma de masa cristalina. El ren dimiento es de 210 g. El producto está constituido por un 92% de materia activa pura. Referido a la materia activa pura, el rendi miento es el 84,5% de la teoría.

110

Con grandes cargas, se obtuvieron en estas condiciones de tra bajo rendimientos en materia activa pura del 75 al 80% de la teoría.

115

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 3 de Julio de 1961, bajo el número B 63 130 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4^o del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES
=====

120

1). Procedimiento para la obtención de monometilamida de ácido O,O-dimetil-ditiofosforilacético por transformación de un éster de áci do O,O-dimetilditiofosfórico con metilamina, caracterizado por trans formarse con metilamina éster glicólico de ácido bis-O,O-dimetildi tiofosforilacético, a temperaturas inferiores a 30^o C.

125

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por eje cutarse la transformación con una solución acuosa de metilamina.

3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por eje cutarse la transformación con una solución alcohólica o acuoso-alco hólica de metilamina.

130

4). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN INSECTICIDA.

Esta Memoria consta de cinco hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 28 de Junio de 1962

ban