

**CONCEDIDA**

-7 JUL. 1976

Pat. 435 435 155/06 //  
AOLN 11/06

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

correspondiente a la solicitud de concesión de una..

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: Ihara Chemical Industry Co., Ltd. y Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., de nacionalidades japonesas.

RESIDENCIA: 1, Kyobashi 2-chome, Chuo-ku, Tokio y - 6-2, 2-chome, Ote-machi, Chiyoda-ku, Tokio.

Inventores: Zenichi Sato, Keiichiro Takagi y Masami chi Shimizu, que ceden sus derechos a las empresas solicitantes.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE TIOLCARBAMATOS".

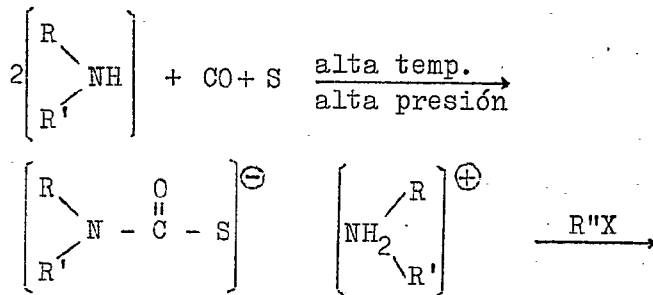
Prioridad: Patente U.S.A. n.º 454.619 del 25-3-74.

1 La presente memoria descriptiva tiene como fin  
la declaración del objeto sobre el que ha de recaer el privile-  
gio de explotación industrial y comercial, exclusivo en el te-  
rritorio nacional, de una Patente de Invención de acuerdo con  
5 la vigente Legislación sobre Propiedad Industrial que, como el  
enunciado indica, se trata de "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE  
TIOLCARBAMATOS".

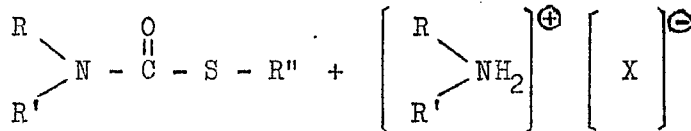
10 La invención presente se refiere a la utiliza-  
ción de tiolcarbamatos como herbicidas y acaricidas. Más en  
particular, la presente invención se refiere a un procedimien-  
to de preparación de un tiolcarbamato de elevada pureza, ha-  
ciendo reaccionar una amina, un sulfuro de carbonilo y un halu-  
ro de alquilo, con cuyo procedimiento se evitan los problemas  
de polución en las aguas de desagüe industrial.

15 Ya se conocen una serie de procedimientos de  
preparación de tiolcarbamatos, que incluyen:

1.- En una cuba de reacción se cargan una amina  
secundaria, monóxido de carbono y azufre, a los que se hace  
reaccionar a temperatura y presión elevadas, dando una sal amí-  
nica del correspondiente ácido tiolcarbámico. La sal amínica  
20 del ácido tiolcarbámico, así obtenida, se hace reaccionar en-  
tonces con un haluro de alquilo, dando el tiolcarbamato, tal  
como aparece en el siguiente esquema de reacción (Patente USA  
nº 3.151.119).

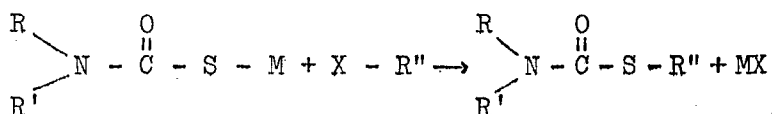
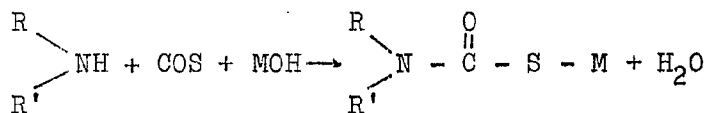


- 3 -



1 Sin embargo, debido a la baja estabilidad de la  
 5 sal amónica del ácido tiolcarbámico, formada en el proceso co-  
 mo un producto intermedio, así como en razón del hecho de que  
 este procedimiento implica necesariamente la utilización de ca-  
 lor y presión, se forman cantidades considerables de productos  
 de descomposición y/o subproductos, lo que se deriva en bajas  
 10 riquezas del tiolcarbamato de baja pureza así obtenido. Más  
 aún, el inconveniente más serio del procedimiento consiste en  
 que, como se aludió anteriormente, genera cantidades considera-  
 bles de productos indeseados, lo que provoca serios problemas  
 ecológicos. En razón de los problemas de polución que presenta  
 este procedimiento es industrialmente impracticable.

15 2.- En otro procedimiento, se hace reaccionar  
 sulfuro de carbonilo con una amina secundaria, en presencia de  
 un hidróxido alcalino, dando la sal, del metal alcalino, del  
 ácido tiolcarbámico, la cual sal se hace reaccionar posterior-  
 mente con un haluro de alquilo en presencia de acetona, meta-  
 20 nol o etanol, dando un tiolcarbamato de producto final, tal co-  
 mo se representa en el siguiente esquema de reacción (Patente  
 japonesa nº publicación 28.427/1973).



30 Sin embargo, la sal del metal alcalino del áci-  
 do tiolcarbámico, producida en el primer paso de este proceso,

1 se obtiene en una solución acuosa, mientras que el haluro de  
alquilo no es soluble en el sistema acuoso. Según esto, al ob-  
jeto de realizar la reacción en un sistema homogéneo, se hace  
necesario utilizar un disolvente orgánico hidrofílico, tal co-  
5 mo la acetona, metanol o etanol, lo cual representa un grave  
inconveniente, debido a que el disolvente orgánico hidrofílico  
utilizado, contamina inevitablemente las aguas de evacuación  
industriales y, en consecuencia, produce la polución de los  
ríos. Así pues, este procedimiento vuelve a ser inutilizable  
10 como procedimiento industrial práctico, a causa de los proble-  
mas ecológicos.

De ahí que se haga sentir la necesidad de un mé-  
todo de producción de tiolcarbamatos, que sea práctico indus-  
trialmente y que venza los problemas citados de polución.

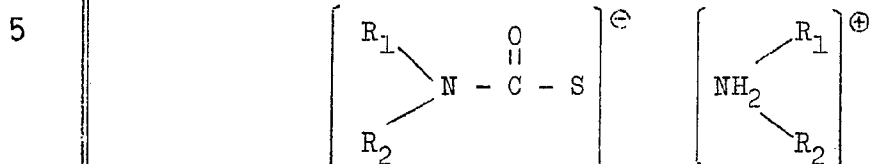
15 De acuerdo con lo anterior, uno de los objeti-  
vos de la invención presente consiste en la concepción de un  
procedimiento perfeccionado de preparar tiolcarbamatos de ele-  
vada pureza y con un alto rendimiento, sin que este procedi-  
miento implique problemas de polución o contaminación.

20 Este y otros objetivos de la invención, como se  
rán ilustrados con mayor claridad en la memoria presente, pue-  
den obtenerse por un procedimiento de preparación de un tiol-  
carbamato, en el que en primer lugar se hace reaccionar una  
amina secundaria, de fórmula:

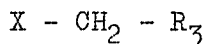


donde (R<sub>1</sub>) y (R<sub>2</sub>) son los mismos o diferentes radicales, repre-  
sentando cada uno de ellos hidrógeno, alquilo, alcoxi, alque-  
30 nil, alcoxi-alquil, ciclo-alquil, hidroxialquil, benzil o fe-

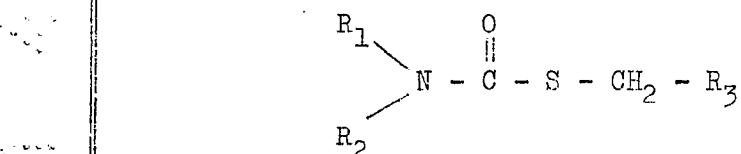
1 nil, o bien (R<sub>1</sub>) y (R<sub>2</sub>) combinados constituyen un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno con sulfuro de carbonilo, con lo que se forma una sal amínica del ácido tiolcarbámico, como producto intermedio, y de fórmula:



donde (R<sub>1</sub>) y (R<sub>2</sub>) se definen como anteriormente; y haciendo reaccionar, a continuación, este producto intermedio con un haluro de alquilo, de fórmula:



donde (X) representa un halógeno y (R<sub>3</sub>) representa hidrógeno, alquilo de cadena corta, o bien un naftil o fenil que puede sustituirse con halógeno, alquil, alcoxi, alquiltio, ciano o nitro, obteniéndose un tiolcarbamato de fórmula:

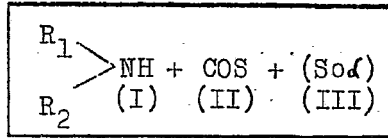


20 donde (R<sub>1</sub>), (R<sub>2</sub>), (R<sub>3</sub>) se han definido anteriormente; estando este procedimiento caracterizado porque se utiliza como agente de reacción un disolvente orgánico que es muy poco soluble, o completamente insoluble, en agua, el cual disuelve la sal amínica del ácido tiolcarbámico.

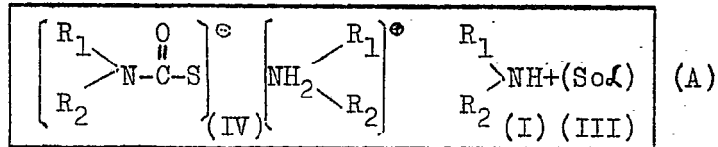
25 En el siguiente diagrama de flujo se representa el procedimiento de la presente invención.

30

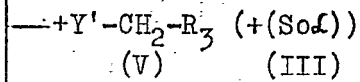
1



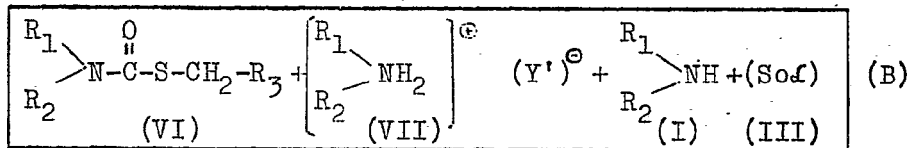
5



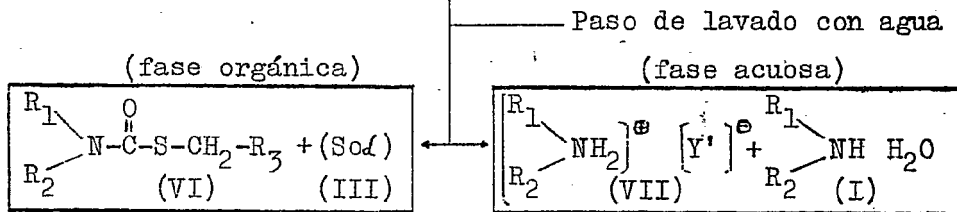
10



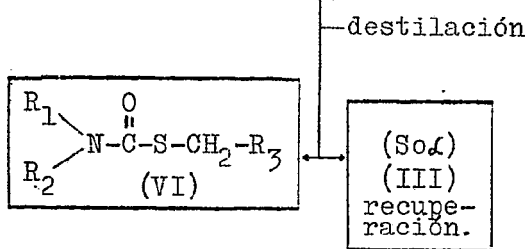
15



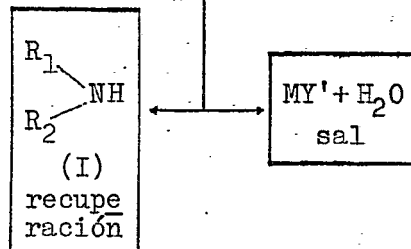
20



25



30



1 En la secuencia de reacciones, los radicales (R<sub>1</sub>), (R<sub>2</sub>), (R<sub>3</sub>) y (X) han sido definidos con anterioridad, (So ) representa un disolvente especial y (MOH) representa un hidróxido alcalino.

5 En el procedimiento, se hace reaccionar una cantidad algo menor que 0'48 moles de sulfuro de carbonilo con 1'0 moles de la amina (I), en presencia del disolvente especial (III), de donde se obtiene una mezcla de reacción (A) que incluye: la sal amónica del ácido tiolcarbámico (IV), la amina  
10 (I) que no ha reaccionado y el disolvente especial (III). La sal amónica del ácido tiolcarbámico (IV), componente de la mezcla (A), se mezcla y reacciona con una cantidad estequiométricamente equivalente del haluro de alquilo (V), lo que da como consecuencia una mezcla de reacción (B), que incluye el tiolcarbamato (VI), la sal amónica (VII), la amina que no ha reaccionado (I) y el disolvente especial (III). La amina (I) no  
15 reaccionada y la sal de amonio (VII) se lavan con agua en la mezcla de reacción (B). La solución acuosa que contiene la amina (I) no reaccionada y la sal de amonio (VII), se lava a continuación con una solución acuosa de un álcali. La amina se se  
20 para de la solución por destilación. El licor madre, o fase del disolvente, se somete a destilación, obteniéndose así la separación del disolvente especial (III) de un tiolcarbamato (VI) técnico de elevado grado de pureza. De esta forma, las ca  
25 racterísticas fundamentales de la invención presente son: (1) el uso de un disolvente orgánico especial, y (2) la reacción de 0'48-0'01, con preferencia 0'48-0'1, y especialmente 0'48-0'30 moles de sulfuro de carbonilo por cada mol de la amina (I). Si el sulfuro de carbonilo se utiliza en cantidades por encima  
30 del 0'48 moles por mol de la amina (I), la sal amónica del áci

1 do tiolcarbámico (IV) formada puede experimentar una descompo-  
sición que produce  $\text{SH}_2$ ), azufre y similares. Los productos de  
descomposición así formados reaccionan con el haluro de alqui-  
lo (V), formando el monosulfuro  $\text{R}_3\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{R}_3$  y el disulfuro  
5  $\text{R}_3\text{CH}_2\text{-S}_2\text{-CH}_2\text{R}_3$  que son subproductos indeseables que disminuyen  
la pureza del tiolcarbamato (VI) formado, así como el rendi-  
miento de la reacción. Si se utilizan cantidades aún mayores  
de sulfuro de carbonilo, como 0'1 moles de COS por mol de ami-  
na, se impide la formación de la sal amínica del ácido tiolcar-  
10 bámico (IV), disminuyendo así el rendimiento en tiolcarbamato.  
Al objeto de reducir al máximo la cantidad de amina (I), no  
reaccionada, que entra en el proceso de recuperación, mante-  
niendo un rendimiento elevado del producto final, se recomien-  
da que el volumen de sulfuro de carbonilo que reaccione sea  
15 del orden de 0'48-0'30 moles por mol de amina.

La cantidad del disolvente orgánico especial  
(III) utilizado en las reacciones es, preferentemente de 50g-  
500g. por mol de la amina (I). Si la cantidad del disolvente  
especial utilizado es excesivamente pequeña, la sal amínica  
20 del ácido tiolcarbámico puede precipitarse, lo que impide la  
realización del siguiente paso. Si la cantidad del disolvente  
especial utilizado es demasiado grande, se alarga el tiempo de  
recuperación del disolvente, y se exige una mayor cantidad de  
energía para recuperar el disolvente. Cuando se hace reaccio-  
25 nar la amina (I) con el sulfuro de carbonilo, la amina (I) se  
disuelve en el disolvente especial (III) y el sulfuro de carbo-  
nilo (II) se introduce gradualmente en la amina en agitación  
constante. La reacción se comprueba y verifica en todo momento  
de manera que la formación del tiolcarbamato de amina (IV) se  
30 mantiene a un nivel que es inferior al 96% de la cantidad este

1 quiométrica de la amina adicionada inicialmente. Expresado de  
 otra forma, se controla la reacción manteniendo la cantidad de  
 5 sulfuro de carbonilo adicionado, por debajo de los 0'48 moles  
 por un mol de la amina (I). Para verificar el avance de la  
 reacción indicada con anterioridad, se determina la cantidad  
 formada de la sal de amina (IV), por una titración técnica que  
 utiliza una solución de ClH, 1/2 N y un medidor de pH, por una  
 cantidad específica de la mezcla de reacción. La cantidad de  
 la sal amínica del ácido tiolcarbámico se calcula por la si-  
 10 guiente ecuación:

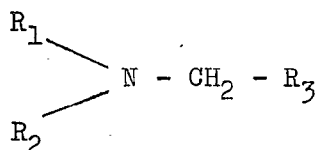
$$\text{Sal amínica del} \\ \text{ácido tiolcarbámico (\%)} = \frac{(T_2 - T_1) \times 1/2 \times f \times M \times 1/2}{10^3 \times S} \times 10^2$$

15 donde ( $T_1$ ) y ( $T_2$ ) representan las cantidades en mililitros de  
 la solución de ClH, 1/2 N, requeridas respectivamente para al-  
 canzar los puntos de inflexión de la curva de valoración pH,  
 que corresponde a la sal amínica (IV) y (EDA); (f) representa  
 un factor del ClH, 1/2 N; (M) representa el peso molecular de  
 la sal amínica del ácido tiolcarbámico; y (S) representa la  
 20 cantidad de muestra de la mezcla de reacción.

La reacción se lleva a cabo a 0-60°C, preferen-  
 temente 10-50°C. Si la temperatura de reacción es mayor que el  
 valor máximo indicado, la sal amínica del ácido tiolcarbámico  
 (IV) que se forma tiende a reaccionar con la amina libre (I)  
 25 que permanece sin reaccionar, formando subproductos indesea-  
 bles, tales como derivados de urea, SH<sub>2</sub> y similares.

El segundo paso de la reacción, paso en el que  
 la sal amínica del ácido tiolcarbámico (IV) se hace reaccionar  
 con el haluro de alquilo (V), se lleva a cabo en virtud de la  
 30 adición del haluro de alquilo gota a gota a la mezcla (A) agi-

1 tada, mezcla que comprende la sal amínica del ácido tiolcarbá-  
 mico (IV), la amina (I) no reaccionada y el disolvente orgáni-  
 co especial (III), a 0-60°C y con preferencia a 10-50°C. Se re-  
 5 comienda la reacción de un equivalente del haluro de alquilo  
 (V) con la sal amínica del ácido tiolcarbámico (IV), si bien  
 la velocidad de reacción del haluro de alquilo (V) con la ami-  
 na no reaccionada (I), en la mezcla de reacción (A), es mucho  
 más lenta que la velocidad de reacción del haluro de alquilo  
 (V) con la sal amínica del ácido tiolcarbámico (IV). Si se uti-  
 10 liza un gran exceso de haluro de alquilo (V), la amina no reac-  
 cionada (I) reacciona con el haluro de alquilo (V), produciendo  
 como subproducto un compuesto de metilenaamina que presenta  
 la fórmula:



15

Al objeto de asegurar una reacción uniforme y  
 regular del haluro de alquilo (V) con la mezcla de reacción  
 (A), se disuelve previamente el haluro de alquilo (V) en el di-  
 20 solvente orgánico especial (III), y a continuación se adiciona  
 esta solución a la mezcla de reacción (A).

20

25

Los disolventes orgánicos apropiados incluyen  
 aquellos que tienen la fórmula  $\text{O} \text{---} R_n$ , donde  $n$  es 0, 1 ó 2, y  
 $R$  representa hidrógeno, halógenos o radicales alquílicos de ca-  
 dena corta, de 1 a 6 átomos de carbono, tales como el benceno,  
 tolueno, o-,m-,p-xileno, etilvenceno, clorobenceno, dicloroben-  
 ceno y similares.

30

Las aminas (I) apropiadas, utilizadas en el pre-  
 sente invento, incluyen dimetilamina, dietilamina, di-n-propil-  
 amina, di-iso-propilamina, di-n-butilamina, di-iso-butilamina,

- 11 -

1 diamilamina, bis(2-etilexil)amina, dialilamina, metiletilamina  
metilbutilamina, metilfenilamina, etilfenilamina, bis(2-hidro-  
xietil)amina, dibenzilamina, pirrolidina, piperidina. morfoli-  
na, hexilimina y similares.

5 Los haluros de alquilo apropiados para esta in-  
vención incluyen los haluros de alquilo o aralquilo, tales co-  
mo de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-bu-  
tilo,  $\alpha$ -naftilmetilo,  $\beta$ -naftilmetilo, bencilo, o-,m-,p-cloro-  
bencilo, o-,m-,p-bromobencilo, o-,m-,p-iodobencilo, o-,m-,p-  
10 fluorobencilo, 2,3-,2,4-,2,5-,3,4-,3,5-diclorobencilo, 2-,3-,6  
4-metilbencilo, 2-,3-,6 4-etilbencilo, 2-,3-,6 4-propilbencilo  
2-,3-,6 4-iso-propilbencilo, 2-,3-,6 4-butilbencilo, 2-,3-,6 4  
metoxibencilo, 2-,3-,6 4-etoxibencilo, 2-,3-,6 4-propiloxiben-  
cilo, 2-,3-,4-metiltilbencilo, 2-,3-,6 4-etiltilbencilo, 2-,  
15 3-,6 4-nitrobencilo, 2-,3-,6 4-cianobencilo, 3-cloro o bromo-  
4-metoxibencilo, 3-cloro o bromo-4-etoxibencilo, 3-cloro o bro-  
mo-4-metilbencilo, 3-cloro o bromo-4-etilbencilo. Los aniones  
haluro incluyen el cloruro, bromuro y yoduro.

20 De acuerdo con la presente invención, la sal  
amínica del ácido tilarbámico (IV) puede mantenerse de forma  
estable en la mezcla de reacción (A), si la relación de sulfu-  
ro de carbonilo a la amina (I) se controla dentro de los lími-  
tes especificados. La amina no reaccionada tampoco reacciona  
con el haluro de alquilo, y sólo la sal amínica del ácido tior-  
25 carbámico reacciona con el haluro de alquilo. De acuerdo con  
ésto, las reacciones secundarias pueden ser evitadas con lo  
que se consigue el tiorcarbamato producto, de gran pureza y  
con un elevado rendimiento en la reacción. Además, puede redu-  
cirse muy sensiblemente la contaminación de las aguas residua-  
30 les, lo que hace que el procedimiento presente una gran venta-

1 ja desde el punto de vista de explotación a escala industrial.

Habiendo descrito en líneas esenciales la presente invención, se podrá alcanzar una posterior comprensión del mismo, haciendo referencia a una serie de ejemplos específicos que se dan a continuación a título de ejemplos específicos que se dan a continuación a título de ejemplo ilustrativo y de ninguna forma limitativo.

#### EJEMPLO 1

10 1.- En una cuba de reacción, se disolvieron 146'3 g. (2'0 moles) de dietilamina en 400 g. de tolueno, y se introdujo sulfuro de carbonilo en la solución en remoción, a la temperatura de 15-20°C y a razón de 50 cm<sup>3</sup>/min. De tiempo en tiempo durante la reacción se tomaron muestras de alrededor de 3 g., que se extrajeron de la mezcla en reacción. Cada una de las muestras se diluyó con 100 ml de agua y se valoró con 15 ClH, 1/2 N (factor 1'025), al objeto de determinar el punto de inflexión de la curva pH, así como para determinar la concentración de la sal N,N-dietilamínica del ácido N,N-dietil-tiolcarbámico en la mezcla de reacción. Cuando la concentración del COS ascendió a 32'62%, lo que indicaba que 0'958 moles de 20 sulfuro de carbonilo habían ya reaccionado, y que en la disolución de reacción permanecían 0'084 moles de la dietilamina que no había reaccionado, se paralizó la aportación de COS a la mezcla de reacción (A).

25 2.- Una solución de 151'4 g. (0'94 moles) de p-clorobencilcloruro en 300 g. de tolueno, se adicionó gota a gota a la mezcla de reacción (A), en remoción, que contenía 193'99 g. (0'94 moles) de la sal N,N-dietilamínica del ácido N,N-dietiltiolcarbámico, a una temperatura de 30-35°C. Se mantuvo esta temperatura en la solución, hasta que se completó la 30

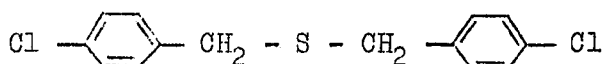
- 13 -

1 reacción. A continuación, la mezcla de reacción se lavó por tres veces con 500 ml. de agua, y la capa de disolvente orgánico se separó de la capa acuosa.

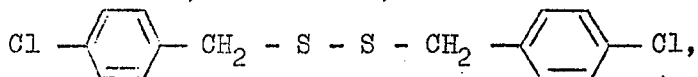
3.- A la capa acuosa separada en el paso (2) se añadieron 45 g. de hidróxido de sodio y la dietilamina se recuperó, por destilación a presión reducida (pureza del 98'5%, rendimiento del 98%).

4.- La capa de disolvente orgánico del paso (2) se lavó una vez con 500 ml. de HCl-1N, y dos veces con 1000 ml. de agua, secándose a continuación sobre  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro. Se retiró el disolvente tolueno por destilación a baja presión, dando el producto. La cantidad de tolueno recuperado fué 696'5 g. (pureza del 99%; rendimiento del 99'5%).

5.- De acuerdo con el análisis cromatográfico gaseoso del producto obtenido en el paso (4), el carbamato producto comprendía 98'56% del producto deseado S-(p-clorobencil)-N,N-dietil-tiolcarbamato; 0'17% del di(p-clorobencil) sulfuro de fórmula:



0'27% del di(p-clorobencil) di-sulfuro, de fórmula:



0'26% tolueno, 0'07% de p-clorobencilcloruro, 0'51% de p-clorobenzal-cloruro y 0'15% de p-clorotolueno, como impurezas.

6.- Después de la recuperación del tolueno en el paso (4), el producto se purificó por destilación, donde se obtuvieron 245'5 g. (rendimiento del 99'5%) de S-(p-clorobencil)-N,N-dietil-tiolcarbamato, en forma de líquido incoloro.

7.- Se combinaron las aguas utilizadas en el lavado de los pasos (3) y (4), se oxidó y trató para ajustar el pH por un procedimiento convencional, al objeto de hallar los

- 14 -

1 límites de demanda de oxígeno bioquímico (BOD) en las aguas re  
siduales, tal como lo describe el Standard industrial japonés  
K 0102. El (BOD) del agua residual del presente ejemplo así  
5 tratada fué sólo de 0'007 g. por gramo de S-(p-clorobencil)-N,  
N-dietilcarbamato. Por otro lado, en el proceso convencional  
de preparación de S-(p-clorobencil)-N,N-dietilcarbamato hacien  
do reaccionar Sodio N,N-dietiltiolcarbamato con p-clorobencil-  
cloruro, el (BOD) del agua utilizada en el lavado fué de 0'136  
10 g. por gramo de S-(p-clorobencil)-N,N-dietil-tiolcarbamato pro  
ducido. De esta forma, el (BOD) de las disoluciones de lavado  
del presente ejemplo fué 19 veces mejor que el (BOD) del agua  
residual del proceso convencional.

#### EJEMPLO 2

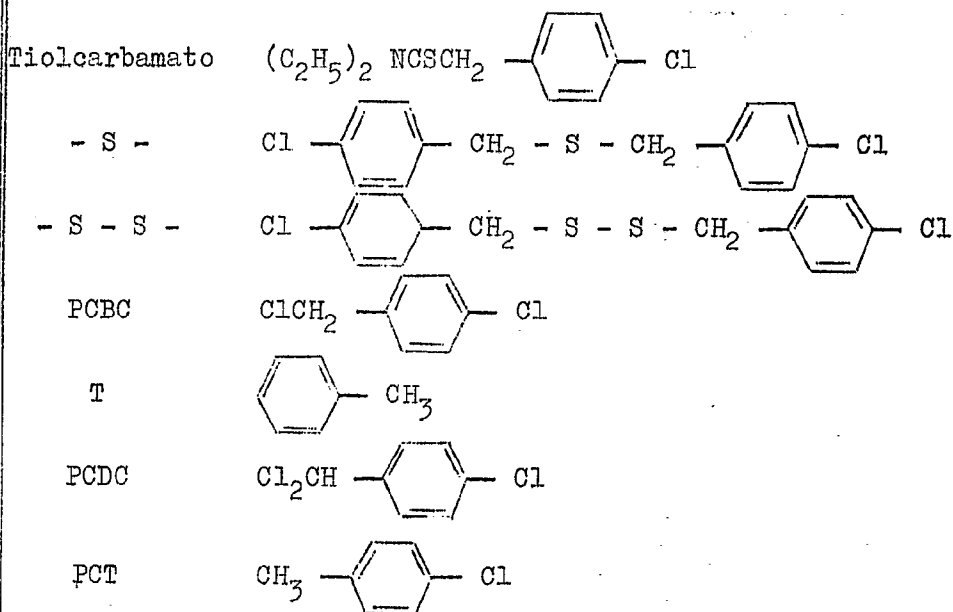
15 1.- De acuerdo con el procedimiento del ejemplo  
1-(1), se disolvieron 146'28 g. (2'0 moles) de dietilamina en  
400 g. de tolueno, introduciéndose luego sulfuro de carbonilo  
en la solución anterior. Cuando la concentración de la sal N,  
N-dietil-amínica del ácido N,N-dietil tiolcarbámico alcanzó el  
20 32'51%, lo que indicaba que habían reaccionado 0'955 moles de  
sulfuro de carbonilo, y que 0'090 moles de dietilamina permane  
cían sin reaccionar en la mezcla de reacción, se paró la reac  
ción, guardándose la mezcla de reacción a la temperatura am  
biente. A determinados intervalos de tiempo se tomaron mues  
tras, por cada 100 g. de la mezcla de reacción, la cual conte  
25 nía 32'51 g. (0'15 moles) de la sal N,N-dietilamínica del áci  
do N,N-dietil tiolcarbámico. De análoga forma que en el paso  
1-(2), se añadieron gota a gota 24'2 g. (0'15 moles) de p-clo  
robencilcloruro a la mezcla de reacción muestreada, y la mez  
cla de reacción resultante se lavó con tres porciones de 50 ml  
30 de agua. Asimismo, de forma análoga que en el paso 1-(4), se

1 destiló el tolueno de la capa de disolvente orgánico y, de  
 acuerdo con el paso 1-(5), se analizó el producto de reacción  
 por cromatografía gaseosa, al objeto de medir el cambio por ma-  
 5 duración en la sal N,N-dietilamínica del ácido N,N-dietil-tiol-  
 carbámico. Los resultados de la prueba de maduración se repre-  
 sentan en la Tabla 1.

TABLA 1

Período de maduración de la sal amínica, (horas)	Pureza del producto	Subproducto		Materia prima no reaccionada		Impurezas en materia prima	
		Tiolcarbamato	-S-	-S-S-	PCBC	T	PCDC
0	98'61	0'19	0'21	0'05	0'28	0'50	0'15
24	98'62	0'19	0'22	0'05	0'27	0'51	0'14
48	98'60	0'19	0'24	0'06	0'27	0'50	0'14
72	98'58	0'21	0'25	0'04	0'27	0'50	0'14

Observaciones:



Como se observa en la Tabla 1, la sal amínica

1 del ácido tiolcarbámico, preparada al hacer reaccionar menos  
de 0'48 moles de sulfuro de carbonilo con 1'0 moles de la ami-  
na, permaneció estable tras una maduración de 72 horas a la  
5 reaccionada, y según ésto la mezcla de reacción podría hacerse  
reaccionar con el haluro de alquilo, al objeto de obtener un  
tiolcarbamato de elevada pureza. Por otra parte, sin embargo,  
la sal amínica del ácido tiolcarbámico, existente en la mezcla  
de reacción preparada al hacer reaccionar más de 0'48 moles de  
10 sulfuro de carbonilo con 1'0 moles de amina, resultó ser ines-  
table y no pudo guardarse sin descomponerse. Cuando se añadió  
el haluro de alquilo a la mezcla de reacción descompuesta; au-  
mentó la concentración de subproductos tales como los monosul-  
furos y similares, y descendió la pureza del tiolcarbamato.  
15 Los resultados obtenidos con este experimento se describen a  
continuación, con la Referencia 1.

20 Cuando se adicionó un mayor exceso de sulfuro  
de carbonilo a 1'0 moles de la amina, la sal amínica del ácido  
tiolcarbámico se convirtió en muy inestable y de fácil descom-  
posición, debido al hecho de que la presencia de la sal amíni-  
ca era muy pequeña o nula. Cuando se hizo reaccionar posterior-  
mente el haluro de alquilo con la mezcla de reacción, se forma-  
ron grandes cantidades de monosulfuro, disulfuro y subproduc-  
tos análogos, y descendió notablemente la pureza y concentra-  
25 ción del tiolcarbamato. Los resultados aparecen en la Referen-  
cia 2.

#### REFERENCIA 1

30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, a ex-  
cepción de que se hicieron reaccionar 0'999 moles de sulfuro  
de carbonilo con 2'0 moles de dietilamina, con lo que permane-

- 17 -

1 cieron en la disolución 0'002 moles de dietilamina. En la Tabla 2 se representan los resultados del ensayo de maduración.

TABLA 2

5

Período de maduración - de la - sal amí-nica. (horas)	Pureza del producto	Subproducto		Materia prima no reaccionada		Impurezas en materia prima	
	Tiolcarbamato	-S-	-S-S-	PCBC	T	PCDC	PCT
0	91'87	2'39	4'75	0'06	0'27	0'51	0'15
24	87'92	4'62	6'49	0'05	0'26	0'51	0'14
48	80'65	6'43	11'93	0'05	0'27	0'51	0'15
72	76'86	9'85	12'37	0'04	0'27	0'52	0'15

REFERENCIA 2

15 Se repitió el proceso del ejemplo 2, a excepción de que se introdujo un gran exceso de sulfuro de carbono, aún con posterioridad a haberse alcanzado una concentración de la sal N,N-dietilamínica del ácido N,N-dietil tiolcarbámico, en la mezcla de reacción, de un valor del 34'03%. Los resultados del ensayo de maduración se representan en la Tabla 3.

20

TABLA 3

25

Período de maduración - de la - sal amí-nica. (horas)	Pureza del producto	Subproductos		Materia prima no reaccionada		Impurezas en materia prima	
	Tiolcarbamato	-S-	-S-S-	PCBC	T	PCDC	PCT
0	57'03	11'21	30'26	0'61	0'27	0'48	0'15
24	42'73	15'99	39'82	0'56	0'27	0'49	0'15
48	34'81	23'01	40'78	0'54	0'26	0'46	0'14
72	30'67	24'94	42'98	0'53	0'27	0'46	0'15

30

1

EJEMPLO 3

5

1.- De acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 1, se disolvieron 90'17 g. (2'0 moles) de dimetilamina en 400 g. de tolueno, y se introdujo sulfuro de carbonilo en la solución en agitación a 15-20°C, a razón de 50 cm<sup>3</sup>/min.

10

Quando la concentración de la sal N,N-dimetilamínica del ácido N,N-dimetiltiolcarbámico en la mezcla de reacción hubo alcanzado el 26'12%, lo que indicaba que habían reaccionado 0'957 moles de sulfuro de carbonilo, así como que permanecían sin reaccionar 0'086 moles de dimetilamina, se paró la reacción, en la que se obtuvieron 538'6 g. de una mezcla de reacción.

15

2.- A 290'6 g. de mezcla de reacción del paso (1) se añadió gota a gota una solución de 77'3 g. (0'50 moles) de 2,5-dimetilbencilcloruro en 300 g. de tolueno, manteniendo la mezcla en agitación. La mezcla de reacción del paso (1) contenía 75'90 g. (0'505 moles) de la sal N,N-dimetilamínica del ácido N,N-dimetiltiolcarbámico, a 30-35°C, y la mezcla obtenida con la adición del 2,5-dimetilbencilcloruro se mantuvo durante tres horas a la misma temperatura, para completar la reacción. La mezcla de reacción se lavó con tres partes de 500

20

ml. de agua, 500 ml. de ClH-1N y dos partes de 1000 ml. de agua. La mezcla de reacción se secó en SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhidro, y se destiló el tolueno a reducida presión. De acuerdo con el análisis cromatográfico en fase gaseosa del producto de reacción, la pureza del producto como S-(2,5-dimetilbencil)-N,N-dimetiltiolcarbamato fué del 97'31%.

25

30

3.- El producto de reacción fué purificado posteriormente por destilación, dando 109'6 g. de S-(2,5-dimetilbencil)-N,N-dimetiltiolcarbamato en forma de un líquido incoloro, que presenta una temperatura de ebullición de 136-140°C.

1 por 0'012 mmHg. (concentración 98'2%).

#### EJEMPLO 4

5 1.- De acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, se disolvieron 198'4 g. (2'0 moles) de hexilimina en 400 g. de tolueno, y se introdujo a continuación sulfuro de carbonilo en la solución en agitación a 15-20°C, a razón de 50 cm<sup>3</sup>/min. Cuando la concentración de la sal hexilimínica del ácido N,N-hexilmetilentiolcarbámico hubo alcanzado el 36'97%, lo que indicaba que habían ya reaccionado 0'942 moles de sulfuro de carbonilo y que 0'116 moles de hexilimina permanecían en la mezcla de reacción se paró la reacción, en la que se obtuvieron 645'5 g. de mezcla de reacción.

10 2.- Una solución de 77'9 g. (0'50 moles) de yoduro de etilo en 300 g. de tolueno se adicionó gota a gota a 15 350'2 g. de la mezcla de reacción del paso (1) en agitación, la cual contenía 129'47 g. (0'50 moles) de la sal hexilimínica del ácido N,N-hexametilen tiolcarbámico, a 30-35°C. La mezcla se mantuvo en este margen de temperaturas por espacio de tres horas, al objeto de completar la reacción. La mezcla de reacción se lavó por tres veces con 500 ml. de agua, 500 ml. de 20 ClH-1N y 2 partes de 1000 ml. de agua. La capa orgánica se secó con SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhidro, y se destiló el tolueno a baja presión. El análisis cromatográfico en fase gaseosa del producto, mostró que la pureza del S-etil-N,N-hexametilen tiolcarbamato era 25 del 97'73%.

30 3.- El producto se purificó posteriormente por destilación, dando 91'5 g. de un líquido incoloro de S-etil-N,N-hexametilen tiolcarbamato, que tiene una temperatura de ebullición de 83°C/0'2 mmHg. (concentración 97'8%).

- 20 -

1

EJEMPLO 5

1. - De acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, se disolvieron 90'20 g. (2'0 moles) de dimetilamina en 400 g. de tolueno y se introdujo sulfuro de carbonilo en la mezcla en agitación a 15-20°C, a razón de 50 cm<sup>3</sup>/min. Cuando la concentración de la sal N,N-dimetil amínica del ácido N,N-dimetil tiolcarbámico alcanzó el 26'07%, lo que indicaba que ya habían reaccionado 0'954 moles del sulfuro de carbonilo, y que permanecían sin reaccionar 0'089 moles de la dimetilamina, se paró la reacción, en la que se obtuvieron 538'1 g. de mezcla de reacción.

5

10

2. - Una solución de 110'5 g. (0'5 moles) de  $\beta$ -naftilmetilbromuro en 300 g. de tolueno se adicionó gota a gota a 290'3 g. de la mezcla de reacción en agitación, que contenía 75'68 g. (0'5 moles) de sal N,N-dimetil-amínica del ácido N,N-dimetil-tiolcarbámico a 30-35°C. La mezcla se mantuvo durante tres horas a esta temperatura. La mezcla de reacción se lavó tres veces con 500 ml. partes de agua, una parte de 500 ml. de ClH, 1N y otras dos partes de 1000 ml. de agua. La capa orgánica se secó con SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhidro, y se destiló el tolueno al vacío. El análisis cromatográfico en fase gaseosa del producto de reacción mostró que la pureza del S-( $\beta$ -naftilmetil) N,N-dimetil tiolcarbamato era del 96'9%.

15

20

25

3. - El producto de reacción se purificó posteriormente por destilación al vacío, dando 119'9 g. de un líquido amarillo viscoso de S-( $\beta$ -naftilmetil)-N,N-dimetil tiolcarbamato, que tiene una temperatura de ebullición de 148-153°C por 0'02 mmHg. (concentración 97'8%).

EJEMPLOS 6-20

30

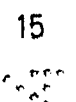
De acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1,

1 se prepararon una serie de tiolcarbamatos a partir de varias  
aminas y varios haluros de alquilo y de sulfuro de carbonilo  
en varios disolventes orgánicos. En estas reacciones se verifi  
có la concentración de la sal amínica del tiolcarbamato de for  
5 ma periódica, al objeto de determinar el instante del cese de  
las reacciones, manteniéndose la cantidad de sulfuro de carbo  
nilo añadido por debajo de un cierto porcentaje que fué infe  
rior a 0'48 moles de sulfuro de carbonilo por 1 mol de la ami  
na. Se encontró que la sal amínica del ácido tiolcarbámico per  
manecía estable en todos los casos.

10



15



20

25

30

35

40

45

50

Juzgando por el análisis cromatográfico en fase gaseosa del producto de reacción obtenido al hacer reaccionar el haluro de alquilo con la mezcla de reacción descrita con anterioridad y que contenía la sal amínica del ácido tiolcarbámico, los productos contenían menos que el 0'2% del monosulfuro  $R_3CH_2SCH_2R_3$  y menos del 0'3% del disulfuro  $R_3CH_2SSCH_2R_3$ .

Las materias primas y los resultados de los ejemplos 6-20 se representan en la Tabla 4, en la que la temperatura de reacción (1) es la correspondiente a la del paso (1) es decir, la temperatura a la que la amina y el sulfuro de carbonilo reaccionan en el disolvente; y la temperatura de reacción (2) es la del paso (2), es decir la temperatura a la que la sal amínica y el haluro de alquilo reaccionan en el disolvente. La columna encabezada por "moles de COS" indica la fracción molar del sulfuro de carbonilo por 1 mol de amina. La pureza de los tiolcarbamatos finales se midió por análisis cromatográfico en fase gaseosa, mientras que la concentración está basada en el haluro de alquilo.

TABLA 4

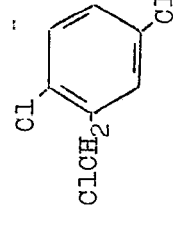
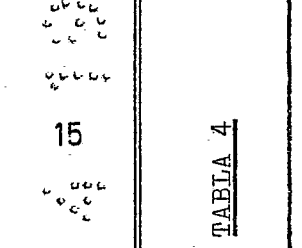
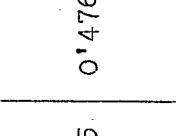
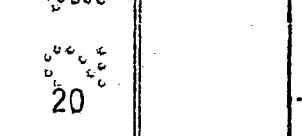
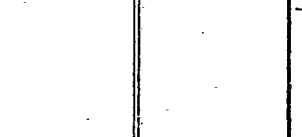
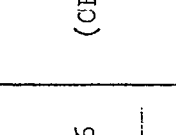
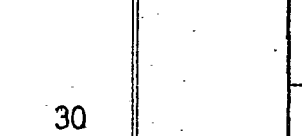
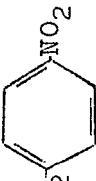

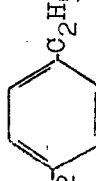
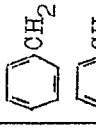
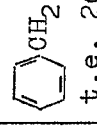
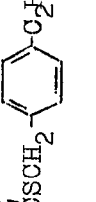
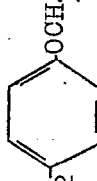
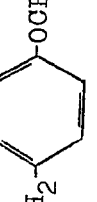
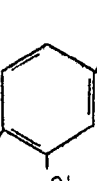

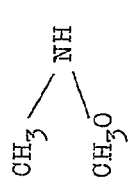
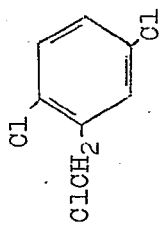
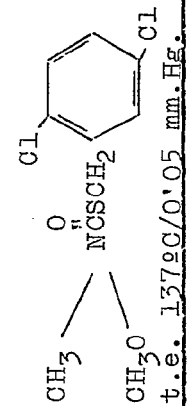
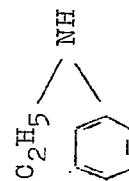
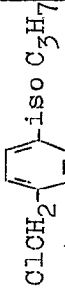
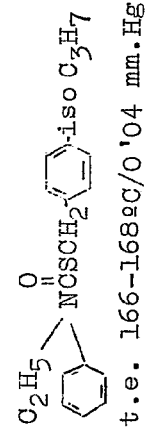
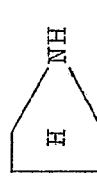
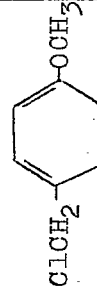
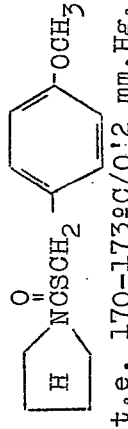
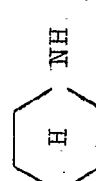
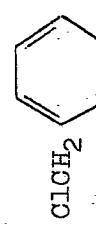
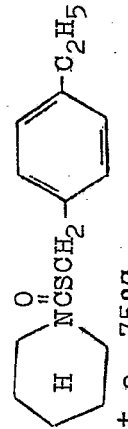
Ej.	Amina	Disolvente.	Temper. reacción °C (1)	Moles de CO <sub>2</sub>	Haluro de alquilo	Temper. reacc. °C (2)	Producto (temperatura ebullición)	Concent. (Pureza)
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	dicloro benceno	10-15	0'476		30-35	 t.e. 148-150°C/0'06 mmHg.	96'1% (98'8%)
7	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	benceno	15-20	0'476		30-35	 t.e. 145-158°C/0'01 mmHg.	97'6% (98'4%)
8	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	benceno	15-20	0'478	I - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20-25	 t.e. 51-53°C/0'5 mm.Hg.	98'0% (98'8%)
9	(CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	benceno	15-20	0'475		35-40	 t.e. 144-145°C/0'02 mmHg.	98'4% (98'4%)

TABLA 4

Ej.	Amina	Disolvente.	Temper. reacción °C (1)	Moles de COS	Haluro de alquilo	Temper. reacc. °C (2)	Producto (temperatura ebullición)	Concent. (Pureza)
10	$(\text{HOC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	tolueno	15-20	0'477		30-35	$\text{HOC}_2\text{H}_5$ $\text{HOC}_2\text{H}_5$ $\text{O}$ $\parallel$ $\text{NCSCH}_2$  t.e. 150°C/0'08 mm.Hg.	96'9% (98'4%)
11	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$	tolueno	15-20	0'477		35-40	  $\text{O}$ $\parallel$ $\text{NCSCH}_2$  t.e. 200-205°C/0'1 mm.Hg.	96'4% (98'7%)
12	$\text{CH}_3$ $\text{N}$ $\text{n-C}_4\text{H}_9$	benceno	15-20	0'475		30-35	$\text{CH}_3$ $\text{N}$ $\text{n-C}_4\text{H}_9$ $\text{O}$ $\parallel$ $\text{NCSCH}_2$  t.e. 147-150°C/0'1 mm.Hg.	98'7% (98'3%)
13	$\text{CH}_3$ $\text{N}$ $\text{n-C}_4\text{H}_9$	benceno	15-20	0'476		30-35	$\text{CH}_3$ $\text{N}$ $\text{n-C}_4\text{H}_9$ $\text{O}$ $\parallel$ $\text{NCSCH}_2$  t.e. 152-157°C/0'08 mm.Hg.	98'3% (98'1%)

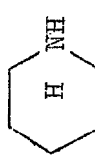
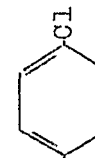
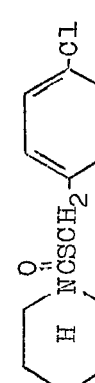

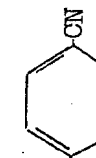
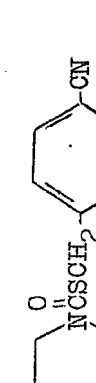
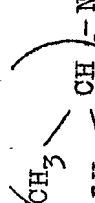
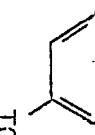
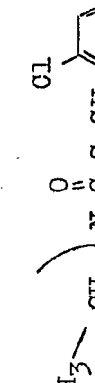
1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

TABLA 4

Ej.	Amina	Disolvente	Temper. reacción °C (1)	Moles de COS	Haluro de alquilo	Temper. reacc. °C (2)	Producto (temperatura ebullición)	Concent. (Pureza)
14		tolueno	15-20	0'475		30-35	 t.e. 137°C/0'05 mm.Hg.	99'0% (98'5%)
15		xileno	15-20	0'472		30-35	 t.e. 166-168°C/0'04 mm.Hg.	98'3% (98'5%)
16		xileno	15-20	0'477		35-40	 t.e. 170-173°C/0'2 mm.Hg.	98'8% (98'6%)
17		tolueno	15-20	0'476		35-40	 t.e. 75°C.	99'1% (98'8%)

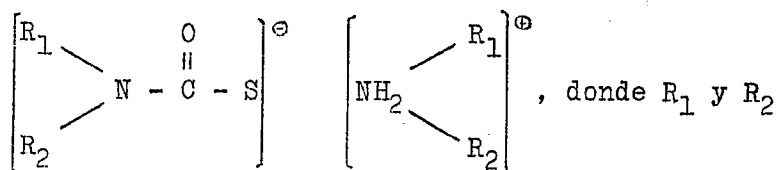
1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

TABLA 4

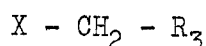
Ej.	Amina	Disolvente.	Temper. reacción °C (1)	Moles de COS	Haluro de alquilo	Temper. reacc. °C (2)	Producto (temperatura ebullición)	Concent. (Pureza)
18		tolueno	15-20	0'473		35-40	 t.e. 59-60°C.	99'4% (98'5%)
19		tolueno	15-20	0'475		35-40	 t.e. 45-47°C.	98'2% (98'1%)
20		NH tolueno	15-20	0'475		35-40	 142 146°C/0'04 0'05mmHg.	98'5% (98'8%)



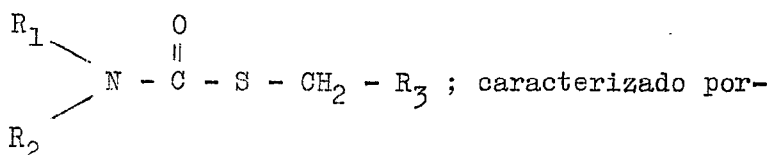
1 xi, alquenil, alcoxialquil, cicloalquil, hidroxialquil, bencil  
o fenil, o bien  $R_1$  y  $R_2$  combinados constituyen un anillo hete-  
rocíclico que contiene nitrógeno con sulfuro de carbonilo, con  
lo que se obtiene un producto intermedio, formado por una sal  
5 amínica del ácido tiolcarbámico, y que tiene de fórmula:



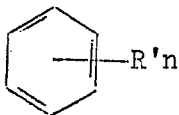
10 tienen el mismo significado que el anteriormente descrito; don-  
de este producto intermedio se hace reaccionar con un haluro  
de alquilo que presenta la fórmula:



15 donde  $X$  representa un halógeno y  $R_3$  representa hidrógeno, al-  
quilo de cadena corta, naftil o fenil que pueden estar susti-  
tuídos con halógeno, alquil, alcoxi, alquiltio, ciano o nitro,  
obteniéndose así un tiolcarbamato de fórmula:



20 que la reacción citada, de la amina secundaria con el sulfuro  
de carbonilo, tiene lugar en presencia de un disolvente orgáni-  
co de fórmula:



25 donde  $n$  es cero, uno ó dos y  $R'$  representa hidrógeno, halógeno  
o alquilo de cadena corta, el cual disolvente es muy poco o na-  
da soluble en agua, pero disuelve la sal amínica del ácido  
tiolcarbámico.

30 2ª) Procedimiento de obtención de tiolcarbama-  
tos, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracte-  
rizado porque por cada mol de amina se hacen reaccionar menos

1 de cero con cuarenta y ocho moles de sulfuro de carbonilo.

3<sup>a</sup>) Procedimiento de obtención de tiolcarbama-  
tos, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracte-  
rizado porque por mol de amina se hace reaccionar una cantidad  
5 comprendida entre cero con cuarenta y ocho y cero con diez mo-  
les de sulfuro de carbonilo; y porque la amina que no ha reac-  
cionado se recupera después de reaccionar el producto interme-  
dio, en presencia de la amina, con el haluro de alquilo.

10 4<sup>a</sup>) Procedimiento de obtención de tiolcarbama-  
tos, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracte-  
rizado porque la reacción del producto intermedio, en presen-  
cia de la amina, con el haluro de alquilo tiene lugar a cero  
a sesenta grados centígrados.

15 5<sup>a</sup>) Procedimiento de obtención de tiolcarbama-  
tos, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracte-  
rizado porque el disolvente orgánico es diclorobenceno, bence-  
no, tolueno o xileno, y la amina es dimetilamina, dietilamina,  
di-n-propilamina, di-iso-propilamina, di-n-butilamina, di-iso-  
dibutilamina, diamilamina, bis(2-etil-hexil) amina, dialilami-  
na, metiletilamina, metilbutilamina, metilfenilamina, etilfe-  
nilamina, bis(2-hidroxietil) amina, dibencilamina, pirrolidina  
20 piperidina, morfolina o hexilimina.

25 6<sup>a</sup>) Procedimiento de obtención de tiolcarbama-  
tos, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracte-  
rizado por la introducción de sulfuro de carbonilo en una solu-  
ción de dietilamina en disolvente orgánico, con una relación  
molar, respecto a la dietilamina, que es inferior a cero con  
cuarenta y ocho; adicionándose entonces haluro de p-cloroben-  
cil a la mezcla de reacción que contiene dietilamina libre a  
30 cero a sesenta grados centígrados, con lo que se forma el

1 S-(p-clorobencil)-N,N-dietil tiolcarbamato.

7<sup>a</sup>) Procedimiento de obtención de tiolcarbama-  
tos, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracte-  
rizado porque se introduce sulfuro de carbonilo en una solu-  
5 ción dimetilamina en disolvente orgánico, con una relación mo-  
lar del citado sulfuro, con respecto a la citada dimetilamina,  
de un valor inferior a cero con cuarenta y ocho; adicionándose  
entonces 2,5-dimetilbencil haluro a la mezcla de reacción que  
contiene dimetilamina libre a cero a sesenta grados centígra-  
10 dos, con lo que resulta la formación de S-(2,5-dimetil-bencil)  
N,N-dimetil tiolcarbamato.

8<sup>a</sup>) Procedimiento de obtención de tiolcarbama-  
tos, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracte-  
rizado porque se introduce sulfuro de carbonilo en una solu-  
15 ción de hexilimina en disolvente orgánico, con una relación mo-  
lar del citado sulfuro de carbonilo, con respecto a la citada  
hexilimina, de un valor inferior a cero con cuarenta y ocho;  
adicionándose entonces haluro de etilo a la mezcla de reacción  
que contiene hexilimina libre a cero a sesenta grados centígra-  
20 dos, con lo que resulta la formación de S-etil-N,N-hexametilen  
tiolcarbamato.

9<sup>a</sup>) Procedimiento de obtención de tiolcarbama-  
tos, en todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracte-  
rizado porque se introduce sulfuro de carbonilo en una solu-  
25 ción de dimetilamina en disolvente orgánico, con una relación  
molar del citado sulfuro de carbonilo, con respecto a la cita-  
da dimetilamina, de un valor inferior a cero con cuarenta y  
ocho; adicionándose entonces haluro de  $\beta$ -naftilmetil a la mez-  
cla de reacción que contiene dimetilamina libre a cero a sesen-  
30 ta grados centígrados, lo que hace que resulte la formación de

- 30 -

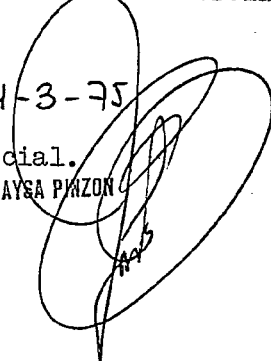
1 S-( $\beta$ -naftilmetil)-N,N-dimetil tiolcarbamato.

10<sup>a</sup>) "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE TIOLCARBAMATOS".

5 Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria descriptiva que consta de treinta hojas, mecanografiadas por una sólo cara.

Madrid, a 24-3-75

El Agente Oficial.  
MIGUEL FERNANDEZ-LOAYSA PINZON  
P. P.



10

15

20

25

30