

REF: DOW CASE NO. 17,181-F
430439

Int. Cl.:	A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY.

RESIDENCIA: MIDLAND, Michigan, Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
UN COMPUESTO DE TIOCIANATO DE
HALOPIRIDILTIOMETILO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 460.835 del 15.4.74

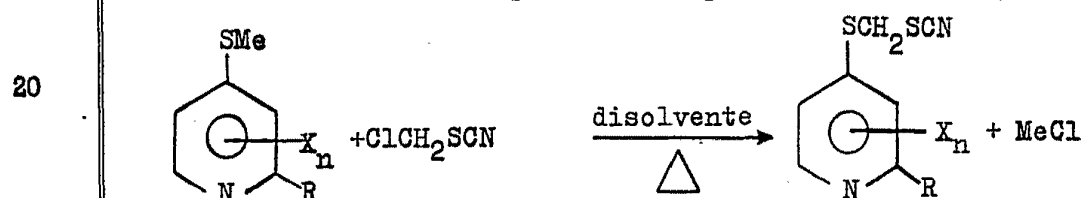
1 Esta invención se refiere a tiocianatos de halopiridil-
diltiometo correspondientes a la fórmula



donde X representa cloro o bromo; n representa 2 o 3 y R re-
presenta triclorometilo, trifluormetilo o metilsulfonilo.

10 Los compuestos de esta invención son sólidos cris-
talinos o aceites de poca solubilidad en agua y solubilidad
moderada en los disolventes orgánicos comunes. Estos compues-
tos presentan baja fitotoxicidad y son adecuados para uso co-
mo bactericidas y fungicidas.

15 Los compuestos de esta invención pueden ser prepa-
rados por reacción de una 2-(triclorometil)-, -(trifluorme-
til)- o -(metilsulfonil)-4-(metal alcalino-mercapto)piridina
halogenada apropiada con tiocianato de clorometilo, en un di-
solvente. Esta reacción puede ser representada como sigue:



25 donde X, x y R son los definidos anteriormente y Me represen-
ta un metal alcalino, es decir, sodio, litio, potasio, ce-
sio o rubidio.

30 Para efectuar esta reacción, las sustancias reaccio-
nantes se ponen en contacto en presencia de un disolvente
inerte o medio de reacción como, por ejemplo, dimetilsulfó-
xido, hexametilfosforamida o 4-formilmorfolina. La reacción

1 puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre
40° y la de reflujo, según el disolvente empleado. La reac-
ción consume las sustancias reaccionantes en cantidades equi-
moleculares y se prefiere el uso de estas cantidades.

5 Las sustancias reaccionantes se mantienen en contac-
to hasta que la reacción es completa, habitualmente de 15 mi-
nutos a 4 horas. Una vez completada la reacción, la mezcla de
reacción se vierte en agua fría y se filtra para separar el
10 subproducto cloruro de metal alcalino, formado durante la
reacción. Después la mezcla se trata con disolvente adicional
para recoger el compuesto deseado. Después de separar el di-
solvente, se recupera como residuo el producto crudo. Si se
desea, el producto puede ser purificado de nuevo por recris-
talización en un disolvente como benceno, hexano o mezclas
15 de los mismos.

En otro procedimiento, la metal alcalino-mercaptopi-
ridina reaccionante puede ser preparada in situ por reacción
de un halopiridiltiol de fórmula



25 donde X, n y R son los definidos anteriormente, con un metal-
alcalino, en un disolvente. Esta preparación in situ se rea-
liza habitualmente disolviendo primero el metal alcalino en
un alcohol y mezclando éste, a la temperatura ambiente, con
una solución del halopiridintiol en uno de los disolventes
antes indicados. El tiocianato de clorometilo puede ser
30 agregado después directamente a la solución alcohólica de la
halo-metal alcalino-tiopiridina y esta mezcla puede ser calen-

1 tada a reflujo hasta completar la reacción, habitualmente en-
tre 30 minutos y 2 horas. Una vez completada la reacción, la
mezcla se filtra para separar el subproducto cloruro de metal
alcalino. Después se separa el alcohol por evaporación a presi-
5 sión reducida. El producto purificado puede ser recuperado
del residuo por cristalización en uno de los disolventes an-
tes citados.

10 Se ha encontrado que los compuestos de esta invención
pueden ser empleados para el control de muchos organismos bac-
terianos y fúngicos. Los compuestos de esta invención o com-
posiciones que los contienen como constituyentes tóxicos pue-
den ser incluidos en la masa o sobre la superficie del yeso,
tinta, tableros para paredes, textiles, papel, adhesivos,
jabones, detergentes sintéticos, aceites cortantes, materia-
15 les poliméricos, fluidos embalsamantes, pinturas al aceite
y pinturas de látex para evitar el ataque de diversas pestes
fúngicas y la consiguiente pérdida económica debida a la de-
gradación de estos productos por los microorganismos. Asimis-
mo, los compuestos pueden ser distribuidos en materiales tex-
20 tiles o celulósicos para preservar y proteger estos productos
del ataque de los organismos de la podredumbre, moho y des-
composición.

25 La concentración exacta de la sustancia tóxica a em-
plear en las composiciones de tratamiento no es crítica y
puede variar considerablemente siempre que se suministre la
dosis requerida del agente efectivo en la tinta, adhesivo,
jabón, aceite cortante, material polimérico, pintura, materia-
30 textil, papel o medio de crecimiento. La concentración de tó-
xico en las composiciones líquidas generalmente está compren-
dida entre 0,0001 y 50 % en peso. Con frecuencia se emplean

1 convenientemente concentraciones de hasta el 95 % en peso,
en especial en las composiciones concentradas. En los polvos
finos, las concentraciones del tóxico pueden oscilar entre
0,1 y 95 % en peso. En las composiciones que han de ser em-
5 pleadas como concentrados, las sustancias tóxicas pueden es-
tar presentes a una concentración de 5 a 98 % en peso. Para
uso como pulverización, con frecuencia es conveniente prepa-
rar los compuestos en forma de polvos mojables.

10 En una operación representativa, cuando se emplea co-
mo único tóxico en un ágar nutriente, a una concentración
de 10 partes en peso del compuesto por un millón de partes
de ágar, se ha encontrado que la 3,5,6-tricloro-2-(metilsul-
fonil)-4-(tiocianatometiltio)piridina produce un 100 % de
15 mortalidad de los organismos *Staphylococcus aureus*, *Mycobac-*
terium phlei, *Bacillus subtilis*, *Trichophyton mentacrophytes*,
Pullularia pullulans, *Ceratocystis ips*, *Trichoderm sp*
Madison-P-42, *Rhizopus nigricans* y *Aspergillus nigricans*.

20 Cuando se emplea a una concentración de 100 partes en
peso del ágar nutriente, este mismo compuesto produce un 100 %
de mortalidad de los organismos *Candida albicans*, *Pseudomonas*
sp. Cepa 10, *Salmonella typhosa* y *Candida pelliculosa*.

25 Se ha encontrado que la 3,5-dicloro-2-(trifluormetil)-
4-(tiocianatometiltio)piridina produce un 100 % de mortalidad
y de control de los organismos *Staphylococcus aureus*, *Candida*
albicans, *Trocophyton mentagrophytes*, *Bacillus subtilis*,
Aspergillus terreus, *Candida pelliculosa*, *Pullularia pullulans*,
Mycobacterium phlei, *Ceratocystis ips*, *Cephaloascus fragans*,
Trichoderma sp. Madison P-42, y *Rhizopus nigricans*, cuando
30 se emplea como único tóxico en ágar nutriente, a una concen-
tración de unas 10 partes en peso del compuesto por millón de

1 partes de ágar.

Los siguientes ejemplos ilustran esta invención.

EJEMPLO 1

5 A una solución agitada de 5,0 g (0,02 moles) de 3,5-
dicloro-2-(trifluormetil)-4-piridiltiol en 25 ml de etanol
absoluto al 28 % se añade una solución que contiene 0,5 g de
sodio metálico disuelto en 25 ml de etanol absoluto al 28 %.
Después la mezcla se calienta a reflujo durante media hora
y se añaden a la misma 2,47 g (0,023 moles) de tiocianato de
10 clorometilo. Esta mezcla se calienta a reflujo durante media
hora. Una vez terminada la reacción, se filtra la mezcla de
reacción para separar el cloruro sódico formado como subpro-
ducto. El etanol se separa a presión reducida y el residuo se
trata con una mezcla de benceno-hexano. Después de enfriar la
15 solución en disolvente, se recupera por filtración la 3,5-di-
cloro-2-(trifluormetil)-4-(tiocianatometil)piridina sólida.
El producto se recupera con un rendimiento de 6,21 g
(70,0 %) y funde a 45°C. Se encuentra que el producto contie-
ne, respectivamente, 30,4, 1,4, 21,9, 9,0 y 20,2 % de carbo-
20 no, hidrógeno, cloro, nitrógeno y azufre, en comparación con
un contenido teórico de 30,1, 0,9, 22,2, 8,8 y 20,1 %, res-
pectivamente.

EJEMPLO 2

25 A una solución de 13,6 g (0,0465 moles) de 3,5,6-tri-
cloro-2-(metilsulfonil)-4-piridiltiol en 50 ml de dimetilsul-
fóxido se añade una solución de 1,07 g (0,0465 moles) de so-
dio metálico en 35 ml de metanol. A esta mezcla se añaden
5,0 g (0,0465 moles) de tiocianato de clorometilo. Se calien-
ta la mezcla con agitación a 40-44° durante 2,5 horas apro-
30 ximadamente y después se vierte en 250 ml de agua fría y se

1 filtra. Después de volver a suspender en agua limpia y una
etapa adicional de filtración, el residuo crudo recuperado
se seca. El sólido se recoge en cloruro de metileno, se fil-
tra y se evapora el cloruro de metileno. Se recupera 3,5,6-
5 tricloro-2-(metilsulfonyl)-4-(thiocyanatomethyl)pyridine,
p.f. 89-92°C, después de recrystallizar en una mezcla 40:60
de benzene and hexane, with a yield of 4.2 g (24.9 %).
Se encuentra que el producto contiene, respectivamente, 26,6,
1,6, 29,4, 7,5 y 26,6 % de carbono, hidrógeno, cloro, nitró-
10 geno y azufre, en comparación con un contenido teórico de
26,4, 1,4, 29,3, 7,7 y 26,5 %, respectivamente.

Los siguientes compuestos de esta invención se prepara-
ran por los métodos antes descritos.

15 3,6-dibromo-2-(metilsulfonyl)-4-(thiocyanatomethyl)
pyridine;

3,5-dichloro-2-(metilsulfonyl)-4-(thiocyanatomethyl)
pyridine;

3,5,6-tribromo-2-(trichloromethyl)-4-(thiocyanatomethyl-
tio)pyridine;

20 3,6-dichloro-2-(trichloromethyl)-4-(thiocyanatomethyl)
pyridine;

3,5,6-tribromo-2-(metilsulfonyl)-4-(thiocyanatomethyl-
tio)pyridine.

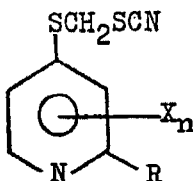
25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un compues-
to de tiocianato de halopiridiltiomethyl correspondiente a
la fórmula:

30

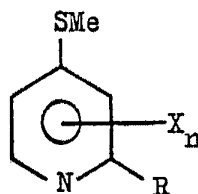
1



5

donde X es cloro o bromo, n es 2 o 3 y R es triclorometilo, trifluormetilo o metilsulfonilo, cuyo procedimiento se caracteriza por hacer reaccionar tiocianato de clorometilo con un metal alcalino-mercaptopiridina correspondiente a la fórmula

10



15

donde Me representa un metal alcalino y X, n y R son los definidos anteriormente, en presencia de un disolvente.

20

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN COMPUESTO DE
TIOCIANATO DE HALOPIRIDILTIOMETILO.

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

25

Madrid, 9 abril 1.975
BERNARDO UNGRIA
P.P.

30