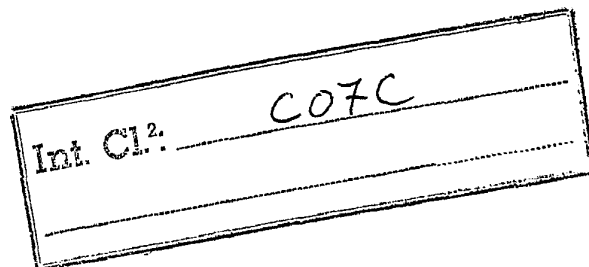


409363



P.- 52.743

Quim-5



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de QUIMCO GmbH

entidad suiza

establecida en Hegibachstrasse 74, CH-8032, Zurich, Suiza.

por: "UN METODO DE PURIFICAR TIOLCARBAMATOS DE AMONIO

SECUNDARIO DISUSTITUIDOS EN N,N"

(Clase Internacional C07c)



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación y purificación, en un disolvente, de tiolcarbamatos de amonio secundarios disustituídos en posición N,N.

5 Los compuestos de tiolcarbamatos antes citados son de valor considerable como compuestos intermedios en la preparación de una amplia gama de productos útiles, que incluyen ureas, carbamatos, isocianatos y S-alcohol-tiolcarbamatos, sustituidos, y es deseable poder prepararlos en una forma pura adecuada para posteriores reacciones. Es un objeto de la presente invención proporcionar este procedimiento.

Es sabido que puede prepararse un tiolcarbamato de amonio sustituido por reacción de una amina alifática secundaria con sulfuro de carbonilo o con monóxido de carbono y azufre. El primer método da un producto puro, pero requiere la preparación previa de sulfuro de carbonilo, una operación adicional que tienen un efecto perjudicial en la economía del proceso global. El segundo método, que da el producto deseado en una sola operación pero en una forma menos pura, es efectuado normalmente en un disolvente, y se ha indicado que los productos pueden ser aislados de la disolución resultante por enfriamiento y filtración. Sin embargo, se descomponen por reposo al aire, de modo que no es deseable el aislamiento por filtración.

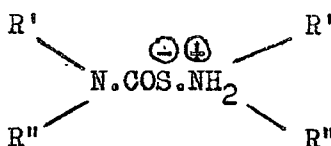
409363



Además, pueden quedar retenidas con el producto principal impurezas de subproductos.

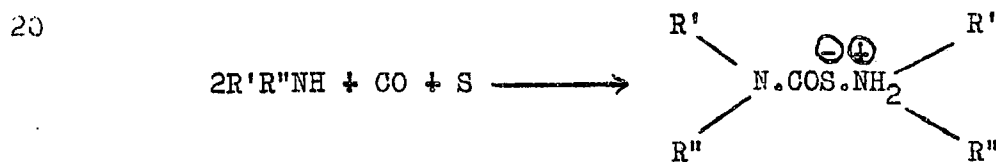
5 Se ha encontrado ahora en la invención que un tiolcarbamato de amonio secundario disustituído en N,N, preparado en un disolvente, puede ser destilado, bien a presión atmosférica o bajo presión reducida, de modo que el producto de la sal destila conjuntamente con el disolvente, cuyo punto de ebullición puede estar comprendido en un amplio intervalo de temperaturas, para dar un producto de destilación que consta de una mezcla de sal pro-
10 ducto y disolvente. La mayor parte de los subproductos de reacción y de cualquier cantidad de azufre sin reaccionar quedan en el residuo de la destilación. En la realización de este procedimiento, el producto no necesita ser separa-
15 do del disolvente en ninguna etapa. Así pues, se minimiza el peligro de descomposición y, además, el producto está disponible en presencia de un disolvente, que es la forma en la que se requiere normalmente para reacciones poste-
20 riores. La realización del procedimiento de la presente invención antes de una reacción subsiguiente da frecuentemen- te un producto final, después de la reacción subsiguiente, que puede usarse sin posterior purificación.

25 Así pues, según la presente invención, se proporciona un método de purificar tiolcarbamatos de amonio secundarios disustituídos en posición N,N, de la fórmula general:



5 en la que R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes,
 son radicales alifáticos sustituidos o no sustituidos, o
 en la que R' y R'' representan, conjuntamente, un radical
 alifático divalente sustituido o no sustituido, método
 en el que una disolución de un tiolcarbamato de amonio
 10 secundario disustituido en posición N,N, de la fórmula
 general dada anteriormente, en un disolvente, disolución
 que también contiene impurezas, es destilada para dar un
 producto de destilación que contiene el tiolcarbamato de-
 seado en el disolvente.

15 El método de la presente invención es parti-
 cularmente útil cuando el producto es preparado a partir
 de una amina alifática secundaria, monóxido de carbono y
 azufre, por el proceso siguiente:



25 en el que R' y R'' tienen los mismos significados que ante-
 riormente.

409363



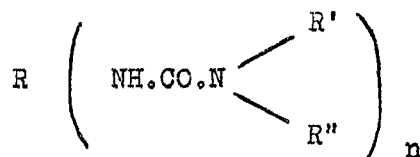
Ejemplos de R' y R'' en las fórmulas generales dadas anteriormente incluyen radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, sec-butilo, iso-butilo, vinilo y alilo.

5 Ejemplos de aminas secundarias que pueden usarse incluyen también los compuestos en los que R' y R'' juntamente constituyen un sólo radical alifático divalente, tales como una pirrolidina, piperidina o morfolina.

10 Ejemplos de disolventes que pueden usarse según la presente invención incluyen benceno, tolueno, xilenos, clorobenceno y o-diclorobenceno.

Los tiolcarbamatos de amonio secundarios disustituídos en N,N obtenidos por el método según la presente invención pueden usarse para la preparación de ureas trisustituídas de la fórmula general

15



20 en la que R es un radical alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático, monodi- o polivalente, sustituido o no sustituido; R' y R'' tienen los mismos significados que anteriormente, o conjuntamente pueden representar un radical divalente sustituido o no sustituido en el que al menos uno de los dos átomos de carbono unidos al átomo de
25 nitrógeno de la urea es alifático, y n es un número ente-



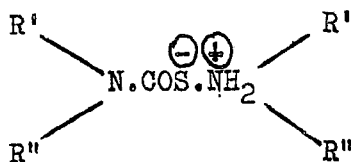
ro, procedimiento en el que una amina primaria de la fórmula general



5

en la que R y n tienen los mismos significados que anteriormente, es hecha reaccionar con un tiolcarbamato de la fórmula general

10



15

en la que R' y R'' tienen los mismos significados que anteriormente.

Como sustituyentes, los radicales R, R' y R'' pueden contener, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos hidroxilo o radicales alcoholo, alcoxi, arilo o heterocíclicos.

20

Aunque los tiolcarbamatos usados como materiales de partida pueden obtenerse de la manera descrita anteriormente, ha de entenderse que también pueden usarse tiolcarbamatos preparados de alguna otra manera.

25

Las ureas trisustituídas antes citadas son preparadas preferiblemente en un disolvente, siendo el di-

409363

23 DEC 1972

solvente preferido aquel en que ha sido obtenido el tiolcarbamato. El intervalo de temperaturas preferido para la reacción es de 50-200°C. También se prefiere efectuar la reacción con el uso de un exceso del tiolcarbamato.

5 El rendimiento de urea trisustituída obtenido depende del tiempo de reacción y de la temperatura empleada. En condiciones óptimas, el rendimiento obtenido es virtualmente cuantitativo.

10 Una vez completada la reacción, el producto puede ser aislado separando por destilación los materiales volátiles y recristalizando el residuo.

Las ureas trisustituídas antes citadas pueden ser convertidas fácilmente en mono- o poliisocianatos, y pueden usarse también para la preparación de carbamatos.

15 Los tiolcarbamatos de amonio secundarios disustituídos en N,N obtenidos por el método según la presente invención pueden usarse también para la preparación de 1,1-dialcoholureas, haciéndolos reaccionar con amoníaco. No obstante, ha de entenderse también que los tiolcarbamatos
20 usados como materiales de partida pueden prepararse por métodos distintos del citado anteriormente.

La reacción con amoníaco es efectuada normalmente a una temperatura en el intervalo de 70 a 200°C, y preferiblemente en presencia de un disolvente, y especialmente
25 en el disolvente en el que ha sido obtenido el tiolcarbama-

409363



to.

Una vez completada la reacción, el producto puede ser aislado por filtración o por separación de los materiales volátiles por destilación. El producto es obtenido inmediatamente en una forma pura, pero, si se desea, puede ser purificado después por recristalización.

Los Ejemplos siguientes se dan con el fin de ilustrar la presente invención:

10 Ejemplo 1

Un autoclave de 1/2 litro se cargó con 183 g de dietilamina, 42 g de azufre y 150 g de benceno, y se hizo pasar monóxido de carbono, agitando mientras tanto, hasta que la presión en el autoclave llegó a 60 atmósferas. La temperatura fué elevada hasta 100°C y, cuando la presión en el autoclave hubo descendido, se dejó entrar más monóxido de carbono para aumentar la presión de nuevo hasta 60 atmósferas. La renovación de la presión se repitió otras veces cuando fué necesario. Una vez completada la reacción, lo que fué indicado por el alcance de una presión constante (menos de 30 minutos), se dejó enfriar el autoclave hasta menos de 70°C, y se extrajo el contenido del mismo. El producto fué destilado conjuntamente con el benceno a presión atmosférica, dando 370 g de producto de destilación, que por análisis se estimó que contenía



409363

170 g de N,N-dietiltiolcarbamato de dietilamonio.

Ejemplo 2

5 110 g de dimetilamina, 40 g de azufre, y monóxido de carbono, se hicieron reaccionar en 150 g. de tolueno usando el método descrito en el Ejemplo 1. El producto fué co-destilado con el tolueno bajo presión reducida, para dar 260 g de producto de destilación, que por análisis se estimó que contenía 115 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dietilamonio.

10

Ejemplo 3

15 Un autoclave de 1/2 litro se cargó con 112 g de dimetilamina, 50 g de azufre y 150 g de monoclorobenceno a 20°C. Se hizo pasar monóxido de carbono en el autoclave, agitando al mismo tiempo, hasta que la presión alcanzó 50 atmósferas. Cuando hubo descendido la presión en el autoclave, se dejó entrar más monóxido de carbono para aumentar de nuevo la presión hasta 50 atmósferas. Este proceso fué repetido a intervalos a medida que se necesitó, pero la velocidad y la frecuencia de las posteriores adiciones de monóxido de carbono fueron controladas de tal modo que se impidió que la reacción exotérmica hiciera aumentar la temperatura por encima de 50°C. Una vez que la

20

25 reacción fué completa (menos de 30 minutos), se extrajo



el contenido del autoclave, y el producto fué destilado conjuntamente con el monoclorobenceno bajo presión reducida, para dar un producto de destilación que por análisis se estimó que contenía 140 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dimetilamonio.

Ejemplo 4

Un autoclave de 1/2 litro se cargó con 112 g de dimetilamina, 50 g de azufre y 150 g de o-xileno, y la temperatura fué elevada hasta 60°C. La mezcla fué agitada y se hizo pasar a ella monóxido de carbono hasta que la presión llegó a 12 atmósferas. Cuando la presión hubo descendido, se dejó entrar más monóxido de carbono para aumentar de nuevo la presión hasta 12 atmósferas. Este proceso se repitió a intervalos cuando fué preciso, pero a tal velocidad que la temperatura no se elevase por encima de 90°C. Una vez que la reacción se completó (menos de 30 minutos), el contenido del autoclave se dejó enfriar hasta menos de 70°C. Después se extrajo y se destiló bajo presión reducida, dando 285 g de un producto de destilación, que por análisis se estimó que contenía 140 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dimetilamonio.

Ejemplo 5

4,0 g de anilina se hicieron reaccionar bajo

409363



23

5 reflujo (80°C) con 14,0 g de N,N-dietiltiolcarbamato de dietilamonio en 50 g de benceno, durante 7 horas. Al cabo de este período, los materiales volátiles fueron separados por destilación, y el residuo fué recristalizado a partir de éter de petróleo (p. de eb. 60-80°C) para dar 1-fenil-3,3-dietilurea, que tenía un punto de fusión de 84-85°C. La producción fué de 8,1 g (98% de la teórica).

Ejemplo 6

10 4,0 g de 4,4'-metilendianilina se hicieron reaccionar bajo reflujo (132°C) con 15,0 g de N,N-dietiltiolcarbamato de dietilamonio en 45 g de monoclorobenceno, durante 1 hora. Al cabo de este período, los materiales volátiles fueron separados por destilación, y el residuo fué recristalizado a partir de benceno, para dar 1,1-(metilendi-p-fenilen)-bis-3,3-dietilurea, que tenía un punto de fusión de 175-176°C. La producción fué de 7,8 g. (98% de la cantidad teórica).

20 Ejemplo 7

25 1,9 g de p-clorocanilina se hicieron reaccionar bajo reflujo (80°C) con 9,0 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dimetilamonio en 46 g de benceno, durante 15 horas. Al cabo de este período, la mezcla de reacción se dejó enfriar, y el producto fué enfriado y recristalizado a partir de



benceno, para dar 1-p-clorofenil-3,3-dimetilurea, que tenía un punto de fusión de 170-172°C. La producción fué de 2,8 g (95% de la cantidad teórica).

5 Ejemplo 8

3,9 g de m-clorocanilina se hicieron reaccionar con 25,0 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dimetilamonio en 50 g de benceno, de la manera descrita en el Ejemplo 7, para dar 1-m-clorofenil-3,3-dimetilurea, que tenía un punto de fusión de 140-142°C. La producción fué de 5,6 g (92% de la cantidad teórica).

Ejemplo 9

15 4,0 g de 1,5-naftilendiamina se hicieron reaccionar con 25,0 g de N,N-dietiltiolcarbamato de dietilamonio en 40 g de benceno, de la manera descrita en el Ejemplo 7, para dar 1,1'-(1,5-naftilen)-bis-3,3-dietilurea, que tenía un punto de fusión de 226-230°C. La producción fué de 8,5 g (95% de la cantidad teórica).

20

Ejemplo 10

25 4,0 g de anilina se hicieron reaccionar bajo reflujo (110°C) con 14,0 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dimetilamonio en 45 g de tolueno, durante 2 horas. Al cabo de este período, los materiales volátiles fueron se-

409363



parados por destilación, y el residuo fué recristalizado a partir de benceno, para dar 1-fenil-3,3-dimetilurea, que tenía un punto de fusión de 130-131°C. La producción fué de 6,7 g (95% de la cantidad teórica).

5

Ejemplo 11

4,0 g de anilina se hicieron reaccionar bajo reflujo (132°C) con 10,0 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dimetilamonio en 50 g de monoclorobenceno, durante 1 hora. Al cabo de este período, los materiales volátiles fueron separados por destilación, y el residuo fué recristalizado a partir de benceno, para dar 1-fenil-3,3-dimetilurea, que tenía un punto de fusión de 130-132°C. La producción fué de 6,9 g (98% de la cantidad teórica).

15

Ejemplo 12

2,0 g de m-cloroanilina se hicieron reaccionar bajo reflujo (132°C) con 5,0 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dimetilamonio en 27 g de monoclorobenceno, durante 1 hora. Al cabo de este período, los materiales volátiles fueron separados por destilación, y el residuo fué recristalizado a partir de benceno, para dar 1-m-clorofenil-3,3-dimetilurea, que tenía un punto de fusión de 141-143°C. La producción fué de 2,9 g (93% de la cantidad teórica).

25

409363



Ejemplo 13

3,6 g de hexametildiamina se hicieron reaccionar durante 15 horas, bajo reflujo (80°C) con 40,0 g de N,N-dietiltiolcarbamato de dietilamonio en 80 g de benceno. Al final de la reacción, los materiales volátiles fueron separados por destilación, y el residuo fué recristalizado a partir de benceno, dando 1,1'-hexametil-
5 len-bis-3,3-dietilurea, que tenía un punto de fusión de 101-104°C. La producción fué de 9,2 g (95% de la cantidad
10 teórica).

Ejemplo 14

20,0 g de n-decilamina se hicieron reaccionar con 50 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dimetilamonio en
15 50 g de clorobenceno, durante 2,5 horas y bajo reflujo. Al cabo de este período, los materiales volátiles fueron separados por destilación, y el residuo fué recristalizado a partir de éter de petróleo (p. de eb. 60-80°C) dando
1-n-decil-3,3-dimetilurea, que tenía un punto de fusión
20 de 40-42°C. La producción fué de 27,5 g (95% de la cantidad teórica).

Ejemplo 15

4,0 g de hexametildiamina se hicieron reaccionar con 45 g de N,N-dietiltiolcarbamato de dietilamonio en
25

409363



80 g de clorobenceno durante 3 horas, bajo reflujo. Al
cabo de este período, los materiales volátiles fueron se-
parados por destilación, y el residuo fué recristalizado
a partir de benceno, dando 1,1'-hexameten-bis-3,3-die-
5 tilurea, que tenía un punto de fusión de 101-104°C. La
producción fué de 10,2 g (95% de la cantidad teórica).

Ejemplo 16

5,0 g de ciclohexilamina se hicieron reaccionar
10 con 27 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dimetilamonio en
30 g de clorobenceno, durante 2 horas y bajo reflujo. Los
materiales volátiles fueron después separados por destila-
ción, y el residuo fué recristalizado a partir de benceno,
dando 1-ciclohexil-3,3-dimetilurea, que tenía un punto
15 de fusión de 160-161°C. La producción fué de 8,1 g (94%
de la cantidad teórica).

Ejemplo 17

Una disolución de 26,8 g de metilamina en 54 g
20 de etanol fué mezclada con 200 g de N,N-dimetiltiolcarba-
mato de dimetilamonio y 200 g de clorobenceno. La disolu-
ción resultante fué agitada vigorosamente en un matraz
cerrado a temperatura ambiente durante una hora, y después
fué calentada bajo reflujo durante 5 horas. Los materia-
25 les volátiles fueron separados después por destilación,

4) 9363

y el residuo fué recristalizado a partir de una mezcla de benceno y éter de petróleo (p. de eb. 40-60°C), dando trimetilurea, que tenía un punto de fusión de 69-71°C. La producción fué de 70,5 g (80% de la cantidad teórica).

5

Ejemplo 18

En un tubo de vidrio provisto de un tapón se introdujeron 25 g de clorobenceno y se enfriaron hasta -20°C. Después se introdujeron 5,0 de metilamina, y el tubo fué tapado y colocado en un autoclave de 1/2 litro que contenía 40 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dimetilamonio y 40 g de clorobenceno. El autoclave fué cerrado herméticamente y se introdujo nitrógeno hasta que la presión llegó a 40 atmósferas. Como resultado de la introducción de nitrógeno se desarrolló una diferencia de presión entre el interior y el exterior del tubo de vidrio, haciendo que se rompiese y permitiendo que los reactivos se mezclaran. La temperatura fué elevada después hasta 130°C, y se mantuvo durante 2 horas. Después, el contenido del autoclave se dejó enfriar hasta por debajo de 70°C antes de ser extraído del autoclave. Los materiales volátiles fueron separados por destilación, y el residuo fué recristalizado a partir de una mezcla de benceno y éter de petróleo (p. de eb. 40-60°C), dando trimetilurea, que tenía un punto de fusión de 70-72°C. La producción fué de 14,6 g

409363



(88% de la cantidad teórica).

Ejemplo 19

5 Una disolución de 27,5 g de N,N-dimetiltiol-
carbamato de dimetilamonio en 50 g de o-diclorobenceno
se calentó hasta 150°C en un matraz provisto de un conden-
sador de reflujo, y se hizo pasar amoníaco a través de la
disolución durante 2,5 horas. La mezcla de reacción fué
calentada después a 150°C durante 2 horas más, antes de
10 dejar que se enfriase. El precipitado resultado fué fil-
trado y secado para dar 1,1-dimetilurea, que tenía un pun-
to de fusión de 181-182°C. La producción fué de 13,0 g
(81% de la cantidad teórica).

15 Ejemplo 20

6,0 g de 3-aminometilpiridina se hicieron
reaccionar con 50 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dime-
tilamonio en 55 g de clorobenceno durante 2 horas, bajo
reflujo. Los materiales volátiles fueron separados después
20 por destilación, y el residuo fué recristalizado a partir
de benceno dando 1,1-dimetil-3-(3-piridilmetil)urea, que
tenía un punto de fusión de 94-96°C. La producción fué
de 9,0 g (91% de la cantidad teórica).

25

409363



Ejemplo 21

3,0 g de 3-aminopiridina se hicieron reaccionar con 25 g de N,N-dimetiltiolcarbamato de dimetilamonio en 25 g de clorobenceno durante 2 horas, bajo reflujo. Al
5 cabo de este período, los materiales volátiles fueron separados por destilación, y el residuo fué recristalizado a partir de benceno, dando 1,1-dimetil-3-3(3-piridil)urea (5,0 g), de punto de fusión 120-122°C, en un rendimiento de 95%.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 6 de Diciembre de 1971, con el número 56580/71, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un método de purificar tiolcarbamato de amonio secundario disustituídos en N,N de la fórmula

Rey

409363

23 D



general

5



10

15

en la que R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, son radicales alifáticos sustituidos o no sustituidos, o en la que R' y R'' representan conjuntamente un radical alifático divalente sustituido o no sustituido, método en el que una disolución de un tiolcarbamato de amonio secundario disustituido en N,N de la fórmula dada anteriormente, en un disolvente, disolución que contiene también impurezas, es destilada para dar un producto de destilación que contiene el tiolcarbamato deseado en el disolvente.

20

25

2ª.- Un método según la reivindicación 1, en el que el disolvente y el tiolcarbamato son destilados conjuntamente bajo presión reducida.

3ª.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el tiolcarbamato ha sido preparado haciendo reaccionar una amina secundaria de la fórmula general R'.NH.R'', en la que R' y R'' tienen los mismos significados que anteriormente, en un disolvente, bien con monóxido de carbono y azufre, o con sulfuro de carbonilo.

Key

18-12-72

-19-

409505



23 DIC. 1972

4a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente usado es benceno, tolueno, un xileno, clorobenceno u o-diclorobenceno.

5 5a.- Un método de purificar tiolcarbamatos de amonio secundario disustituídos en N,N.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de veinte hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 23 DIC. 1972

P.A.

Alberto de Elzoburu
Per Poder *Alte*

Alte