

368R66

CLASIFICACION TECNICA
CLASIFICACION IPC
C 07 A 01
SUBCLASIF. D N

PATENTE DE INVENCION

pe - 1768784.



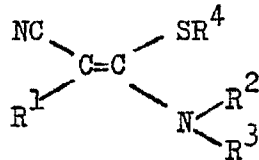
Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de derivados de eteno .

Solicitante: E.MERCK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
 residente en: Frankfurter Strasse 250,
 61 DARMSTADT, Alemania.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de derivados de eteno de fórmula I



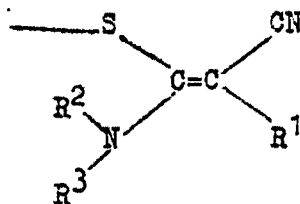
I

5. en la que R¹ significa CN; CONH₂; CONHCH₃ ó CCOR₂.



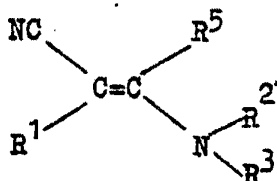
R² y R³ significan respectivamente, hidrógeno ó alquilo con 1 a 5 átomos de carbono ó, junto con el átomo de nitrógeno común, un anillo piperidínico, pirrolidínico o morfolínico y R⁴ significa hidrógeno, NH₄⁺, un equivalente de un catión metálico ó

5.



10.

Este procedimiento consiste en que un compuesto de eteno de fórmula II



II

15.

en la que R¹ a R³ tienen los significados indicados y R⁵ significa halógeno ó alquilitio con 1 a 3 átomos de carbono, se hace reaccionar con sulfuros o bien hidrógenosulfuros alcalinos, alcalino-térreos ó amónicos en un disolvente inerte a temperaturas entre -20° y +100°C. El derivado de mercaptano obtenido, se puede transformar en un mercáptido de fórmula I; un mercáptido formado se puede transformar, por otra parte, mediante tratamiento con un ácido en el correspondiente mercaptano. Ambos se pueden transformar mediante tratamiento con un agente de oxidación en un disulfuro de fórmula I.

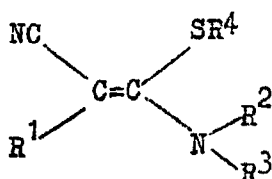
20.

25

25.

El objeto de la invención son, además, los nue-

vos derivados de eteno de fórmula general III

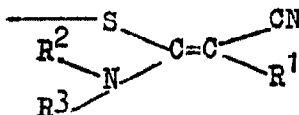


27



III

5. en la que R¹ significa CN, CONH₂, CONHCH₃ ó, en los disulfuros, también CCCR², R² y R³, significan, respectivamente, hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono ó, junto con el átomo de nitrógeno común, un anillo piperidínico, pirrolidínico ó morfolinico y R⁴ significa hidrógeno, NH₄⁺, un equivalente de un catión metálico ó
- 10.



15. En todos los compuestos de las fórmulas I a III puede el sustituyente NR²R³ estar, respectivamente, en la posición cis ó trans con relación a R¹.

20. Los compuestos de fórmula I se pueden emplear para combatir los animales dañinos de las plantas, ó bien para el tratamiento de las plantas, preferentemente como fungicidas, herbicidas ó desfoliadores.

25. Además, los nuevos compuestos según la presente invención son valiosos productos intermedios para la obtención de otras sustancias activas para combatir los animales perjudiciales, ó bien para el tratamiento de las plantas, especialmente para la preparación de sustancias activas a base de tiocarboxilamidas y derivados del isotiazol. Los disulfuros de fórmula I se pueden emplear, además, como aceleradores de la vulcanización.

30. Objeto de la presente invención son, además, los agentes para combatir los animales dañinos, ó bien

27 JUN



para el tratamiento de las plantas, que se caracterizan por un contenido de, como mínimo, uno de los compuestos de fórmula I.

A continuación se describe la invención con más

5. detalle:

Sustituyentes R^1 preferentes son, además de los restos CN, $CONHCH_3$, y $CONH_2$, también los restos $COOR^2$, don de R^2 significa alquilo inferior con hasta 5 átomos de carbono, por ejemplo, CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, 10. $terc. C_4H_9$, n -amil ó isoamilo, dándose preferencia al metilo y al etilo. R^1 y R^2 pueden ser respectivamente iguales ó diferentes.

Bajo los mercáptidos de los compuestos I ($R^4 =$ 15. equivalente de un catión de metal ó NH_4^+) son de especial importancia los mercáptidos del sodio, potasio, plata, cinc, mercurio, hierro ó cobre.

Algunos de los compuestos de eteno preferentes son:

1-amino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno, 1-metilamino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno, 1-dimetil-amino-1-mercapto-2,2- 20. diciano-eteno, 1-piperidino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno, 1-pirrolidino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno, 1-morfolino-1-mercapto-2,2-diaciano-eteno, 1-mercapto-1-amino-2-ciano-2-aminocarbonil-eteno, 1-metilamino-1-mercapto-2-ciano-2-ami 25. nocarbonil-eteno, 1-dimetilamino-1-mercapto-2-ciano-2-metilaminocarbonil-eteno, 1-amino-1-mercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno, 1-metilamino-1-mercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno, 1-dimetilamino-1-mercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno, 1-isopropilamino-1-mercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno. 30. También son importantes las sales de éstos compuestos.



especialmente los mercáptidos de sodio, potasio, amonio, plata, cinc, mercurio, hierro o cobre de éstos compuestos.

Son además de importancia los correspondientes di-

5. sulfuros, por ejemplo, bis-(1-amino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro, bis-(1-metilamino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro, bis-(1-dimetilamino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro, bis-(1-piperidino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro, bis-(1-pirrolidino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro, bis-(1-morfolino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro, bis-(1-amino-2-ciano-2-amino-carbonil-etenil)-disulfuro,
10. bis-(1-metilamino-2-ciano-2-aminocarbonil-etenil)-disulfuro, bis-(1-dimetilamino-2-ciano-2-aminocarbonil-etenil)-disulfuro, bis-(1-dimetilamino-2-ciano-2-metilaminocarbonil-etenil)-disulfuro, bis-(1-amino-2-ciano-carbetoxi-etenil)-disulfuro, bis-(1-metilamino-2-ciano-2-carbetoxi-etenil)-disulfuro,
15. bis-(1-dimetilamino-2-ciano-2-carbetoxi-etenil)-disulfuro, bis-(1-isopropil-amino-2-ciano-2-carbetometoxi-etenil)-disulfuro.

El sustituyente R_5 en los productos de partida de fórmula II puede significar, además de halógeno, también alquiltio inferior con hasta 4 átomos de carbono ($-S-CH_3$, $-S-C_2H_5$, $-S-n-C_3H_7$, $-S-i-C_3H_7$, $-S-n-C_4H_9$, $-S-i-C_4H_9$, o $-S-terc.-C_4H_9$), teniendo preferencia el resto $-SCH_3$. Entre los restos de halógeno tienen preferencia Cl, Br y J.

20. Es sorprendente que la reacción de los compuestos de fórmula I, con los sulfuros o bien hidrogenosulfuros se desarrolla en una reacción tan llana y con unos rendimientos tan extremadamente elevados. Esta reacción no era hasta ahora conocida. En sí era de esperar que, bajo las condiciones de reacción empleadas, en las que forzosamente se forma un medio muy fuertemente básico, se saponificase el o
25. los grupos CN. En realidad no se presenta, sorprendentemen-
- 30.

27 JUN



te, una hidrólisis, sino que se obtienen los mercaptanos o bien mercáptidos de fórmula I, con un rendimiento casi cuantitativo.

5. Especialmente digno de observación es el desarrollo del procedimiento, según la presente invención, partiendo de compuestos II, que contienen el resto R^5 = alquiltio inferior. En esta forma de ejecución se desarrolla el procedimiento a través de una disociación de tioéter hasta ahora desconocida. El desarrollo llano de esta disociación de tioéter es sorprendente y hasta la fecha no ha sido descrita en la literatura.

10. Para la realización del procedimiento se procede convenientemente suspendiendo o disolviendo los productos de partida II en un agente adecuado. Por ejemplo, se pueden suspender los productos de partida en agua, en caso dado bajo adición de un disolvente orgánico. Como disolvente orgánico, entran ante todo en consideración: Los alcoholes inferiores, tales como, el metanol, etanol, isobutanol o los polioles, especialmente, los di- o trioles inferiores, tales como, el glicol o la glicerina, los éteres miscibles con agua, tales como, el tetrahidrofurano o el dioxano o la dimetilformamida.

15. Además de los compuestos amónicos entran en consideración, como sulfuros o bien hidrogenosulfuros alcalinos, ante todo los compuestos de Na y K, mientras que las sales alcalinotérreas preferentes son los sulfuros o bien hidrogenosulfuros de Ca y Mg.

20. La suspensión, o bien la solución de los productos de partida se reúne entonces con el sulfuro, o bien el



hidrogenosulfuro. El sulfuro, ó bién el hidrogenosulfuro, se emplea convenientemente en una proporción molar de 1 : 1 hasta 2 : 1, referido al producto de partida. Por lo general se emplea el sulfuro, ó bién el hidrogenosulfuro, en forma de una solución, por ejemplo, en una solución especialmente acuosa al 1 - 50%.

5. Por ejemplo, se puede emplear una solución de sulfuro al 33 % usual en el mercado. La reacción ha terminado, por lo general, después de algunos minutos hasta aproximadamente 10 horas a una temperatura entre unos -20° y $+100^{\circ}\text{C}$, preferentemente $+20^{\circ}$ hasta $+100^{\circ}\text{C}$.

10. La reacción se puede acelerar mediante agitación de la mezcla. La elaboración de la mezcla de reacción se realiza en la forma usual. Siempre que se parta de un compuesto II, que contiene el resto $R^5 =$ halógeno (preferentemente Cl, Br ó J), se obtiene por reacción con un hidrógeno sulfuro un mercaptano. Al reaccionar con sulfuros se obtienen los correspondientes mercáptidos. También los productos de partida II, en los cuales $R^5 =$ alquiltio inferior, suministran mercáptidos de fórmula I.

15. Si se desea se pueden transformar los mercáptidos obtenidos, mediante adición de un ácido, en los mercaptanos libres de fórmula I. Como ácidos entran principalmente en consideración: Los ácidos minerales, tales como el ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico ó ácido fosfórico; pero también los ácidos orgánicos, especialmente los ácidos carboxílicos inferiores, tales como el ácido oxálico, ácido térmico, ácido acético, ácido propiónico ó ácido butírico. En lugar de un ácido se pueden emplear también sales de reacción ácida, por ejemplo,

20. 25. 30.

27 JUN 1954

los sulfatos ácidos, los fosfatos ácidos, los oxalatos ácidos o los tartratos ácidos. Se da preferencia a los ácidos minerales fuertes. El ácido mineral puede reaccionar, por ejemplo, en solución aproximadamente al 10 %, sobre los mercáptidos.

5. Un mercaptano I obtenido se puede transformar, si se desea, también en la forma usual, en un mercáptido. También se puede transformar un mercáptido I en otro mercáptido I. Lo importante aquí es, por ejemplo, la obtención de mercáptidos de metal pesado, por ejemplo, los mercáptidos de cobre, hierro, plata, mercurio o cinc de los mercáptanos o de otros mercáptidos de fórmula I. Así se pueden obtener, por ejemplo, por vía sencilla, mercáptidos de metal pesado, disolviendo los mercáptidos alcalinos o amónicos de fórmula I en un disolvente adecuado, por ejemplo, en alcoholes y agregando en este disolvente una sal de metal pesado asimismo soluble, por ejemplo acetato de cinc. El mercáptido de metal pesado de difícil solubilidad se precipita aquí de la solución y se puede aislar en forma sencilla, por ejemplo, por filtración. Por lo general se pueden transformar los mercáptidos de fácil solución, por ejemplo, los mercáptidos alcalinos o amónicos, en forma usual, preferentemente por reacción con un hidróxido de metal pesado correspondiente, adecuado para la formación de sal, o con sales de metal pesado de ácidos débiles, por ejemplo, con acetatos, tales como el acetato de cobre (I) o de plata, o carbonatos o citratos, o bien con acetatos, carbonatos o citratos de hierro, cinc o mercurio, en los correspondientes mercáptidos de metal pesado I de difícil solubilidad.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. También el ferroamonsulfato es, por ejemplo, adecuado. En lu-



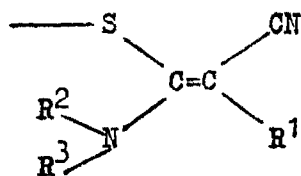
gar de las sales de metal pesado de ácidos débiles se pueden emplear también las sales de metal de ácidos fuertes, junto con una sal tampón. Así se pueden obtener, por ejemplo, los mercáptidos de cobre de fórmula I de los correspondientes mercaptanos ó bién mercáptidos I, de fácil solución, mediante reacción con sulfato de cobre en presencia de acetato de sodio. En forma correspondiente se puede emplear $HgCl_2$ en presencia de acetato de sodio.

5.

Además se pueden, si se desea, transformar los mercaptanos ó bién mercáptidos de fórmula I, obtenibles según el procedimiento de la presente invención, mediante tratamiento con un agente de oxidación en los correspondientes disulfuros. En éstos significa R^4

10.

15.



20.

25.

30.

Para ésta oxidación se pueden emplear todos los agentes de oxidación que generalmente se emplean para la obtención de disulfuros partiendo de mercaptanos ó mercáptidos. Ante todo entran para ésta reacción en consideración los siguientes agentes de oxidación: Aire en solución alcalina ó amonio-alcalina, eventualmente empleando sales de hierro ó de cobre como catalizadores; H_2O_2 en solución ácida o amonio-alcalina, eventualmente junto con sales de hierro como catalizador; Halógenos, especialmente cloro, bromo ó yodo, preferentemente en agua ó disolventes orgánicos, tales como ácido acético glacial ó acetonitrilo; hipohalogenitos alcalinos, por ejemplo, hipoclorito sódico; $FeCl_3$ en solución acuosa; $K_4Fe(CN)_6$ en solución



acuosa, óxido de nitrógeno en solución acuosa, cloruro tiosulfúrico, perácidos o bien sus sales, tales como persulfato amónico; permanganatos; ácido nítrico.

5. Los productos de partida II son en su mayor parte conocidos, o se pueden obtener según procedimientos conocidos por la literatura.

10. Cuando los compuestos de mercapto de fórmula I se oxidan a disulfuros no es necesario aislarlos previamente. Más bien se puede someter la solución de reacción obtenida que contiene el mercaptano, directamente a la oxidación.

15. Los nuevos compuestos, según la presente invención, se pueden emplear como sustancias activas para combatir los animales perjudiciales de las plantas. Se pueden aplicar como fungicidas en campo abierto o también como agentes para el tratamiento de las semillas. Los compuestos también actúan como herbicidas, en caso dado, también como desfoliadores, por ejemplo, para desfoliar el algodón. Aquí se pueden combinar en forma usual, respectivamente, con otras sustancias activas combinadas.

20. Los derivados de eteno de la presente invención se pueden elaborar a todas las formas de aplicación usuales para combatir los animales perjudiciales o bien para el tratamiento de las plantas. Bajo adición de las sustancias de carga y/o aditivos usuales se pueden preparar, por ejemplo, agentes de pulverización o espolvoreo, además también agentes de tratamiento para la conservación de las simientes que, en caso dado, pueden contener ulteriores aditivos tales como agentes de dispersión o de humectación. También la elaboración a soluciones o emulsiones, que se puedan, por ejemplo, aplicar como aereosoles se logra empleando los aditi-

25.

30.



- vos correspondientes. Los concentrados de emulsión se pueden llevar como tales al mercado; antes de su empleo se diluyen los concentrados de emulsión con agua en la forma usual. En caso de emplear agentes, que como componente activo contengan una o varias sustancias solubles en agua, se puede emplear naturalmente también el agua como disolvente ó diluyente para la preparación del concentrado.
- 5.

- El contenido en sustancia activa en estos preparados se encuentran por lo general entre un 1 y un 95 %, preferentemente entre un 20 y un 80 %. En los preparados de combinación se encuentra la proporción de los productos del procedimiento, en la proporción de la sustancia activa total, normalmente entre un 0,5 y un 90 %, preferentemente entre un 10 y un 60 %.
- 10.

- La cantidad a aplicar asciende -dependiendo del efecto deseado, de las condiciones climatológicas y de la clase y constitución de las plantas a tratar- entre 1 y 100 kg/ha, preferentemente entre 3 y 20 kg/ha.
- 15.

I: Obtención de los compuestos.

20. Ejemplo 1.

- 139 g (= 1 mol) de 1-amino-1-metilmercapto-2,2-diciano-eteno se suspenden en 4 l de agua. Después se agregan 169 g de solución de hidrogenosulfuro sódico al 33 %. Bajo agitación se calienta durante 4 horas a 80°C hasta 85°C. La solución se concentra por evaporación, bajo presión reducida, a aproximadamente 1 litro a 80°C y después se enfría a 20°C. En caso de que la solución no quede clara se filtra y el filtrado se evapora a 80°C en vacío hasta sequedad. Como residuo quedan 136 g (92,5 % de la teoría) de 1-amino-1-sodionmercapto-2,2-diciano-eteno en forma de cristales higroscópicos blancos que no funden, al calentar,
- 25.
- 30.



hasta los 300°C. El 1-amino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno correspondiente, liberado con ácido clorhídrico, funde a 170° - 172°C.

En forma análoga se obtienen los siguientes mercáptidos o bien mercaptanos:

5.

- a) 1-metilamino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno
P.f. : 165°C.
- b) 1-dimetilamino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno
P.f. : 157 - 160°C.
- c) 1-piperidino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno

10.

Análisis: Calculado C 55,9 H 5,7 N 21,8 S 16,5
Encontrado 55,1 5,1 20,9 17,2

- d) 1-pirrolidino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno

Análisis: Calculado C 53,6 H 5,0 N 23,4 S 17,9
Encontrado 52,8 5,9 22,9 18,2

- e) 1-morfolino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno

15.

Análisis : Calculado C 49,2 H 4,6 N 21,5 S 16,4
Encontrado 50,2 5,2 20,3 15,9

- f) 1-metilamino-1-sodiomercapto-2,2-diciano-eteno

Análisis : Calculado C 37,1 H 2,5 N 25,1 Na 14,3
Encontrado 36,7 2,9 24,5 15,1

EJEMPLO 2 -

20.

De modo análogo al del ejemplo 1, se hacen reaccionar 186,2 g (1 Mol) de 1-amino-metilmercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno con 169 g de una solución al 33 % de hidrogenosulfuro de sodio. Se obtiene el 1-amino-1-sodiomercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno en forma de cristales higroscópicos blancos, que no funden hasta 310°C, Mediante tratamiento con ácido sulfúrico se obtiene el 1-amino-1-mercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno de p.f. 155 o 156°C.

25.

En lugar del hidrogenosulfuro de Na se puede emplear con igual éxito del hidrogenosulfuro de potasio, amonio, calcio o magnesio. También con los co-

30.



respondientes sulfuros se puede realizar la reacción.

En forma análoga se obtienen:

- a) 1-metilamino-1-sodiomercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno.
 Análisis: Calculado C 40,6 H 4,4 N 13,5 Na 11,1
 Encontrado 39,8 4,5 13,2 11,4
- b) 1-metilamino-1-mercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno
 P.f. : 58°C.
- c) 1-dimetilamino-1-sodiomercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno.
 Análisis: Calculado C 43,2 H 4,9 N 12,6 Na 10,4
 Encontrado 41,8 4,6 12,9 9,7
- d) 1-dimetilamino-1-mercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno
 P.f. : 53 - 54°C
- e) 1-isopropilamino-1-sodiomercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno.
 Análisis: Calculado C 43,2 H 4,9 N 12,6 Na 10,4
 Encontrado 41,8 4,6 12,9 9,7
- f) 1-dimetilamino-1-mercapto-2-ciano-2-metilaminocarbonil-eteno.
 P.f. : 144 - 146°C
- g) 1-amino-1-mercapto-2-ciano-2-aminocarbonil-eteno.
 P.f. 162°C (descomposición).
- h) 1-dimetilamino-1-mercapto-2-ciano-2-aminocarbonil-eteno.
 P.f. 147°C (descomposición).
- i) 1-morfolino-1-mercapto-2-ciano-carboetoxi-eteno
 P.f. 74- 76°C.

Ejemplo 3.

A una solución de 16,1 g de 1-metilamino-1-sodiomercapto-2,2-diciano-eteno (0,1 Mol) en 400 cc de agua se agregan 24,6 g de acetato de sodio (0,3 Mol) y, a continuación, se gotea a temperatura ambiente una solución de 16,9 g de nitrato de plata en 100 cc de agua, bajo agitación. Se sigue agitando aún durante 1 hora. El 1-metilamino-1-plata-mercapto-2,2-dicianoeteno se separa por filtración. Rendimiento 89 %. La sal se oscurece al calentar a temperaturas por encima de 260°C.



En forma correspondiente se obtienen de las sales sódicas los siguientes mercáptidos de plata; todos ellos se oscurecen al calentar a temperaturas entre 250 y 300°:

- 1- amino-1- platamercepto-2,2- diciano- eteno
- 5. 1- isopropilamino-1- platamercepto-2,2- diciano- eteno
- 1- morfolino-1- platamercepto-2,2- diciano- eteno
- 1- dimetilamino-1- platamercepto-2- ciano-2- metilamino- carbonil- eteno
- 1- n- butilamino-1- platamercepto-2- ciano-2- aminocarbo- nil- eteno

10. Ejemplo 4.

5 g de 1-amino-1-mercaptato-2,2-dicianoeteno se disuelven a 80°C en 200 cc de etanol al 25 % y, bajo agitación, se mezcla con una solución de 4 g de acetato cúprico (II) en 50 cc de agua. Inmediatamente se separa la sal cúprica verde amarillenta que, después de agitar durante 1/2 hora, se aspira bajo enfriamiento a temperatura ambiente y primero se lava con agua y después con acetona. Rendimiento: 4,7 g = 78,5 % de la teoría.

15.

P.F. por encima de los 310°C.

20.

Análisis: Calculado	C 30,85	H 1,3	Cu 20,4
Encontrado	30,2	1,6	20,6

En forma correspondiente se obtienen las siguientes sales cúpricas; todas ellas no funden hasta los 310°C.

- 1- dimetilamino-1- cobremercepto-2,2- diciano- eteno
- 25. 1- n- propilamino-1- cobremercepto-2- ciano-2- amino- car- bonil- eteno
- 1- n- butilamino-1- cobremercepto-2- ciano- carbometoxi- eteno
- 1- amino-1- cobremercepto-2- ciano-2- amino- carbonil- eteno.



Ejemplo 5.

De modo análogo al del ejemplo 4, se obtiene, empleando acetato de cinc (II) en lugar de acetato cúprico (II), la correspondiente sal de cinc de 1-amino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno como polvo blanco prácticamente insoluble, que no funde hasta los 310°C.

5.

Análisis: Calculado	C 30,7	H 1,3	Zn 20,8
Encontrado	29,2	1,5	22,1

En forma correspondiente se obtiene:

10.

1-amino-1-cincmercapto-2,2-diciano-eteno.

1-isopropilamino-1-cincmercapto-2,2-diciano-eteno

1-morfolino-1-cincmercapto-2,2-diciano-eteno

1-dimetilamino-1-cincmercapto-2-ciano-2-metilaminocarbonil-eteno

1-n-butilamino-1-cincmercapto-2-ciano-2-aminocarbonilo-eteno.

15.

Ejemplo 6.

Una solución de 2,94 kg de 1-amino-1-sodiomercapto-2,2-diciano-eteno en 90 l de agua, se mezcla bajo agitación con 2,2 kg de ácido clorhídrico concentrado. A 20°C se vierte en el plazo de 5 minutos 1,23 litros de agua oxigenada al 30 %. El disulfuro se separa rápidamente en forma de cristales finos, blancos. Se sigue agitando aún durante 1/2 hora, se aspira y se lava con mucha agua. Después del secado se obtienen 2,29 kg (= 92,4 de la teoría) de bis-(1-amino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro que se descompone a partir de los 130°C, sin fundir previamente, bajo coloración en rojo.

20.

25.

En forma análoga se obtienen:

Bis-(1-amino-2-ciano-2-carboetoxi-etenil)-disulfuro
P.f. : 134 - 136°C

30.

Bis-(1-metilamino-2-ciano-2-carboetoxi-etenil)-disulfuro
P.f. : 166 - 168°C



Bis-(1-dimetilamino-2-ciano-2-carbocetoxi-etenoil)-disulfuro. P.f. : 136 - 138°C

Bis-(1-etilamino-2,2-diciano-etenoil)-disulfuro
P.f. : 137 - 139°C

Bis-(1-metilamino-2,2-diciano-etenoil)-disulfuro
Descomposición a partir de 130°C, bajo coloreamiento en rojo.

5.

Ejemplo 7.

110 g de 1-mercapto-1-dimetilamino-2-ciano-2-metilaminocarbonil-eteno se suspenden en 1100 cc de acetonitrilo y 55 cc de dimetilformamida. Bajo agitación se introduce en la suspensión, a temperatura ambiente, cloro a una velocidad de manera que la temperatura haya subido después de 5 minutos a 50°C. De ésta solución, ahora clara, se precipitan, al enfriar, cristales que se aspiran y se lavan con un poco de acetonitrilo frío como el hielo. Después de secar se obtiene el bis-(1-dimetilamino-2-ciano-2-metilaminocarbonil-etenoil)-disulfuro deseado en forma de cristales blancos amarillentos de P.f. 214°C - 215°C.

10.

15.

Ejemplo 8.

En una solución de 50,5 g de 1-cloro-1-isopropilamino-2-ciano-2-carbometoxi-eteno de P.f. 77°C en 400 cc de metanol se gotea, bajo el calor de ebullición, en el transcurso de 10 minutos, una solución de 19,5 g de Na₂S en 400 cc de metanol. Después se hierve la mezcla durante 30 minutos al reflujo. Después de enfriar se separa por filtración la sal común precipitada. A continuación se concentra la solución por evaporación en vacío hasta sequedad, el residuo (1-isopropilamino-1-sodíomercapto-2-ciano-2-carbometoxi-eteno) se disuelve en agua y a continuación se acidifica con ácido sulfúrico diluido a un pH de 4. La solución obtenida se mezcla bajo agitación con 14 cc de agua oxi-

20.

25.

30.



genada al 30 %. Después de agitar durante varias horas se precipita el bis-(1-isopropil-amino-2-carbometoxi-2-ciano-etenil)-disulfuro en forma cristalina. P.F. 133 - 134°C.

5. En lugar de los compuestos 1-cloroetano se pueden emplear también el correspondiente compuesto 1-bromo ó 1-yodo. Como estos compuestos son sin embargo más dispuestos a la reacción, pero sin embargo menos estables, se efectúa la reacción con sulfuros ó hidrogenosulfuros, convenientemente a temperaturas bajas (entre -20 y +20°C).

10. En forma análoga se preparan:

- a) bis-(1-metilamino-2-ciano-2-metilaminocarbonil-etenil)-disulfuro, que sinteriza a partir de 150°C y se descompone a 193°C.
- b) bis-(1-dimetilamino-2-ciano-2-aminocarbonil-etenil)-disulfuro, p.f. 140 - 145°C.
- 15. c) bis-(1-metilamino-2-ciano-2-aminocarbonil-etenil)-disulfuro, p.f. 166°C (descomposición)
- d) bis-(1-amino-2-ciano-2-aminocarbonil-etenil)-disulfuro, p.f. 170°C (descomposición)
- e) bis-(1-morfolino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro, p.f. 171 - 173°C.
- f) bis-(1-piperidino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro, p.f. 205 - 207°C
- 20. g) bis-(1-pirrolidino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro, p.f. 187 - 189°C
- h) bis-(1-dimetilamino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro, descomposición a partir de 260°C.

II: Empleo en pesticidas.

25.

Ejemplo A

Polvo pulverizable

50 % de 1-metilamino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno

0,5% de alquilnaftalinsulfonato

1 % de ácido silícico.

30.

48,5 % de Bolus



Ejemplo B

Granulado

5. 5 % de sal cúprica ó de cinc de 1-morfolino-1-mercapto-
-2,2-diciano-eteno
- 3 % de gelatina
- 10 % de Bolus
- 5 % de harina de trigo
- 77 % de salvado

Ejemplo C

Polvo pulverizable

10. 75 % de bis-(1-dimetilamino-2-ciano-2-aminocarbonilo-
etenil)-disulfuro
- 8 % de ácido oléico-N- metiltaurida
- 17 % de creta

Ejemplo D

Polvo pulverizable

15. 80 % de 1-amino-1-cincmercapto-2-ciano-2-carboetoxi-eteno
- 5 % de ácido oléico-N-metiltaurida
- 15 % de creta silícica

Los componentes se molturan finamente entre sí.

20. Diluyendo con agua se obtiene una emulsión finamente repar-
tida, que se puede pulverizar ó rociar.

Ejemplo E

Dispersión

25. 25 % de bis-(1-metilamino-2-ciano-2-aminocarbonil-ete-
nil)-disulfuro.
- 3 % de mezcla de emulsivo (dodecilmencenosulfonato de
calcio y polioxietilensorbitanato de una mezcla
de ácidos grasos y de resina)
- 1,5 % de carboximetil celulosa
- 1,5 % de bentonita
- 69 % de agua

30. En lugar de ésta sustancia activa se puede emplear



también el 1-dimetilamino-1-mercapto-2,2-diciano-eteno.

Ejemplo F

Polvo pulverizable

- 5. 50 % de bis-(1-metilamino-2-ciano-2-metilaminocarbo-
nil-etenil)-disulfuro
- 0,5 % de dialquilnaftalinsulfato
- 10 % de polvo de deslixiviación sulfítica
- 39,5 % de bolus

Como sustancia activa se puede emplear asimismo el bis-(1-metilamino-2,2-diciano-etenil)-disulfuro.

10.

Ejemplo G - Granulado.

- 8 % de 1-amino-1-cobremercapto-2,2-diciano-eteno.
- 3 % de Gelatina
- 80 % de salvado
- 9 % de Bolus

15.

Ejemplo H

Agente de espolvoreo

- 2 % de bis-(1-metilamino-2-ciano-1-carboetoxi-etenil)-
-disulfuro y
- 98 % de talco

20.

Se molturan entre sí y a continuación se espolvo-
rean.

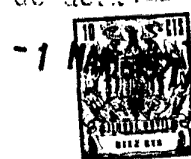
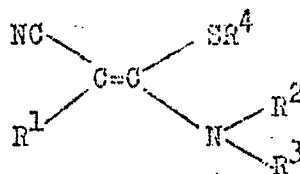
N O T A

- 25. Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
no alteren su principio fundamental; también se hace cons-
tar que el invento se refiere a una solicitud de patente
presentada en Alemania, con fecha 29 de junio de 1968, número
- 30. P 17 68 784.2, acogiéndose por lo tanto, a los

beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS DE ETENO; caracterizándose por lo siguiente:

5.

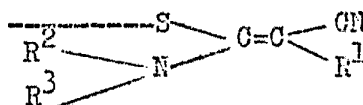
1.- Procedimiento para la obtención de derivados de eteno, de fórmula I



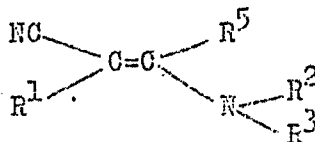
10.

en la que R¹ significa CN; CONH₂; CONHCH₃ ó COOR₂; R² y R³ significan respectivamente hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o, junto con el átomo de nitrógeno común un anillo piperidínico, pirrolidínico o morfolinico y R⁴ significa hidrógeno, NH₄⁺, un equivalente de un catión metálico ó:

15.



caracterizado porque un compuesto de fórmula II



20.

en la que R¹ hasta R³ tienen los significados indicados y R⁵ significa halógeno o alquiltio inferior, preferentemente cloro ó SCH₃, se hace reaccionar con sulfuros o bifen



5. hidrogenosulfuros alcalinos, alcalinotérreos o amónicos preferentemente con sulfuros o hidrogenosulfuros sódicos, en un disolvente inerte a temperaturas entre -20° y $+100^{\circ}\text{C}$ y en caso dado el mercáptido o bien mercaptano obtenido se transforma por tratamiento con un agente de oxidación en el correspondiente disulfuro.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el mercaptano obtenido se transforma, por tratamiento con una sal metálica, en un mercáptido de fórmula I.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un mercáptido obtenido se transforma, por tratamiento con una sal metálica, en otro mercáptido de fórmula I.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque adicionalmente un mercáptido obtenido se transforma, por tratamiento con ácido, en el correspondiente mercaptano de fórmula I.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas entre 70 y 100° .
- 6.- Procedimiento para la obtención de derivados de eteno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 1 MAR. 1971

E. M. W. R. C. K. A. K. T. I. E. N. G. E. S. E. L. L. S. C. H. A. F. T.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz