

407591

13



Int. Cl.²: C07D, A01N 407591

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: I.P.I.C.I. S.p.A. Industria Prodotti Chimici.

RESIDENCIA: Via Fratelli Beltrami, 11 NOVATE MILANESE
(Milan, Italia).

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE -
HEXAMETILENIMINO-CARBOTIOLES, UTILES CO-
MO HERBICIDAS"

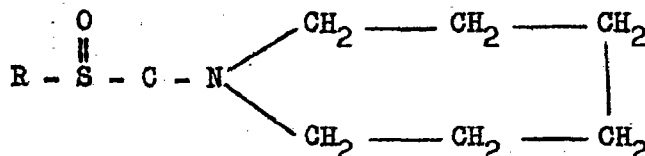
Prioridad: Patente italiana n.º 29846/A del 14.10.71.

anr.

407591



1 La presente invención contempla un procedimiento para la preparación de hexametenimino-carbotiol, útiles como herbicidas, que tienen la fórmula general:



en la que R es un radical alquilo que tiene bajo peso molecular.

10 Es conocido por la técnica anterior un procedimiento que consiste en hacer reaccionar, en un hidrocarburo, por ejemplo n-pentano, un clorotiolformiato con hexametenimino en presencia de una solución acuosa de hidróxidos alcalinos.

15 Según la presente invención, se provee un método más sencillo y de más alto rendimiento para preparar los compuestos de la fórmula arriba indicada, caracterizado por comprender las operaciones de hacer reaccionar un mercaptano o un mercapturo alcalino con hexametenimino-cloruro de carbonilo a una temperatura comprendida entre
20 25°C a 80°C y por un tiempo no inferior a una hora, y recuperar por tanto el hexametenimino-carbotiol así obtenido. Se obtiene un elevado rendimiento en la reacción, operando con un exceso de mercaptano o bien usando como vehículo de reacción un alcohol alifático primario, secundario
25 o terciario, que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, en cadena lineal o ramificada cesa, permaneciendo las condiciones de temperatura y tiempo especificadas en el párrafo precedente. Además y convenientemente, el mercaptano alcalino es preparado por reacción directa entre un hidróxido al
30 calino y un mercaptano.

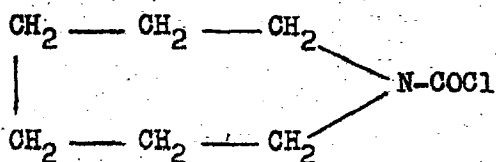
407591



1

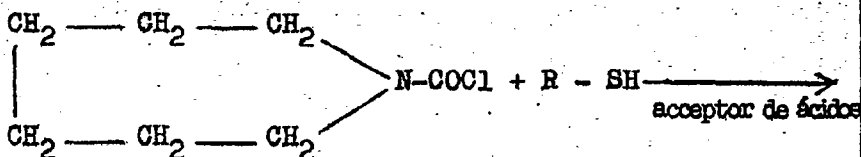
La reacción entre el hexametenimino-cloruro de carbamilo, cuya fórmula es:

5

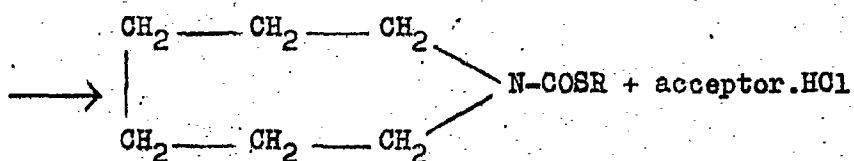


y los mercaptanos o bien mercapturos puede ser representada así:

10

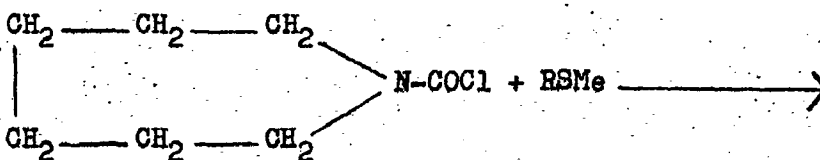


15

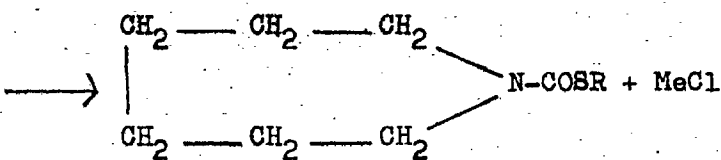


o bien

20



25



donde Me es un metal alcalino.

El hexametenimino-cloruro de carbamilo no reacciona con los mercaptanos si no es mediante un acepto de ácido, escogido del grupo constituido por los hidróxidos alcalinos, aminas y bases pirídicas.

30



407591

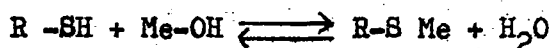
1

El rendimiento en alquil-hexametileno-tiolcarbamato no es sin embargo satisfactorio, por lo que se prefiere hacer reaccionar el hexametileno-cloruro de carbamilo con los mercapturos mejor que con los mercaptanos.

5

Los mercapturos se preparan, de modo simple, por reacción del hidróxido de un metal alcalino sobre el adecuado mercaptano, según la reacción de equilibrio:

10



y los mercapturos así obtenidos pueden hacerse reaccionar directamente con el hexametenimino-cloruro de carbamilo en las condiciones arriba especificadas.

15

Conviene observar sin embargo que los mercapturos desarrollan tendencia a la hidrólisis en el agua que se forma en la reacción y tal hidrólisis puede alterar sensiblemente la siguiente reacción entre el mercapturo de que se trata y el hexametenimino-cloruro de carbamilo. El efecto perjudicial de la hidrólisis consiste en la formación de productos secundarios difícilmente eliminables.

20

25

Precisamente ha sido verificado por la solicitante, como se menciona arriba, que un exceso de mercaptano en el curso de la preparación de mercapturo y condiciones moderadas de trabajo (temperaturas de 25 a 80°C y tiempos del orden de una hora) en la reacción entre el mercapturo y el hexametenimino-cloruro de carbamilo permiten debilitar la hidrólisis de los mercapturos y permiten proceder de modo satisfactorio tanto en lo que respecta al rendimiento como a la pureza del producto (véase ejemplos VI, VII mas adelante).

30

407591



18 OCT 1972

1 Ha sido además sorprendentemente encontrado que
los alcoholes se comportan de modo análogo a los mercapta-
nos y que en las condiciones operativas adoptadas, resulta
debilitada otra reacción parásita, esto es la esterifica-
5 ción del hexametileno-cloruro de carbamilo con alcohol
empleado como vehículo de reacción, amén de, bien entendi-
do, debilitar la reacción de hidrólisis de los mercapturos
antes indicada.

10 Conviene aquí recordar que la preparación de los
mercapturos mediante la reacción entre mercaptano y un
hidróxido alcalino en presencia o no de un mercaptano o de
un alcohol en vez de la reacción entre mercaptano y el me-
tal alcalino elemental como vehículo inerte, reacción por
demás conocida, constituye una indudable ventaja desde el
15 punto de vista práctico, porque elimina trabajos costosos
e incluso peligrosos.

Es pues obvio, en estas condiciones, que no es
ya necesario asegurarse la presencia de un ambiente abso-
lutamente anhidro, el cual requiere precauciones de tipo
20 especial cuando se tenga que trabajar con metales alcalinos
en estado elemental, ni son necesarias las precauciones
que serían requeridas en caso de desarrollo de hidrógeno.

En cuanto respecta a la reacción específica en-
tre los mercapturos y el hexametileno-cloruro de carba-
milo como vehículos de reacción alcohólicos como arriba
25 se han definido, es de destacar también que la posición
del oxidrilo en la molécula del alcohol considerado, la
longitud de la cadena alquílica, su ramificación son todos
factores que influyen la entidad de la esterificación pará-
30 sita. Los ésteres que se forman pueden ser eliminados, por

407591 13



1 ejemplo, con una hidrólisis alcalina (que no tienen efecto sobre los alquil-hexametilenimino-tiolcarbamatos, productos finales), pero es más cómodo y conveniente eliminarlos por simple destilación.

5 Es de hacer notar en fin que todas las fases del procedimiento según la presente invención pueden ser realizadas en los aparatos convencionales de la industria química.

10 Las características y las ventajas de la presente invención resultarán evidentes de los siguientes ejemplos no limitativos de aplicación del procedimiento arriba definido.

EJEMPLO I

15 31 partes de etilmercaptano se añaden, a la temperatura de 19-20°C, a 20 partes de hidróxido de sodio en 125 de etanol anhidro. Sucesivamente, 73,5 partes de hexametenimino-cloruro de carbamilo (*) son añadidas, manteniendo la temperatura por debajo de 30°C. Al término se calienta la mezcla de reacción a 80°C durante una hora. Se

20 enfría, se lava con 250 partes de agua; el hexametenimino-etiltiol carbamato es separado y deshidratado por destilación a presión reducida. Se obtienen 78,5 partes (93% del teórico) de pureza 99,5%; $n_D^{30} = 1,5153$; $d^{20} = 1,063$.

25 (*) El hexametenimino-cloruro de carbamilo ha sido obtenido por reacción entre clorhidrato de hexametenimino y fosgeno, con rendimiento en producto destilado, del 96% y pureza superior a 99% (densidad²⁰ = 1,1559; $n_D^{30} = 1,4995$)

30 La pureza en este ejemplo y en todos los demás ha sido determinada gas-cromatograficamente con aparato Beckman GC 2A con relevador de conductividad térmica.

407591 13



1

EJEMPLO II

62 partes de etilmercaptano son añadidas, a la temperatura de 15-20°C, a 40 partes de hidróxido de sodio en 200 partes de isobutanol anhidro. 147 partes de hexametileno-cloruro de carbamilo son añadidas, manteniendo la temperatura por debajo de 30°C. Finalmente se calienta la mezcla de reacción a 80°C durante una hora. 350 partes de hidróxido de sodio ($d = 1,16$) se añaden, continuando el calentamiento a 80°C durante una hora. Se enfría, se separa la solución alcohólica de hexametileno-etiltiolcarbamato de la que, por sucesivo fraccionamiento, se obtienen 156,8 partes (92,8% del teórico) de hexametileno-etiltiolcarbamato de pureza 99,8%; $d^{20} = 1,063$; $n_D^{30} = 1,5155$.

5

10

15

EJEMPLO III

Se siguen las idénticas fases de procedimiento del ejemplo II, con la diferencia de que la solución alcohólica es lavada con 500 partes de agua y posteriormente fraccionada. Se obtienen 159 partes (94,5% del teórico) de hexametileno-etiltiolcarbamato ($d^{20} = 1,063$; $n_D^{30} = 1,5153$).

20

EJEMPLO IV

Se siguen las idénticas fases de procedimiento que en el ejemplo III usando 48 partes de metilmercaptano. Se obtienen 148 partes (95,0% del teórico) de hexametileno-etiltiolcarbamato de pureza 99,4%; $n_D = 1,5227$.

25

EJEMPLO V

Se siguen las idénticas fases de procedimiento que en el ejemplo III usando 76 partes de n-propilmercaptano. Se obtienen 169,5 partes (93,7% del teórico) de hexametileno-propiltiolcarbamato de una pureza de 99,85%

30

$n_D^{30} = 1,5107$.

EJEMPLO VI

407591

13 OCT 1942



1

70 partes de hidróxido de potasio al 80% se añaden a 200 partes de etilmercaptano a la temperatura de 15-20°C. 147 partes de hexametenimino-cloruro de carbamilo son adicionadas a la suspensión de mercapturo de potasio así obtenido, manteniendo la temperatura de 20-25°C. Al final se calienta con un leve flujo durante una hora. El exceso de etilmercaptano es después recuperado, casi cuantitativamente, mediante destilación a presión ordinaria. El residuo es enfriado, lavado con dos porciones de 250 partes de hidróxido de sodio al 5% y sucesivamente con agua hasta neutralizarlo. Se obtienen 164 partes (96,4% del teórico) de pureza 99,6% $d_{20}^{20} = 1,063$; $n_D^{30} = 1,5153$.

5

10

EJEMPLO VII

Se siguen idénticas fases de procedimiento del ejemplo VI usando 200 partes de n-butil-mercaptano. Se obtienen 185,3 partes (95,8% del teórico) de hexametenimino-butil-tiolcarbamato de pureza 99,63% $n_D^{30} = 1,5065$.

15

EJEMPLO VIII

A 100 partes de etilmercapturo de potasio, preparado de 70 partes de hidróxido de potasio al 80% y 62 partes de etilmercaptano, a la temperatura de 20-25°C, se añaden 147 partes de hexametenimino-cloruro de carbamilo manteniendo la temperatura por debajo de 45°C. Al término se calienta a 80°C durante una hora. Se enfría, se lava hasta la neutralización con 500 partes de agua, se deshidrata mediante destilación a presión reducida. Se obtienen 161 partes (95,4% del teórico) de hexametenimino-etiltiolcarbamato de pureza 96,9%, con un contenido del 3,0% de carbonilo-dihexametenimino.

20

25

30



407591

1

EJEMPLO IX

Se siguen las fases del ejemplo VIII en el que sin embargo se opera la preparación del mercapturo de potasio en solución acuosa al 50%. Se obtienen 172 partes de producto con la siguiente composición:

5

- hexametenimino-etiltiolcarbamato, 61%,
- hexametenimino-cloruro de carbamilo, 21%,
- carbonilo-dihexametenimino, 9%.

EJEMPLO X

A la mezcla de 39,8 partes de piridina anhidro y 31 partes de etilmercaptano se añaden, a la temperatura de 20-25°C, 73,5 partes de hexametenimino-cloruro de carbamilo. Al término se calienta a 70°C durante tres horas. Se enfría, se lava con 250 partes de solución al 5% de hidróxido de sodio y sucesivamente con agua hasta la neutralización. Se separa la fase orgánica que es deshidratada mediante destilación a reducida presión. El producto tiene la siguiente composición:

10

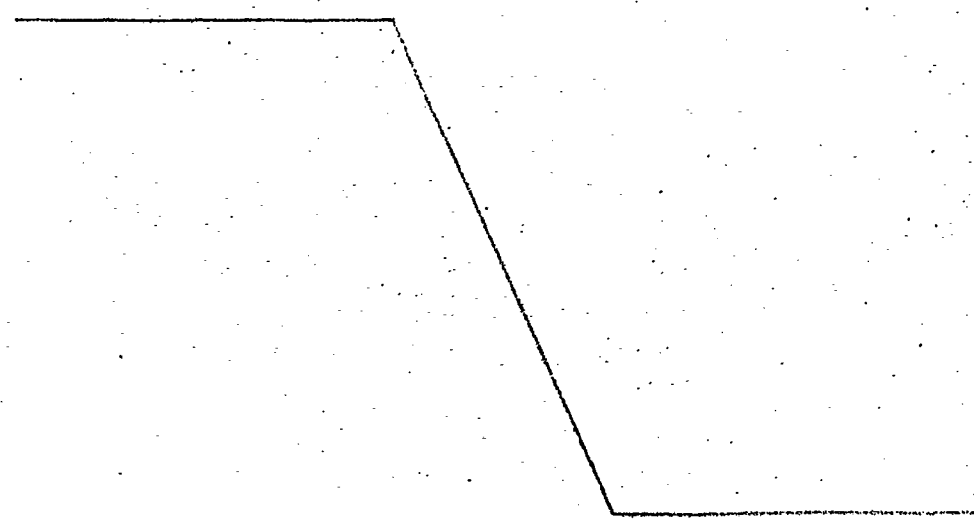
15

20

- hexametenimino-cloruro de carbamilo, 47,16%,
- hexametenimino-etiltiolcarbamato, 46,64%.

25

30





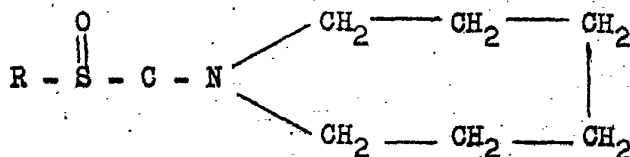
407591

1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de hexametilenoimino-carbotioles, útiles como herbicidas, con una fórmula general:

5



10

en la que R es un radical alquílico de bajo peso molecular, caracterizado por comprender las operaciones de hacer reaccionar un mercaptano o un mercapturo alcalino con hexametilenoimino-cloruro de carbamilo y una temperatura comprendida entre 25°C y 80°C durante un tiempo no inferior a una hora y recuperar el hexametilenoimino carbotiol así obtenido.

15

2.- Procedimiento según la 1ª reivindicación, caracterizado porque la reacción se realiza con un exceso de mercaptano.

20

3.- Procedimiento según la 1ª reivindicación, caracterizado porque la reacción es realizada usando como vehículo de reacción un alcohol alifático primario, secundario o terciario, con 1 a 4 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada.

25

4.- Procedimiento según la 1ª reivindicación, caracterizado porque el mercapturo alcalino es preparado por reacción directa entre un hidróxido alcalino y un mercaptano.

30



5.- Procedimiento según la 1ª reivindicación, caracterizado porque se hace reaccionar un mercaptano con el hexametilenoimino-cloruro de carbamilo por mediación de un acceptor de ácidos escogido del grupo constituido por

- 11-407591



1 los hidróxidos alcalinos, por las aminas y por bases pirí-
dicas.

5 6.- Se reivindica por último como objeto que ha de
recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA PREPARACION DE HEXAMETILENIMINO-CARBOTIOLES,
UTILES COMO HERBICIDAS".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de once páginas me-
canografiadas.

Madrid, 13 de octubre de 1.972
BERNARDO UNGRIA

P. P.

15

20

25

30