

5 01



CASE K. 1786

Int. Cl.: C07 E, D01 A01 M

F.C - 6-10-75

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

421154

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOL-CARBAMICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a un método para la producción de ésteres de ácidos tiol-carbámicos y mas particularmente se refiere a un método mediante el cual se hace reaccionar un cloruro de carbamoilo con un mercaptano en presencia de cantidades catalíticas de un metal elegido entre un grupo constituido por Zn, Sn y Fe, o de una aleación metálica tal como una aleación de Devarda.

10. Los ésteres tiol-carbámicos pueden utilizarse para múltiples aplicaciones y, a este respecto, pueden utilizarse también como herbicidas.



1421154

La producción de los ésteres de ácidos tiol-carbámicos presenta dificultades considerables; más particularmente, estos ésteres se producen para ser utilizados como pesticidas, para lo cual se requieren títulos de pureza no inferiores, por lo general, al 95%.

5.

Los procedimientos utilizados hasta ahora en la síntesis de los tiol-carbamatos conducen a productos que no reúnen un título suficientemente elevado, tal como por ejemplo del 95%, si no es después de gravosas operaciones de purificación, que pueden llevarse a cabo mediante cristalización o destilación fraccionada, con descensos notables de los rendimientos totales de la reacción.

10.

Así pues, por ejemplo, en el caso del S-bencil-disebutil-tiolcarbamato, un producto con una acción herbicida protegido mediante la patente italiana 907.710, se encuentra que la fase de condensación entre el bencilmercaptano alcalino y el cloruro de disebutilcarbamoilo permite obtener, después de la eliminación del disolvente en el que se produce la reacción, un producto con un

15.

título comprendido entre 90 - 91%. Para elevar este título hasta los valores requeridos antes indicados, resulta necesario proceder a una destilación fraccionada que, a escala industrial, implica una pérdida del 20%, aproximadamente.

20.

25.

La patente estadounidense nº 2.983.747 revela la preparación de tiol-carbamatos con actividad herbicida mediante la reacción de cloruro de carbamoilo con un mercaptano en presencia de  $ZnCl_2$  como catalizador.



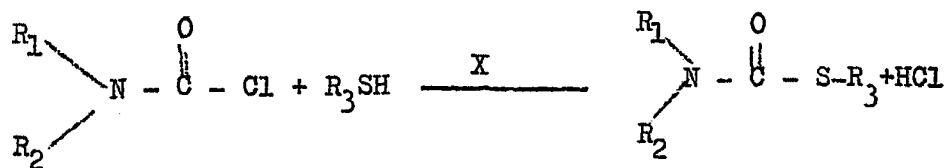
1421154

- Independientemente de las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción de condensación, se presenta un serio problema por las impurezas ya contenidas en el mercaptano intermediario que, como se sabe, contiene siempre cantidades variables de disulfuro.
5. El coste económico del propio mercaptano depende de la presencia de mayor o menor cantidad de impurezas. Ahora se ha descubierto que, aplicando el método objeto de este invento, puede utilizarse un mercaptano que contenga cantidades sustanciales de disulfuro sin que se reduzca en lo más mínimo el título del tiolcarbamato final durante la reacción reivindicada, con un rendimiento prácticamente cuantitativo en el producto útil.
10. El perfeccionamiento técnico que se deriva de este invento viene evidenciado por el elevado título en tiolcarbamato después de la simple evaporación del disolvente, lo cual elimina la necesidad de proceder a la purificación del producto bruto.
15. La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, que utilizando los catalizadores de este invento resulta posible la obtención de carbamatos con un elevado título en altos rendimientos, utilizando asimismo un producto de partida que contenga cantidades sustanciales de disulfuro. Los títulos de los tiolcarbamatos producidos en la reacción se han determinado mediante técnicas cromatográficas en fase gaseosa o de capa delgada.
20. La reacción según este invento puede represen-
- 25.



1421154

tarse del modo siguiente:



5.

en la que

$R_1$ ,  $R_2$ , iguales o diferentes entre sí, se eligen de un grupo de radicales alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, con 1 a 9 átomos de carbono, del grupo de los radicales aromáticos, o cuando

10.

$R_1$  y  $R_2$  se unen entre sí forman con N un anillo policiclotetrahidropiperidínico,

15.

$R_3$  es un radical alifático lineal, ramificado o cíclico con 1 a 9 átomos de carbono, un radical aromático o un radical bencílico,

20.

X es un catalizador elegido entre un grupo de metales representados por Zn, Sn, Fe o entre un grupo de aleaciones metálicas tales como, por ejemplo, la aleación de Devarda.

25.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de disolventes, pero preferiblemente en ausencia de disolventes para obviar los problemas derivados de su recuperación.

Se utilizan temperaturas reaccionales bajas, comprendidas entre 20° y 120°C y se opera a la presión



421154

ambiente.

La cantidad de catalizador utilizado no es crítica y únicamente influencia la velocidad de la reacción.

5. En la práctica, para obtener una velocidad de reacción satisfactoria se emplean, por lo general, cantidades de catalizador no inferiores a 4 g/mol de cloruro de carbamoilo y, preferentemente, de 4 a 15 g/mol de cloruro de carbamoilo.
10. A continuación se exponen una serie de ejemplos ilustrativos pero no limitativos.
- EJEMPLO 1
15. Se adicionan con agitación a 50<sup>o</sup>-60<sup>o</sup>C, durante 30 minutos, 38,2 g (0,2 moles) de cloruro de disecbutilcarbamoilo a 24,8 g (0,2 moles) de bencilmercaptano y 1 g de polvo de Zn. Se produce una reacción exotérmica con generación de HCl y H<sub>2</sub>. Una vez terminada la adición se calienta la masa reaccional 55<sup>o</sup>-60<sup>o</sup>C durante 1 hora y luego, después de enfriarse, se lava el producto con agua hasta
20. neutralidad.
- Se seca la fase orgánica separada mediante calentamiento a 80<sup>o</sup>C y bajo presión reducida. De este modo se obtienen 55 g de un líquido oleoso, constituido por S-bencil-N,N-disecbutil-tiol-carbamato con un título del
25. 98% igual a un rendimiento reaccional del 96,6% en un producto al 100%.

EJEMPLO 2

Se adiciona 1 g de Zn en polvo a una solución de 24,8 g (0,2 moles) de bencilmercaptano en 100 cc de



421154

- benceno. Se calienta esta masa, con agitación, a 50<sup>o</sup>-55<sup>o</sup>C, y a continuación se le instilan, durante unos 30 minutos, 38,2 g (0,2 moles) de cloruro de disecbutilcarbamoilo. Se produce una reacción exotérmica con generación de HCl y H<sub>2</sub>.
5. Después de completada la adición, se calienta la masa a 55<sup>o</sup>-60<sup>o</sup>C durante 1 hora y, a continuación, después de enfriarla, se le adicionan 100 cc de agua. Luego se recoge la fase bencénica que, después de ulterior lavado con agua hasta neutralidad, se concentra en un baño de agua a 80<sup>o</sup>C, bajo presión reducida (unos 15 mm de Hg), hasta obtener la completa eliminación del disolvente. De este modo se obtienen 56 g de un líquido oleoso constituido por S-bencil-N,N-disecbutil-tiol-carbamato con un título del 97%, correspondiente a un rendimiento de la reacción del 97% en producto al 100%.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 3

- Se adicionan, con agitación, 38,2 g (0,2 moles) de cloruro de disecbutilcarbamoilo a una mezcla de 24,8 g (0,2 moles) de bencilmercaptano, impuro por el 5% de disulfuro de dibencilo, 3 gramos de hierro en polvo y 100 cc de benceno. Se somete a reflujo la mezcla durante 2 horas y media.
- 20.

- Procediendo en la forma expuesta. en el ejemplo 2, se obtienen 53,8 g de un líquido oleoso constituido por S-bencil-N,N-disecbutil-tiol-carbamato con un título del 95,5% que corresponde a un rendimiento de la reacción del 92% de producto al 100%.
- 25.

EJEMPLO 4

Se adicionan, con agitación, 38,2 g (0,2 moles

421154

= 7 =

- 5 31



5. de cloruro de disecbutilcarbamoilo a una mezcla de 24,8 g (0,2 moles) de bencilmercaptano, impuro por el 5% de disulfuro de dibencilo, 3 g de polvo de estaño y 100 cc de benceno. Luego se calienta la masa en reflujo durante 2 horas y media, y se procede como en el ejemplo 2, obteniéndose de este modo 52 g de un líquido oleoso constituido por S-bencil-N,N-disecbutil-tiol-carbamato con un título del 97,5%, correspondiente a un rendimiento de la reacción del 91% en producto al 100%.
10. EJEMPLO 5  
Procediendo como en el Ejemplo 4, a excepción del empleo de 2 g de aleación de Dovarda en calidad de catalizador, se obtiene S-bencil-N,N-disecbutil-tiol-carbamato con un título del 96,3%, correspondiente a un rendimiento de la reacción del 91% en un producto al 100%.
15. EJEMPLO 5a  
Procediendo en la forma descrita en la patente italiana nº 907.710, se introducen en un matraz de 3 litros, equipado con agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y un dispositivo para destilación azeotrópica, 1000 cc de benceno, 205 g de bencilmercaptano (1,65 moles) y 66 g (1,65 moles) de NaOH disueltos en 50 cc de agua. Luego se lleva la masa reaccional hasta el punto de ebullición con agitación y se elimina azeotrópicamente todo el agua. A continuación se introducen en el reactor 316 g de cloruro de disecbutilcarbamoilo (1,65 moles) y se calienta todo ello en reflujo durante 4 horas bajo agitación. Después de enfriarse a 20°C, se adicionan
- 20.
- 25.



1000 cc de agua y se estratifican las dos fases líquidas.

5. Luego se lava la fase benzoica dos veces con 5000 cc de agua cada vez y luego se concentra en un baño de agua a 80°C, bajo presión reducida, hasta la completa eliminación del disolvente. De este modo se obtienen 451 g de un líquido oleoso constituido por el 91% de S-bencil-N,N-diseobutil-tiol-carbamato, correspondiente a un rendimiento de la reacción del 89% en producto al 100%.

10. EJEMPLO 6

- Se adicionan, bajo agitación y a 70-75°C, 27 g (0,2 moles) de cloruro de dietilcarbamoilo a una mezcla de 31,6 g (0,2 moles) de p-clorobencilmercaptano, 8,5 g de Zn en polvo y 100 cc de benceno. Luego se calienta esta masa, durante 2 horas, hasta 70-75°C y a continuación se procede como en el ejemplo 2. De este modo se obtienen 52 g de un líquido oleoso constituido por el 96% de S(p-clorobencil)N,N-dietil-tiol-carbamato, correspondiente a un rendimiento de la reacción del 97% en producto al 100%.

20. EJEMPLO 7.

- Se adicionan, bajo agitación y a 35-40°C, 16,1 g (0,1 mol) de cloruro de hexametenimino-carbamoiilo a una mezcla de 9 g (0,145 moles) de etil-mercaptano, 1 g de Zn en polvo y 50 cc de benceno. Luego se calienta esta masa, durante 2 horas, a 50°C y, procediendo en la forma expuesta en el ejemplo 2, se obtienen 17,5 g de un líquido oleoso constituido por el 96% de S-etil-N-hexametenimino-tiol-carbamato, correspondiente a un



421154

rendimiento de la reacción del 90% en producto al 100%.

EJEMPLO 8

5. Se adicionan, bajo agitación y a 50°-55°C, 21 g (0,11 moles) de cloruro de N,N-di-n-butil-carbamoilo a una mezcla de 10,6 g de bencilmercaptano (0,11 moles), 1 g de Zn en polvo y 50 cc de benceno. Luego se calienta esta mezcla, durante 2 horas, a 55°-60°C. Procediendo como en el ejemplo 2 se obtienen 30,5 g de S-bencil-N,N-di-n-butil-tiol-carbamato al 95,2%, correspondiente a un rendimiento de la reacción del 94,5% en producto al 100%.

EJEMPLO 9

15. Se adicionan, bajo agitación y a 50°-55°C, 32,6 g (0,2 moles) de cloruro de N,N-diisopropilcarbamoilo a una mezcla de 24,8 g (0,2 moles) de bencilmercaptano, 2 g de Zn en polvo y 100 cc de benceno.

20. Procediendo como en el ejemplo 2, se obtienen 49 g de una sustancia sólida que contiene al 95,3% de S-bencil-N,N-diisopropil-tiol-carbamato, correspondiente a un rendimiento de la reacción del 93,4% en producto al 100%.

EJEMPLO 10

25. Se adicionan, bajo agitación y a 55°-60°C, 32 g (0,2 moles) de cloruro de dialilcarbamoilo a una mezcla de 26 g de etilmercaptano (0,42 moles), 1 g de Zn en polvo y 100 cc de benceno.

- Procediendo como en el ejemplo 2, se obtienen 35,5 g de un líquido oleoso constituido por el 95% de S-etil-N,N-dialil-tiol-carbamato, correspondiente a un rendimiento de la reacción del 91,5% en producto al 100.



1421154

En el ejemplo 7 de la patente estadounidense nº 2.933.747 se describe la preparación de S-etil-N,N-dialil-tiol-carbamato, llevada a cabo con la misma modalidad operativa antes expuesta. Se utiliza como catalizador  $ZnCl_2$  en vez de Zn.

5.

Se obtiene un rendimiento de la reacción del 65%; el título del producto obtenido no viene indicado.

= .. =

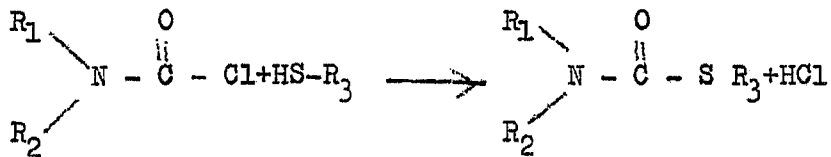
REIVINDICACIONES

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº32570 A/72 del 6.12.72.

10.

1. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos tiol-carbámicos, según la reacción

15.



en la que

$R_1$  y  $R_2$ , iguales o diferentes entre sí, se eligen de un grupo de radicales alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, con 1 a 9 átomos de carbono, de radicales aromáticos, o cuando  $R_1$  y  $R_2$  se unen entre sí forman con N un anillo ciclopolimetilénico,

20.

25.

$R_3$  se elige del grupo constituido por radicales alifáticos lineales, ramificados o





421154

5. cíclicos con 1 a 9 átomos de carbono,  
radicales aromáticos o radicales bencílicos,  
caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en  
presencia de un catalizador elegido del grupo de los  
metales representados por Zn, Sn y Fe o por la aleación  
metálica de Devarda.
10. 2. Procedimiento, de conformidad con la rei-  
vindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar el  
cloruro de N,N-diseobutilcarbamoilo con bencilmercaptano  
en presencia de cantidades catalíticas de Zn en polvo, a  
temperaturas comprendidas entre 20° y 120°C.
15. 3. Procedimiento, de conformidad con la rei-  
vindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar  
el cloruro de N,N-diseobutilcarbamoilo con bencilmercap-  
tano en presencia de cantidades catalíticas de Sn en  
polvo, a temperaturas comprendidas entre 60° y 120°C.
20. 4. Procedimiento, de conformidad con la rei-  
vindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar  
el cloruro de N,N-diseobutilcarbamoilo con bencilmer-  
captano en presencia de cantidades catalíticas de Fe en  
polvo, a temperaturas comprendidas entre 60° y 120°C.
25. 5. Procedimiento, de conformidad con la rei-  
vindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar  
cloruro de N,N-diseobutilcarbamoilo con bencilmercaptano  
en presencia de cantidades catalíticas de una aleación  
de Devarda en polvo, a temperaturas comprendidas entre  
20° y 120°C.



421154

= 12 =



6. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos tiol-carbámicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 5 Diciembre 1973

p.a. JAIME ISERN

p. p.

  
Firmado: FELIPE PRIETO

