

425672

Int. Cl.: C07C155/02; C07D295/20//
AOLN

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION: 20 AÑOS

OBJETO: NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS*

31 MAYO 1976

A favor de: STAUFFER CHEMICAL COMPANY

Domicilio: WESTPORT, Connecticut 06880 (USA)

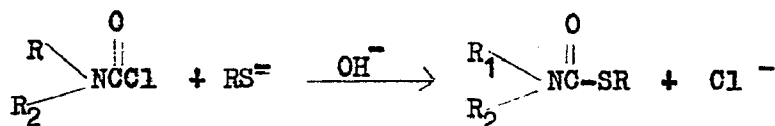
Nacionalidad: NORTEAMERICANA

Inventor: HAROLD MAHONRAI PITT (QUIMICO)

OoOoOoOoOoOoOoOo

Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de esteres de ácidos tiocarbámicos, compuestos que se conocen con el nombre de tiocarbamatos. Mas particularmente, esta invención se refiere al método de preparación de los esteres de ácidos tiocarbámicos mediante la reacción de un cloruro de carbamilo apropiado y del mercaptano requerido en presencia de una solución acuosa de un agente caústico.

El esquema de la reacción general puede ser representado en la forma que sigue:



R, R₁ y R₂ se definen a continuación.

El arte previo contiene muchos de los diversos procedimientos que se utilizan para la preparación y para la obtención de miembros de los tiocarbamatos de esta clase. El proceso instantáneo incluye determinadas ventajas, preferidas y deseadas, que se harán evidentes a través de la descripción que daremos mas adelante.

Los esteres de los ácidos tiocarbámaticos son útiles para un determinado número de propósitos, incluyendo el uso de los mismos como herbicidas. Algunos de ellos son efectivos para inhibir el crecimiento de micro-organismos tales como la bacteria.

5 Otros son de gran valor como insecticidas. En consecuencia, la preparación de esta clase de compuestos es deseable. Hasta el momento presente, dichos esteres han sido difíciles de preparar a causa de que la preparación requiere el uso de reactivos, tales como
10 el fosgeno, que son difíciles de manipular, o el empleo de reactivos que dejan problemas residuales y - que son causa de la contaminación.

La patente de los Estados Unidos nº - -
2.983.747 utiliza como catalizador el cloruro de zinc
15 en la reacción directa del cloruro de carbamilo con los mercaptanos con el fin de producir diversos esteres tiocarbámicos. La reacción puede ser llevada a - cabo, sin embargo, sin el uso de un disolvente, pero en el caso de que se emplee un disolvente será necesario
20 utilizar un disolvente inerte al catalizador, como por ejemplo un disolvente orgánico.

La patente de los Estados Unidos nº - -
2.913.327 enseña la preparación de la sal de sodio de un mercaptano seguida de la reacción con un cloruro -
25 de carbamila en presencia de un disolvente. El uso de la sal de sodio del mercaptano dá lugar a problemas

de filtración y de manipulación de los sólidos. El uso de un disolvente implica la reducción del caudal del reactor, así como la recuperación del disolvente, que pueda llegar a constituir un problema. El hidrógeno resulta despedido cuando se está haciendo la sal de sodio del mercaptano, lo cual constituye un nuevo problema a la hora de deshacerse de los residuos.

Otro de los procedimientos consiste en la reacción del mercaptano con el cloruro de carbamilo en presencia de un agente aglutinante ácido, como por ejemplo la piridina. Estos agentes son tóxicos, costosos y presentan difíciles problemas de recuperación. El valor del cloruro de hidrógeno se pierde.

Otro de los procedimientos para la preparación de los esteres de los ácidos tiocarbámicos es la reacción de un clorotioformato apropiado y de una amina secundaria o primaria en presencia de un disolvente inerte como por ejemplo el eter de dietilo o el n-pentano, y en presencia de un aceptador de cloruro de hidrógeno apropiado, incluyendo las aminas terciarias, como por ejemplo las trietilamina y piridina.

La patente de los Estados Unidos nº 3.133.947 describe la preparación de los esteres de ácidos tiocarbámicos mediante un procedimiento que comprende la reacción de una amina secundaria o primaria con sulfuro de carbonilo en presencia de un ma

5

terial básico que puede ser cualquier amina, incluyendo una amina terciaria, como posteriormente realizar la reacción del intermedio con un sulfato orgánico, como por ejemplo el sulfato de alquilo o el sulfato de dialilo. Este procedimiento no resulta favorable a causa del equipo especial que se requiere para la manipulación del gas para la adición del sulfuro de carbonilo.

10

Además, los valores del sulfato de alquilo quedan perdidos, lo que supone una partida mas que - añadir a los gastos del proceso total.

15

El objeto de la presente invención lo constituye el ofrecer un procedimiento para la preparación de los esterres de los ácidos tiocarbámicos con alto rendimiento con los materiales iniciales convenientes que son fáciles de manipular, en un nuevo sistema de reacción que hasta el momento presente no era conocido.

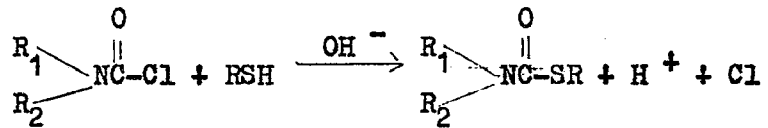
20

Otro de los objetos de esta invención, como resultará evidente durante el curso de la descripción que sigue, es que los gases indeseables como por ejemplo el sulfuro de carbonilo, no son necesarios. Además las aminas orgánicas terciarias como aceptadores ácidos o catalizadores no son, igualmente necesarias.

25

Este invención, en consecuencia, se refiere a un método para la preparación de los esterres de áci dos tiocarbámicos mediante la reacción de un cloruro

de carbamilo apropiado y del mercaptano requerido en presencia de una solución acuosa de un agente caústico. Los objetivos relacionados que se citan en el párrafo precedente se logran mediante un procedimiento que puede ser representado por medio de la siguiente ecuación típica:



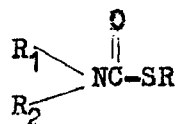
en la que R, R₁ y R₂ son como se define a continuación.

Determinadas reacciones secundarias pueden tener lugar simultáneamente con la reacción que hemos mencionado mas arriba. Estas reacciones pueden utilizar grandes cantidades de los materiales iniciales, con el consiguiente descenso en el rendimiento del ester tiocarbamático deseado. El control de la reacción deseada es, en consecuencia, muy importante, de forma que la cantidad de sub-productos indeseables producidos en la misma será atenuado.

Los pasos de que consta el procedimiento de esta invención comprenden la reacción de un cloruro de carbamilo apropiado con un mercaptano seleccionado en presencia de una solución caústica acuosa. El procedimiento general comprende la adición del mercaptano requerido a una solución caústica acuosa con el fin de formar la sal correspondiente "in situ". A continuación de ello, el cloruro de carbamila apropiado se mez-

5 cla con la solución caústica que contiene la sal. La
vasija de reacción es mantenida a la temperatura de-
seada durante el tiempo necesario para alcanzar unos
rendimientos eficaces y económicos del ester corres-
pondiente del ácido tiocarbámico. Igualmente, dentro
de los pasos que comprender este proceso se encuentra
prevista la adición de una mezcla del mercaptano y el
cloruro de carbamilo a la solución caústica acuosa.
Este último medio de adición es preferible cuando el
mercaptano forma un sólido en la solución caústica
10 acuosa, por ejemplo, en el caso del mercaptano de ben-
cilo. La formación de sólido interfiere con la agita-
ción y la reacción rápida de la sal de mercaptano for-
mada en la solución caústica acuosa y el cloruro de
carbamilo.

15 Por lo general, se ha comprobado que se
puede utilizar cualquier mercaptano y cualquier clo-
ruro de carbamilo en el procedimiento del ejemplo y,
en consecuencia, el procedimiento es aplicable para
la preparación de esteres de tiocarbamatos, por ejem-
20 plo, de la fórmula



25 donde los símbolos R_1 y R_2 pueden representar inde-
pendientemente los grupos seleccionados de entre

alkilo, por ejemplo, que tenga desde 1 hasta 12 átomos de carbono inclusive.

alkenilo, por ejemplo, que tenga por lo menos 1 aglutinado doble y desde 2 hasta 8 átomos de carbono, inclusive;

5 haloalquilo, por ejemplo, que tenga desde 1 hasta 12 átomos de carbono, inclusive, y que halo sea cloro, flúor o bromo;

alquilo sustituido de ciano, por ejemplo, que tenga de 2 a 6 átomos de carbono, inclusive;

10 alquinilo, que tenga por lo menos un aglutinado triple y desde 3 hasta 6 átomos de carbono, inclusive, por ejemplo, el propargilo, el isobutinilo y similares;

ciclohexenilo;

15 haloalkenilo, por ejemplo, que tenga desde 2 hasta 8 átomos de carbono, inclusive, y en los que el halo es cloro, flúor o bromo;

bencilo;

20 bencilo sustituido, en el que los sustitutos son, por ejemplo, el cloro, la alcoxia baja que tenga de 1 hasta 4 átomos de carbono inclusive, el ciano, el nitro y el trifluorometilo;

25 haloalcoxia, por ejemplo, que tenga desde 1 hasta 8 átomos de carbono, inclusive, y el halo es cloro, flúor o bromo;

alcoxia, por ejemplo, que tenga desde 1 hasta 8 átomos de carbono inclusive;

alqueniloxia, por ejemplo, que tenga por lo menos 1 doble aglutinado y desde 2 hasta 8 átomos de carbono, inclusive;

5 nitroalcoxia, por ejemplo, que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, inclusive;

fenilo;

10 fenilo sustituido, en el que los sustitutos son, por ejemplo, el cloro, el bromo, el nitro, el ciano, la alcoxia que tenga desde 1 hasta 4 átomos de carbono, inclusive, el fenilo y similares;

alquilo con fenoxia sustituida, por ejemplo, en el que el alquilo tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono, inclusive;

15 naftilo;

furfurilo, tetra-hidrofurfurilo;

cicloalquilo, por ejemplo, que tenga desde 3 hasta 7 átomos de carbono, inclusive;

20 oxígeno heterocíclico, nitrógeno o grupos de anillos conteniendo sulfuro, por ejemplo, el piridilo, el tienilo, el furilo, el piranilo, el pirimidinilo, el indolilo, el quinolilo, el isotiazolilo, el piperidilo, el piperazinilo, el morfolinilo y similares;

25 piridilo con alquilo sustituido, por ejemplo, en el que el alquilo tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono, inclusive.

5 El R₁ y R₂ tomados conjuntamente con el nitrógeno representan los grupos heterocíclicos, por ejemplo, el pirrilo, el pirrolidilo, el pirazolido, el pirazolinilo, el piperidinilo, el imidazolilo, el indolilo, el -metil-indolilo, el aziridinilo, el carbazolilo, el morfolinilo, el 3-azabicyclo (3.2.2)nona-
nilo-3, el poli alquileneimino que tiene de 3 a 6 átomos de carbono inclusive, la piperidina con alquilo - sustituido, por ejemplo, 5-etil-2-metil piperidina.

10 R presenta el alquilo, por ejemplo, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono inclusive;

al haloalquilo, preferentemente alquilo con cloro o bromo sustituido, por ejemplo, y el alquilo - tiene de 1 hasta 12 átomos de carbono, inclusive;

15 el alquitioalquileno, por ejemplo, que tiene un total que va desde 2 hasta 10 átomos de carbono, inclusive;

al alcoxialquileno, por ejemplo, que tiene un total que va desde 2 hasta 10 átomos de carbono, inclusive;

20 el cicloalquilo, por ejemplo, que tiene de 3 hasta 7 átomos de carbono, inclusive;

al alqueno, por ejemplo, que tiene por lo menos 1 doble alutinante y desde 2 hasta 8 átomos de carbono, inclusive;

25 al alquínilo, que tiene por lo menos un triple aglutinante y desde 3 hasta 6 átomos de carbono, inclusive, por ejemplo el isobutinilo, 3-metilbutin-(1)yl(3);

fenilo;

naftilo;

bencilo;

- alquil bencilo, por ejemplo en el que el alquilo tiene de 1 hasta 4 átomos de carbono, inclusive;

5

sub-fenilo en el que dichos sustitutivos incluyen la alcoxia que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, inclusive, el nitro, el cloro, el trifluoro, el metilo, por ejemplo, la O-metoxia, la m-butoxia, el p-nitro, el 3,4-dinitro, el 2,4-dinitro;

10

naftilo sustituido, por ejemplo, en el que dichos sustituyentes incluyen la alcoxia, el nitro, el cloro, el bromo, el trifluorometilo;

el haloalquenilo, por ejemplo, en el cual el alquenilo tiene de 2 a 6 átomos de carbono, inclusive, y el halo es cloro, bromo, yodo ó flúor, por ejemplo, 2,3-dicloroalilo, 3,4,4-trifluoro-3-butenilo, 2-bromogililo y similares;

15

el ciclohexenilo;

el bencilo sustituido, en el que los sustituyentes son, por ejemplo, el halo, el cloro, el bromo, el flúor, el metil-pmetilo, el o-metilo, el 2,4-dimetilo, el 2,6-dimetilo, el 2,4-sicloro, el 3,4-dicloro, el ar,ar,ar-tricloro, el 5-cloro-2-metoxia, el nitro;

20

25

El carbocalcoxalquilo, por ejemplo, que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, inclusive;

el fenilo tioetilo;

el fenilo oxietilo;

el pirimidilo;

5 el pirridilo;

el indazolilo;

el quinolilo;

el isoquinolilo;

el furilo;

10 el dibenzofurilo;

La presente invención puede ser practicada en lote o en forma de lote o en forma continua o en forma semejante a la forma continua. Cuando la invención se practica en una forma que se asemeja al procedimiento de lote, la totalidad de los diversos líquidos y de los diversos reactivos será reunida y los diversos pasos vendrán determinados por la secuencia de tiempo apropiado en un solo cuerpo de líquido. El proceso de lote puede ser alterado utilizando los reactivos apropiados de forma que se pueda lograr una forma continua, o una forma semejante a la forma continua, del proceso. En la forma continua del proceso de invención, la agitación de las fases de reacción puede ser practicada continuamente a un ritmo apropiado para formar continuamente un mezclador apropiado de las gotitas de las dos fases en forma tal que una porción -

15

20

25

continuosamente suministrada del cloruro de carbamilo
seá añadida a un reactor en el que la concentración
caústica acuosa pueda ser ajustada y se pueda aplicar
el calor apropiado para alcanzar la reacción deseada.
Dentro del sistema contínuo, el ritmo apropiado para
la reacción puede ser obtenido mediante la selección
de las condiciones apropiadas. Tanto el lote como el
aspecto contínuo de la presente invención son altamen
te deseables, y la elección entre ambos descansará so
lamente en las condiciones de fabricación deseadas.

La vasija de reacción consiste totalmente -
en materiales no corrosivos, como por ejemplo el acero
suave, que no interferirán con el principio de reacción.

Las condiciones de la reacción pueden ser varia
das de forma bastante amplia sin que tengan un efecto
apreciable sobre el rendimiento o sobre la calidad del
producto. La temperatura de reacción puede alcanzar -
desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 100° C y,
preferentemente, desde aproximadamente 20 hasta aproxi
madamente 80°C. Mas preferentemente aún, la reacción
debe ser realizada a desde aproximadamente 40 hasta -
aproximadamente 60° C. Dentro de los límites de tempe
ratura que se especifican en el presente, se ha compro
bado que los esteres de los ácidos tiocarbamáticos pue
den ser preparados y que el subproducto indeseable de
la correspondiente urea puede ser reducido. La tempera
tura seleccionada determina igualmente la velocidad de
la reacción, es decir, el tiempo que se requiere para

llegar, de forma económica y factible al producto con una cantidad restante de cloruro de carbamilo que carece de importancia. El tiempo de reacción dependerá en consecuencia, de varios factores interactivos, como por ejemplo, la temperatura y el grado de agitación. Estos parámetros serán desarrollados mas adelante en el presente.

La relación de los reactivos empleados en el proceso de referencia puede variar ampliamente. Sin embargo la factibilidad económica como base, la relación del mercaptano (RSH) con el cloruro de carbamilo (R_1R_2NCOC1) debe ser de por lo menos aproximadamente 1.1. La relación preferida del mercaptano con el cloruro de carbamilo es de por lo menos 1.2. Esto es, que se usa un exceso de mercaptano. Esto resulta ventajoso en el caso de que el cloruro de carbamilo sea costoso.

La relación del agente caústico con el mercaptano es de por lo menos 0.5, sin embargo, la relación preferida del agente caústico con el mercaptano es, por lo menos, de 1.0. La relación más preferida del agente caústico con el mercaptano es de por lo menos 1.5. Es decir, en la forma mas preferida, este proceso se lleva a cabo con un exceso de agente caústico. Se entiende por agente caústico cualquier material inorgánico que produzca suficientemente iones

hidróxilos en una solución acuosa para funcionar en este procedimiento. La naturaleza del agente caústico debe producir una alcalinidad suficiente en una solución acuosa con el fin de inhibir o de suprimir la hidrólisis del ion RS⁻ mercaptido en el mercaptano, de acuerdo con la ecuación $RS^- + H_2O \rightleftharpoons RSH + OH^-$. Los agentes caústicos que se pretende sean utilizados en este procedimiento incluyen, entre otros el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de bario, el hidróxido de litio, el hidróxido de estroncio, el hidróxido de calcio y similares, así como las mezclas realizadas con los mismos.

El agente caústico se suministra al esquema de reacción en una solución acuosa que puede alcanzar desde el 10 por ciento hasta el 50 por ciento, y más alto, de forma que la solución sea líquida. Por ejemplo, cuando se utiliza hidróxido de sodio, la gama preferida de la solución caústica es desde el 20 por ciento hasta el 50 por ciento. Un importante aspecto del procedimiento es el de proveer la agitación adecuada. La reacción se producirá lentamente cuando haya poca agitación o cuando no haya ninguna. Habrá diversas reacciones secundarias que se presenten que producen unos sub-productos indeseables, o no se producirá reacción alguna y el material inicial no reaccionado permanecerá. En consecuencia, como paso preferido en este proceso, tiene que haber los medios -

5 adecuados de agitación para formar una gran área de
superficie de las dos fases líquidas en la vasija de
reacción, pues la agitación adecuada es esencial para
alcanzar una rápida reacción y para llegar a unos ren-
dimientos económicos. En la vasija de reacción hay -
10 presentes dos fases, una fase orgánica o fase del clo-
ruro de carbamilo, y una fase acuosa que contiene el
mercaptano y el agente caústico. El medio adecuado de
agitación puede llevarse a cabo, por ejemplo, median-
te el uso de agitadores a alta velocidad, por medio de
15 placas de desviación dentro del frasco donde se reali-
ce la reacción, conjuntamente con agitación a alta ve-
locidad, circulación rápida a través de todo el proce-
so de mezclado, o columnas de turbulencia y otros me-
dios similares.

20 Una vez que se haya completado el proceso
de reacción, el ester de tiocarbamato producido por
la reacción permanece en una fase orgánica. Puede que
se produzca alguna formación de sal sólida que se -
puede retirar fácilmente mediante la adición de agua
para disolver la sal.

25 La sal puede ser formada durante la reacción.
Con dos fases presentes en la vasija de reacción, las
dos fases pueden ser separadas con facilidad. La fase
orgánica se seca por los medios convencionales, y el
ester de tiocarbamato puro obtendría de la misma. La
posterior purificación se puede llevar a cabo por me-
dio de la destilación. El producto puede ser despren-

dido del agua residual y de los componentes volátiles purgándolo con argón o con nitrógeno mientras se calienta.

Los ejemplos específicos se dan a continuación, y muestran la preparación de los esteres de esta invención. Estos ejemplos se presentan en este escrito únicamente con propósitos ilustrativos, y no deben ser interpretados como impositores de ninguna clase de limitación sobre el alcance de la invención que se describe en el presente, aparte de lo que se determina en las reivindicaciones que se adjuntan.

EJEMPLOS

Procedimiento general.- El procedimiento general que se utilizó en los experimentos que siguen fué el siguiente: Una solución acuosa de hidróxido de sodio fué colocada en un frasco de agitación equipado con un agitador. El mercaptano apropiado fué añadido a la solución acuosa. A esta mezcla se añadió el cloruro de carhamilo requerido mientras que el frasco y su contenido se mantenían a la temperatura indicada. Al finalizar el experimento se añadió el agua para disolver cualesquiera sales que se hubieran precipitado, y la capa orgánica que contenía el ester de ácido tiocarbámico fué separada. La capa orgánica fué o bien calentado al vacío, o pugnada con nitrógeno mientras que se calentaba para retirarle el agua residual

y el mercaptano.

Las condiciones, los reactivos y los resultados se resumen y se consignan en la tabla que sigue.

Los resultados son área por ciento del análisis cromatográfico del material. En varios casos se determinó igualmente una pureza por ciento de peso y se comprobó que estaba de acuerdo con el error experimental del análisis cromatográfico del gas.

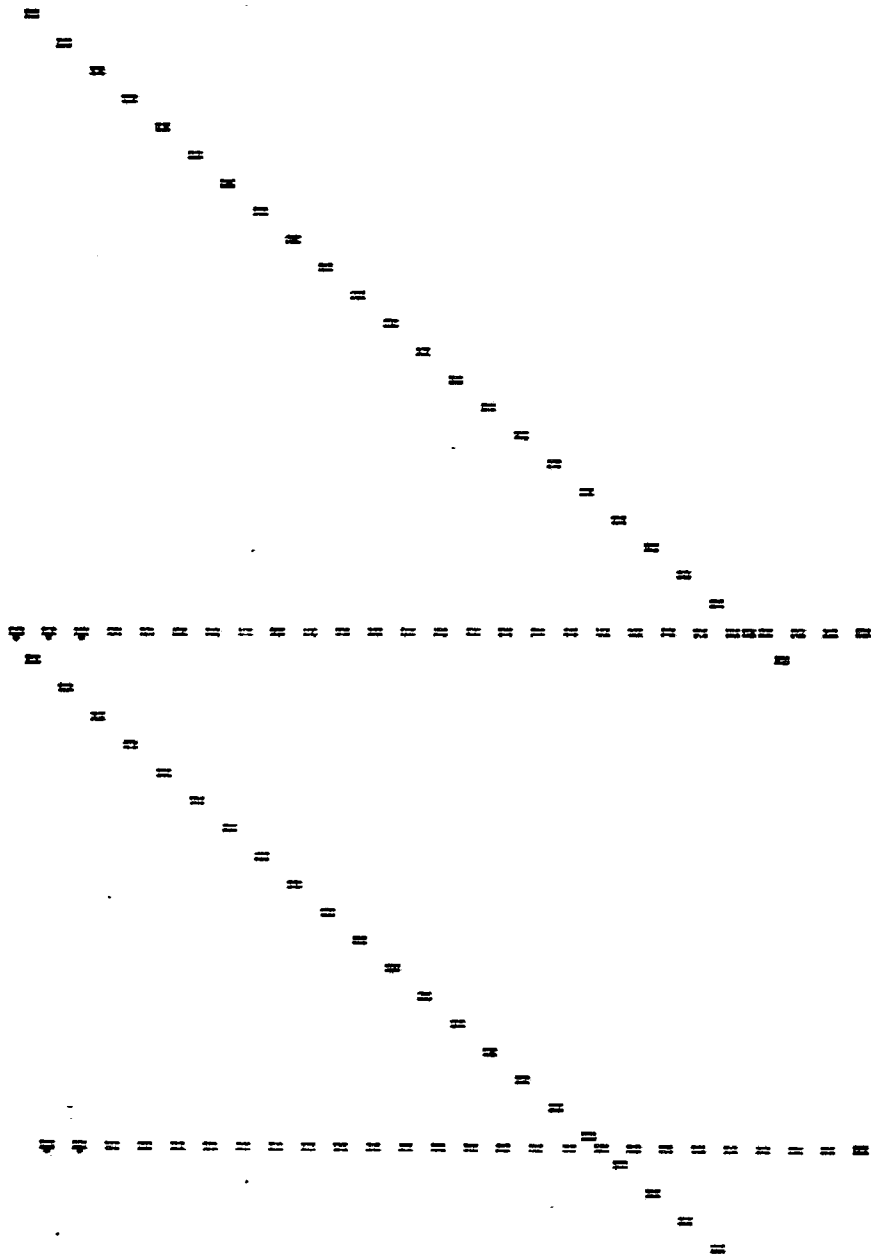
5

10

15

20

25



B. Preparación de S-bencil di-n-propiltiocarbamato; RSH = mercaptano de bencilo; $R_1R_2NCOCl =$ d-n-propilcarbamil cloruro.

9	50-60	1.2	1.6	50	80 min.	0	99.0
9a	50-60	1.2	1.6	50	60 min.	0	98.8

Las condiciones de reacción son las mismas que en el experimento nº 9, con la excepción de que se añadió una mezcla del mercaptano y de cloruro de carbamilo a la solución al 50% de NaOH.

Análisis %

Número del experimento	Temp. °C	Relacion RSH/ R_1R_2NCOCl	Relacion NaOH/RSH %	Conc. NaOH %	Tiempo Rxn	Cloruro de Carbono (R_1R_2NCOCl)	Producto ester	Producto Sub Producto
10	55	1.2	1.6	50	60 min.	0	98.4	

C. Preparación de S-propil butiletitocarbamato; RSH = mercaptano de n-propilo, $R_1R_2NCOCl =$ cloruro de butiletitocarbamilo

5

10

15

20

25

D. Preparación de S-etil dipropiltiocarbamato; RSH = mercaptamo de etilo
 R_1R_2NCOCl = cloruro de dipropilcarbamilo.

11	50-55	1.2	1.6	50	90 min.	14.6	83.2	2.2
	50-55	1.2	1.6	50	150 min.	4.4	90.6	4.18
	50-55	1.2	1.6	50	210 min.	2.0	90.2	7.34
12	50	1.2	1.6	50	90 min.	2.5	95	2.2
13	48-52	1.2	1.6	50	30 min.	22	77.5	0
		1.2	1.6	50	60 min.	6	93	1.0
		1.2	1.6	50	120 min.	.3	98	1.7

Las condiciones son prácticamente las mismas que en el experimento n° 11, excepto que se empleó una agitación aumentada.

Las condiciones son prácticamente las mismas que en el experimento n1 12, excepto que se utilizó un frasco fileteado y agitación aumentada.

5 Como se puede ver en la Tabla especialmente por lo que se refiere a los experimentos 1 y 2, realizados en condiciones similares excepto por lo que se refiere al tiempo de reacción, se puede producir una cantidad de importancia de ester tiocarbámico, pero el tiempo más largo de reacción produce unos sub-productos indeseables. Sin embargo, la formación de sub-productos puede ser reducida en gran medida y se puede dejar que suba la temperatura si la relación del agente caústico con el mercaptano es aumentada, como se ve al comparar el experimento 2 con el experimento 10 8 de la tabla.

15 Se pueden introducir muchas modificaciones y variaciones en esta invención, sin salirse del espíritu y del alcance de la misma y, en consecuencia, solamente podrán imponerse aquellas limitaciones que se indican en las reivindicaciones que se unen al presente.

20 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse, se considerará comprendida dentro de la misma, en tanto no altere sus características fundamentales.

25 Por último, se declaran de novedad y propia invención las siguientes

REIVINDICACIONES

5 1ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", que se caracteriza esencialmente por hacer reaccionar un cloruro de carbamilo con un mercaptano en presencia de una solución acuosa de un agente caústico; separar las fases orgánicas y acuosa, recuperar el ester del ácido tiocarbámico de la fase orgánica.

10 2ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", según la reivindicación anterior, caracterizado por hacer reaccionar un cloruro de carbamilo con un mercaptano, que comprender el hacer reaccionar los compuestos en una solución acuosa de un agente caústico a una temperatura que va desde aproximadamente 10°C hasta unos 100°C en presencia de una solución acuosa de un agente caústico y la recuperación del ester tiocarbámico de la misma.

15 3ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la relación del marcaptano con el cloruro de carbamilo es de por lo menos 1.1 : 1, y la relacion del mercaptano con el agente caústico es de por lo menos 1 : 0.5.

20 4ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", según la reivindicación 3ª, caracterizada porque la relación

25

del mercaptano con el cloruro de carbamilo es de por lo menos 1.2 : 1, y la relación del mercaptano con el agente caústico es de por lo menos 1: 1.

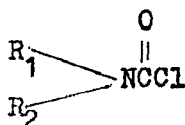
5 5ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", caracterizado porque al reaccionar un cloruro de carbamilo con un mercaptano, que comprende el hacer reaccionar con agitación los compuestos en una solución acuosa de un agente caústico a una temperatura desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 100°C en presencia de una solución acuosa de agente caústico de exceso y la recuperación de la misma del ester tiocarbámico.

10 6ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", según la reivindicación 5ª, caracterizado porque dicho agente caústico es hidróxido de sodio.

15 7ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la relación del mercaptano con el cloruro de carbamilo es de por lo menos 1.2 : 1, y la relación del mercaptano con el agente caústico es de por lo menos 1 : 1.1.

20 8ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", caracterizado porque la preparación de esteres tiocarbámicos mediante la reacción de una solución acuosa de cloruro de carbamilo con la fórmula

25



5

en la que R_1 y R_2 tomados conjuntamente con el nitrógeno representan la polialquileneimina que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, inclusive, y un mercaptano con la fórmula



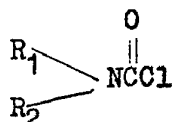
10

en la que R es alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive, que comprende el hacer reaccionar dichos compuestos en una solución acuosa de caústica de exceso basada en el mercaptano a una temperatura que va desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 100°C, con agitación y con recuperación de la misma del ester tiocarbámico.

15

9*) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", caracterizado porque la preparacion de esteres tiocarbámicos mediante la reacción de una solución acuosa de un cloruro de carbamilo que tiene la fórmula

20



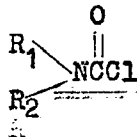
25

en la que R_1 y R_2 son independientemente alquilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono inclusive, y



5 en el que R es alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, inclusive, que comprende el hacer reaccionar dichos compuestos en una solución acuosa de caústica de exceso basada en el mercaptano a una temperatura que va desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 100°C, con agitación y recuperación de la misma del ester de tiocarbamato.

10 10ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", caracterizado porque la preparación de esteres tiocarbámicos mediante la reacción de un solución acuosa de un cloruro de carbamilo que tiene la fórmula



15 en la que R₁ y R₂ son independientemente alquilo que tiene dese 1 hasta 12 átomos de carbono inclusive; y

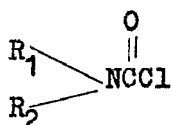


20 en la que R es bencilo, que comprende el hacer reaccionar dichos compuestos en una solución acuosa de caústica de exceso basada en el mercaptano a una temperatura que va desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 100°C, con agitación y recuperado de la misma el ester tiocarbámico.

25

11*) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", caracterizado porque la preparaci3n de esteres tiocarb3micos mediante la reacci3n de una soluci3n acuosa de cloruro de carbamilo que tiene la f3rmula

5



en la que R₁ y R₂ independientemente son alquilo que tiene desde 1 hasta 12 3tomos de carbono inclusive; y

10



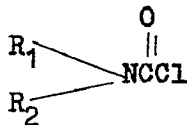
en la que R es haloalquenilo que tiene por lo menos un aglutinado doble y de 2 hasta 6 3tomos de carbono, inclusive, y el halo es seleccionado del cloro, el bromo, el yodo y el fl3ur; que comprender el hacer reaccionar dichos compuestos en una soluci3n acuosa de ca3stica en exceso basada sobre el mercaptano a una temperatura que va desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 100°C, con agitaci3n y recuperaci3n de la misma del ester tiocarb3mico.

15

20

12*) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", caracterizado porque la preparaci3n de esteres tiocarb3micos mediante la reacci3n de un cloruro de carbamilo que tiene la f3rmula

25



en la R₁ y R₂ son independientemente alquilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, inclusive; y

5

RSH

en la que R es bencilo sustituido en el que los substitutivos son seleccionados de entre el cloro, la alcoxia baja que tenga de 1 hasta 4 átomos de carbono inclusive, el intro, el cloro, el trifluorometilo, que comprende el hacer reaccionar dichos compuestos en una solución acuosa de caústica de exceso basada sobre el mercaptano a una temperatura que va desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 100°C con agitación y con recuperación de la misma del ester tiocarbámico.

10

15

13ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", según la reivindicación 8ª, caracterizado porque dicho cloruro de carbamilo es cloruro de hexaidro-1H-azepina-1 carbamilo y dicho mercaptano es mercaptano de etilo.

20

14ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", según la reivindicación 9ª, caracterizado porque dicho cloruro de carbamilo es cloruro de carbamilo butiletilo y dicho mercaptano es mercaptano de n-propilo.

25

15ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", según la reivindicación 9ª, caracterizado porque dicho cloruro de carbamilo es cloruro de carbamilo dipropilo y dicho mercaptano es mercaptano de etilo.

5

16ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS", según la reivindicación 10ª, caracterizado porque dicho cloruro de carbamilo es cloruro de carbamilo di-n-propilo.

10

17ª) "NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS".

Todo ello tal y como queda expuesto en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veintinueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y ados espacios.

15

MADRID, 25 Abril 1.974

LUIS M.ª DE ZUNZUNEGUI
POR PODER

