

374728



19

374728

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u> <u>A-01</u>
SUBCLASE <u>C</u> <u>N</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Domicilio: WILMINGTON, Delaware 19898, USA.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE N-(HIDROXI) TIOACILIMIDATOS".

Prioridad: De la solicitud de patente estadouni-
dense N^o. 787.581 del 27 de Diciembre
de 1968.

CR.

**POOR
QUALITY**



RESUMEN DE LA DESCRIPCION

Los N-(hidroxi)tioacilimidatos, como N-(hidroxi)-tioacetimidato de metilo, se preparan mediante las operaciones de:

- (1) hacer reaccionar una cetona con un agente de nitrosación en presencia o ausencia de agua o de un alcohol,
- (2) clorar la oxima producida de la etapa (1) a una temperatura comprendida aproximadamente entre -15°C y 30°C , en presencia de agua o de un alcohol y
- (3) hacer reaccionar el producto de la etapa (2) con un mercaptano y después agregar una base a la mezcla de reacción.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Este invento se refiere a métodos de preparación de N-(hidroxi)tioacilimidatos. Más especialmente, se refiere a métodos de preparación de los acilimidatos por reacción de una cetona con un agente de nitrosación; cloración de la oxima resultante y reacción del compuesto clorado con un mercaptano en presencia de una base.

Los acilimidatos producidos son útiles en la preparación de pesticidas de hidroxamato-carbamato como se describe en la solicitud de patente estadounidense nº 614.803, presentada el 9 de Febrero de 1967. Los acilimidatos pueden ser preparados en la forma descrita en



1 dicha solicitud. También pueden ser preparados a partir
de nitroalcanos, como se describe en la solicitud de pa-
tente estadounidense nº 702.804, presentada el 31 de
Enero de 1968 o bien pueden ser preparados a partir de
5 aldoximas como se describe en la solicitud de patente
estadounidense nº 602.125, presentada el 16 de Diciembre
de 1966.

 En comparación con el procedimiento de la so-
licitud estadounidense nº 602.125, la preparación del
10 acilimidato por los métodos de este invento ofrece un nú-
mero reducido de etapas del proceso y de reacciones quí-
micas que da lugar a un mayor rendimiento y elimina la
necesidad de la destilación por arrastre de vapor y sim-
plifica la eliminación de los desechos, todo lo cual
15 permite realizar mayores economías. En comparación con
el procedimiento de la solicitud de patente estadouniden-
se nº 702.804, el proceso de este invento reduce los pro-
blemas de control de olores, simplifica la eliminación
de los desperdicios y utiliza un equipo hecho con mate-
20 riales de construcción convencionales, todo lo cual per-
mite mayores economías.

 Los métodos de la técnica anterior para la pre-
paración del cloruro de hidroxamoílo intermedio, que es
el producto de la etapa (2), incluyen, por ejemplo, los
25 descritos en Ber. 35, 3101 (1902) por Piloty y Steinbock,



1 que describen la preparación de cloruro de acetohidro-
xamoílo por cloración de acetaldoxima en solución acuosa
5 diluída de ácido clorhídrico para producir 1,1-clor-
ronitrosoetano, aceite azul, que se dimeriza formando
un producto sólido blanco. El dímero así preparado se
disuelve después en un disolvente orgánico, éter dietí-
lico, en el que tiene lugar una transposición a cloru-
ro de ácido hidroxámico en un periodo de tiempo de unas
12 horas a la temperatura ambiente.

10 Este procedimiento para la preparación del clo-
ruro de hidroxamoílo fue mejorado por Wieland, como des-
cribe en Ber. 40, 1676 (1907). Sin embargo, los proce-
dimientos de la técnica anterior tienen todos el incon-
veniente de que la cloración de la oxima en solución
15 acuosa de ácido clorhídrico produce en gran proporción
cloronitrosoetano monómero y dímero, los cuales son am-
bos insolubles en agua y deben ser llevados a solución
en un disolvente orgánico para facilitar la transposi-
ción al cloruro de hidroxamoílo.

20 El procedimiento de este invento elimina este
inconveniente en la preparación de cloruro de hidrox-
amoílo. Así, mediante los métodos de este invento, es po-
sible preparar los acilimidatos de fórmula I dada más
adelante en un proceso en tres etapas en el que todas
25 las etapas pueden ser combinadas operativamente. Este



1 procedimiento da lugar a un buen rendimiento y una interesante economía.

COMPENDIO

5 En resumen, este invento está dirigido a la preparación de n-(hidroxi)tioacilimidatos de la siguiente fórmula:



donde

10 R_1 es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxi-
alquilo de 2 a 5 átomos de carbono y

R_2 es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alqueni-
lo de 3 a 4 átomos de carbono,

mediante las etapas de:

- 15 (1) hacer reaccionar una cetona adecuada con un agente de nitrosación, en presencia o ausencia de agua o de un alcohol;
- (2) clorar la oxima producida en la etapa (1) a una temperatura comprendida aproximadamente entre $-15^{\circ}C$ y $30^{\circ}C$, en presencia de agua o de un alcohol y
- 20 (3) hacer reaccionar el producto de la etapa (2) con un mercaptano y después agregar una base a la mezcla de reacción.

25 Los acilimidatos producidos en este invento son útiles en la preparación de pesticidas de hidroxamato-



119 DI

1

carbamato como se describe en la solicitud de patente estadounidense nº 614.803 antes citada.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

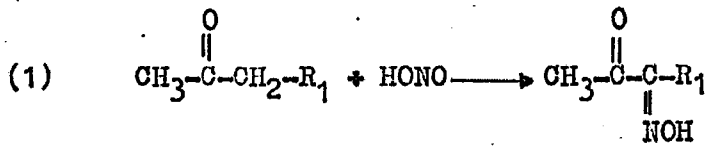
5

El procedimiento de este invento utilizado en la preparación de los compuestos de fórmula (I) comprende las tres etapas antes enumeradas, y a continuación se describe con más detalle:

Etapas (1)

10

La reacción de una cetona con un agente de nitrosación en presencia o ausencia de un disolvente es representada por la siguiente ecuación:



15

donde R₁ es el descrito en la fórmula (I).

20

La nitrosación de cetonas es conocida en la técnica. Por ejemplo, el derivado 3-oximino de metil-etil-cetona (la fórmula anterior cuando R₁ = metilo) se encuentra en el mercado. Sin embargo, la combinación de la etapa (1) con las etapas (2) y (3) como una sola operación en una vasija de reacción puede presentar ventajas económicas claras, especialmente en agua como disolvente. Todavía se prefiere aislar el producto de la etapa (1) antes de las etapas (2) y (3) que preferiblemente se combinan operativamente.

25

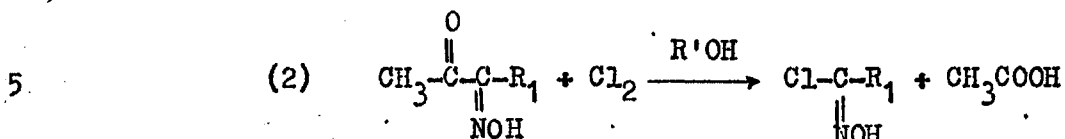
374728



1.9 DIC

1 Etapa (2)

La cloración de la oximinocetona producida en la etapa (1) es representada por la ecuación:



donde R₁ es el definido anteriormente y R' es hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo o sus mezclas.

10 La cloración de la oxima producida en la etapa (1) da lugar a la escisión para formar un cloruro de hidroxámoilo. Esta fase de la reacción tiene un atractivo poco común ya que puede ser realizada en agua que es el disolvente preferido por razones de economía y comodidad.

15 La reacción de la oximinocetona se efectúa con la oximinocetona en concentraciones de 1 a 25 % en peso aproximadamente, siendo las concentraciones preferidas de 10 a 20 % en peso. El agente de cloración es utilizado en cantidades aproximadamente estequiométricas calculadas sobre la oximinocetona, siendo los límites prácticos de ± 5 % del agente de cloración.

20 La temperatura durante la cloración puede oscilar aproximadamente entre -15°C y 30°C. Aunque la cloración transcurre más rápidamente a temperaturas más elevadas, también lo hacen las reacciones secundarias

25

374728



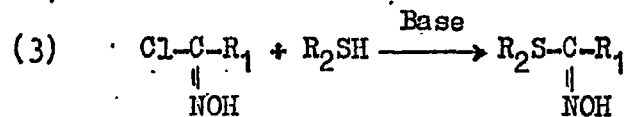
1 indeseables. Normalmente la cloración se completa en-
tre media hora y varias horas. A medida que reacciona
la oximinocetona, se disuelve gradualmente. Por facili-
5 más del 50 % de sólidos y preferiblemente no más del
30 % de sólidos.

Los agentes de cloración adecuados son agen-
tes tales como cloruro de sulfurilo, pero se prefiere el
cloro elemental. Los disolventes adecuados son el agua,
10 metanol, etanol, isopropanol y sus mezclas, siendo pre-
ferida el agua como se ha indicado anteriormente. Si se
emplea un alcohol como disolvente, se prefiere mantener
la temperatura de reacción por debajo de 0°C para evi-
tar la cloración indeseable del disolvente alcohólico.

15 El cloruro de hidramoilo producido puede ser
aislado, si se desea, por técnicas convencionales como
extracción con cloruro de metileno y evaporación, cuando
el agua es el medio de reacción, y dilución con agua se-
guida por el mismo tratamiento con cloruro de metileno
20 cuando el medio de reacción es un alcohol. No obstante,
se prefiere pasar directamente a la etapa (3) sin aislar
el cloruro de hidroxamoilo.

Etapa (3)

La reacción del cloruro de hidroxamoilo con
un mercaptano es representada por la siguiente ecuación:
25



donde R_1 y R_2 son los definidos anteriormente.

Esta reacción se efectúa en presencia de agua, metanol, etanol, isopropanol o sus mezclas, a una temperatura inferior a unos 20°C y preferiblemente entre unos -10°C y 0°C .

Las bases adecuadas como aceptores de ácido para el cloruro de hidrógeno liberado durante la reacción en la fase (3) son los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de sodio, calcio, potasio y magnesio. Cuando la reacción termina, el pH debe estar comprendido entre 5 y 9 aproximadamente y preferentemente alrededor de 7.

El acilimidato producido puede ser aislado en la forma deseada por técnicas convencionales como filtración, extracción con disolventes o destilación.

De las etapas (1), (2) y (3), la más importante es la etapa (2) que proporciona un método ventajoso para la preparación del cloruro de hidroxamilo, sin precedente en la técnica anterior.

El procedimiento de este invento es ilustrado además por los siguientes ejemplos en los que las partes y porcentajes se dan en peso, salvo indicación en contrario.

374728

EJEMPLO 1.

1 En una solución bien agitada de 144 partes de metil-etil-cetona y 10 partes de solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico en 150 partes de metanol a
5 40°C se introducen 61 partes de nitrito de metilo, generado por adición de una solución de 50 partes de ácido sulfúrico concentrado y 40 partes de metanol en 250 partes de agua a una solución de 70 partes de nitrito
10 sódico y 25 partes de metanol en 250 partes de agua. La temperatura de la masa de reacción durante la adición del nitrito de metilo se mantiene a 40-45°C. Una vez completada la reacción, se añaden 500 partes de
15 agua seguido de solución acuosa de hidróxido sódico para dar un pH de 7. La solución ligeramente amarilla se destila después a presión reducida para separar el metanol y el exceso de metil-etil-cetona hasta que se obtiene una temperatura en las cabezas de 50°C a 100 mm. El residuo de destilación se enfría después a 0°C, produciendo la cristalización de 2-oximino-3-butanona.

20 A la suspensión resultante se agregan entonces, dentro de 60 minutos, 72 partes de cloro con buena agitación. A medida que progresa la cloración, los sólidos se disuelven lentamente y la temperatura de la masa de reacción se reduce gradualmente a -10°C. Al final de
25 la cloración aparece un color azul, que es producido



1 por la formación de pequeñas cantidades de 1,1,1-dicloro-
ronitrosoetano.

5 A la solución resultante del cloruro de aceto-
hidroxamóilo se agregan después 300 partes de cloruro de
metileno y 50 partes de metilmercaptano entre -10° y 0°C ,
seguido de la adición de 240 partes de solución acuosa
de hidróxido sódico al 50 % entre -10° y 0°C para dar un
pH de 7-8. Después se separa la fase orgánica y la fase
acuosa se extrae repetidamente con cloruro de metileno.
10 Las soluciones combinadas en cloruro de metileno se secan
a continuación y se evapora el disolvente. Se obtienen
80 partes de N-hidroxitioacetimidato de metilo, p.f. 82-
91 $^{\circ}\text{C}$, que puede ser purificado mediante una recristali-
zación en agua para dar el producto puro con un punto de
fusión de 95-96 $^{\circ}\text{C}$.

15 Los compuestos de la siguiente Tabla I se pre-
paran por el procedimiento del Ejemplo 1, pero sustituyen
do la metil-etil-cetona y el metilmercaptano del Ejemplo 1
por cantidades equivalentes de las cetonas y mercaptanos
citados.
20

TABLA I

<u>Cetona</u>	<u>Mercaptano</u>	<u>Producto</u>
metil-etil- cetona	etilmercaptano	N-(hidroxi)tioacetimidato de etilo
metil-propil- cetona	metilmercaptano	N-(hidroxi)tiopropionimidato de metilo

25



	<u>Cetona</u>	<u>Mercaptano</u>	<u>Producto</u>
1	metil-propil-cetona	etilmercaptano	N-(hidroxi)tiopropionimida-to de etilo
	metil-etil-cetona	alilmercaptano	N-(hidroxi)tiacetimidato de alilo
5	metil-etil-cetona	isopropilmercap-tano	N-(hidroxi)tiacetimidato de isopropilo
	metil-etil-cetona	but-2-enilmer-captano	N-(hidroxi)tiacetimidato de but-2-enilo
	metil-etil-cetona	propilmercapta-no	N-(hidroxi)tiacetimidato de propilo
10	metil-etil-cetona	butilmercaptano	N-(hidroxi)tiacetimidato de butilo
	metil-etil-cetona	sec-butilmercap-tano	N-(hidroxi)tiacetimidato de sec-butilo
	metil-propil-cetona	propilmercapta-no	N-(hidroxi)tiopropionimida-to de propilo
	metil-propil-cetona	isopropilmercap-tano	N-(hidroxi)tiopropionimida-to de isopropilo
15	metil-propil-cetona	alilmercaptano	N-(hidroxi)tiopropionimida-to de alilo
	metil-propil-cetona	sec-butilmer-captano	N-(hidroxi)tiopropionimida-to de sec-butilo
	metil-metoxi-metil-cetona	metilmercaptano	N-(hidroxi)tiometoxiaceti-midato de metilo
20	metil-metoxi-metil-cetona	etilmercaptano	N-(hidroxi)tiometoxiacetimi-dato de etilo
	metil-metoxi-metil-cetona	alilmercaptano	N-(hidroxi)tiometoxiacetimi-dato de alilo
	metil-butil-cetona	metilmercapta-no	N-(hidroxi)tiobutirimidato de metilo
25	metil-butil-cetona	etilmercaptano	N-(hidroxi)tiobutirimidato de etilo

374728



	<u>Cetona</u>	<u>Mercaptano</u>	<u>Producto</u>
1	metil-butiril-cetona	alilmercaptano	N-(hidroxi)tiobutirimidato de alilo
	metil-butiril-cetona	propilmercaptano	N-(hidroxi)tiobutirimidato de propilo
5	dietilcetona	metilmercaptano	N-(hidroxi)tioacetimidato de metilo
	dietilcetona	etilmercaptano	N-(hidroxi)tioacetimidato de etilo
	dietilcetona	isopropilmercaptano	N-(hidroxi)tioacetimidato de isopropilo
10	dietilcetona	n-propilmercaptano	N-(hidroxi)tioacetimidato de n-propilo
	dietilcetona	alilmercaptano	N-(hidroxi)tioacetimidato de alilo
	metil-etil-cetona	but-2-enilmercaptano	N-(hidroxi)tioacetimidato de but-2-enilo
	metil-etil-cetona	alilmercaptano	N-(hidroxi)tioacetimidato de alilo.

15

EJEMPLO 2

A una suspensión agitada de 50,5 partes de 2-oximino-3-butanona en 200 partes de agua a 0°C se añaden gradualmente 36 partes de cloro a lo largo de un periodo de 60 minutos. A medida que transcurre la cloración, los sólidos se disuelven lentamente y la temperatura de la masa de reacción se reduce gradualmente a -10°C. Al final de la cloración aparece un color azul, que es producido por la formación de pequeñas cantidades de 1,1,1-dicloronitrosoetano, producto de una cloración excesiva. El cloruro de acetohidroxamilo podría ser aislado de esta solución, si

25

374728

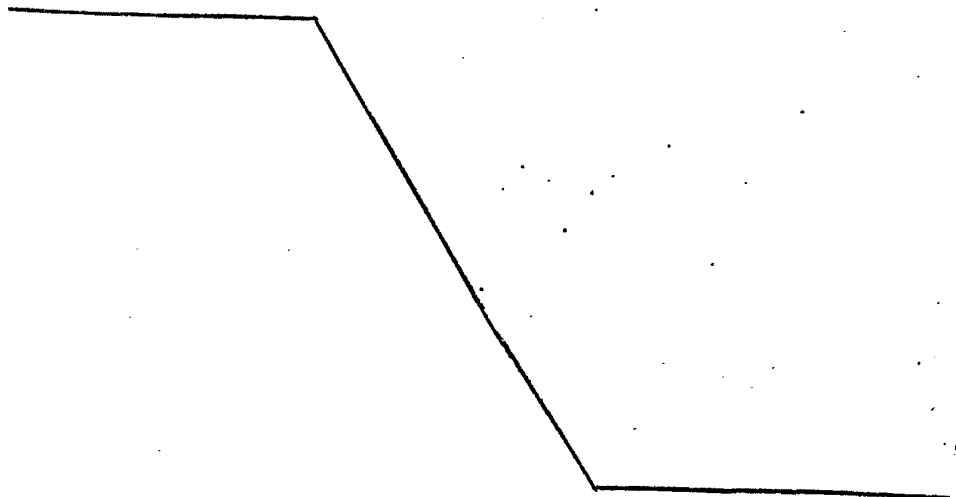
19 DIC.

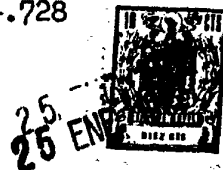


1 se desea, por extracción con cloruro de metileno y evaporación del disolvente.

5 A la solución acuosa de cloruro de acetohidroxi-
moilo obtenida anteriormente se agregan 150 partes de cloruro de metileno y 30 partes de metilmercaptano entre -10° y 0°C , seguido de la adición gradual de 120 partes de solución acuosa al 50 % de hidróxido sódico entre -10° y 0°C para dar un pH de 7-8. A continuación se separa la fase orgánica de la masa de reacción resultante y la fase acuosa se extrae repetidamente con cloruro de metileno. Las soluciones combinadas en cloruro de metileno se secan después y se evapora el disolvente.

10 Se obtienen 39 partes de N-(hidroxi) tioacetimidato de metilo crudo, p.f. $82-91^{\circ}\text{C}$, que puede ser purificado mediante una recristalización en agua, dando el producto puro, p.f. $95-96^{\circ}\text{C}$.



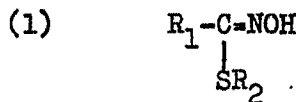


1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de N-(hidroxi) tioacilimidatos de fórmula

5



donde R₁ es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxi-alquilo de 2 a 5 átomos de carbono; y

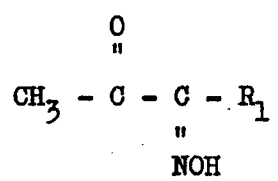
R₂ es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alqueno de 3 a 4 átomos de carbono;

10

mediante las operaciones que consisten en

(1) hacer reaccionar una cetona adecuada con un agente de nitrosación, en presencia o ausencia de agua, metanol, etanol, isopropanol o sus mezclas, para dar un compuesto de fórmula:

15

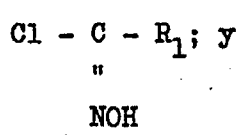


donde R₁ tiene el significado dado anteriormente;

20

(2) clorar la oxima producida en la etapa (1) a una temperatura comprendida entre unos -15°C y 30°C en presencia de agua, metanol, etanol, isopropanol o sus mezclas, para dar un cloruro de hidroxamoilo de fórmula:

25



374728



(3) hacer reaccionar el producto de la etapa (2) con un mercaptano en presencia de agua, metanol, etanol, isopropanol o sus mezclas y después agregar una base a la mezcla de reacción hasta un pH de 5 a 9.

5

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que las tres etapas de reacción se combinan operativamente en una vasija.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el producto de la etapa (1) es aislado y las etapas (2) y (3) se combinan operativamente en una vasija.

10

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (2) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -10°C y 10°C.

15

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de cloración en la etapa (2) es cloro elemental.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el disolvente es agua.

20

7. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el disolvente es agua.

8. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el disolvente en las etapas (2) y (3) es agua.

25

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE N-(HIDROXI) TIOACILIMIDATOS.

374728

25



Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diecisiete páginas mecanografiadas.

Madrid 19 de diciembre de 1969

BERNARDO UNGRIA

p.p.

5

10

15

20

25

374728