

33297



MEMORIA DESCRIPTIVA

---

---

PATENTE DE INVENCION

DURACION: 20 AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE N-(BETA-DIALQUILDITIOFOSFORILETIL) ALQUIL CARBAMATOS Y TIOLCARBAMATOS"

- - -

A favor de: STAUFFER CHEMICAL COMPANY

Residentes en: 380 MADISON AVENUE, NEW YORK, N.Y. (USA)

Nacionalidad: NORTEAMERICANA

- - -

Inventor: RAYMOND AUGUSTUS SIMONE

- . - . - . -



5 La presente invención, tal como su enunciado indica, se refiere a un procedimiento de preparación de N-(beta-dialquilditiofosforiletíl) alquíl carbamatos y tiolcarbamatos, de acuerdo con la descripción que del mismo se realice, que ha de entenderse en su más amplio sentido, y no restrictivamente.

10 En particular, este invento se refiere a un procedimiento mejorado para preparar N-(beta-dialquilditiofosforiletíl) alquíl carbamatos y tiolcarbamatos, que comprende (1) la reacción del apropiado alquíl cloroformato o tiolformato con etilemina en presencia de un aceptor de cloruro de hidrógeno, y (2) la condensación del alquíl aziridinil formato o tiolformato con un ácido dialquíl ditiofosfórico o metal álcali dialquilditiofosfato o sal de amonio.

15 Los fosfatos de carbamato y tiolcarbamato producidos según el presente son compuesto valiosos. Encuentran una utilidad importante como insecticidas y acaricidas.

20 Los métodos de preparación actualmente conocidos de los carbamatos y tiolcarbamatos del presente invento comprenden complejas operaciones a lo largo de todo el proceso. En general, se condensó 2-haloetilamina, generalmente el bromuro o el cloruro, con el requisito alquíl cloroformato o clorotiolformato en la presencia de aceptores de haluro de hidrógeno. El alquíl N-2-haloe-til carbamato o tiolcarbamato así preparado fue condensado más con una sal de dialquiltiofosfato.

25



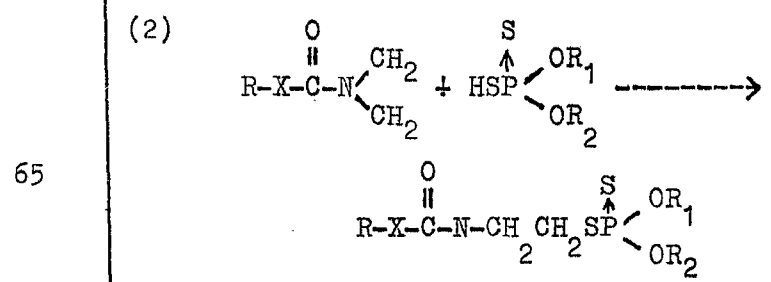
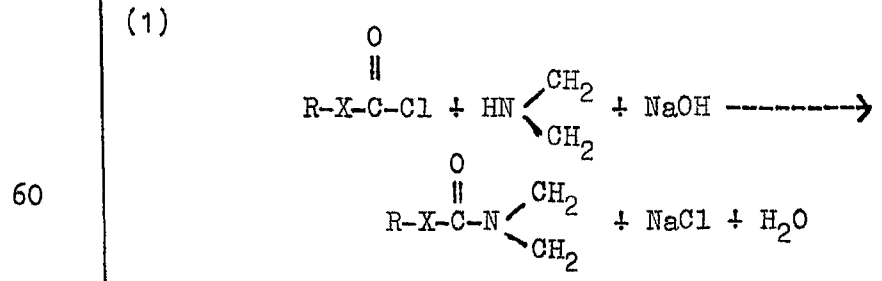
Los factores del procedimiento tales como el orden de  
30 adición de los reactantes, la necesidad de deshidratación  
entre las etapas, y la concentración de los reactantes in-  
fluyen todos en la calidad y cantidad últimas del produc-  
to final. Pueden ser propuestos otros métodos de prepara-  
ción que utilizan más intermedio reactivos, aunque son --  
35 enormemente porhivitivos debido a consideraciones de or-  
den económico.

Un objeto general del presente invento es, por-  
lo tanto, aportar un procedimiento nuevo y mejorado para-  
preparar N-(beta-dialquilditioforiletil) alquil carbamato  
40 y tiolcarbamatos.

Mas específicamente, un objeto del invento es -  
la aportación de un procedimiento para preparar dichos car-  
bamato y tiolcarbamatos conteniendo fósforo en una forma-  
rápida y económica por medio de sistemas de reacción nue--  
45 vos y originales capaces de producir rendimientos conside-  
rablemente incrementados de dichos compuestos.

Con referencia a los objetos antes mencionados y  
otros, se ha encontrado que los N-(beta-dialquilditiofos-  
foriletil) alquil carbamatos y tiolcarbamatos pueden ser  
50 preparados por reacción de un alquil cloroformato o al-  
quil clorotiolformato con etilenimina en presencia de -  
una solución cáustica acuosa, seguida por la reacción del  
alquil aziridinil formato así formado con un ácido dialquil  
ditiofosfórico o metal alcali dialquilditiofosfato o sal  
55 de amonio. Las reacciones pueden ser representadas por las

por las siguientes ecuaciones:



en las que R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son radicales alquili más bajos con-  
 teniendo de 1 a 6 átomos de carbono, inclusive, y X es un  
 70 oxígeno o azufre. El lugar del ácido libre ditiofosforil  
 puede ser usado el metal alquili o la sal de amonio. En  
 tal caso, la reacción que abre el anillo alquilaziridinil  
 formato requiere la presencia de un medio acuoso.

Ampliamente considerada, la naturaleza del susti-  
 75 tuyente alquili unido a los átomos de oxígeno del aziridinil  
 formato o el azufre de un aziridinil tiolformato puede  
 ser de cualquier contenido de carbono y la sustitución ser  
 incluida dentro de la finalidad del invento. Solamente es  
 necesario que los compuestos usados sean estables en la -  
 80 presencia de los disolventes y reactivos empleados y a las  
 temperaturas en que se realizan las reacciones. Similarmen-  
 te, el aziridinil formato o el aziridinil tiolformato puede  
 ser substituido por un grupo aril, tal como fenil, halofe-  
 nil, alquili fenil más bajo, naftil y similar.

85



90 Los carbamatos y tiolcarbamatos conteniendo  
fósforo, cuya preparación se describe en el presente in-  
veto, pueden ser preparados más convenientemente de a-  
cuerdo con las anteriores ecuaciones. La reacción de la  
ecuación (1) representa la reacción de un cloroformato  
o clorotiolformato con etilenimina. La proporción en  
que los reactantes se utilizan en la reacción de la ecu-  
ación (1) no es crítica, pero para el máximo rendimiento  
95 se prefiere que por cada mol de cloroformato o clorotiol-  
formato se use un mol equivalente de etilenimina y un mol  
de aceptor de ácido. Aunque la reacción ocurrirá en casi  
cualquier proporción de mol de reactantes, un exceso de eti-  
lenimina dará como resultado reacciones opuestas entre si.  
100 Las reacciones opuestas entre si, a su vez, darán como  
resultado subproductos no deseables y rebajarán así el  
rendimiento y calidad últimos del producto final. Un li-  
gero exceso de etilenimina, del 2 al 5 por ciento, o del  
alquil cloroformato o cloritioformato, del 2 al 5 por  
105 ciento, tendrá poco o ningún efecto sobre la calidad.

H. Bestian, Annalen 566, 229 (1.950), mues-  
tra la reacción de etil cloroformato con etilenimina en  
la presencia de trietilamina. Sin embargo, el rendimiento  
obtenible utilizando este aceptor de ácido particular. es  
110 solamente del 60 al 65 por ciento del etil aziridinilfor-  
mato. Se ha hallado, sorprendente e inesperadamente que cuan-  
do se utiliza hidróxido de sodio acuoso como aceptor de  
ácido, los rendimientos del alquil aziridinil formato son



115 generalmente mayores del 90 por ciento. Por lo tanto, en la  
realización preferida del presente invento el aceptor de  
ácido es hidróxido sódico acuoso.

120 El uso de hidróxido sódico como aceptor de ácido  
tiene también la ventaja distinta sobre la trietilami-  
na de que no se requiere económicamente la recuperación del  
aceptor de ácido y la consiguiente regeneración. La reacción  
(2), supra, puede ser realizada directamente sobre el pro-  
ducto crudo de esa. Este último factor, emparejado con los  
rendimientos mejorados del intermedio aziridinil formato,  
apunta claramente al uso preferido del hidróxido de sodio  
125 acuoso como aceptor de ácido en la reacción.

La temperatura a la que se realiza la reacción  
inicial del cloroformato o clorotiolformato y etilenimina  
en presencia de hidróxido de sodio acuoso afecta a la cali-  
dad del producto final. Es conveniente realizar esta fase  
130 de la reacción a temperatura tan baja como sea posible.  
La gama de temperatura hallada más satisfactoria es entre  
-10°C y +25°C, aunque se permiten temperaturas más altas  
con un sacrificio de la calidad del producto final. La  
reacción puede realizarse tan rápidamente como sea posi-  
135 ble, siendo el factor determinante la razón a la que, el  
calor de reacción puede ser eliminado.

La reacción de abertura del anillo, ecuación  
(2), del alquil aziridinil formato, se realiza bajo con-  
diciones acídicas. La reacción se produce perfectamente  
140 a temperaturas ambiente o inferior. El aziridinil formato  
se hace reaccionar con el requisito de la sal de dialquil-  
ditiofosfato o su ácido libre. La reacción de abertura de



de anillo se realiza generalmente con dos fases presentes. Una fase orgánica, generalmente benceno o tolueno, se emplea como disolvente. Si se utilizó un disolvente en la reacción de la ecuación (1) entonces este disolvente puede ser usado aquí como disolvente para la apertura del anillo y condensación. Debe advertirse que cuando se utiliza hidróxido sódico como aceptor de ácido no es necesario aislar el intermedio y separar de allí el aceptor de ácido. Una fase acuosa se emplea como disolvente para introducir la sal de dialquilditiofosfato. Cuando se utiliza el ácido libre no han necesidad de fase acuosa, aunque es conveniente en este caso una fase altamente polar. Los cambios en los disolventes empleados afectarán últimamente a las razones de reacción en la misma forma que efectúa a las condiciones de equilibrio. Debe advertirse que una variación en los sistemas de disolventes no solamente puede cambiar la velocidad de reacción sino también su orden aparente. El aislamiento del producto de allí puede realizarse por medios normales de separación, secado y eliminación del disolvente orgánico.

La razón en que se usan los reactantes en la apertura del anillo aziridinil no es crítica aunque se prefiere usar por lo menos una razón de reactantes del mol a mol. Particularmente, se prefiere usar un ligero exceso de hasta el 10 por ciento de la sal conteniendo fósforo o del ácido libre. La temperatura de la masa de reacción aumentará generalmente al realizar la reacción de apertura de anillo debido al calor de la reacción.



175 La reacción es muy rápida con el criterio de la razón de reacción dependiente de la eliminación eficiente del exceso de calor. La reacción se desarrollará dentro - de una amplia gama de temperatura; sin embargo, se prefiere mantener la temperatura en unos 25°C, en la cual la -- reacción se producirá a una razón controlable. Ampliamente considerado, son operables temperaturas entre -20°C y + 100°C. Para completar el procedimiento, los productos de reacción se enfrían a temperaturas ambiente y el pH se ajusta a casi neutro (pH 7 a 8) antes de la separación  
180 de fase y la consiguiente recuperación de los N-(beta-dialquil-ditiofosforiletíl) alquil carbamato y tiolcarbamato.

185 La condensación de la etilenimina con un alquil cloroformato o clorotioformato en presencia de un hidróxido de sodio acuoso como aceptor de ácido para dar sorprendentes e inesperados rendimientos mejorados del correspondiente aziridinil formato o tioformato, emparejado con la nueva y original apertura de anillo del aziridinil formato y tioformato, constituye un invento resultante en un procedimiento mejorado para la preparación de los N-(beta-dial-  
190 quilfitiofosforiletíl) alquil carbamatos y tiolcarbamatos.

Los siguientes ejemplos, no limitadores, ilustran el procedimiento de este invento.

Ejemplo 1

195 Preparación de etil-N(beta-O,O-dimetilditiofosforil etil) carbamato.



En un reactor de vidrio equipado con medios de agitación, un embudo de goteo y un termómetro, se añadieron 21,5 g. (0'5 mol.) de etilenimina y 250 ml. de tolueno. Los contenidos del reactor fueron enfriados a  $-5^{\circ}\text{C}$  y se añadieron 80 g. de solución al 25 por ciento de hidróxido sódico acuoso. A la redoma de reacción se añadieron entonces 54'2 g. minutos. La temperatura se mantuvo a  $-5^{\circ}\text{C}$  durante la adición del cloroformato. Después de terminarse la adición se dejó subir la temperatura a  $12^{\circ}\text{C}$ .

La masa de reacción fue transferida a un embudo de goteo y se cargaron 81 g. (0'51 mol.) de ácido dimetilditiofosfórico purificado en el reactor original. Al ácido se añadieron 50 ml. más de disolvente tolueno. La masa de reacción inicial, conteniendo el etil aziridinil formato se añadió a la solución de ácido ditio durante un periodo de 10 minutos. La temperatura se mantuvo entre  $15^{\circ}$  y  $25^{\circ}$ . La reacción se dejó remover 15 minutos más a  $25^{\circ}\text{C}$ . En este momento se añadieron 100 mol. de agua y suficiente hidróxido de sodio al 25 por ciento para aumentar el pH a 8. Se separaron las fases y la fase orgánica se lavó dos veces con 150 ml. de agua. La fase orgánica lavada fue desposeída de disolvente a 1mm-Hg. a  $65^{\circ}\text{C}$ . Se obtuvieron 123,8 g. (90,7 por ciento en teoría basada en la carga inicial de etilenimina) del compuesto de título. La pureza del producto era del 98 por ciento analizada por cromatografía de la fase gas.



Ejemplo 2.

225 Preparación de n-Propil-N-(β-O,O-dietilditiofosforiletíl) tiolcarbamato.

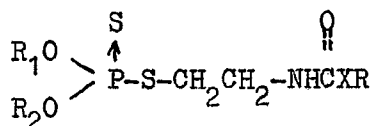
De la misma forma que en el ejemplo 1, se condensaron 69,3 g. (0'5 mol.) de n-propilclorotiolformato con 21,5g. (0'5mol) de etilenimina en presencia de 80 g. de solución de hidróxido de sodio al 25 por ciento, usando 230 250 mol. de tolueno como disolvente.

Esta mezcla producto de reacción se añadió a 100 g. (0'555 mol.) de ácido dietilantiofosfórico. Esto dió como resultado un rendimiento del 99'5 por ciento del compuesto del título. La pureza, determinada por la cromatografía de la fase gas, fue del 99 por ciento. 235

La siguiente es una tabla de compuestos típicos adicionales convenientemente preparada de acuerdo con los ejemplos que se acaban de describir.

TABLA

240



	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>R</u>	<u>X</u>	<u>Porcentaje de rendimiento</u>	<u>Porcentaje de pureza</u>
245	etil	etil	etil	O	95	97
	metil	metil	metil	O	88	98
	etil	etil	metil	O	89	98
	1-propil	i-propil	etil	S	93	94
	etil	etil	etil	S	99	98
250	metil	metil	metil	S	94	93



255 En general, la actividad insecticida y acaricida de los compuestos producidos por el método mejorado aquí descrito está enormemente acrecentado. Empleando hidróxido de sodio como aceptor de ácido y la reacción comprendiendo la apertura de anillo del alquil aziridinilformato, resulta un incremento inesperado de actividad entomológica. Esta actividad acrecentada está presente en los compuestos preparados como anteriormente utilizando el procedimiento de escalones múltiples, empezando con 2-haloetilaminas.

260 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere o modifique sustancialmente sus características fundamentales.

265 Por último se declaran de novedad y propia invención las siguientes.

270 REIVINDICACIONES

275 1ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE N-(BETA-DIALQUILDITIOFOSFORILETIL) ALQUIL CARBAMATOS y TIOLCARBAMATOS, caracterizado esencialmente por comprender una fase de reacción de un miembro seleccionado del grupo compuesto de alquil cloroformato y alquil clorotiolformato con etiliminina, en presencia de solución de hidróxido de sodio, y otra de reacción en una solución acídica del alquil aziridinil formato o alquil aziridinil tiolformato de ellos, con un miembro seleccionado del grupo compuesto por ácido dialquilditiofosfórico y seluciones acuosas de metal álcali y dialquilditiofosfatos de amonio,

280



y aislamiento del material así producido.

285 2ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE N-(BETA-DIALQUILDITIOFOSFORILETIL) ALQUIL CARBAMATOS Y TIOLCARBAMATOS, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el etil cloroformato y la etilenimina se reaccionan en presencia de una solución de hidróxido de sodio y el etil aziridinil formato así formado se condensa en ácido dimetildiofosfórico para producir etil-N-

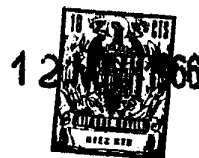
290 (beta-0,0-dimetilditiofosforiletíl) carbamato.

3ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE N-(beta-DIALQUILDITIOFOSFORILETIL), ALQUIL CARBAMATO Y TIOLCARBAMATOS, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el n-propilclorotioformato y

295 la etilenimina se reaccionan en presencia de una solución de hidróxido de sodio y el n-propil aziridinil tiolformato así formado se condensa con ácido dietilditiofosfórico para producir n-propil-N-(beta-0,0-dietilditiofosforiletíl) tiolcarbamato.

300 4ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE N-(BETA-DIALQUILDITIOFOSFORILETIL) ALQUIL CARBAMATOS Y TIOLCARBAMATOS, según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por el hecho de que para abrir el anillo de etilenimina sustituido de N-formato o N-tiolformato sustituidos se reaccionan dicho anillo con un miembro seleccionado del grupo

305 formado por ácido dialquilditiofosfórico y soluciones acuosas de metal álcali y dialquilditiofosfatos de amonio.



310 5<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE N-(BETA-DIALQUILDITIOFOSFORILETIL) ALQUIL CARBAMATOS Y TIOLCARBAMATOS, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el etil aziridinil formato y el n-propil aziridinil tiolformato se reaccionan con ácido dietilditiofosfórico para producir, respectivamente, etil-N-(beta-0,0-dimetilditiofosforiletíl) carbamato y n-propil-  
315 N-(beta-0,0-dietilditiofosforiletíl) tiolcarbamato.

6<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE N-(BETA-DIALQUILDITIOFOSFORILETIL) ALQUIL CARBAMATOS Y TIOLCARBAMATOS.

320 Todo ello tal y como queda expuesto en la presente Memoria Descriptiva, que consta de trece hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y a dos espacios.

MADRID, 12 de Noviembre 1.966

**LUIS M. DE ZUNZUNEGUI**  
POR PODER

325

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Faustino Sanchez', written over a horizontal line. Below the signature, the name 'Faustino Sanchez' is printed in a smaller font.

Firmado: FAUSTINO SANCHEZ