

PATENTE DE INVENCION

Le A. 7386-~~90~~ 287342

24 ABR



Memoria Descriptiva

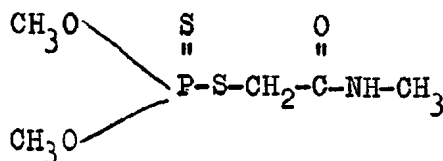
sobre:

"Procedimiento para la obtención de O,O-dialquil-S-(carbamidometil)- mono- ó -ditiófosfatos".

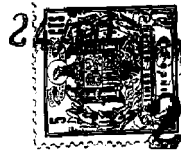
Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad -
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alema -
nia.

El O,O-dimetil-S-(N-metilocarbamidometilo)
-ditiófosfato de la siguiente fórmula



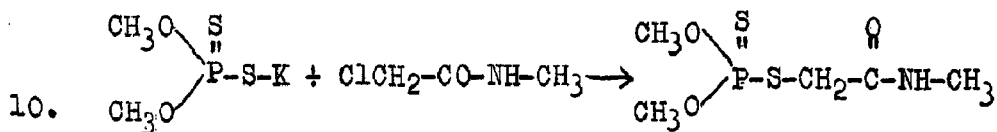
5.



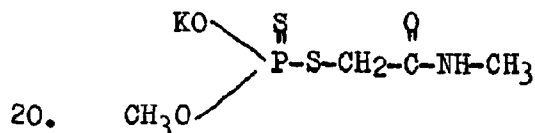
87342

es un conocido medio para la protección de las plantas.

Para su obtención se hacen reaccionar las sales del ácido O,O-dimetiloditiofosfórico con N-metilocloroacetoamida (E.J.Hoegberg y J.T.Cassaday, J. Am. Soc. 73, 557 (1951), US 2 494 283), por ejemplo según la ecuación siguiente:



Esta reacción, sin embargo, no transcurre limpiamente y en forma unitaria en el sentido deseado, ya que bajo las condiciones de reacción se presenta una reacción de alquilización que conduce a considerables cantidades de productos secundarios en forma de sal, por ejemplo una de la fórmula II, y el rendimiento en I se reduce aquí a un 60%.



(Véase G.Berkelhammer y Colab., J.Org.Chem. 26, 2281 (1961))

Más adelante se dieron a conocer otros procedimientos que permiten la obtención del compuesto I bajo mejores condiciones. Son estos los procedimientos de la patente francesa I 234 879, la patente alemana 1 076 662, así como un método descrito por G. Berkelhammer y Colab. (vease arriba).

Todos los procedimientos tienen en común, que no parten del ácido O,O-dimetilditiofosfórico o

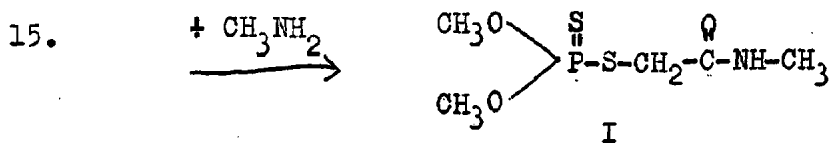
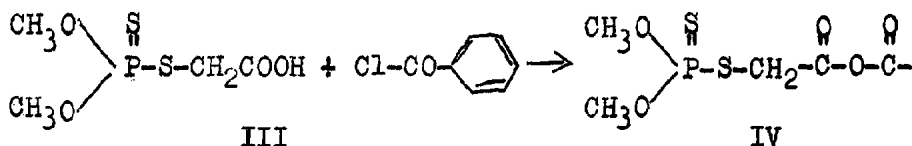


287342

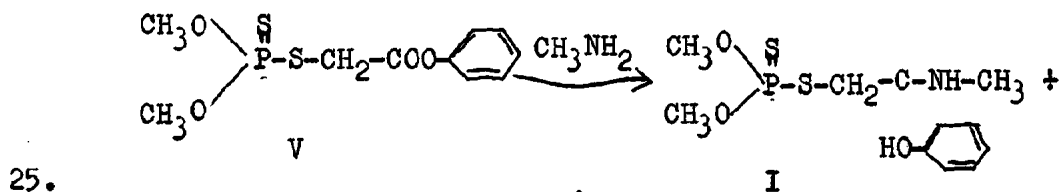
sus sales, de fácil accesibilidad, sino del ácido O,O -
-dimetil-ditiofosforilacético o sus derivados.

Así tenemos que, según la patente francesa
1 234 879, el ácido O,O-dimetilditiofosforilacético


5. (III), que antes se había obtenido de la sal sódica -
del ácido O,O-dimetilditiofosfórico por reacción con
ácido cloroacético, se reacciona con cloruro benzoíli
co al anhidrido, que seguidamente se disocia con ami
na metílica al compuesto (I) deseado y la sal amínica
10. del ácido benzoico.

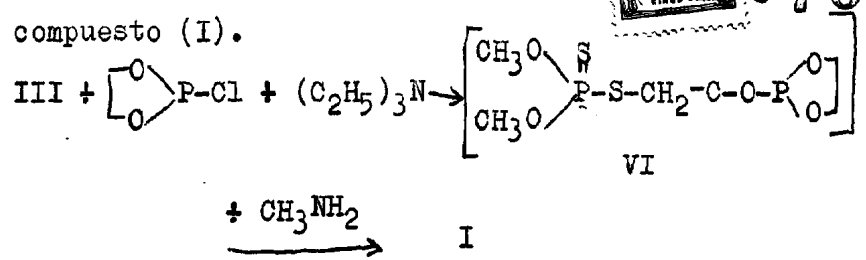


- El procedimiento de la patente alemana 1
076 662 parte del éster fenílico del ácido O,O-dime
til-ditiofosforilacético, que se obtiene por reacción
20. de sodio ácido O,O-dimetilditiofosfórico con éster fe
nílico del ácido cloroacético, y éste se disocia por
reacción de metilamina al compuesto deseado I y fenol.



- Otro procedimiento parecido parte también -
del ácido O,O-dimetilditiofosforilacético (III). Este
reacciona con cloruro del éster etilénico del ácido -
fosfórico y amina trietílica al producto intermedio -
30. (VI) que en la disociación con amina metílica da el

24A  8734



5. Como ya se ha mencionado más arriba, los tres últimos procedimientos exigen como material de partida el ácido O,O-dimetilditiofosforilacético (III) o sus ésteres. Como el ácido (III) solo se obtiene según la conocida reacción de sales del ácido O,O-dimetilditiofosfórico en rendimientos de aprox. un 55% (vease G. Berkelhammer y Colab., veáse arriba) tienen estos procedimientos, por parte del material de partida, considerables desventajas para su aplicación técnica. Además todos estos procedimientos transcurren a través de varios escalones y por lo tanto son técnicamente muy costosos.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un nuevo procedimiento para la obtención de O,O-dimetil-S-(N-metilcarbamidometil)-ditiofosfato (I) así como, más general, de O,O-dialquil-S-(carbamidometil)-mono- ó -ditiofosfatos, donde el grupo amídico está sustituido simple o doble por restos de alquilo o alquenilo, ó el nitrógeno es miembro de un sistema de anillo heterocíclico, y donde se eviten las desventajas de los procedimientos conocidos.

Según el procedimiento de la presente invención se hacen reaccionar las sales del ácido O,O-dialquilomono- ó -ditiofosfórico o mezclas de ácido O,O-dialquilo-mono- ó -ditiofosfórico y me

24 APR 1953
- 6 -
287342

del ácido O,O-dimetil-ditiofosfórico (VII)

- El producto del procedimiento (I) se obtiene con este modo de trabajo en elevado rendimiento y de las sales, que simultáneamente se forman, se puede separar de modo conocido, por ejemplo mediante un simple lavado con agua. El O,O-dimetil-S-(N-metilcarbamidometil)-ditiofosfato (I) se obtiene de esta manera en forma pura. La sal amínica separada (VII) se puede volver a alimentar al material de partida para la reacción según el procedimiento de la presente invención. Por lo general la mejor manera para la ejecución del procedimiento en la práctica consiste en que en una solución o suspensión de una sal del ácido O,O-di-alquil-mono ó -ditiofosfórico o en una solución de ácido mono ó -ditiofosfórico y la cantidad equivalente de un ligador de ácido en un disolvente inerte, tal como por ejemplo benzol, cloruro metilénico o acetona, a 0 - 50°, se gotea al cloruro cloroacético. Después de terminar la reacción ligeramente exotérmica se introduce en la mezcla de reacción, en caso dado después de filtración previa de las sales, la amina correspondiente a 0 - 50°. Del producto de reacción se separan entonces las sales en forma fundamentalmente conocida, por ejemplo por filtración o mediante lavado con agua y después se aísla el producto del procedimiento deseado, por ejemplo por evaporación de la solución.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

El procedimiento según la presente invención se caracteriza de los procedimientos tradicionales por las siguientes ventajas:

30. Como materiales de partida se emplean compues



07342

tos de fácil accesibilidad, por ejemplo el ácido 0,0-dimetilo-ditiofosfórico o sus sales y el cloruro cloroacetílico.

5. El procedimiento suministra, partiendo de estos compuestos simples, en una sola etapa de procedimiento el producto final deseado.

El producto se obtiene en elevado rendimiento y excelente pureza.

10. La sal amínica de los ácidos 0,0-dialquilo-ditiofosfóricos, que se forma simultáneamente, se puede emplear nuevamente como material de partida para el procedimiento.

El procedimiento se explica mediante los ejemplos siguientes:

15. Ejemplo 1.-

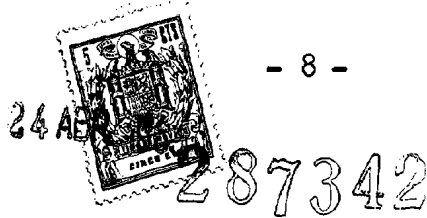
360 partes de amonio ácido 0,0-dimetil-ditiofosfórico se disuelven en 1,5 l de acetona. A la solución se gotean, a 0 - 20°C, 113 partes de cloruro cloroacetílico, presentándose una reacción ligeramente exotérmica. La mezcla se agita durante 1 hora a 10-20°C y después se separa por filtración del cloruro amónico formado.

20.

Al filtrado se introducen, a 0 - 10°C, 62 partes de amina metílica. La solución se evapora entonces en vacío a 10°C-40°C. El residuo se recibe en poco bencol y se lava con agua. La solución benzólica se seca con sulfato sódico y se evapora en vacío. En el residuo quedan 183 partes de un aceite claro amarillo claro que cristaliza después de reposar brevemente. P. F. 50°C, rendimiento: 80 %.

25.

30.



Ejemplo 2.-

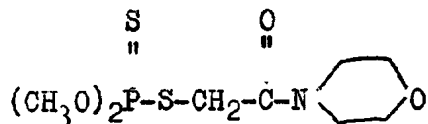
- 189 partes de amina metilica ácido O,O-dimetil -ditiofosfórica se disuelven en 600 partes de acetona. A 5º se gotean en la solución 56,5 partes de cloruro clo- roacetílico presentándose una reacción ligeramente exo térmica. La mezcla se sigue agitando, a 5º durante 15 minutos. Después se introducen, a 0ºC, 31 partes de ami na metilica. La suspensión resultante se evapora en va- cío a 10-20ºC. El residuo viscoso se recibe en benzol y se lava varias veces con agua. La solución benzólica - clara se evapora quedando como residuo 90 partes de un aceite amarillo claro que, después de reposar brevemen- te o frotando inmediatamente, solidifica a una cera ca- si incolora. Después de frotar con éter de petróleo se obtiene un polvo claro del P.F. 49-50ºC.

Ejemplo 3.-

- En una solución de 175 partes de O,O-dimetil- ditiofosfato de amonio en 800 partes de acetona se go - tea, a 0-10ºC, una solución de 56,5 partes de cloruro - cloroacetílico en 100 partes de acetona. Bajo separa - ción de cloruro amónico se presenta una reacción ligera - mente exotérmica. La suspensión obtenida se agita duran - te 15 minutos a 10ºC y entonces se filtra del cloruro - amónico. En el filtrado se introduce entonces, a 0ºC, metilica hasta que la reacción sea ligeramente alcalina y para lo cual se precisan unas 31 - 32 partes de amina metilica. La solución acetónica se evapora en vacío a 20ºC, el residuo se recibe en poco benzol y con agua se lava libre de sal. Después de secar sobre sulfato sódi- co se evapora la solución benzólica en vacío. En el re

siduo quedan 100 partes (88 % de la teoría) del compuesto deseado [O,O-dimetilo-S-(N-metilocarbamidometilo-ditiofosfato)] en forma de un aceite claro que cristaliza después de reposar brevemente.

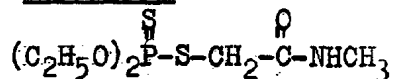
5. Ejemplo 4.-



47 g de amonio metílico ácido O,O-dimetil-tioftionofosfórico se disuelven parcialmente en 100 ml de acetona. Agitando se gotea en esta mezcla, a temperaturas entre 5 y 15°C, una solución de 14,1 g de cloruro cloroacetílico en 50 ml de acetona.

Terminada la reacción se sigue agitando aun durante aprox. 15 minutos y el cloruro metilamínico obtenido se aspira. La solución se mezcla a continuación agitando a temperaturas de 5 hasta 15°C con una solución de 20,5 g de morfolino en 50 ml de acetona. Después de aprox. un cuarto de hora de agitar ulteriormente se evapora en vacío. El residuo de destilación se recibe en unos 200 ml de benzol, se lava dos veces con agua, se seca sobre Na₂SO₄ y se evapora en vacío. Se obtienen así 27 g de un aceite incoloro que cristaliza totalmente al reposar P.F. (de alcohol): 62°C.

25. Ejemplo 5.-



En una solución de 82 g de amonio ácido O,O-dietilo-tioftionofosfórico en 200 ml de acetona se gotea agitando a temperaturas entre 10 y 25°C una solución de 22,6 g de cloruro cloroacetílico en 50 ml de acetona.

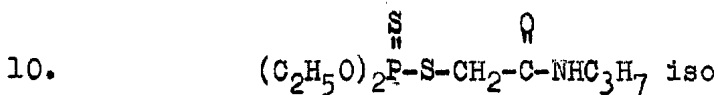
30.

244  287342

El NH₄Cl precipitado se aspira y en el filtrado se introduce, a 10 hasta 25°C, gas de amina metilica hasta que se hayan recibido 12,5 g. La solución clara se evapora en vacío, el residuo de destilación -

5. se recibe en 200 ml de benzol y se lava dos veces con agua. Después de secar sobre Na₂SO₄ se evapora en vacío obteniéndose un aceite marrón claro que no se puede destilar sin descomposición. Rendimiento 52 g.

Ejemplo 6.-



En igual forma a como descrito en el ejemplo 5, se obtiene al reaccionar 0,2 mol. de amonio ácido 0,0-dietilo-tioitionofosfórico con 0,1 mol. de cloruro cloroacetilico en acetona y ulterior goteado

15. de una solución de acetona de 0,2 ml. de amina isopropilica, el compuesto arriba mencionado como aceite amarillo claro en rendimientos de aprox. 90 % de la teoría n_D²⁰: 1,5122.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 30 de mayo de 1.962 bajo el nº F 36 943 IV/b 120 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo

25. lo que constituye la esencia del referido invento y por

30.

24 APR



- 11 -

287342

lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, - en España "Procedimiento para la obtención de O,O-dialquil-S-(carbamidometil)-mono- ó -ditiotiofosfatos"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de - O,O-dialquil-S-(carbamidometil)-mono- ó -ditiotiofosfatos caracterizado, porque se hacen reaccionar sales de los ácidos O,O-dialquil-mono- ó -ditiotiofosfóricos o mezclas de ácido O,O-dialquil-mono- ó -ditiotiofosfórico y cantidades equivalentes de medios ligadores de ácido usuales en proporción molecular de aprox. 2:1 con cloruro cloroacetílico y sobre el producto de reacción obtenido en proporción molecular de aprox. 1:2 se deja reaccionar una amina.
- 10.
15. 2ª.- Procedimiento para la obtención de - O,O-dimetil-S-(N-metilo-carbamido-metil)-ditiotiofosfatos, caracterizado, porque se hacen reaccionar sales del ácido O,O-dimetilo-ditiotiofosfórico o mezclas de ácido O,O-dimetil-ditiotiofosfórico y cantidades equivalentes de medio ligador de ácido usual, en proporción molecular de aprox. 2:1, con cloruro cloroacetílico y sobre el producto de reacción obtenido se deja reaccionar amina metílica en proporción molecular de aproximadamente 1:2.
- 20.
25. 3ª.- "Procedimiento para la obtención de - O,O-dialquil-S-(carbamidometil)-mono- ó -ditiotiofosfatos"; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

30. Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.



24 ABR.

287342

Madrid, 24 ABR. 1963

FARBENFABRIKEN BAYER

AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO