

406741



Nº. 406.741

F.C. 7-5-74

Int. Cl.: C07C 11 A 01 N

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un<sup>a</sup>

### PATENTE DE INVENCION

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

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware 19898. U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE  
ALOFANIMIDATOS HERBICIDAS.

Prioridad: Patente U.S.A. n.º 181203 del 16-9-1971  
256254 del 24-5-1972  
268768 del 3-7-1972





406741

1 nilo de 3 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo de 3  
a 8 átomos de carbono, cicloalquenilo de 5 a 8 áto-  
mos de carbono, cicloalquilalquilo de 4 a 10 átomos  
5 de carbono, bicicloalquilo de 7 a 10 átomos de car-  
bono, arilalquilo de 5 a 9 átomos de carbono, alqui-  
nilo de 3 a 4 átomos de carbono, metoxi, fenilo;  
los grupos alquilo y alquenilo anteriores sustitui-  
dos con 1 a 3 átomos de cloro, bromo, yodo, 1 a 7  
átomos de flúor, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio,  
10 ciano, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo o acetilo;  
los grupos cicloalquilo y bicicloalquilo anteriores  
sustituídos con 1 a 3 átomos de cloro, bromo, 1 ó 2  
metilos o alquilo de 2 a 4 átomos de carbono; feni-  
lo sustituido con 1 ó 2 átomos de cloro, 1 ó 2 áto-  
mos de bromo, flúor, nitro, ciano, alquilo de 1 a 4  
15 átomos de carbono, metoxi o trifluormetilo; y los  
grupos arilalquilo anteriores sustituidos con un  
cloro o un metilo;

20  $R_1$  y  $R_2$ , cuando se toman unidos y  $R_4$  y  $R_5$ , cuando se  
toman unidos, son  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  o  $-(CH_2)_n-$   
donde n es de 2 a 6;

$R_3$  es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,  
alquinilo de 3 a 4 átomos de carbono o alquenilo de  
3 a 4 átomos de carbono;

25  $R_6$  es alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo  
de 5 a 8 átomos de carbono, alquenilo de 3 a 8 áto-  
mos de carbono, fenilo o bencilo y

$X_1, X_2$  y  $X_3$  están seleccionados cada uno de ellos inde-  
pendientemente entre oxígeno y azufre;

30 con las condiciones de que:



406741

- 1 (a) por lo menos uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es distinto de hidrógeno;
- (b) no más de uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es fenilo, fenilo sustituido, arilalquilo o arilalquilo sustituido;
- 5 (c) el número total de átomos de carbono en  $R_1$  y  $R_2$  no pasa de 10;
- (d) el número total de átomos de carbono en  $R_4$  y  $R_5$  no pasa de 10;
- 10 (e)  $R_1$  y  $R_2$  no son ambos metoxi;
- (f)  $R_4$  y  $R_5$  no son ambos metoxi;
- (g) cuando uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es metoxicarbonilmetilo o etoxicarbonilmetilo y  $R_3$  es hidrógeno, entonces solamente uno de los otros grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  puede ser distinto de hidrógeno;
- 15 (h) cuando  $R_6$  es alquilo normal de 3 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo de 6 a 8 átomos de carbono y bencilo y  $R_3$  es hidrógeno y uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es fenilo, entonces solamente uno de los otros grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  puede ser distinto de hidrógeno y
- 20 (i) cuando uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es 2,5-diclorofenilo y  $R_3$  es hidrógeno, entonces solamente uno de los otros grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  puede ser distinto de hidrógeno;
- 25 y las sales de los compuestos anteriores en los que  $R_3$  es hidrógeno.

La invención también incluye las composiciones herbicidas que contienen los compuestos como ingrediente activo, los métodos de controlar la vegetación indeseable por aplicación de los compuestos, los métodos de preparación de

406741



11 ABR 1975

1 los compuestos y ciertos intermediarios (compuestos de fórmulas II, III y V) útiles en la preparación de los mismos.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Compuestos preferidos

5 Debido a su mayor actividad herbicida y a la facilidad de su síntesis, se prefieren los compuestos de fórmula I donde

R<sub>1</sub> es hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o alquenilo de 3 a 4 átomos de carbono;

10 R<sub>2</sub> es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alquenilo de 3 a 4 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono en R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> no pasa de 8;

R<sub>3</sub> es hidrógeno;

15 R<sub>4</sub> es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, alquino de 3 a 4 átomos de carbono o cicloalquilo de 5 a 6 átomos de carbono;

R<sub>5</sub> es hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 6 átomos de carbono, bencilo o alqueno de 3 a 4 átomos de carbono;

20 R<sub>6</sub> es metilo, etilo, isopropilo o alilo;

X<sub>1</sub> y X<sub>3</sub> son oxígeno y

X<sub>2</sub> es oxígeno o azufre.

Todavía más preferidos debido a su mayor actividad son los compuestos de fórmula I donde

25 R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo;

R<sub>2</sub> es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R<sub>3</sub> es hidrógeno;

R<sub>4</sub> es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alilo o cicloalquilo de 5 a 6 átomos de carbono;

30 R<sub>5</sub> es hidrógeno;





406741

1  $R_1-R_6$  y  $X_1-X_3$  son los definidos anteriormente, a excepción  
de que en los isocianatos e isotiocianatos ( $R_4NCX_3$ ),  $R_4$  no  
es metoxi; en los cloruros de carbamoilo y de tiocarbamoilo  
5 ( $R_4R_5NCX_3Cl$ ),  $R_4$  y  $R_5$  no son ambos hidrógeno; y  $X_3$  en  
 $R_4NCX_3$  no es azufre cuando  $X_2$  en el compuesto de fórmula II  
es azufre.

La reacción de carbamilación A se lleva a cabo en  
un disolvente orgánico inerte como cloruro de metileno,  
10 acetona, acetato de etilo, benceno,  $CCl_4$ ,  $CH_2Cl_2$  o éter de  
petróleo, a una temperatura comprendida entre  $-30^\circ$  y  
 $100^\circ C$  aproximadamente. Habitualmente se utiliza una tempe-  
ratura comprendida entre unos  $0^\circ$  y  $100^\circ C$  y se prefiere  
15 una temperatura de unos  $20^\circ$  a  $70^\circ C$ . La temperatura óptima  
en un caso dado, naturalmente, dependerá de la reactividad  
de los materiales de partida implicados. Cuando el agente  
carbamilante es  $HNCX_3$ , la reacción se lleva a cabo en un  
20 disolvente no polar y la sustancia reaccionante es conve-  
nientemente generada in situ por reacción de un ciana-  
to o tiocianato de metal alcalino (v.g.  $NaCNO$  o  $NaNCS$ ) y  
un ácido (v.g.  $HCl$  o  $CF_3COOH$ ). Cuando el agente carbami-  
25 lante es  $R_4R_5NCX_3Cl$ , la reacción se lleva a cabo en un  
disolvente no polar en presencia de un aceptor de ácido  
como piridina o trietilamina.

30 La reacción puede efectuarse a p r e s i o n e s





406741

1 Etapa 2



Etapa 1

5 La transposición de Beckmann de los formhidroxamatos y tioformhidroxamatos de fórmula IV a los cloruros de formimidoilo y de tioformimidoilo de fórmula V puede llevarse a cabo con  $PCl_5$ ,  $POCl_3$ , o  $SOCl_2$  en cualquier disolvente inerte que disuelva al producto de reacción, como benceno, tolueno,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  o  $CH_2Cl_2$ . Se prefieren el cloruro de metileno y el cloruro de tioniolo debido a los productos de

10 reacción gaseosos que se forman a partir del cloruro de ácido y debido a la gran volatilidad del disolvente. La temperatura de la reacción no es crítica. La experiencia ha demostrado que una temperatura de reacción inferior a la temperatura ambiente da mayores rendimientos del cloruro de formimidoilo; por lo tanto, el intervalo preferido es de  $0-20^\circ C$ . Los tioformhidroxamatos de fórmula IV ( $X_2 = S$ ) se preparan como se describe en la patente estadounidense nº 3.560.550. Los formhidroxamatos de fórmula IV ( $X_2 = O$ ) se preparan por reacción de un mol de un cloruro de i-carbamoilformhidroxamilo con dos equivalentes de un alcóxido de

15 fórmula  $R_6ONa$  en un disolvente inerte, a una temperatura comprendida entre  $-70^\circ$  y  $-10^\circ C$ .

20

Etapa 2

25 La reacción de los cloruros de formimidoilo y de tioformimidoilo de fórmula V con amoníaco o aminas puede llevarse a cabo en agua, alcoholes inferiores, benceno,  $CH_2Cl_2$  u otros disolventes, que no reaccionen con el amoníaco o las aminas en las condiciones de reacción empleadas. Se prefiere el agua porque los productos de reacción cris-

30

406741



1 talizan frecuentemente y pueden ser aislados por filtración  
 o pueden ser extraídos con un disolvente no miscible con  
 agua. Pueden emplearse unas temperaturas de reacción com-  
 prendidas entre 0° y 40°C. Sin embargo, deben evitarse las  
 5 temperaturas más altas ya que puede separarse mercaptano  
 del material de partida; por lo tanto, las temperaturas pre-  
 feridas están comprendidas entre 15 y 30°C.

Procedimiento 2

Los compuestos de fórmula II donde

10 X<sub>1</sub> es oxígeno

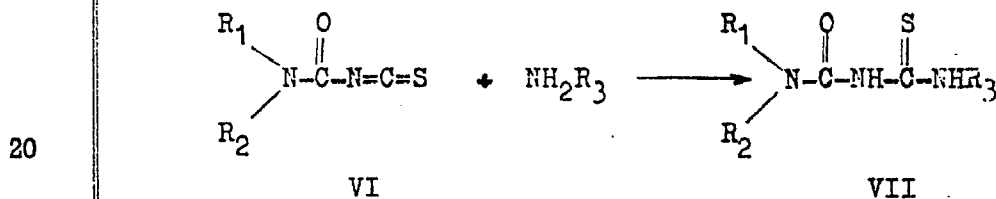
X<sub>2</sub> es azufre,

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son ambos distintos de hidrógeno y

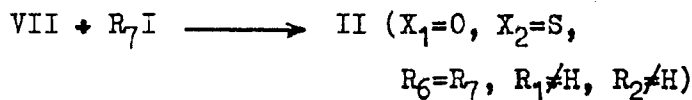
R<sub>6</sub> es R<sub>7</sub>, donde R<sub>7</sub> es metilo, etilo, propilo, isopropilo,  
n-butilo, alilo o bencilo,

15 también pueden ser preparados por el siguiente procedimien-  
to en dos etapas:

Etapa 1



Etapa 2



25 Etapa 1

La síntesis de los carbamoilisotiocianatos de fórmu-  
 la VI y su conversión en los correspondientes 4-tiobiurets  
 de fórmula VII puede ser efectuada en la forma descrita por  
 L.A. Spurlock y P.E. Newallis en J. Org. Chem. 33, 2073  
 30 (1968).





406741

1 primera etapa, ya que los dicloruros de imidoilo reaccionan  
 por encima de la temperatura ambiente con los alcoholes pa-  
 ra formar carbamatos. Las temperaturas preferidas en la pri-  
 5 mera etapa son de -20° a +10°C. Como el segundo átomo de  
 cloro es menos reactivo que el primero, son posibles tempe-  
 raturas de reacción ligeramente más altas, siendo un inter-  
 valo preferido el de -10° a 30°C.

Procedimiento 4

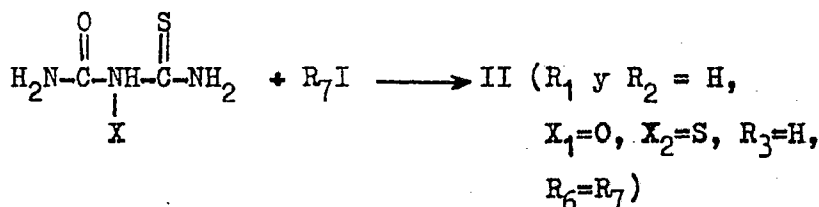
10 Todos los compuestos de fórmula II donde R<sub>2</sub> es hi-  
 drógeno, excepto aquellos donde R<sub>1</sub> es metoxi, pueden ser  
 preparados de la siguiente forma:



15 Esta reacción puede ser efectuada en la forma des-  
 crita en la patente alemana nº 1.962.797.

Procedimiento 5

20 Los compuestos de fórmula II donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hi-  
 drógeno, X<sub>1</sub> es oxígeno, X<sub>2</sub> es azufre, R<sub>3</sub> es hidrógeno y R<sub>6</sub>  
 es R<sub>7</sub>, donde R<sub>7</sub> es el definido anteriormente, pueden prepa-  
 rarse de la forma siguiente:



25 Esta reacción se lleva a cabo de forma análoga a la  
 de la etapa 2 del Procedimiento 2. El material de partida  
 (X) puede ser preparado según la patente estadounidense  
 nº 2.371.113.

406741



ABR. 1975

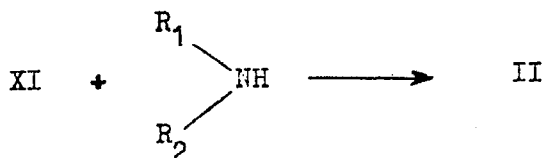
Procedimiento 6

Todos los compuestos de fórmula II pueden ser obtenidos por el siguiente procedimiento:

Etapa 1



Etapa 2



La etapa 1 se realiza en agua o en un disolvente orgánico inerte, en presencia de una base como hidróxido sódico o trietilamina. Son satisfactorias unas temperaturas comprendidas entre 0 y 50°C y la presión atmosférica.

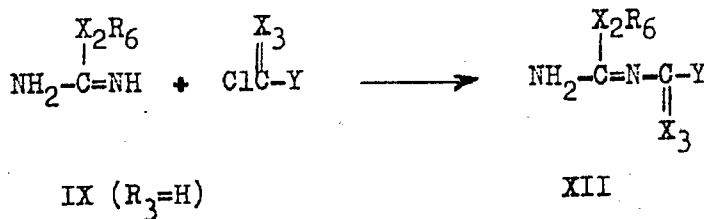
La etapa 2 se realiza en un disolvente orgánico inerte como metanol, DMF, DMSO o acetona, a una temperatura de unos -10 a 100°C; se prefiere la temperatura ambiente.

Los productos intermedios de fórmula III pueden ser preparados por los siguientes procedimientos:

Procedimiento 7

Todos los compuestos de fórmula III donde R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno e Y es SCH<sub>3</sub> o Cl pueden ser preparados como sigue:

Etapa 1



1

5

10

15

20

25

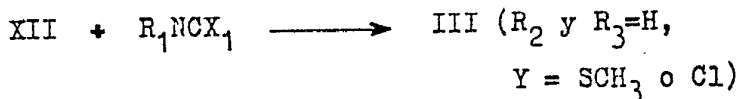
30



406741

ABR. 1975

1 Etapa 2



5 La etapa 1 es igual a la etapa 1 del Procedimiento 6 y se realiza en las mismas condiciones.

La etapa 2 se realiza en un disolvente inerte no polar como acetonitrilo o cloruro de metileno. Es satisfactoria una temperatura de reacción comprendida entre unos 0° y 100°C y la presión atmosférica. Si se desea, puede emplearse un catalizador como trietilamina o dilaurato de dibutil-  
10 estaño. Cuando R<sub>1</sub> es hidrógeno, la sustancia reaccionante (HNCX<sub>1</sub>) es convenientemente generada in situ por reacción de un isocianato o tiocianato de metal alcalino y un ácido.

Procedimiento 8

15 Todos los compuestos de fórmula III pueden ser preparados como sigue:

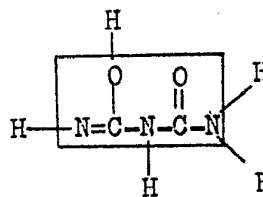
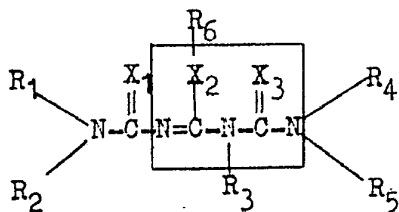


20 donde Z es imidazolilo cuando Y es imidazolilo y Z es Cl cuando Y es SCH<sub>3</sub> o Cl.

Quando Y es SCH<sub>3</sub> o Cl, esta reacción se efectúa bajo las condiciones dadas para el Procedimiento 6, etapa 1. El Ejemplo 7 da las condiciones cuando Z e Y son ambos imidazolilo.

Nomenclatura de los productos finales

25



= ácido alofanimidico

30



406741

1

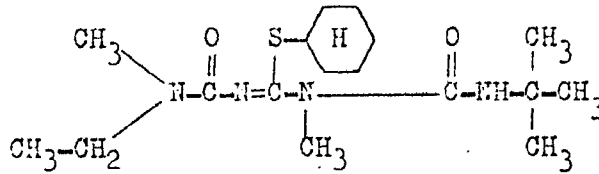
Posiciones:

N 1 2 3 4

N 1 2 3 4

Por ejemplo:

5

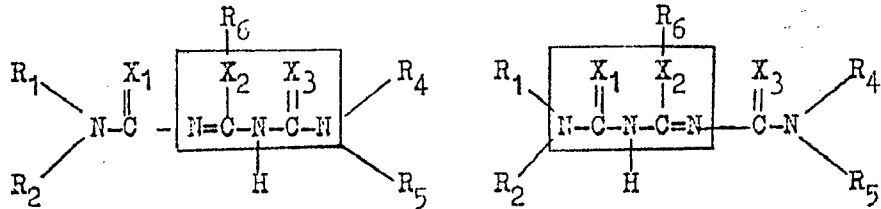


Nombre: N-metil-N-etilcarbamoil-2-metil-4-terc-butiltialo-  
fanimidato de ciclohexilo.

10

Debe tenerse en cuenta que, cuando  $R_3 = H$ , son posi-  
bles y existen formas tautoméricas de la molécula:

15



Forma (A)

Forma (B)

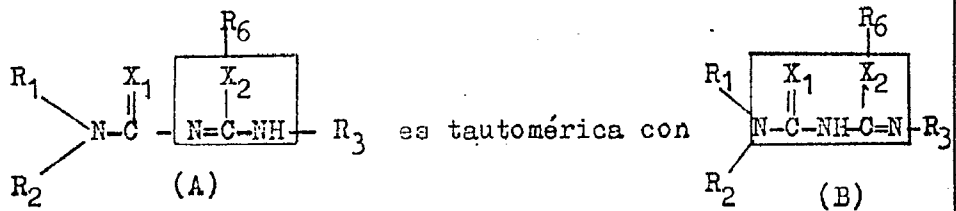
Ambos son alofanimidatos

Si  $R_3 = H$ , todos los compuestos de esta clase son  
también denominados en la forma antes indicada.

20

Nomenclatura de los productos intermedios

25



Posiciones:

4 3 2 1 N

El compuesto (A) es un derivado de pseudourea; el  
compuesto (B) es un alofanimidato. Como el nombre del com-  
puesto (B) cubre una cadena más larga, todos los intermedia-

30



406741



1975

1 algunos de estos compuestos pueden ser utilizados para el  
control selectivo de la maleza en muchos cultivos como espá-  
rragos, soja, frutas de hueso, piña, caña de azúcar, sisal,  
alfalfa y maíz. La proporción precisa de material a utilizar  
5 en cualquier situación dependerá de la maleza a controlar,  
de las condiciones climatológicas y edafológicas y de si se  
desea o no un control selectivo de las malas hierbas.

Los compuestos de esta invención pueden ser combina-  
dos con todos los restantes herbicidas y son especialmente  
útiles en combinación con bromacil (3-sec-butil-5-bromo-6-  
10 metiluracilo), diuron (3-[3,4-diclorofenil]-1,1-dimetilurea),  
paraquat (ión 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio), 1,1-dimetil-3,3-  
(N-terc-butilcarbamoiloxifenil)urea, 4-amino-6-terc-butil-  
3-metil-tio-as-triazin-5(4H)-ona y las S-triazinas como  
15 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-S-triazina, para con-  
trolar un amplio espectro de malas hierbas.

Los compuestos de fórmula I pueden ser formulados pa-  
ra uso de herbicidas por los diversos procesos convencio-  
nales para herbicidas de propiedades físicas similares. Los  
preparados útiles son los polvos mojables, suspensiones y  
20 soluciones oleosas, dispersiones acuosas, polvos finos, grá-  
nulos esféricos y cilíndricos y composiciones concentradas.  
En términos amplios, estos preparados están constituidos  
esencialmente por alrededor de 1 a 99 % en peso de material  
herbicidamente activo (incluyendo por lo menos un compues-  
25 to de fórmula I en una cantidad herbicidamente efectiva) y  
por lo menos uno de los ingredientes: a) alrededor de 0,1 a  
20 % en peso de agente tensoactivo y b) alrededor de 5 a  
99 % en peso de un diluyente sólido o líquido esencialmente  
30 inerte biológicamente. Más específicamente, los diversos ti-

406741



1 pos de preparados contienen en general estos ingredientes en las siguientes proporciones aproximadas:

|    |                                     | Porcentaje en peso |           |                    |
|----|-------------------------------------|--------------------|-----------|--------------------|
|    |                                     | Herbicida          | Diluyente | Agente tensoactivo |
| 5  | Polvos mojables                     | 25 - 90            | 0 - 74    | 1 - 10             |
|    | Suspensiones o soluciones oleosas   | 5 - 35             | 55 - 94   | 1 - 10             |
|    | Dispersiones acuosas                | 10 - 50            | 40 - 89   | 1 - 10             |
|    | Polvos finos                        | 1 - 25             | 70 - 99   | 0 - 5              |
| 10 | Gránulos esféricos y cilíndricos    | 1 - 35             | 65 - 99   | 0 - 15             |
|    | Composiciones de gran concentración | 90 - 99            | 0 - 10    | 0 - 2              |

Los porcentajes reales que pueden conseguirse con un compuesto particular de fórmula I dependerán de sus propiedades físicas.

15 La forma de preparar y utilizar estos preparados herbicidas está descrita en numerosas patentes. Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses 3.309.192 de Luckenbaugh, 3.235.357 de Loux, 2.655.445 de Todd, 2.863.752 de Hamm y colaboradores, 3.079.244 de Scherer y colaboradores, 20 2.891.855 de Gysin y colaboradores y 2.642.354 de Barrous.

Aunque la aplicación convencional de los preparados pulverizables se ha realizado habitualmente en forma diluída (por ejemplo en una proporción de alrededor de 200 litros por hectárea o más), los compuestos de fórmula I también 25 pueden ser aplicados a concentraciones más altas en las típicas aplicaciones de "volumen ultrabajo" o "volumen bajo" desde un avión o con pulverizadores de superficie. Para este fin pueden dispersarse los polvos mojables en pequeñas cantidades de vehículo acuoso o no acuoso. Las suspensiones 30 concentradas emulsionables pueden ser utilizadas directamen-



406741

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

te o con poca dilución. Las composiciones especiales, especialmente adecuadas para aplicaciones de volumen ultrabajo son soluciones o suspensiones finamente divididas en uno o más vehículos como aceites de petróleo, diaquilformamidas, N-alquilpirrolidonas y dimetilsulfóxido.

La actividad herbicida de los compuestos de esta invención fue descubierta en un ensayo en invernadero. Las semillas de garranchuelo (Digitaria sp), cerreig (Echinochloa crus-galli), avena loca (Avena fatua), Cassia tora, enredadera (Ipomoea sp.), mostaza silvestre (Brassica sp.), tagetes (Tagetes sp.), acedera crispada (Rumex crispus) y tubérculos de juncia real (Cyperus rotundus) fueron plantados en arena o tierra y tratados de preemergencia con los productos químicos disueltos en un disolvente. Al mismo tiempo, recibieron un tratamiento de post-emergencia unas plantitas de cañota (Sorghum halepense) de cuatro hojas, garranchuelo y cerreig de tres hojas y juncia real procedente de tubérculos con dos hojas. Las proporciones de tratamiento están indicadas en la siguiente tabla. Las plantas tratadas y los controles se mantuvieron en un invernadero durante 16 días y después todas las especies se compararon con los controles y se clasificaron visualmente por su respuesta al tratamiento. Se realizó una clasificación cualitativa (tipo de daño); la letra "C" se utilizó para indicar clorosis y la letra "G" para indicar un retraso del crecimiento. También se realizó una clasificación cuantitativa sobre una escala de 0 a 10; una clasificación de 0 significa efecto nulo y una clasificación de 10 significa efecto máximo, es decir destrucción completa. Las clasificaciones en este ensayo para algunos compuestos muy activos de esta invención fueron las siguientes:



406741

TABLA

| 1  | Compuesto  | Libras/<br>acre<br>(kg/Ha) | Post-emergencia |        |                  |         |                  |         |
|----|--|----------------------------|-----------------|--------|------------------|---------|------------------|---------|
|    |  |                            | Juncia<br>real  | Cañota | Garran<br>chuelo | Cerreig | Garran<br>chuelo | Cerreig |
|    | N-isopropil-carbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo  | 10<br>(11,2)               | 100             | 100    | 100              | 100     | 100              | 90      |
| 5  |  | 2<br>(2,24)                |                 |        |                  |         | 90               | 90      |
|    |  | 2<br>(2,24)                | 80              | 100    | 100              | 100     | 100              | 100     |
|    |  | 1<br>(1,12)                | 70              | 100    | 100              | 100     |                  |         |
| 10 |  | 0,4<br>(0,48)              |                 |        |                  |         | 100              | 100     |
|    | N-terc-butylcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo | 10<br>(11,2)               | 100             | 100    | 100              | 100     | 100              | 100     |
|    |  | 2<br>(2,24)                |                 |        |                  |         | 100              | 100     |
| 15 |  | 2<br>(2,24)                | 100             | 100    | 90               | 100     |                  |         |
|    |  | 0,4<br>(0,48)              | 60              | 50     | 70               | 40      |                  |         |
|    | N-sec-butylcarbamoil-4-sec-butiltioalofanimidato de metilo   | 10<br>(11,2)               | 90              | 100    | 100              | 100     | 100              | 100     |
|    |  | 2<br>(2,24)                |                 |        |                  |         | 100              | 100     |
| 20 |  | 1<br>(1,12)                | 100             | 100    | 100              | 100     |                  |         |
|    | N-metilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo       | 10<br>(11,2)               | 90              | 100    | 100              | 100     | 100              | 90      |
|    |  | 2<br>(2,24)                |                 |        |                  |         | 100              | 100     |
| 25 |  | 1<br>(1,12)                | 80              | 100    | 100              | 100     |                  |         |
|    |  | 0,2<br>(0,22)              | 0               | 100    | 100              | 70      |                  |         |
|    | N-metilcarbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de metilo      | 10<br>(11,2)               | 90              | 100    | 100              | 100     | 100              | 100     |
|    |  | 2<br>(2,24)                |                 |        |                  |         | 100              | 100     |
| 30 |  | 1<br>(1,12)                | 0               | 100    | 100              | 70      |                  |         |



741

60741



MAPA (continuación)

|  | Post-emergencia |             |               |         | Pre-emergencia |             |             |               |         |
|--|-----------------|-------------|---------------|---------|----------------|-------------|-------------|---------------|---------|
|  | Juncia real     | Caña chuelo | Garran chuelo | Gerreig | Avena loca     | Juncia real | Caña chuelo | Garran chuelo | Gerreig |
| Libras acre (kg/Ha)  | 100             | 100         | 100           | 100     | 100            | 100         | 100         | 100           | 100     |
| Compuesto  |                 |             |               |         |                |             |             |               |         |
| N-dietilcarbamol-4-alilato alofanimidato de metilo             | 10 (11,2)       | 2 (2,24)    |               |         |                |             |             |               |         |
| N-dimetilcarbamol-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo       | 10 (11,2)       | 2 (2,24)    |               |         |                |             |             |               |         |
| N-butilcarbamol-4-butiltioalofanimidato de metilo              | 10 (11,2)       | 2 (2,24)    |               |         |                |             |             |               |         |
| N-dimetilcarbamol-4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo        | 1 (1,12)        | 2 (2,24)    |               |         |                |             |             |               |         |
| N-dimetilcarbamol-4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo        | 0 (0,45)        | 10 (11,2)   |               |         |                |             |             |               |         |
| N-(1-pirrolidil)carbonil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo | 2 (2,24)        | 0 (0,45)    |               |         |                |             |             |               |         |
| N-etilcarbamol-4-(1-feniletil)tioalofanimidato de metilo       | 2 (2,24)        | 0 (0,45)    |               |         |                |             |             |               |         |
| N-etilcarbamol-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo          | 2 (2,24)        | 0 (0,45)    |               |         |                |             |             |               |         |

1

5

10

15

20

25

30

406741

TABLA (continuaci

| 1  | Compuesto  | Libras<br>acre<br>(kg/Ha)    | Post-emergencia |        |                  |         | Garran<br>chuelo | Cerreig | Av |
|----|--|------------------------------|-----------------|--------|------------------|---------|------------------|---------|----|
|    |  |                              | Juncia<br>real  | Cañota | Garran<br>chuelo | Cerreig |                  |         |    |
| 5  | N-dietilcarbamoil-4-aliltio alofanimidato de metilo              | 10<br>(11,2)<br>2<br>(2,24)  | 100             | 100    | 100              | 100     | 90               | 100     |    |
|    | N-dimetilcarbamoil-4-terc butilticalofanimidato de metilo        | 10<br>(11,2)<br>2<br>(2,24)  | 90              | 100    | 100              | 100     | 90               | 90      |    |
| 10 |  | 2<br>(2,24)                  | 20              | 100    | 90               | 100     | 100              | 100     |    |
|    |  | 0,4<br>(0,45)                |                 |        |                  |         | 100              | 100     |    |
|    | N-butylcarbamoil-4-butilticalofanimidato de metilo               | 10<br>(11,2)<br>2<br>(2,24)  | 90              | 100    | 100              | 100     | 100              | 90      |    |
| 15 |  | 1<br>(1,12)                  | 100             | 50     | 70               | 30      |                  |         |    |
|    | N-dimetilcarbamoil-4,4-dimetilticalofanimidato de metilo         | 2<br>(2,24)<br>0,4<br>(0,45) | 0               | 40     | 10               | 20      | 90               | 90      |    |
|    |  |                              |                 |        |                  |         | 70               | 50      |    |
| 20 | N-(1-pirrolidono)carbonil-4-isopropiltio alofanimidato de metilo | 2<br>(2,24)<br>0,4<br>(0,45) | 0               | 00     | 100              | 100     | 90               | 100     |    |
|    |  |                              |                 |        |                  |         | 90               | 100     |    |
|    | N-etilcarbamoil-4-(1-feniletil)-ticalofanimidato de metilo       | 2<br>(2,24)<br>0,4<br>(0,45) | 0               | 50     | 70               | 90      | 100              | 100     |    |
|    |  |                              |                 |        |                  |         | 100              | 100     |    |
| 25 | N-metilcarbamoil-4-terc-butylalofanimidato de metilo             | 2<br>(2,24)<br>0,4<br>(0,45) | 20              | 90     | 90               | 100     | 100              | 100     |    |
|    |  |                              |                 |        |                  |         | 100              | 100     |    |

406741



Tabla (continuación)

| Pre-emergencia   |         |               |                |       |                    |                  |              |                     |
|------------------|---------|---------------|----------------|-------|--------------------|------------------|--------------|---------------------|
| Garran<br>chuelo | Cerreig | Avena<br>loca | Juncia<br>real | Casia | Enre<br>dade<br>ra | Mos<br>ta-<br>za | Paje-<br>tes | Acadera<br>crispada |
| 90               | 100     | 100           | 50             | 100   | 100                | 100              | 100          | 90                  |
| 90               | 90      | 100           | 20             | 100   | 100                | 100              | 100          | 90                  |
| 90               | 90      | 100           | 40             | 100   | 100                | 100              | 100          | 100                 |
| 90               | 90      | 100           | 20             | 100   | 100                | 100              | 100          | 100                 |
| 100              | 100     | 100           | 30             | 100   | 100                | 100              | 100          | 100                 |
| 100              | 100     | 100           | 0              | 100   | 100                | 100              | 100          | 100                 |
| 100              | 90      | 100           | 70             | 100   | 100                | 100              | 100          | 100                 |
| 100              | 90      | 100           | 50             | 100   | 100                | 100              | 100          | 100                 |
| 90               | 90      | 70            | 0              | 100   | 100                | 100              | 100          | 90                  |
| 70               | 50      | 30            | -              | 30    | 50                 | 100              | 30           | 80                  |
| 90               | 100     | 100           | 40             | 100   | 100                | 100              | 100          | 100                 |
| 90               | 100     | 100           | 0              | 100   | 100                | 100              | 100          | 90                  |
| 100              | 100     | 100           | 50             | 100   | 100                | 100              | 100          | 100                 |
| 100              | 100     | 100           | 20             | 100   | 100                | 100              | 100          | 100                 |
| 100              | 100     | 100           | 20             | 100   | 100                | 100              | 100          | 100                 |
| 100              | 100     | 100           | 0              | 100   | 100                | 100              | 100          | 100                 |

406741



EJEMPLO 1

1

5

10

15

20

25

30

A una suspensión de 162,2 partes de dimetilcarbamoil-tioformhidroxamato de metilo (un compuesto de fórmula IV) en 570 partes de cloruro de metileno se añaden gradualmente, en 20 minutos a 10°C, 119 partes de cloruro de tionilo. Se desprende ácido clorhídrico gaseoso y se forma una solución al final de la adición de SOCl<sub>2</sub>. Después de evaporar el disolvente y separar por destilación a presión reducida el tiocianato de metilo y el cloruro de dimetilcarbamoilo de bajo punto de ebullición, destila el cloruro de N-dimetilcarbamoil-1-metiltioformimidoilo (compuesto de fórmula V) a 85°C/0,4 mm.

A 50 partes de amoníaco acuoso concentrado se añaden en 10 minutos a 20-25°C, 18,1 partes de cloruro de N-dimetilcarbamoil-1-metiltioformimidoilo, con agitación. Cuando se ha añadido todo, la suspensión de cristales que se forma se agita durante 10 minutos para garantizar la reacción completa. La masa de reacción se enfría después a 0°C, se filtran los sólidos y se recristaliza en acetona para dar 10,6 partes de 4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo (compuesto de fórmula II), p.f. 136-138°C.

Una mezcla de 7 partes de 4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo, 8 partes de isocianato de terc-butilo y 50 ml de cloruro de metileno se calienta a reflujo durante 2 horas. Después de permanecer en reposo durante la noche a la temperatura ambiente, la solución se evapora a vacío para dar un aceite viscoso que solidifica después de triturarlo con éter de petróleo. Por recristalización en éter de petróleo se obtiene N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo (compuesto de fórmula I), p.f. 74-78°C.

406741



1           Empleando las sustancias reaccionantes apropiadas, pueden prepararse de forma similar los siguientes compuestos ilustrativos de fórmulas I, II y V:

Compuestos de fórmula V

- 5           cloruro de N-metiletilcarbamoil-1-metiltioformimidoilo  
cloruro de N-metilbutilcarbamoil-1-metiltioformimidoilo  
cloruro de N-diethylcarbamoil-1-metiltioformimidoilo  
cloruro de N-dibutilcarbamoil-1-metiltioformimidoilo  
cloruro de N-dialilcarbamoil-1-metiltioformimidoilo  
10          cloruro de N-pentametilencarbamoil-1-metiltioformimidoilo  
cloruro de N-diethilenoicarbamoil-1-metiltioformimidoilo  
cloruro de N-metiletilcarbamoil-1-etiltioformimidcilo  
cloruro de N-metilbutilcarbamoil-1-isopropiltioformimidoilo  
cloruro de N-diethylcarbamoil-1-butiltioformimidoilo  
15          cloruro de N-dibutilcarbamoil-1-ciclohexiltioformimidoilo  
cloruro de N-dialilcarbamoil-1-etiltioformimidoilo  
cloruro de N-pentametilencarbamoil-1-etiltioformimidoilo  
cloruro de N-diethilenoicarbamoil-1-propiltioformimidoilo.

Compuestos de fórmula II

- 20          4-metil-4-etiltioalofanimidato de metilo  
4-metil-4-butiltioalofanimidato de metilo, p.f. 74-76°C  
4,4-diethyltioalofanimidato de metilo  
4,4-dibutiltioalofanimidato de metilo  
4,4-dialiltioalofanimidato de metilo  
25          4,4-tetrametilentioalofanimidato de metilo, p.f. 179-181°C  
N-octil-4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo  
N-sec-butil-4-metil-4-etiltioalofanimidato de metilo  
N,4-dibutil-4-metiltioalofanimidato de metilo  
N-isopropil-4,4-diethyltioalofanimidato de metilo  
30          N-propil-4,4-dibutiltioalofanimidato de metilo

406741



- 1 N-etil-4,4-dibutiltioalofanimidato de metilo
- N,4,4-trimetiltioalofanimidato de metilo
- N-metil-4,4-hexametilenticioalofanimidato de metilo
- N-metil-4,4-dietilenoxitioalofanimidato de metilo
- 5 4-metil-4-etiltioalofanimidato de etilo
- 4-metil-4-butiltioalofanimidato de isopropilo
- 4,4-dietiltioalofanimidato de butilo
- 4,4-dibutiltioalofanimidato de bencilo
- 4,4-dialiltioalofanimidato de sec-butilo
- 10 4,4-tetrametilenticioalofanimidato de etilo
- N-octil-4,4-dimetiltioalofanimidato de etilo
- N-sec-butil-4-metil-4-etiltioalofanimidato de butilo
- N,4-dibutil-4-metiltioalofanimidato de etilo
- N-isopropil-4,4-dietiltioalofanimidato de ciclohexilo
- 15 N-propil-4,4-dibutiltioalofanimidato de isopropilo.

Compuestos de fórmula I

- N-dimetilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de metilo,  
p.f. 112-113°C
- N-dimetilcarbamoil-4-etiltioalofanimidato de metilo,  
20 p.f. 95-97°C
- N-dimetilcarbamoil-4-propiltioalofanimidato de metilo,  
p.f. 66-74°C
- N-dimetilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo,  
p.f. 86-89°C
- 25 N-dimetilcarbamoil-4-butiltioalofanimidato de metilo,  
 $n_D^{20}$  1,5530
- N-dimetilcarbamoil-4-octiltioalofanimidato de metilo,  
 $n_D^{20}$  1,5322
- N-dimetilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de metilo,  
30 p.f. 55-58°C



406741

- 1 N-dimetilcarbamoil-4-propiniltioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de metilo,  
p.f. 88-91°C
- 5 N-dimetilcarbamoil-4-ciclohexilmetiltioalofanimidato de  
metilo
- N-dimetilcarbamoil-4-norborniltioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4-feniltioalofanimidato de metilo, p.f.  
122-123°C
- 10 N-dimetilcarbamoil-4-(o-fluorfenil)tioalofanimidato de me-  
tulo, p.f. 125-127°C
- N-dimetilcarbamoil-4-(3,4-diclorofenil)tioalofanimidato de  
metilo, p.f. 154-155°C
- N-dimetilcarbamoil-4-(p-metoxifenil)tioalofanimidato de me-  
tulo, p.f. 126-127°C
- 15 N-metiletilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo
- N-metilbutilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de metilo
- N-dialilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de metilo
- N-dibutilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de metilo
- N-dibutilcarbamoil-4-feniltioalofanimidato de metilo
- 20 N-dibutilcarbamoil-4-(3,4-diclorofenil)tioalofanimidato de  
metilo
- N-pentametilencarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de  
metilo
- 25 N-dimetilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de etilo, p.f.  
109-111°C
- N-dimetilcarbamoil-4-etiltioalofanimidato de etilo
- N-dimetilcarbamoil-4-propiltioalofanimidato de isopropilo
- N-dimetilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de ciclohe-  
xilo
- 30 N-dimetilcarbamoil-4-butiltioalofanimidato de isopropilo



LAB. 1975

406741

- 1 N-dimetilcarbamoil-4-octiltioalofanimidato de etilo
- N-dimetilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de alilo
- N-dimetilcarbamoil-4-propiniltioalofanimidato de ciclopentilo
- 5 N-dimetilcarbamoil-4-ciclonexiltioalofanimidato de isopropilo
- N-dimetilcarbamoil-4-ciclonexilmetiltioalofanimidato de hexilo
- N-dimetilcarbamoil-4-feniltioalofanimidato de etilo
- 10 N-dimetilcarbamoil-4-terc-butil-1,3-ditioalofanimidato de metilo
- N-dibutilcarbamoil-4-metil-1,3-ditioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4-ciclonexil-1,3-ditioalofanimidato de metilo
- 15 N-dialilcarbamoil-4-fenil-1,3-ditioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4-(3,4-diclorofenil)-1,3-ditioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-(3,4-diclorofenil)-tioalofanimidato de metilo, p.f. 87-89°C
- 20 N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-feniltioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-(o-fluorfenil)tioalofanimidato de metilo, p.f. 74-77°C
- 25 N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-(p-metoxifenil)tioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-(p-bromofenil)tioalofanimidato de metilo, p.f. 98-99°C
- N-dimetilcarbamoil-2-etil-4-(p-cianofenil)tioalofanimidato de metilo
- 30

406741



- 1 N-dimetilcarbamoil-2-etil-4-(p-cumenil)tioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-2-propil-4-(p-nitrofenil)tioalofanimidato de metilo
- 5 N-dimetilcarbamoil-2-isopropil-4-(m-clorofenil)tioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-2-sec-butil-4-(3,5-diclorofenil)tioalofanimidato de metilo
- 10 N-dimetilcarbamoil-2-butil-4-(p-trifluormetilfenil)tioalofanimidato de metilo
- N-metiletilcarbamoil-2-metil-4-feniltioalofanimidato de metilo
- N-metilbutilcarbamoil-2-butil-4-(o-fluorfenil)tioalofanimidato de metilo
- 15 N-dietilcarbamoil-2-isopropil-4-(p-cianofenil)tioalofanimidato de metilo
- N-dibutilcarbamoil-2-propil-4-(p-bromofenil)tioalofanimidato de metilo
- N-dibutilcarbamoil-2-etil-4-(m-clorofenil)tioalofanimidato de metilo
- 20 N,N-pentametilencarbamoil-2-metil-4-feniltioalofanimidato de metilo
- N,N-dietilenoxycarbamoil-2-metil-4-feniltioalofanimidato de metilo
- 25 N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-feniltioalofanimidato de etilo
- N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-(o-fluorfenil)tioalofanimidato de isopropilo
- N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-(p-metoxifenil)tioalofanimidato de ciclohexilo
- 30 N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-(p-bromofenil)tioalofanimidato de etilo



406741

1 N-dimetilcarbamoil-2-etil-4-(p-cianofenil)tioalofanimidato de propilo

N-dimetilcarbamoil-2-etil-4-(p-cumenil)tioalofanimidato de etilo

5 N-dimetilcarbamoil-2-propil-4-(p-nitrofenil)tioalofanimidato de hexilo

N-dimetilcarbamoil-2-isopropil-4-(m-clorofenil)tioalofanimidato de propilo

10 N-dimetilcarbamoil-2-sec-butil-4-(3,5-diclorofenil)tioalofanimidato de etilo.

EJEMPLO 2

15 A una solución de 65 partes de isotiocianato de dimetilcarbamoilo (compuesto de fórmula VI) en 350 partes de cloruro de metileno se añaden, a lo largo de 10 minutos a 0°C, 50 partes de amoniaco acuoso concentrado con buena agitación. La suspensión resultante de cristales se agita durante 15 minutos más a 0°C y después se filtra para dar 70 partes de 1,1-dimetil-4-tiobiuret (compuesto de fórmula VII), p.f. 184-185°C.

20 A una solución de 58,5 partes de 1,1-dimetil-4-tiobiuret en 200 partes de agua, 200 partes de metanol y 32 partes de solución acuosa de hidróxido sódico al 50 % se añaden a 25°C, a lo largo de 10 minutos, 62,5 partes de yodoetano. La masa de reacción se agita después a 25°C durante 2 horas. Por evaporación del metanol y parte del 25 agua a vacío se obtienen 64 partes de 4,4-dimetiltioalofanimidato de etilo crudo (compuesto de fórmula II) que se recristaliza en agua-metanol (50:50) y presenta un punto de fusión de 90-93°C.

30 Se calienta a reflujo durante 2 horas una solución

406741



21 ABR. 1975

1 de 5 partes de 4,4-dimetiltioalofanimidato de etilo y  
1,8 partes de isocianato de metilo en 70 partes de cloruro  
de metileno. Después de evaporar el disolvente, el residuo  
se recrystaliza en acetato de etilo para dar N-dimetilcar-  
bamoil-4-metiltioalofanimidato de etilo (compuesto de fór-  
5 mula I), p.f. 109-111,5°C.

Utilizando las sustancias reaccionantes apropiadas,  
pueden prepararse de forma análoga los siguientes compues-  
tos ilustrativos de fórmulas I y II:

10 Compuestos de fórmula II

- 4,4-dimetiltioalofanimidato de propilo
- 4,4-dimetiltioalofanimidato de bencilo
- N,4,4-trimetiltioalofanimidato de etilo
- N-etil-4,4-dimetiltioalofanimidato de butilo
- 15 N-propil-4,4-dimetiltioalofanimidato de propilo
- N-isopropil-4,4-dimetiltioalofanimidato de etilo
- N-butil-4,4-dimetiltioalofanimidato de isopropilo
- 4,4-dietiltioalofanimidato de propilo
- 4,4-dipropiltioalofanimidato de isopropilo
- 20 4,4-dibutiltioalofanimidato de butilo
- 4-etil-4-metiltioalofanimidato de bencilo
- N-etil-4-isopropil-4-metiltioalofanimidato de butilo
- N-propil-4,4-di-isopropiltioalofanimidato de propilo
- N-isopropil-4,4-dietiltioalofanimidato de etilo
- 25 N-butil-4,4-dibutiltioalofanimidato de isopropilo
- 4,4-dimetiltioalofanimidato de etilo
- 4,4-dimetiltioalofanimidato de isopropilo
- 4,4-dimetiltioalofanimidato de alilo
- 4,4-dimetiltioalofanimidato de butilo
- 30 4,4-dimetiltioalofanimidato de bencilo

406741



4 ABR 1975

1

N-alil-4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo

N-propargil-4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo

Compuestos de fórmula I

5

N-dimetilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de propilo, p.f.  
82-84°C

N-dimetilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de isopropilo

N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-feniltioalofanimidato de etilo

N-dimetilcarbamoil-2-etil-4-(3,4-diclorofenil)tioalofani-  
midato de butilo

10

N-dimetilcarbamoil-2-propil-4-(p-butilfenil)tioalofanimi-  
dato de propilo

N-dimetilcarbamoil-2-isopropil-4-(m-clorofenil)tioalofani-  
midato de etilo

15

N-dimetilcarbamoil-2-butyl-4-(3,5-diclorofenil)tioalofanimi-  
dato de isopropilo

N-dietilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de propilo

N-dipropilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de isopropilo

N-dietilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de bencilo

N-dipropilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de butilo

20

N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de etilo,  
p.f. 92-94°C

N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de propilo,  
p.f. 102-104°C

N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de isopro-  
pilo, cera

25

N-dimetilcarbamoil-2-alil-4-(fenil)tioalofanimidato de  
metilo

N-dimetilcarbamoil-2-propinil-4-(fenil)tioalofanimidato de  
metilo

30

N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de alilo,  
p.f. 96-98°C

406741-1



1 N-dimetilcarbamoil-4-terc-butilticalofanimidato de butilo,  
p.f. 64-66°C

N-dimetilcarbamoil-4-terc-butilticalofanimidato de bencilo  
p.f. 124-126°C

5 EJEMPLO 3

A una solución de 130 partes de isotiocianato de di-  
metilcarbamoilo (compuesto de fórmula VI) en 700 partes de  
cloruro de metileno a 0°C se añaden, a lo largo de 1 hora,  
142 partes de cloro gaseoso. La solución roja resultante  
10 se evapora después a vacío para dar dicloruro de dimetil-  
carbamoilformimidoilo crudo (compuesto de fórmula VIII)  
como residuo, que después se purifica por destilación,  
p.e. 52°C/0,4 mm.

Una solución de ciclohexilmercaptopuro sódico, prepara-  
15 da a partir de 5,4 partes de metilato sódico y 11,6 partes  
de ciclohexilmercaptano en 100 ml de metanol calentando a  
reflujo durante 10 minutos, se añade a -10°C a una solu-  
ción de 16,9 partes de dicloruro de dimetilcarbamoilformi-  
midoilo en 50 ml de metanol, preparado a -10°C. Después de  
20 agitar la mezcla de reacción durante 10 minutos a -10°C  
(NaCl presente), se introducen 5 partes de amoníaco gaseo-  
so en la mezcla a -10°C y después se deja ascender la tem-  
peratura hasta 30°C. Cuando la temperatura disminuye de  
nuevo a 25°C, se filtra el cloruro sódico y se evapora el  
filtrado. Para purificar el producto, se disuelve después  
25 en cloruro de metileno y se extraen repetidas veces con  
solución acuosa diluída de ácido clorhídrico. Se combinan  
los extractos en HCl y después de filtrar a través de Celi-  
te, el pH se ajusta a 7 por adición de hidróxido sódico.

30 Después de enfriar a 0°C, el sólido precipitado se



406741



- 1 Compuestos de fórmula I
- N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de alilo
- N-dimetilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de alilo
- N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de sec-
- 5 butilo
- N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de ciclo-
- hexilo
- N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de fenilo
- N-dimetilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de ciclohexilo
- 10 N-dimetilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de alilo
- N-dimetilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de sec-butilo
- N-dimetilcarbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de alilo
- N-dimetilcarbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de sec-
- butilo
- 15 N-dimetilcarbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de ciclo-
- hexilo
- N-dimetilcarbamoil-2-(2-butinil)-4-feniltioalofanimidato de
- alilo
- N-dimetilcarbamoil-2-isopropil-4-(3,4-diclorofenil)tio-
- 20 alofanimidato de sec-butilo
- N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-(m-clorofenil)tioalofanimida-
- to de ciclohexilo
- N-dietilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de ciclo-
- hexilo
- 25 N-dietilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de fenilo
- N-dipropilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de ciclohexilo
- N-isopropil-N-metilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de
- alilo
- N-dietilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de sec-butilo
- 30 N-dietilcarbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de alilo



406741-1

- 1 N-dietilcarbamoil-2-butil-4-feniltioalofanimidato de alilo
- N-dietilcarbamoil-2-isopropil-4-(3,4-diclorofenil)tioalo-
- fanimidato de sec-butilo
- N-dimetilcarbamoil-4-benciltioalofanimidato de metilo
- 5 N-dimetilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de ciclo-
- octilo
- N-dimetilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de 2-octe-
- nilo.

EJEMPLO 4

10 A una solución de 16,9 partes de dicloruro de dime-

tilcarbamoilformimidoilo (compuesto de fórmula VIII) en

25 ml de metanol, preparada a  $-10^{\circ}\text{C}$ , se añade en 10 minu-

tos a  $-10^{\circ}\text{C}$  una solución de 5,4 partes de metilato sódico

en 150 ml de metanol. Precipita cloruro sódico. La mezcla

18 de reacción se agita durante 10 minutos a  $-10^{\circ}\text{C}$  y después

se pasan por la mezcla a  $-10^{\circ}\text{C}$  5 partes de amoniaco gaseo-

so. A continuación se deja aumentar la temperatura a  $25^{\circ}\text{C}$ ,

se evapora el metanol a vacío y el residuo se tritura con

cloruro de metileno. Después de filtrar las sales inorgá-

20 nicas, el filtrado de cloruro de metileno se evapora y el

residuo se recristaliza en un poco de agua para dar 4,4-

dimetilalofanimidato de metilo puro (compuesto de fórmula

II), p.f.  $80-82,5^{\circ}\text{C}$ .

25 Se calientan a reflujo durante la noche 5 partes de

4,4-dimetilalofanimidato de metilo y 20 ml de isocianato

de terc-butilo. Al día siguiente la solución se evapora pa-

ra dar un aceite, que cristaliza cuando se tritura con

éter de petróleo bajo enfriamiento. Para separar algo de

material de partida que no ha reaccionado y los subproduc-

tos, el sólido se tritura primero con agua y se filtra.

30

406741



1 Después de secar, el sólido se tritura con tetracloruro de  
carbono y las impurezas se separan por filtración. El filtra-  
do de tetracloruro de carbono se evapora después y el resi-  
duo se recrystaliza en éter de petróleo para dar N-dimetil-  
5 carbamoil-4-terc-butilalofanimidato de metilo puro (compues-  
to de fórmula I), p.f. 96-98°C.

Utilizando los reactivos apropiados, pueden preparar-  
se de forma similar los siguientes compuestos ilustrativos  
de fórmulas I y II.

10 Compuestos de Fórmula II

- 4,4-dimetilalofanimidato de etilo
- 4,4-dimetilalofanimidato de isopropilo
- 4,4-dimetilalofanimidato de propilo
- 4,4-dimetilalofanimidato de alilo
- 15 4,4-dimetilalofanimidato de butilo
- 4,4-dimetilalofanimidato de ciclohexilo
- N,4,4-trimetilalofanimidato de metilo
- N,4,4-trimetilalofanimidato de propilo
- N-butil-4,4-dimetilalofanimidato de metilo
- 20 4,4-dietilalofanimidato de etilo
- 4,4-dietilalofanimidato de isopropilo
- 4,4-dibutilalofanimidato de propilo
- 4,4-di-isopropilalofanimidato de alilo
- 4,4-dietilalofanimidato de butilo
- 25 4,4-dibutilalofanimidato de ciclohexilo

Compuestos de Fórmula I

- N-dimetilcarbamoil-4-terc-butilalofanimidato de etilo
- N-dimetilcarbamoil-4-alilalofanimidato de isopropilo
- N-dimetilcarbamoil-4-ciclohexilalofanimidato de propilo
- 30 N-dimetilcarbamoil-4-isopropilalofanimidato de butilo

406741



- 1 N-dimetilcarbamoil-4-terc-butilalofanimidato de ciclohexilo  
N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-fenilalofanimidato de metilo  
N-dimetilcarbamoil-2-metil-4-(3,4-diclorofenil)alofanimida-  
to de propilo
- 5 N-dimetilcarbamoil-2-butyl-4-(p-metoxifenil)alofanimidato de  
metilo.

EJEMPLO 5

Se agitan durante la noche a la temperatura ambien-  
te 2 partes de 4-isopropilalofanimidato de metilo (compues-  
to de Fórmula II) y 5 partes de isocianato de isopropilo  
10 en 5 partes de cloruro de metileno, con una cantidad cata-  
lítica de dilaurato de dibutilestaño. El disolvente se sepa-  
ra a presión reducida para dar un residuo sólido que se re-  
cristaliza en hexano: clorobutano (1:1). Se recogen 1,5 par-  
tes de N-isopropilcarbamoil-4-isopropilalofanimidato de me-  
tilo puro (compuesto de Fórmula I), p.f. 86-89°C.

15

Empleando un compuesto apropiado de fórmula II de la  
lista dada a continuación y un isocianato apropiado, puede  
prepararse de forma similar un compuesto de fórmula I.

Compuestos de Fórmula II

- 20 4-terc-butylalofanimidato de metilo  
4-ciclohexilalofanimidato de metilo  
4-ciclooctilalofanimidato de metilo  
4-octilalofanimidato de metilo
- 25 4-alilalofanimidato de metilo  
4-ciclopentilalofanimidato de metilo  
4-ciclopropilalofanimidato de metilo  
4-ciclopropilmetilalofanimidato de metilo  
4-ciclohexilmetilalofanimidato de metilo
- 30 4-(2-ciclooctiletíl)alofanimidato de metilo

406741-1



- 1 4-(norboren-2-il)alofanimidato de metilo  
4-propargilalofanimidato de metilo  
4-(but-2-inil)alofanimidato de metilo  
4-metoxialofanimidato de metilo
- 5 4-(2-cloroetil)alofanimidato de metilo  
4-(1,2,2-tricloroetil)alofanimidato de metilo  
4-(2-bromoetil)alofanimidato de metilo  
4-(2-yodoetil)alofanimidato de metilo  
4-trifluormetilalofanimidato de metilo
- 10 4-fluormetilalofanimidato de metilo  
4-(2-metoxietil)alofanimidato de metilo  
4-etoximetilalofanimidato de metilo  
4-metilalofanimidato de metilo  
4-etilalofanimidato de metilo
- 15 4-butilalofanimidato de etilo  
4-bencilalofanimidato de metilo  
4-(2-etiltioetil)alofanimidato de metilo  
4-(2-cianoetil)alofanimidato de metilo  
4-metoxicarbonilmetilalofanimidato de metilo
- 20 4-acetonilalofanimidato de metilo  
4-(2-clorociclohexil)alofanimidato de metilo  
4-(3-bromociclohexil)alofanimidato de metilo  
4-(2-metilciclohexil)alofanimidato de metilo  
4-(3,4-dimetilciclopentil)alofanimidato de metilo
- 25 4-(4-butilciclohexil)alofanimidato de metilo  
4-(2-etilciclopropil)alofanimidato de metilo  
4-sec-butilalofanimidato de metilo  
4-fenilalofanimidato de metilo.
- Compuestos de Fórmula I
- 30 N-terc-butilcarbamoil-4-terc-butilalofanimidato de metilo,  
p.f. 120-122°C

406741 2142 1975



- 1 N-ciclohexilcarbamoil-4-ciclohexilalofanimidato de metilo
- N-metilcarbamoil-4-ciclooctilalofanimidato de metilo
- N-octilcarbamoil-4-etilalofanimidato de metilo
- N-alilcarbamoil-4-alilalofanimidato de metilo, p.f. 88-90°C
- 5 N-ciclopentilcarbamoil-4-ciclopentilalofanimidato de metilo
- N-ciclopropilcarbamoil-4-ciclopropilalofanimidato de metilo
- N-ciclopropilmetilcarbamoil-4-ciclopropilmetilalofanimidato de metilo
- N-ciclohexilmetilcarbamoil-4-ciclohexilmetilalofanimidato de metilo
- 10 N-metilcarbamoil-4-(2-ciclooctiletil)alofanimidato de metilo
- N-(norborn-2-il)carbamoil-4-metilalofanimidato de metilo
- N-propargilcarbamoil-4-propargilalofanimidato de metilo
- 15 N-isopropilcarbamoil-4-(but-2-inil)alofanimidato de metilo
- N-isopropilcarbamoil-4-metoxialofanimidato de metilo
- N-(2-cloroetil)carbamoil-4-(2-cloroetil)alofanimidato de metilo
- N-isopropilcarbamoil-4-(1,2,2-tricloroetil)alofanimidato de metilo
- 20 N-metilcarbamoil-4-(2-bromoetil)alofanimidato de metilo
- N-terc-butilcarbamoil-4-(2-yodoetil)alofanimidato de metilo
- N-metilcarbamoil-4-perfluorpropilalofanimidato de metilo
- N-isopropilcarbamoil-4-trifluormetilalofanimidato de metilo
- 25 N-terc-butilcarbamoil-4-fluormetilalofanimidato de metilo
- N-metilcarbamoil-4-(2-metoxietil)alofanimidato de metilo
- N-terc-butilcarbamoil-4-etoximetilalofanimidato de metilo
- N-ciclohexilcarbamoil-4-(2-metiltioetil)alofanimidato de metilo
- 30 N-etilcarbamoil-4-(2-etiltioetil)alofanimidato de metilo

406741



- 1 N-(2-cianoetil)carbamoil-4-(2-cianoetil)alofanimidato de metilo
- N-bencilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo
- N-(p-metilbencilcarbamoil)-4-metiltioalofanimidato de metilo
- 5 N-(p-clorobencilcarbamoil)-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo
- N-terc-butylcarbamoil-4-metoxicarbonilmetilalofanimidato de metilo
- N-metilcarbamoil-4-acetonilalofanimidato de metilo
- 10 N-isopropilcarbamoil-4-(2-clorociclohexil)alofanimidato de metilo
- N-propilcarbamoil-4-(3-bromociclohexil)alofanimidato de metilo
- N-isopropilcarbamoil-4-(2-metilciclohexil)alofanimidato de metilo
- 15 N-terc-butylcarbamoil-4-(3,4-dimetilciclopentil)alofanimidato de metilo
- N-metilcarbamoil-4-(4-butylciclohexil)alofanimidato de metilo
- 20 N-terc-butylcarbamoil-4-(2-etilciclopropil)alofanimidato de metilo
- N-sec-butylcarbamoil-4-sec-butylalofanimidato de metilo
- N-terc-butylcarbamoil-4-isopropilalofanimidato de metilo, p.f. 97-99°C
- 25 N-metilcarbamoil-4-isopropilalofanimidato de metilo, p.f. 85-87°C
- N-metilcarbamoil-4-sec-butylalofanimidato de metilo
- N-etilcarbamoil-4-isopropilalofanimidato de metilo, p.f. 66-69°C
- 30 N-metilcarbamoil-4-ciclohexilalofanimidato de metilo



406741

- 1 N-metilcarbamoil-4-fenilalofanimidato de metilo
- N-terc-butylcarbamoil-4-sec-butylalofanimidato de metilo
- N-sec-butylcarbamoil-4-isopropilalofanimidato de metilo,  
p.f. 66-70°C
- 5 N-metilcarbamoil-4-terc-butylalofanimidato de metilo
- N-metilcarbamoil-4-alilalofanimidato de metilo
- N-alilcarbamoil-4-terc-butylalofanimidato de metilo
- N-butylcarbamoil-4-alilalofanimidato de etilo
- N-butylcarbamoil-4-terc-butylalofanimidato de etilo
- 10 N-butylcarbamoil-4-ciclohexilalofanimidato de etilo
- N-butylcarbamoil-4-(p-bromofenil)alofanimidato de etilo
- N-etiltiocarbamoil-4-terc-butylalofanimidato de metilo
- N-etiltiocarbamoil-4-fenilalofanimidato de metilo.

EJEMPLO 6

15 A 5 partes de 4-etiltioalofanimidato de metilo (compuesto de fórmula II) en 30 ml de benceno se añaden 4,1 partes de isocianato de o-tolilo en 15 ml de benceno. Después de agitar durante 15 minutos a la temperatura ambiente, el sólido resultante se separa por filtración y se recristaliza en benceno para dar N-etilcarbamoil-4-(o-tolil)tioalofanimidato de metilo (compuesto de fórmula I), p.f. 152-153°C.

20

Empleando el compuesto apropiado de fórmula II de la lista dada a continuación y el isocianato apropiado, pueden prepararse de forma similar los compuestos de fórmula I citados más adelante:

25

Compuestos de Fórmula II

- 4-metiltioalofanimidato de metilo
- 4-terc-butiltioalofanimidato de metilo
- 4-etiltioalofanimidato de metilo
- 30 4-octiltioalofanimidato de metilo

406741 ET ABR. 1975



- 1 4-isopropiltioalofanimidato de metilo
- 4-aliltioalofanimidato de metilo
- 4-butiltioalofanimidato de metilo
- 4-(2-ciclooctilettil)tioalofanimidato de metilo
- 5 4-(norborn-2-il)tioalofanimidato de metilo
- 4-propargiltioalofanimidato de metilo
- 4-(hex-3-inil)tioalofanimidato de metilo
- 4-propiltioalofanimidato de metilo
- 4-metoxitioalofanimidato de metilo
- 10 4-(2-cloroetil)tioalofanimidato de metilo
- 4-(1,2,2-tricloroetil)tioalofanimidato de metilo
- 4-(2-bromoetil)tioalofanimidato de metilo
- 4-(2-yodoetil)tioalofanimidato de metilo
- 4-perfluorpropiltioalofanimidato de metilo
- 15 4-trifluormetiltioalofanimidato de metilo
- 4-fluormetiltioalofanimidato de metilo
- 4-(2-metoxietil)tioalofanimidato de metilo
- 4-(etoximetil)tioalofanimidato de metilo
- 4-(2-metiltioetil)tioalofanimidato de metilo
- 20 4-(2-etiltioetil)tioalofanimidato de metilo
- 4-(2-cianoetil)tioalofanimidato de metilo
- 4-metoxicarbonilmetiltioalofanimidato de metilo
- 4-acetiltioalofanimidato de metilo
- 4-(2-clorociclohexil)tioalofanimidato de metilo
- 25 4-(3-bromociclohexil)tioalofanimidato de metilo
- 4-(2-metilciclohexil)tioalofanimidato de metilo
- 4-(3,4-dimetilciclopentil)tioalofanimidato de metilo
- 4-(4-butilciclohexil)tioalofanimidato de metilo
- 4-(2-etilciclopropil)tioalofanimidato de metilo
- 30 4-sec-butiltioalofanimidato de metilo



- 1 4-ciclohexiltioalofanimidato de metilo  
4-feniltioalofanimidato de metilo  
4-metiltioalofanimidato de butilo  
4-aliltioalofanimidato de butilo
- 5 4-butiltioalofanimidato de octilo  
4-terc-butyl-1,3-ditioalofanimidato de etilo  
4-alil-1,3-ditioalofanimidato de metilo  
4-isopropil-1,3-ditioalofanimidato de metilo  
4-terc-butyl-1,3-ditioalofanimidato de metilo  
10 4-sec-butyl-1,3-ditioalofanimidato de metilo.
- Compuestos de Fórmula I
- N-metilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo,  
p.f. 132-133°C
- 15 N-terc-butylcarbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de me-  
tilo, p.f. 137-144°C
- N-etilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de metilo  
N-octilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de metilo  
N-octilcarbamoil-4-propiniltioalofanimidato de metilo  
N-isopropilcarbamoil-4-ciclohexilmetiltioalofanimidato de  
20 metilo, p.f. 123-125°C
- N-alilcarbamoil-4-feniltioalofanimidato de metilo  
N-etilcarbamoil-4-(3,4-diclorofenil)tioalofanimidato de  
metilo  
N-butylcarbamoil-4-(p-cianofenil)tioalofanimidato de me-  
tilo
- 25 N-sec-butylcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo,  
p.f. 104-111°C
- N-metilcarbamoil-4-(2-ciclooctiletil)tioalofanimidato de  
metilo
- 30 N-metilcarbamoil-4-(norborn-2-il)tioalofanimidato de metilo

406741



- 1 N-propargilcarbamoil-4-propargiltioalofanimidato de metilo
- N-isopropilcarbamoil-4-(4-etilciclohexil)tioalofanimidato de metilo
- N-isopropilcarbamoil-4-metoxitioalofanimidato de metilo
- 5 N-(2-cloroetil)carbamoil-4-(2-cloroetil)tioalofanimidato de metilo
- N-isopropilcarbamoil-4-(1,2,2-tricloroetil)tioalofanimidato de metilo
- N-metilcarbamoil-4-(2-bromoetil)tioalofanimidato de metilo
- 10 N-terc-butilcarbamoil-4-(2-yodoetil)tioalofanimidato de metilo
- N-metilcarbamoil-4-perfluorpropiltioalofanimidato de metilo
- N-isopropilcarbamoil-4-trifluormetiltioalofanimidato de metilo
- 15 N-terc-butilcarbamoil-4-fluormetiltioalofanimidato de metilo
- N-metilcarbamoil-4-(2-metoxietil)tioalofanimidato de metilo
- N-terc-butilcarbamoil-4-etoximetiltioalofanimidato de metilo
- N-ciclohexilcarbamoil-4-(2-metiltioetil)tioalofanimidato de metilo
- 20 N-etilcarbamoil-4-(2-etiltioetil)tioalofanimidato de metilo
- N-(2-cianoetil)carbamoil-4-(2-cianoetil)tioalofanimidato de metilo
- N-terc-butilcarbamoil-4-metoxicarbonilmetiltioalofanimidato de metilo
- 25 N-metilcarbamoil-4-(ciclooc-2-enil)tioalofanimidato de metilo
- N-isopropilcarbamoil-4-(2-clorociclohexil)tioalofanimidato de metilo
- 30 N-propilcarbamoil-4-(3,4,4-triclorociclohexil)tioalofanimidato de metilo



406741

- 1 N-isopropilcarbamoil-4-(2-metilciclohexil)tioalofanimidato  
de metilo
- N-terc-butylcarbamoil-4-(3,4-dimetilciclopentil)tioalofani-  
midato de metilo
- 5 N-isopropilcarbamoil-4-(4-butylciclohexil)tioalofanimidato  
de metilo
- N-terc-butylcarbamoil-4-(2-etilciclopropil)tioalofanimidato  
de metilo
- N-terc-butylcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo
- 10 N-metilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo,  
 $n_D^{20}$  1,5431
- N-etilcarbamoil-4-sec-butiltioalofanimidato de metilo, p.f.  
120-122°C
- N-etilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo
- 15 N-metilcarbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de metilo,  
 $n_D^{20}$  1,5522
- N-metilcarbamoil-4-feniltioalofanimidato de metilo,  
 $n_D^{20}$  1,6049
- N-terc-butylcarbamoil-4-sec-butiltioalofanimidato de metilo  
p.f. 105-111°C
- 20 N-metilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de butilo
- N-alilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de butilo
- N-metilcarbamoil-4-(m-clorofenil)tioalofanimidato de butilo
- N-butylcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de octilo
- 25 N-butylcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de octilo
- N-butylcarbamoil-4-(p-nitrofenil)tioalofanimidato de octilo
- N-terc-butiltiocarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de  
etilo
- N-aliltiocarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo
- 30 N-isopropiltiocarbamoil-4-metiltioalofanimidato de metilo



406741

1 N-isopropiltiocarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo

N-terc-butiltiocarbamoil-4-terc-butilalofanimidato de metilo

5 N-sec-butiltiocarbamoil-4-sec-butiltioalofanimidato de metilo

N-metilcarbamoil-4-(ciclopent-2-enil)tioalofanimidato de metilo

10 N-metilcarbamoil-4-(hexahidro-4,7-metanoindenil)tioalofanimidato de metilo

N-metilcarbamoil-4-(3,4-dibromofenil)tioalofanimidato de metilo

N-metilcarbamoil-4-(p-tolil)tioalofanimidato de metilo

15 N-etilcarbamoil-4-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)tioalofanimidato de metilo

N-metilcarbamoil-4-furfuriltioalofanimidato de metilo

N-isopropilcarbamoil-4-(but-2-enil)tioalofanimidato de metilo

EJEMPLO 7.

20 En 150 partes de cloruro de metileno se disuelven 17,5 partes de 4-isopropiltioalofanimidato de metilo, (compuesto de fórmula II). Esta solución se agrega gota a gota a una solución agitada de 17,8 g de N,N'-tiocarbonil-diimidazol en 150 partes de cloruro de metileno. La temperatura se mantiene a 0° durante la adición y durante 18 horas después. Manteniendo todavía a 0°, se añaden 9,3 partes de anilina. Después de esta adición, la mezcla se deja calentar a la temperatura ambiente durante 2 horas. Luego la mezcla de reacción se lava con varias porciones de agua para  
25 separar el imidazol formado, se seca con sulfato magnésico  
30

406741



1 y el disolvente se evapora a la temperatura ambiente bajo  
presión reducida. El residuo es una buena calidad de N-iso-  
propilcarbamoil-4-fenil-1,3-ditioalofanimidato de metilo  
crudo (compuesto de fórmula I).

5 Empleado los tioalofanimidatos de metilo 4-susti-  
tuídos apropiados en lugar del 4-isopropiltioalofanimidato  
de metilo y/o la amina apropiada en lugar de anilina, pueden  
prepararse de forma similar los siguientes alofanimidatos:

10 N-tetrametilencarbamoil-4-fenil-1,3-ditioalofanimidato de  
metilo

N-terc-butilcarbamoil-4-fenil-1,3-ditioalofanimidato de  
metilo

N-sec-butilcarbamoil-4-fenil-1,3-ditioalofanimidato de  
metilo

15 N-di-isopropilcarbamoil-4-fenil-1,3-ditioalofanimidato de  
metilo

N-isopropilcarbamoil-4-ciclohexil-1,3-ditioalofanimidato  
de metilo

20 N-etiltiocarbamoil-4-terc-butil-1,3-ditioalofanimidato de  
metilo

N-terc-butiltiocarbamoil-4-fenil-1,3-ditioalofanimidato de  
metilo

N-ciclopropilcarbamoil-4-fenil-1,3-ditioalofanimidato de  
metilo

25 N-iso propiltiocarbamoil-4-isopropil-1,3-ditioalofanimidato  
de metilo

N-terc-butiltiocarbamoil-4-terc-butil-1,3-ditioalofanimidato  
de metilo

30 N-terc-butiltiocarbamoil-4-isopropil-1,3-ditioalofanimidato  
de metilo.



APR. 1975

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

EJEMPLO 8

Se mezclan 319 partes de sulfato de 2-metil-2-tiopseu-  
dourea (sal de un compuesto de fórmula IX), 2300 partes de  
acetónitrilo y 400 partes de trietilamina. Se añaden rápi-  
damente 400 partes de isocianato de isopropilo y la tempera-  
tura asciende a 35°C. El disolvente se separa a presión re-  
ducida dos días más tarde y el aceite se disuelve en dicloro-  
metano y se lava con agua. La capa orgánica se seca y evapo-  
ra para dar un sólido de color tostado. El sólido se recris-  
taliza en diclorometano:hexano para dar 813 partes de  
N-isopropilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo  
(compuesto de fórmula I), p.f. 125-127°C.

El isómero correspondiente puede formarse de la si-  
guiente manera: Se disuelven 25 partes del isómero geométri-  
co de N-isopropilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de  
metilo en 25 partes de dimetilformamida y se calienta a 40°C.  
Al cabo de 1 hora, se añaden 12 partes de agua para dar 21  
partes de un sólido blanco después de secar (p.f. 125-127°C).  
El espectro infrarrojo es distinto del del material de par-  
tida.

Empleando diferentes isocianatos en lugar del iso-  
cianato de propilo en el ejemplo anterior, se preparan los  
siguientes compuestos de fórmula I:

N-terc-butilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de meti-  
lo, p.f. 151-153°C

N-ciclohexilcarbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de meti-  
lo, p.f. 138-140°C

N-alilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de metilo

N-ciclopentilcarbamoil-4-ciclopentiltioalofanimidato de  
metilo

406741



- 1 N-ciclopropilcarbamoil-4-ciclopropiltioalofanimidato de metilo
- N-ciclopropilmetilcarbamoil-4-ciclopropilmetiltioalofanimidato de metilo
- 5 N-ciclohexilmetilcarbamoil-4-ciclohexilmetiltioalofanimidato de metilo
- N-sec-butilcarbamoil-4-sec-butiltioalofanimidato de metilo, p.f. 105-108°C

EJEMPLO 9

10 A una solución de 119 partes de 4-tiobiuret (compuesto de fórmula X) en 400 partes de agua, 400 partes de metanol y 80 partes de solución acuosa de hidróxido sódico al 50 %, se añaden dentro de 10 minutos a 25°C, 142 partes de yodometano. Después la masa de reacción se agita a 25°C durante 2 horas. Por evaporación del metanol y parte del

15 agua a vacío se obtiene tioalofanimidato de metilo crudo (compuesto de fórmula II), que puede ser utilizado sin nueva purificación en las reacciones posteriores.

20 Se calienta a reflujo durante 2 horas una mezcla de 13 partes de tioalofanimidato de metilo, 74 partes de cloruro de metileno y 6 partes de isocianato de metilo. Después de permanecer durante la noche a la temperatura ambiente, la solución se evapora a vacío para dar N-carbamoil-4-metiltioalofanimidato de metilo crudo (compuesto de fórmula I).

25 Utilizando las sustancias reaccionantes apropiadas, pueden prepararse de forma similar los siguientes compuestos ilustrativos adicionales de fórmulas I y II:

Compuestos de fórmula II

- 30 tioalofanimidato de etilo
- tioalofanimidato de isopropilo

406741



4 APR 1975

- 1 tialofanimidato de propilo
- tialofanimidato de butilo
- tialofanimidato de octilo

Compuestos de Fórmula I

- 5 N-carbamoil-4-etiltioalofanimidato de metilo
- N-carbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo
- N-carbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo
- N-carbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de etilo
- N-carbamoil-4-aliltioalofanimidato de isopropilo
- 10 N-carbamoil-4-aliltioalofanimidato de propilo
- N-carbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de butilo
- N-carbamoil-4-metiltioalofanimidato de octilo
- N-carbamoil-4-feniltioalofanimidato de octilo
- N-carbamoil-4-(3,4-diclorofenil)tioalofanimidato de octilo.

15 EJEMPLO 10

Se mezclan 5,4 partes de cloruro de dimetilcarbamoilo con 10 partes de piridina y se agita hasta que la temperatura vuelve a 25°C. Se añaden de una sola vez 8,0 partes de 4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo (compuesto de fórmula II) en 50 partes de cloruro de metileno. La mezcla se calienta a reflujo durante la noche y después se enfría para dar un sólido blanco. Se separa el sólido y la capa orgánica se extrae con 200 partes de agua a pH 3, se seca y evapora para dar 5 partes de N-dimetilcarbamoil-4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo (compuesto de fórmula I), p.f. 115,5-117,5°C.

25 Empleado cloruro de dimetiltiocarbamoilo en lugar de cloruro de dimetilcarbamoilo y 4,4-dimetil-1,3-ditioalofanimidato de metilo en lugar de 4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo, se puede obtener N-dimetiltiocarbamoil-4,4-

30



406741-1-ABP-1975

1 dimetil-1,3-ditioalofanimidato de metilo.

Utilizando el compuesto apropiado de fórmula II de la lista dada a continuación, pueden prepararse de forma similar los compuestos de fórmula I de la otra lista:

5 Compuestos de Fórmula II

- 4,4-dietiltioalofanimidato de metilo
- 4,4-tetrametilentioalofanimidato de metilo
- 4,4-hexametilentioalofanimidato de metilo
- 4,4-etilentioalofanimidato de metilo
- 10 4,4-etilenoxietilentioalofanimidato de metilo
- 4-isopropil-4-metiltioalofanimidato de metilo
- 4-butil-4-metiltioalofanimidato de metilo
- 4-etil-4-metiltioalofanimidato de metilo
- 4-terc-butil-4-metiltioalofanimidato de metilo
- 15 4,4-dimetilalofanimidato de metilo
- 4,4-dietilalofanimidato de metilo
- 4-isopropil-4-metilalofanimidato de metilo
- 4-terc-butil-4-metilalofanimidato de metilo
- 4,4-tetrametilenalofanimidato de metilo
- 20 4,4-dimetiltioalofanimidato de etilo
- 4,4-dimetiltioalofanimidato de isopropilo
- 4,4-dimetiltioalofanimidato de terc-butilo
- 4,4-dimetiltioalofanimidato de bencilo
- 4,4-dimetil-1,3-ditioalofanimidato de metilo
- 25 4-fenil-4-metil-1,3-ditioalofanimidato de metilo
- 4,4-pentametilen-1,3-ditioalofanimidato de metilo.

Compuestos de Fórmula I

- N-dimetilcarbamoil-4,4-dietiltioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4,4-tetrametilentioalofanimidato de me-  
tilo

30

406741



1975

- 1 N-dimetilcarbamoil-4,4-hexametilentialofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4,4-etilentialofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4,4-etilenoxietilentialofanimidato de metilo
- 5 N-dimetilcarbamoil-4-isopropil-4-metiltioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4-butil-4-metiltioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4-etil-4-metilalofanimidato de metilo
- 10 N-dimetilcarbamoil-4-terc-butil-4-metiltioalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4,4-dimetilalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4,4-dietilalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4-isopropil-4-metilalofanimidato de metilo
- 15 N-dimetilcarbamoil-4-terc-butil-4-metilalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4,4-tetrametilenalofanimidato de metilo
- N-dimetilcarbamoil-4,4-dimetiltioalofanimidato de etilo
- 20 N-dimetilcarbamoil-4,4-dimetiltioalofanimidato de isopropilo
- N-dimetilcarbamoil-4,4-dimetiltioalofanimidato de terc-butilo
- N-dimetilcarbamoil-4,4-dimetiltioalofanimidato de bencilo
- 25 N-dimetilcarbamoil-4,4-dimetil-1,3-ditioalofanimidato de metilo
- N-dimetiltiocarbamoil-4-fenil-4-metiltioalofanimidato de metilo
- N-dimetiltiocarbamoil-4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo
- 30 N-dimetiltiocarbamoil-4,4-pentametilenditioalofanimidato de metilo.



406741



1 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> están seleccionados cada uno de ellos  
independientemente entre el grupo formado por hidró-  
geno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, alqueno de  
3 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 8 átomos  
5 de carbono, cicloalqueno de 5 a 8 átomos de carbono,  
cicloalquilalquilo de 4 a 10 átomos de carbono, bici-  
cloalquilo de 7 a 10 átomos de carbono, arilalquilo de  
5 a 9 átomos de carbono, alquinilo de 3 a 4 átomos de  
carbono, metoxi, fenilo, los citados grupos alquilo y  
10 alqueno sustituidos con 1 a 3 átomos de cloro, bromo,  
yodo, 1 a 7 átomos de flúor, metoxi, etoxi, metiltio,  
etiltio, ciano, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo o ace-  
tulo; los grupos cicloalquilo y bicicloalquilo ante-  
riores sustituidos con 1 a 3 átomos de cloro, bromo,  
15 1 o 2 metilos o alquilo de 2 a 4 átomos de carbono, fe-  
nilo sustituido con 1 o 2 cloros, 1 o 2 bromos, flúor,  
nitro, ciano, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, meto-  
xi o trifluormetilo; y los grupos arilalquilo anterio-  
res sustituidos con un cloro o un metilo;

20 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, tomados juntos y R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, tomados juntos, son  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- o -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n es de 2 a 6;  
R<sub>3</sub> es hidrógeno; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alqui-  
nilo de 3 a 4 átomos de carbono o alqueno de 3 a 4  
átomos de carbono;

25 R<sub>6</sub> es alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo de  
5 a 8 átomos de carbono, alqueno de 3 a 8 átomos de  
carbono, fenilo o bencilo y

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> están seleccionados cada uno de ellos indepen-  
dientemente entre oxígeno y azufre;

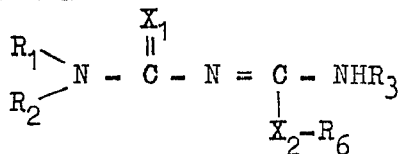
30 con la condición de que:

406741-1



- 1 (a) por lo menos uno de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> es distinto de hidrógeno;
- (b) no más de uno de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> es fenilo, fenilo sustituido, arilalquilo o arilalquilo sustituido;
- 5 (c) el número total de átomos de carbono en R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> no pasa de 10;
- (d) el número total de átomos de carbono en R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> no pasa de 10;
- (e) R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> no son ambos metoxi;
- 10 (f) R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> no son ambos metoxi;
- (g) cuando uno de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> es metoxicarbonilmetilo o etoxicarbonilmetilo y R<sub>3</sub> es hidrógeno, entonces solamente otro de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> puede ser distinto de hidrógeno;
- 15 (h) cuando R<sub>6</sub> es alquilo normal de 3 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo de 6 a 8 átomos de carbono y bencilo y R<sub>3</sub> es hidrógeno y uno de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> es fenilo, entonces solamente uno de los otros grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> puede ser distinto de hidrógeno y
- 20 (i) cuando uno de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> es 2,5-diclorofenilo y R<sub>3</sub> es hidrógeno, entonces solamente uno de los otros grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> puede ser distinto de hidrógeno;

y sales de los compuestos anteriores en los que R<sub>3</sub> es hidrógeno, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto de fórmula



donde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub>, X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son los definidos anteriormente,



406741

1 con un agente carbamiloante seleccionado entre el grupo formado por:

- (1) un cianato o tiocianato de metal alcalino y un ácido,  
(2) un isocianato o isotiocianato de fórmula  $R_4NCX_3$ , donde  
5  $R_4$  es el definido anteriormente, distinto de hidrógeno o metoxi y  $X_3$  es oxígeno cuando  $X_2$  es azufre, y  
(3) un cloruro de carbamoilo o un cloruro de tiocarbamoilo de fórmula  $R_4R_5NCX_3Cl$ , donde  $R_4$  y  $R_5$  son los definidos anteriormente, a excepción de que no son ambos hidrógeno.  
10

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde  $R_1$  es hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o alqueno de 3 a 4 átomos de carbono;

15  $R_2$  es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alqueno de 3 a 4 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono en  $R_1$  y  $R_2$  no pasa de 8;

$R_3$  es hidrógeno;

$R_4$  es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, alqueno de 3 a 4 átomos de carbono o cicloalquilo de 5 a 6 átomos de carbono;  
20

$R_5$  es hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 6 átomos de carbono, bencilo o alqueno de 3 a 4 átomos de carbono;

$R_6$  es metilo, etilo, isopropilo o alilo;

25  $X_1$  y  $X_3$  son oxígeno y

$X_2$  es oxígeno o azufre.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde

$R_1$  es hidrógeno o metilo;

30  $R_2$  es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

*Rg*



406741

- 1  $R_3$  es hidrógeno;  
 $R_4$  es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alilo o cicloalquilo de 5 a 6 átomos de carbono;  
 $R_5$  es hidrógeno;
- 5  $R_6$  es metilo;  
 $X_1$  y  $X_3$  son oxígeno y  
 $X_2$  es azufre.

10 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde se obtiene el compuesto N-dimetilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de metilo.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde se obtiene el compuesto N-dimetilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo.

15 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde se obtiene el compuesto N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde se obtiene el compuesto N-dimetilcarbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de metilo.

20 8. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde se obtiene el compuesto N-dimetilcarbamoil-4-(3,4-diclorofenil)tioalofanimidato de metilo.

25 9. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde se obtiene el compuesto N-metilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de metilo.

10. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde se obtiene el compuesto N-terc-butylcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de metilo.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde se obtiene el compuesto N-butylcarbamoil-4-butiltioalofanimidato de metilo.

406741



1975

1 fanimidato de metilo.

12. Un procedimiento según la Reivindicación 1 don  
de se obtiene el compuesto N-ciclohexilcarbamoil-4-metiltio  
alofanimidato de metilo.

5 13. Un procedimiento según la Reivindicación 1 don  
de se obtiene el compuesto N-isopropilcarbamoil-4-isopropil-  
tioalofanimidato de metilo.

14. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:

10 UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALOFANIMIDATOS HER-  
BICIDAS.

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

15

Madrid, 16 septiembre 1.972

BERNARDO UNGRIA

P. P.

20

25

30