

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



20 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	466568	10 A1
FECHA DE PRESENTACION		

Case 5-10954/=

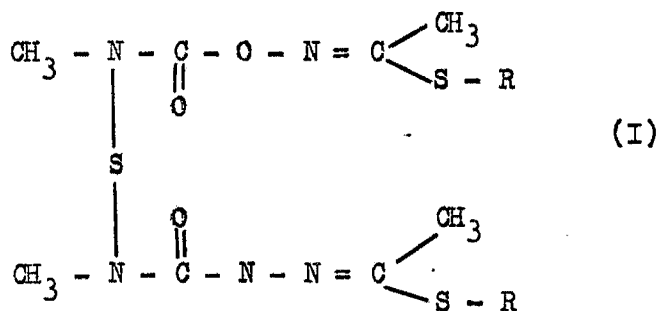
PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
1314/77	3 Febrero 1977	Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COYC/AOIN	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE N,N'-SULFUROS DE ACIDO BIS- [O-(1-ALQUILTIOCTILIMINO)-N-METILCARBAMICO]"		
71 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Jozef Drabek		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a un procedimiento para la síntesis de N,N'-sulfuros de ácido bis- \bar{O} -(1-alquiltioetilimino)-N-metilcarbámico de la fórmula I

5:



en la que

10.

R significa un grupo alquílico, lineal o ramificado, con 1 a 5 átomos de carbono.

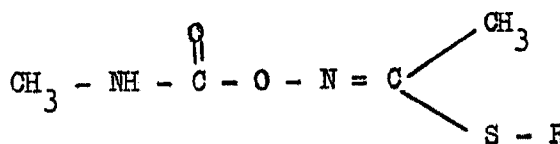
15.

Los N,N'-sulfuros de ácido bis- \bar{O} -(1-alquiltioetilimino)-N-metilcarbámico de la fórmula I sintetizables según este invento tienen acción insecticida y son aptos particularmente para combatir a los parásitos de las plantas de algodón y las moscardas (Lucilla sericata).

20.

Se conoce por la memoria de patente alemana 2.530.439 la síntesis de los N,N'-sulfuros de ácido bis- \bar{O} -(1-alquiltioetilimino)-N-metilcarbámico de la fórmula I por reacción de un O-(1-alquiltioetilimino)-N-metilcarbamato de la fórmula II

25:

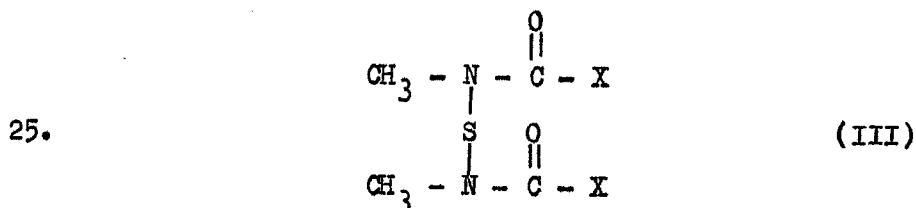


en la que

- R tiene el mismo significado que antes, con dicloruro de azufre en presencia de una base. No obstante, esta reacción no puede servir de fundamento para un procedimiento de síntesis industrial, porque a consecuencia del curso desigual de la reacción se forman grandes cantidades de productos secundarios indeseados, de modo que el rendimiento en N,N'-sulfuros de ácido bis- $\overline{\text{O}}$ -(1-alquiltioetilimino)-N-metilcarbámico] de la fórmula I es solamente de un 25 % de la teoría.

- El invento que aquí se revela tiene pues la misión de disponer un procedimiento por el cual puedan sintetizarse con rendimiento satisfactorio los N,N'-sulfuros de ácido bis- $\overline{\text{O}}$ -(1-alquiltioetilimino)-N-metilcarbámico] de la fórmula I.

- Se ha descubierto ahora sorprendentemente que los N,N'-sulfuros de ácido bis- $\overline{\text{O}}$ -(1-alquiltioetilimino)-N-metilcarbámico] de la fórmula I se obtienen con rendimiento excelente si se hace reaccionar una N,N'-bis-(halogencarbonil)-tio-bis-metilamina de la fórmula III

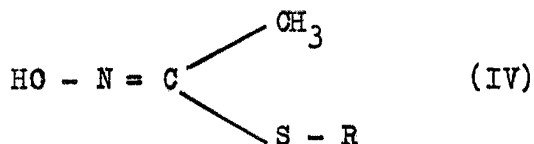


en la que

X significa flúor o cloro,

con éster alquílico de ácido tioacetohidroximínico de la fórmula IV

5.



en la que

R tiene el mismo significado que en la

10.

fórmula I,

en presencia de una base.

La reacción se efectúa con ventaja en un disolvente inerte. En calidad de disolventes inertes entran en cuenta los éteres, como el éter dietílico y el tetrahidrofurano, los nitrilos, como el acetonitrilo, las cetonas, como la acetona y la metiletilcetona, los hidrocarburos aromáticos, como el benceno o el tolueno, los hidrocarburos alifáticos, como el pentano, el hexano y el heptano, y los hidrocarburos alifáticos clorados, como el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono y el 1,2-dicloroetano.

15.

20.

25.

Bases apropiadas en cuya presencia se realiza la reacción a que se refiere este invento son los hidróxidos, carbonatos o hidrocbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, lo mismo que las aminas terciarias, como la trietilamina o la piridina.

El procedimiento de este invento puede efectuarse a temperaturas entre -10 y $+100^{\circ}$ C. De preferencia la reacción se realiza a temperatura de 20 a 50° C.

5. Las N,N'-bis-(halogencarbonil)-tio-bis-metilaminas de la fórmula III necesarias como materiales de partida se obtienen según un procedimiento descrito en la patente alemana 1.297.095, por reacción de haluros de ácido N-metilcarbámico con dicloruro de azufre. Los haluros de ácido metilcarbámico pueden a su vez obtenerse por adición de fluoruro de hidrógeno o cloruro de hidrógeno a isocianato de metilo. Las N,N'-bis-(halogencarbonil)-tio-bis-metilaminas de la fórmula III pueden obtenerse además por reacción de isocianato de metilo con dicloruro de azufre bajo presión.
- 10.
- 15.

- Los ésteres alquílicos de ácido tioacetohidroximínico de la fórmula IV pueden sintetizarse haciendo reaccionar primeramente acetonitrilo, en presencia de cloruro de hidrógeno, con un mercaptano de la fórmula RSH, para formar el iminotioéter respectivo, y convirtiendo éste a continuación, por ulterior reacción con hidroxilamina, en un éster alquílico de ácido tioacetohidroximínico de la fórmula IV (véase, por ejemplo, Ber. dtsch. Chem. Ges. 29, 1149 -1896-; *ibid.* 59, 2395 -1926-; *ibid.* 69, 2362 -1936-).
- 20.
- 25.

Los ésteres alquílicos de ácido tioacetohidroximínico de la fórmula IV pueden sintetizarse además haciendo reaccionar cloruro de ácido acetohidroximínico con una sal alcalinometálica de un

5. alquilmercaptano derivado del radical R. El cloruro de ácido acetohidroximínico puede sintetizarse a su vez por cloración de acetaldehidoxima en un disolvente inerte (Ber. dtsh. Chem. Ges. 27, 2197 -1894-).

Con el procedimiento de este invento es

10. posible sintetizar los N,N'-sulfuros de ácido bis- $\text{-}\overline{\text{O}}\text{-}(1\text{-alquiltioetilimino})\text{-N-metilcarbámico}$ de la fórmula I evitando ampliamente la formación de productos secundarios indeseados, con buena pureza y con rendimientos entre 80 y 90 % respecto al rendimiento teórico. Se inaugura así en virtud de este

15. procedimiento la posibilidad de fabricar en escala industrial materias insecticidas de la fórmula I.

El procedimiento de este invento se ilustra con más detalle por medio del ejemplo que

20. sigue.

Ejemplo

En una solución de 18,4 g (0,1 mol) de N,N'-bis-(fluorocarbonil)-tio-bis-metilamina en 100 cc de cloruro de metileno se introducen con removi-

25. miento 21,0 g (0,2 moles) de éster metílico de ácido tioacetohidroximínico, a 20° C. A la misma tempera-

- tura se instilan luego 21 g de trietilamina y se sigue removiendo, primeramente a la temperatura del ambiente, durante una hora, y a continuación a 40° C, durante 3 horas. La mezcla reaccional,
5. una vez enfriada, se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y se descarga del disolvente por destilación. El N,N'-sulfuro bruto de ácido bis- $\overline{\text{O}}\text{-}(1\text{-metiltioetilimino})\text{-N-metilcarbámico}$ que así se obtiene es recristalizado de metiletilcetona.
10. Resultan 30,0 g (92 % de la teoría) de producto puro con punto de fusión de 173° C.

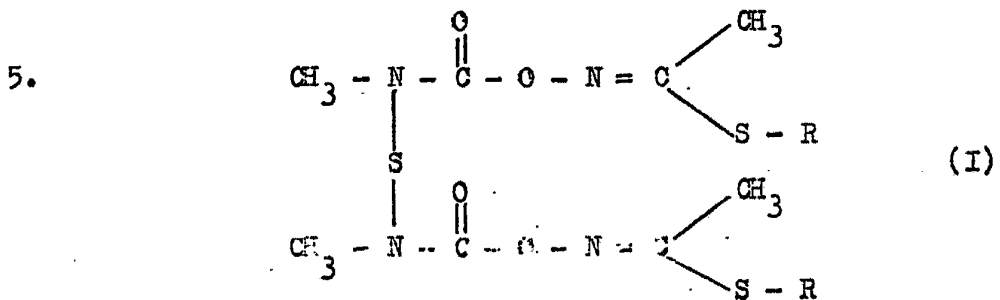
- De manera análoga se sintetizan, por reacción de N,N'-bis-(fluorocarbonil)-tio-bis-metilamina y ésteres alquílicos de ácido tioacetohidroximínico, los N,N'-sulfuros de ácido bis- $\overline{\text{O}}\text{-}(1\text{-alquiltioetilimino})\text{-N-metilcarbámico}$ de la fórmula I siguientes:
- 15.

20.

R	Punto de fusión	Rendimiento
C ₂ H ₅	139°C	92 % del teor.
i-C ₃ H ₇	112°C	89 % del teor.
n-C ₄ H ₉	aceite	90 % del teor.
i-C ₄ H ₉	105-108°C	94 % del teor.
n-C ₅ H ₁₁	63-64°C	93 % del teor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de N,N'-
-sulfuros de ácido bis-(1-alkiltioetilimino)-N-
-metilcarbámico de la fórmula general I

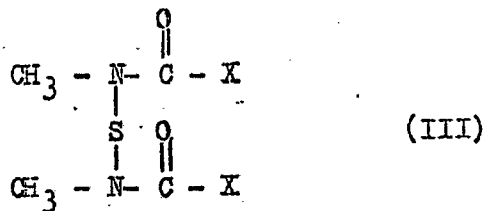


en la que

10. R significa un grupo alquílico, lineal o ramificado, con 1 a 5 átomos de carbono,

caracterizado por hacerse reaccionar una N,N-bis-(halogencarbonil)-tio-bis-metilamina de la fórmula

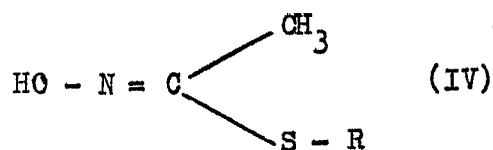
15. III



20. en la que

X significa flúor o cloro,

con éster alquílico de ácido tioacetohidroximínico de la fórmula IV



en la que

5. R tiene el mismo significado que en la fórmula I, en presencia de una base.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la reacción se efectúa en presencia de un disolvente inerte.

10.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como base un hidróxido, carbonato o hidrocarbonato de metal alcalino o alcalinotérreo o una amina terciaria.

15.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que para su realización la reacción de la N,N-bis-(Halogencarbonil)-tio-bis-metilamina de la fórmula III con el éster alquílico de ácido tioacetohidroximínico de la fórmula IV, se realiza a temperaturas entre -10 y +100°C.

20.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que preferentemente la citada reacción de la N,N-bis-(halogencarbonil)-tio-bis-metilamina de la fórmula III con el éster alquílico de ácido tioacetohidroximínico de la fórmula IV, se realiza a temperaturas de 20 a 50°C.


25.

6. Procedimiento para la preparación de N,N'-
-sulfuros de ácido bis-[O-(1-alkiltilioetilimino)-N-
-metilcarbámico].

5. Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 10 hojas foliadas
y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 2 de Febrero de 1978

p.a.

p.p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO