

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	4577	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	13 ABR. 1977		

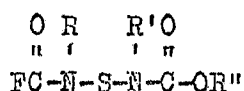
P.- 64.957

PATENTE DE INVENCION

43 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
636.371	1.12.75	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F/A01N	453.779
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE FLUORURO DE CARBAMATO-CARBAMOILO"		
71 SOLICITANTE (ES)		
UNION CARBIDE CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Wei Chuan Liang		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 La presente invención se refiere a una novedosa
clase de compuestos de fluoruro de carbamato-carbamoilo
y a su preparación.

5 Los novedosos compuestos de la presente inven-
ción son compuestos correspondientes a la siguiente fórmu-
la general:



10 en la cual:

R y R' son iguales o diferentes y son grupos al-
quilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono.

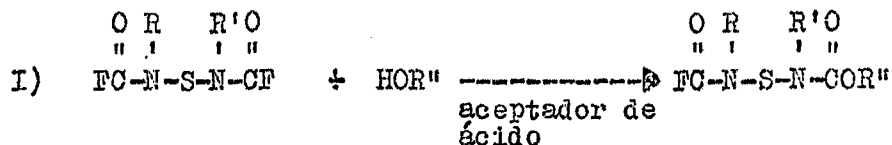
R'' es un grupo alquilo, cicloalquilo, fenilalqui-
lo, naftilalquilo o heterocicloalquilo sustituido o insus-
tituido en el cual la mitad heterocíclica es un anillo
15 alicíclico de cinco o seis miembros que incluye en cual-
quier combinación, uno o dos grupos oxígeno, azufre, sulfi-
nilo o sulfonilo y que también puede incluir un grupo ami-
no, alquilamino o carbonilo divalente; en el cual los sus-
tituyentes permitidos sobre dichos grupos son uno o más
20 grupos halógeno, nitrilo, alquilo, alquiltio, alcoxi, al-
quilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxicarboniloxilamino,
alquilcarbonilamino en cualquier combinación o R'' es alco-
xialquilenoxialquilo, alcoxi(dialquilenoxi)alquilo o alco-
xi(trialquilenoxi)alquilo; con la condición de que excep-
to cuando R'' es alquilo, ninguna mitad alquilo o alquile-
no en cualquier grupo R'' puede incluir más de seis átomos
de carbono.

30 Los compuestos preferidos de acuerdo con la pre-
sente invención son aquellos en los cuales R y R' son am-

1 bos metilo.

2 Estos compuestos son útiles como intermediarios
 3 en la preparación de composiciones plaguicidas por reacción
 4 con compuestos oxima tales como 2-oximino-1,4-ditiano para
 5 formar compuestos de bis-carbamato unidos por un radical
 6 sulfenilo. Por ejemplo, el 2-oximino-1,4-ditiano se puede
 7 hacer reaccionar con fluoruro de N-(N'-etoxicarbonil-N'-
 8 metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo en presencia de un
 9 aceptador de ácido para dar 2- $\left[\left[\text{-O-} \left[\text{N-metil-N-(N'-me-} \right. \right. \right. \right.$
 10 $\left. \left. \left. \text{til-N'-(etoxicarbonilaminosulfenil)-carbamoil} \right] \text{oximino} \right] \right.$
 11 $\left. \left. \left. \left[\text{1,4-ditiano} \right. \right. \right. \right.$ que exhibe sobresalientes propiedades insecti-
 12 cidas y acaricidas. La preparación y utilidad de tales com-
 13 puestos de bis-carbamato, producidas haciendo reaccionar
 14 compuestos de acuerdo con la presente invención con compo-
 15 siciones oxima y otros compuestos que contienen hidrógeno
 16 activo se describen con mayor detalle en la solicitud co-
 17 pendiente de patente de Estados Unidos de América No. de
 18 Serie (Docket 10588), presentada conjuntamente con la pre-
 19 sente, titulada "Compuestos Bis-Carbamato Asimétricos".

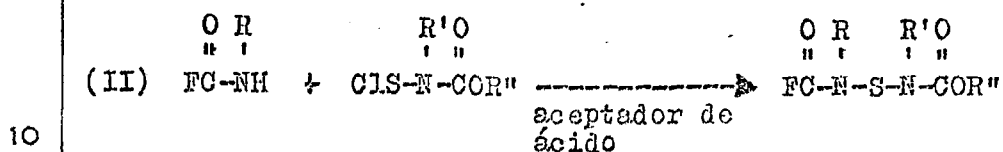
20 Los novedosos compuestos de acuerdo con la presen-
 21 te invención se pueden preparar en una variedad de maneras.
 22 Un método para preparar determinados compuestos de acuerdo
 23 con la presente invención es mediante el procedimiento ilus-
 24 trado en el siguiente esquema general de reacción:



30 En el esquema general de reacción y aquellos que

1 se describen a continuación, R, R' y R'' tienen los signifi-
cados dados precedentemente.

5 Otra reacción que se puede emplear para la prepa-
ración de los compuestos de acuerdo con la presente inven-
ción es ilustrada por el siguiente esquema general de reac-
ción:



15 Estas reacciones son llevadas a cabo en presencia
de por lo menos un equivalente de un aceptador de ácido que
puede ser o una base orgánica o inorgánica tal como la tri-
etilamina, diazabicyclooctano, piridina o hidróxido de so-
dio o potasio.

20 Estas reacciones también se pueden poner en prác-
tica normalmente en presencia de un solvente inerte, tal
como un éter, hidrocarburo clorado o solvente aromático o
cualquiera de los muchos solventes orgánicos inertes usa-
dos para tales reacciones. Son ilustrativos de los solven-
tes inertes que se pueden emplear el cloruro de metileno,
cloroformo, dioxano, tetrahidrofurano, benceno, tolueno,
acetona, dimetoxietano, dimetilformamida, acetonitrilo y
lo similar.

25 Las temperaturas de reacción no son críticas en
la realización de estas reacciones y pueden estar dentro
del margen de aproximadamente -50°C hasta aproximadamente
100°C (223 a 373°K). Estas reacciones son llevadas a cabo
preferentemente a temperatura que oscila desde alrededor
30

1 de 0°C hasta alrededor de 40°C (273 a 313°K).

5 Los compuestos de fluoruro de bis-carbamoilo empleados como material de partida en el procedimiento I se pueden preparar convenientemente haciendo reaccionar fluoruro de hidrógeno y un isocianato de alquilo para formar fluoruro de N-alquilcarbamoilo que se puede hacer reaccionar entonces con dicloruro de azufre en presencia de un aceptador de ácido para producir el compuesto de fluoruro de bis-carbamoilo deseado.

10 Los compuestos de oxima y los compuestos de cloro-sulfenilo empleados como materiales de partida en los procedimientos descritos precedentemente son clases de compuestos conocidas que se pueden preparar por medios convencionales. Véanse por ejemplo las patentes estadounidenses Nos. 3.752.841, 3.726.908, 3.843.669, 3.843.689 y las patentes belgas Nos. 813.206 y 815.513.

15 Los siguientes ejemplos representativos se presentan para ilustrar más claramente la preparación de los novedosos compuestos de acuerdo con la presente invención:

20 Ejemplo I

Preparación de fluoruro de N-(N'-etoxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo

25 A una solución de 72,0 g (0,7 mol de dicloruro de azufre en 200 ml de cloruro de metileno enfriada a 0°C (273°K) se le agregó, bajo una atmósfera de nitrógeno, una mezcla de 51 g (0,5 mol) de N-metil etil carbamato y 51,0 g (0,5 mol) de trietilamina en 100 ml de cloruro de metileno durante un período de una hora, mientras que la tempera-

30

1 tura era mantenida a -4° a 5°C (269 a 278°K). Después de
agitar durante 1 hora a 0° a 5°C (273 a 278°K) la mezcla
fue filtrada y el filtrado fue concentrado. Se usaron he-
xanos para extraer el producto orgánico del residuo que
5 contenía una pequeña cantidad de sal amínica. Después de
filtrar y concentrar, se obtuvo $94,0$ g de aceite color ám-
bar.

Se agregó fluoruro de hidrógeno anhidro (10 , g,
 $0,5$ mol) a 600 ml de cloruro de metileno a 0°C (273°K) en
10 un reactor de polietileno equipado con un agitador de ace-
ro inoxidable y un pozo de termocupla y un condensador de
hielo seco de polietileno. Se agregó por gotas isociana-
to de metilo ($28,5$ g. $0,5$ mol); la temperatura se mantuvo
entre -6 y 0°C (267 y 273°K). Después de agitar durante 1
15 hora a 0° a 5°C (273 a 278°K), se agregó una solución de
 94 g del N-clorotiocarbamato preparada precedentemente en
 100 ml de cloruro de metileno a la mezcla de reacción, se-
guida por un agregado por gotas de $51,0$ g ($0,5$ mol) de tric-
tilamina. La mezcla fue calentada a temperatura ambiente.
20 Se agregó agua. Después de mezclar a fondo, las capas fue-
ron separadas. La capa orgánica inferior fue lavada con
una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, y
luego con agua hasta que el papel tornasol demostró que
estaba neutralizada, se secó sobre sulfato de magnesio
25 anhidro, se filtró y se concentró para dar $97,00$ g (92%)
de un residuo oleoso. La destilación bajo presión reducida
rindió $68,4$ g de fluoruro de N-(N'-etoxicarbonil-N'-metila-
minosulfenil)-N-metil carbamóilo, p. e. $77^{\circ}\text{C} = 350^{\circ}\text{K}/0,24$
mm.

Análisis

Calc. para $\begin{matrix} C & H & FN & O & S \\ 6 & 11 & 2 & 3 \end{matrix}$ = C, 34,28; H, 5,28; N, 13,33

Encontrado = C, 34,05; H, 5,13; N, 13,10.

Ejemplo IIPreparación de fluoruro de N-(N'-n-butoxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo

A una solución de 45,2 g (0,44 mol) de dicloruro de azufre en 200 ml de cloruro de metileno enfriada a -5°C (268°K) bajo una atmósfera de nitrógeno se agregó una solución preparada con 50,9 (0,4 mol) de N-metilcarbamato de n-butilo, 44,5 g (0,44 mol) de trietilamina y 100 ml de cloruro de metileno. El agregado insumió 2 horas, tiempo durante el cual la temperatura fue mantenida entre -15°C y 0°C (258 y 273°K). Después de agitar durante 1 hora la mezcla fue filtrada bajo una atmósfera positiva de nitrógeno, y el filtrado fue concentrado. Se removió el sólido extra yendo el producto con hexanos. Después de filtrar la solución de hexano fue concentrada para dar 57,3 g de N-clorotio-N-metilcarbamato de n-butilo.

Se agregó fluoruro de hidrógeno anhidro (8 g, 0,4 mol) a 400 ml de cloruro de metileno a 0°C (273°K) en un reactor de polietileno. Se agregó isocianato de metilo (22,8 g, 0,4 mol) a -5°C hasta 0°C (268 a 273°K) en 0,5 hora. Después de agitar durante una hora a 0°C (273°K), se agregó una solución de 57,3 g de N-clorotio-N-metilcarbamato de n-butilo en 100 ml de cloruro de metileno a la mezcla de reacción, seguido por una adición por gotas de 40,5 g

1 (0,4 mol) de trietilamina. Después de calentar a tempera-
tura ambiente, se agregó 300 ml de agua con agitación vigo-
rosa. La capa orgánica inferior fue lavada con solución sa-
turada de bicarbonato de sodio, luego con agua hasta que
5 las lavaduras se convirtieron en neutras, se secaron sobre
sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró para
dar 57,6 g de residuo oleoso. La destilación bajo presión
reducida dio 32,1 g de fluoruro de N-(N'-n-butoxi-carbonil-
-N'-metileminosulfenil)-N-metilcarbamoilo. P.e. 92°C =
10 365°K/0,30 mm.

Análisis

Calc. para C₈H₁₅N₂O₃S: C, 40,33; H, 6,35; N, 11,76

15 Encontrado: C, 39,23; H, 6,46; N, 11,23

Ejemplo III

Preparación de fluoruro de N-(N'-t-butoxicarbonil-N'- metilaminosulfenil)-N-Metilcarbamoilo

20 A una solución de 62 g (0,6 mol) de dicloruro de
azufre en 200 ml de cloruro de metileno enfriada a 0°C ba-
jo una atmósfera de nitrógeno se le agregó una solución pre-
parada con 50,9 g (0,4 mol) de N-metilcarbamato de t-buti-
25 lo, 44,5 g (0,44 mol) de trietilamina y 100 ml de cloruro de
metileno. La temperatura se mantuvo a -2° a 5°C (271 a
278°K) durante el agregado. Después de agitar durante una
hora adicional a 5°C (278°K), la mezcla fue filtrada bajo
una atmósfera positiva de nitrógeno, y el filtrado fue con-
30 centrado. Se removió el sólido extrayendo el producto con

1 hexano. Al cabo de filtrar la solución de hexano fue con-
centrada para dar 81,5 g de N-clorotio-N-metilcarbamato de
t-butilo.

5 Se agregó fluoruro de hidrógeno anhidro (8 g, 0,4
mol) a 400 ml de cloruro de metileno a 0°C (273°K) en un
reactor de polietileno. Se agregó isocianato de metilo
(22,8 g, 0,4 mol) a temperatura de -10° a 0°C (263 a 273°K)
en 0,5 hora. Después de agitar durante una hora a 0°C (273°
K) se agregó una solución de 81,6 g de N-clorotio-N-metil-
10 carbamato de t-butilo en 100 ml de cloruro de metileno, se-
guido por una adición por gotas de 40,5 g (0,4 mol) de tric-
etilamina. La mezcla se dejó calentar hasta temperatura am-
biente. Se agregó 300 ml de agua con agitación vigorosa.
La capa orgánica inferior fue lavada con una solución sa-
15 turada de bicarbonato de sodio, luego con agua hasta que
las lavaduras resultaron neutras, y se secó sobre sulfato
de magnesio anhidro, filtrándose y concentrándose para dar
86,9 g de un residuo oleoso. La destilación bajo presión
reducida dio 63 g. de fluoruro de N-(N'-t-butoxi-carbonil-
20 -N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo, p.e. 82°C =
355°K/1,25 mm.

Análisis

25 Calc. para C₈H₁₅FN₂O₃S: C, 40,33; H, 6,35; N, 11,76

Encontrado : C, 40,04; H, 6,49; N, 11,52.

Ejemplo IVPreparación de fluoruro de N-(N'-2-metoxietoxicarbonil-N'-metileminosulfenil)-N-metilcarbamoilo

5 A una solución de 72,0 g (0,7 mol) de dicloruro de azufre en 200 ml de cloruro de metileno enfriada a 0°C bajo una atmósfera de nitrógeno se le agregó una solución preparada con 66,6 g (0,5 mol) de N-metilcarbamato de 2-metoxietoxi, 55,7 g (0,55 mol) de trietilamina y 100 ml de cloruro de metileno. El agregado insumió 2,5 horas mientras que la temperatura se mantuvo a -10°C a 4°C (263 a 277°K). Después de agitar durante una hora adicional a 5°C (278°K), la mezcla fue filtrada bajo una atmósfera positiva de nitrógeno, y el filtrado fue concentrado. El sólido se removi6 extrayendo el producto líquido en 300 ml de hexanos. Al cabo de la filtración, la solución de hexanos fue concentrada para dar 106,52 g de N-clorotio-N-metilcarbamato de 2-metoxietilo.

20 Se agregó fluoruro de hidrógeno anhidro (10,0 g, 0,5 mol) a 400 ml de cloruro de metileno a 0°C (273°K) en un reactor de polietileno. Se agregó isocianato de metilo (28,6 g, 0,5 mol) a temperatura de -10°C a 0°C (263 a 273°K) durante un período de 0,5 hora. Después de agitar durante una hora a 0°C (273°K), se agregó una solución de 106,5 g de N-clorotio-N-metilcarbamato de 2-metoxietilo en 100 ml de cloruro de metileno, seguido por un agregado por gotas de 50,7 g (0,5 mol) de trietilamina. La mezcla fue agitada a 0°C (273°K) durante una hora más. Después de calentar hasta temperatura ambiente, se agregó 300 ml de agua y 30 la mezcla fue agitada vigorosamente. La capa orgánica fue

1 lavada con una solución acuosa saturada de bicarbonato de
sodio, luego con agua hasta que las lavaduras resultaron
neutras, fue secada sobre sulfato de magnesio anhidro, fil-
trada y concentrada para dar 111 g de residuo oleoso. La
5 destilación bajo presión reducida dio 74 g (61%) de fluoru-
ro de N-(N'-2-metoxietoxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-
-metilcarbamoilo, p.e. 107°C = 380°K/0,43 mm.

Análisis

10 Calc. para C₇H₁₃N₂O₂S : C, 34,99; H, 5,45; N, 11,66

Encontrado : C, 34,82; H, 5,54; N, 11,40

Ejemplo V

Preparación de fluoruro de N-(N'-n-dodeciloxicarbonil-N'- -metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo

15 A una solución de 62 g (0,6 mol) de dicloruro de
azufre en 200 ml de cloruro de metileno, enfriada a 0°C
20 (273°K) bajo una atmósfera de nitrógeno, se le agregó una
solución preparada con 97,4 g (0,4 mol) de N-metilcarbama-
to de n-dodecilo, 44,5 g (0,44 mol) de trietilamina y 150
ml de cloruro de metileno. El agregado insumió 2,3 horas,
durante las cuales la temperatura fue mantenida a -10° a
25 5°C. Después de agitar durante una hora adicional a 5°C,
la mezcla fue filtrada bajo una atmósfera positiva de nitró-
geno, y el filtrado fue concentrado. Se removi6 hidroclo-
ruro de trietilamina por extracción del producto en 200 ml
de hexano. Después de la filtración, la solución de hexa-
30 no fue concentrada para dar 125,6 g de N-clorotio-N-metil-

1 carbamato de n-dodecilo.

5 Se agregó fluoruro de hidrógeno anhidro (8 g, 0,4 mol) a 400 ml de cloruro de metileno a 0°C (273°K) en un reactor de polietileno. Se agregó isocianato de metilo (22,8 g, 0,4 mol) a -5°C hasta 0°C (268 a 273°K) en 0,5 hora. Al cabo de una hora de agitación a 0°C (273°K), se agregó una solución de 125,6 g de N-clorotio-N-metilcarbamato de n-dodecilo en 100 ml de cloruro de metileno, seguido por una adición por gotas de 40,5 g (0,4 mol) de trietilamina. La mezcla fue agitada a 0°C durante una hora y se dejó calentar hasta temperatura ambiente. Se agregó agua (300 ml) con agitación vigorosa. La capa orgánica fue lavada con una solución acuosa de bicarbonato de sodio, luego con agua hasta que las lavaduras resultaron neutras, secada sobre sulfato de magnesio anhidro, filtrada y concentrada para dar 129 g (92%) de fluoruro de N-(N'-n-dodeciloxi-carbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamato.

Análisis

20 Calc. para C₁₆ H₃₁ FN₂ O S : C, 54,82; H, 8,92; N, 7,99

Encontrado : C, 55,17; H, 9,09; N, 7,40

Ejemplo VI

25 Preparación de fluoruro de N-(N'-2-etilhexiloxi-carbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamato

30 A una solución de 62 g (0,6 mol) de dicloruro de azufre en 200 ml de cloruro de metileno enfriada a 0°C (273°K) bajo una atmósfera de nitrógeno fue agregada a una

1 solución de 75 g (0,4 mol) de N-metilcarbamato de 2-etil-
hexilo y 44,5 g (0,44 mol) de trietilamina en 100 ml de
cloruro de metileno a -10° a 3°C (263 a 276°K). El agrega-
do llevó 2 horas. Después de agitar durante 1 hora a 5°C ,
5 la mezcla fue filtrada bajo una atmósfera positiva de ni-
trógeno, y el filtrado fue concentrado. El producto fué
extraído en 200 ml de hexaños y el hidrocioruro de trieti-
lamina sólido fue filtrado. El filtrado fue concentrado
para dar 105,4 g de N-clorotio-N-metilcarbamato de 2-etil-
10 hexilo.

Se agregó fluoruro de hidrógeno anhidro (8 g, 0,4
mol) a 400 ml de cloruro de metileno a 0°C (273°K) en un
reactor de polietileno. Se agregó isocianato de metilo
(22,8 g, 0,4 mol) en 0,5 hora a temperatura de -10 a 0°C
15 (263 a 273°K). Después de agitar durante 1 hora a 0°C
(273°K), se agregó una solución de 105,4 g de N-clorotio-
N-metilcarbamato de 2-etilhexilo en 100 ml de cloruro de
metileno, seguido por un agregado por gotas de 40,5 g (0,4
mol) de trietilamina. La mezcla fue agitada a 0°C (273°K)
20 durante una hora y se dejó calentar hasta temperatura am-
biente. Se agregó agua (300 ml) con agitación vigorosa.
La capa orgánica fue lavada con una solución acuosa satu-
rada de bicarbonato de sodio, luego con agua hasta que las
lavaduras se hicieron neutras, secada sobre sulfato de mag-
nesio anhidro, filtrada y concentrada para dar 110 g de
25 residuo oleoso. La destilación bajo presión reducida dió
77 g (65%) de fluoruro de N-(N'-2-etilhexil-oxicarbonil-
N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo, p.e. $130^{\circ}\text{C} =$
30 $403^{\circ}\text{K}/0,5$ mm.

1 Análisis

Calc. para C₁₂ H₂₃ N₂ O₃ S : C, 48,96; H, 7,87; N, 9,51

Encontrado : C, 49,42; H, 7,60; N, 9,34.

5 Ejemplo VII

Preparación de fluoruro de N-(N'-benciloxycarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo

10 A una solución de 46,3 g (0,45 mol) de dicloruro de azufre en 200 ml de cloruro de metileno enfriada a 0°C (273°K) bajo una atmósfera de nitrógeno se agregó una solución de 49,6 g (0,3 mol) de N-metilcarbamato de bencilo y 33,4 g (0,33 mol) de trietilamina en 100 ml de cloruro de metileno a -6° a 5°C (267 a 278°K) en 2,3 horas. La mezcla fue agitada durante una hora más a 0°C (273°K) y luego filtrada bajo una atmósfera positiva de nitrógeno. El filtrado fue concentrado. El producto fue extraído en 200 ml de hexano y filtrado del hidrocioruro de trietilamina. El filtrado fue concentrado para dar 73 g de aceite.

15 Se agregó fluoruro de hidrógeno anhidro (6 g, 0,3 mol) a 400 ml de cloruro de metileno a 0°C en un reactor de polietileno. Se agregó isocianato de metilo (17,1 g, 0,3 mol) en 0,5 hora a -6° a 0°C (267 a 273°K). Después de agitar durante 1 hora a 0°C (273°K), se agregó una solución de 73 g de aceite preparada precedentemente en 100 ml de cloruro de metileno, seguido por un agregado por gotas de 23,3 g (0,23 mol) de trietilamina. La mezcla fue agitada a 0°C (273°K) durante una hora y se la dejó calentar hasta temperatura ambiente. Se agregó agua (300 ml) con

20

25

30

1 agitación vigorosa. La capa orgánica fue lavada con una
solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, luego
con agua hasta que las lavaduras resultaron neutras, se-
cada sobre sulfato de magnesio anhidro, filtrada y concen-
5 trada para dar 73 g de residuo. La destilación bajo pre-
sión reducida rindió 34 g (42%) de fluoruro de N-(N'-ben-
ciloxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo,
p.e. 152°C = 425°K/0,55 mm.

10 Análisis

Calc. para C H FN O S = C, 48,52; H, 4,81; N, 10,29
11 13 2 3

Encontrado = C, 48,41; H, 4,87; N, 10,12.

15 Ejemplo VIII

Preparación de fluoruro de N- $\left[\left[\text{N}' \right] \right]$ 2-(2-metoxietoxi)-
etoxicarbonil $\left[\right]$ -N'-metilaminosulfenil $\left[\right]$ -N-metilcarba-
moilo

20 A una solución de 46,3 g (0,45 mol) de dicloruro
de azufre en 200 ml de cloruro de metileno enfriada a 0°C
(273°K) bajo una atmósfera de nitrógeno se le agregó una
solución de 53,2 g (0,3 mol) de 2-(2-metoxietoxi)etilcar-
bamato de N-metilo y 33,4 g (0,33 mol) de trietilamina en
25 100 ml de cloruro de metileno a temperatura de -2° a 4°C
(271 a 277°K) en 2,3 hora. La mezcla fue agitada durante
una hora adicional a 5°C (278°K) y luego filtrada bajo una
atmósfera positiva de nitrógeno. Una vez que el filtrado
hubo sido concentrado, se agregaron 200 ml de hexanos para
30 extraer el producto. Se filtró el clorhidrato de trietila-

1 mina y el filtrado fue concentrado para dar un producto oleoso.

5 Se agregó fluoruro de hidrógeno anhidro (6,0 g, 0,3 mol) a 400 ml de cloruro de metileno a 0°C (273°K) en un reactor de polietileno. Se agregó isocianato de metilo (17,1 g, 0,3 mol) en 0,5 hora a temperatura de -7°C a 0°C (266 a 273°K). Después de agitar durante 1 hora a 0°C (273°K) se agregó una solución del intermediario oleoso preparado precedentemente en 100 ml de cloruro de metileno, seguido por un agregado por gotas de 30,4 g (0,3 mol) de trietilamina. La mezcla fue agitada a 0°C durante 1 hora y se dejó calentar hasta temperatura ambiente. Se agregó agua (300 ml) con agitación vigorosa. La capa acuosa fue saturada con cloruro de sodio y la capa orgánica fue lavada con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, dos veces con solución saturada de cloruro de sodio, secada sobre sulfato de magnesio anhidro, filtrada, y concentrada para dar 77 g (90%) de fluoruro de N-[N'-[2-(2-metoxietoxi)etoxicarbonil]-N'-metilaminosulfenil]-N-metilcarbamilo oleoso.

10

15

20

Análisis

Calc. para C₉H₁₇N₂O₅S = C, 38,02; H, 6,03; N, 9,85

25 Encontrado : C, 37,59; H, 6,16; N, 8,96.

30

Ejemplo IXPreparación de fluoruro de N- / N'-(1-metil-2-metoxietoxi-
carbonil)-N'-metilaminosulfenil / -N-metilcarbamoilo

5 A una solución de 61,7 g (0,6 mol) de dicloruro de
azufre en 200 ml de cloruro de metileno enfriada a 0°C
(273°K) bajo una atmósfera de nitrógeno se agregó una solu-
ción de 58,9 g (0,4 mol) de 1-metil-2-metoxietilcarbamato
de N-metilo y 44,5 g (0,44 mol) de trietilamina en 100 ml
10 de cloruro de metileno a -8° hasta 0°C (265 a 273°K) en 2
horas. La mezcla fue agitada durante una hora adicional a
temperatura de 0° a -5°C (273 a 278°K) y luego filtrada ba-
jo una atmósfera positiva de nitrógeno. Una vez concentra-
do el filtrado, se agregaron 200 ml de hexanos para extraer
15 el producto. Se filtró el hidrocloreuro de trietilamina y
el filtrado fue concentrado para dar 90 g de intermediario
oleoso.

20 Se agregó fluoruro de hidrógeno anhidro (8 g, 0,4
mol) a 400 ml de cloruro de metileno a 0°C (273°K) en un
reactor de polietileno. Se agregó isocianato de metilo
(22,8 g, 0,4 mol) a temperatura de -5° a 0°C (268 a 273°K)
en 0,5 hora. Después de agitar durante 1 hora a 0°C, se
agregó una solución de 90 g del intermediario oleoso pre-
cedente en 100 ml de cloruro de metileno, seguido por un
25 agregado por gotas de 40,5 g (0,4 mol) de trietilamina. La
mezcla fue agitada a 0°C (273°K) durante 1 hora, y se la
dejó calentar hasta temperatura ambiente. Se agregó agua
(300 ml) mientras se agitaba la mezcla vigorosamente. La
capa acuosa fue saturada con cloruro de sodio, y la capa
30 orgánica fue lavada con una solución acuosa saturada de

1 bicarbonato de sodio, luego con solución saturada de cloru
ro de sodio hasta quedar neutra, fue secada sobre sulfato
de magnesio anhidro, filtrada y concentrada para dar 95 g
de residuo. La destilación bajo presión reducida rindió
5 65,4 g de fluoruro de N- [N'-(1-metil-2-metoxi-etoxicarbo
nil)-N'-metilaminosulfenil] -N-metilcarbamoilo, p.e. 95°C
(368°K)/0,2 mm.

Análisis

10 Calc. para C₈H₁₅N₂O₂S : C, 37,79; H, 5,95; N, 11,02

Encontrado : C, 37,60; H, 6,00; N, 10,76

Los siguientes compuestos son representativos de
otros compuestos dentro del alcance de la presente inven-
ción y que se pueden preparar mediante los procedimientos
15 descriptos precedentemente:

Fluoruro de N-(N'-metoxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-
metilcarbamoilo.

20 Fluoruro de N-(N'-etoxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-
metilcarbamoilo.

Fluoruro de N-(N'-n-butoxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-
-N-metilcarbamoilo.

25 Fluoruro de N-(N'-t-butoxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-
-N-metilcarbamoilo.

N-(N'-2-etilhexiloxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-
metilcarbamoilo.

30 Fluoruro de N-(N'-n-dodeciloxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-

- 1 -N-metilcarbamoilo.
- Fluoruro de N-(N'-ciclohexiloxicarbonil-N'-metilamino-sulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- 5 Fluoruro de N-(N'-ciclopentiloxicarbonil-N'-metilamino-sulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- Fluoruro de N-(N'-benciloxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- 10 Fluoruro de N-(N'-o-clorobenciloxicarbonil-N'-metilamino-sulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- Fluoruro de N-(N'-m-clorobenciloxicarbonil-N'-metilamino-sulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- 15 Fluoruro de N-(N'-p-clorobenciloxicarbonil-N'-metilamino-sulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- Fluoruro de N-(N'-o-metoxibenciloxicarbonil-N'-metilamino-sulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- 20 Fluoruro de N-(N'-m-metoxibenciloxicarbonil-N'-metilamino-sulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- Fluoruro de N-(N'-p-metoxibenciloxicarbonil-N'-metilamino-sulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- 25 Fluoruro de N-(N'-o-nitrobenciloxicarbonil-N'-metilamino-sulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- Fluoruro de N-(N'-m-nitrobenciloxicarbonil-N'-metilamino-sulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- 30 Fluoruro de N-(N'-p-nitrobenciloxicarbonil-N'-metilamino-

- 1 sulfenil)-N-metilcarbamoilo.
Fluoruro de N-(N'-furfuriloxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- 5 Fluoruro de N-(N'-2-piridilmetiloxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo.
Fluoruro de N-(N'-2-tiofenmetiloxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- 10 Fluoruro de N-(N'-2-metoxietiloxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo.
Fluoruro de N-[N'-2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi] etoxicarbonil-N'-metilaminosulfenil]-N-metilcarbamoilo.
- 15 N-(N'-metil-N'-fluoroformilaminosulfenil)-2-oxazalidona.
Fluoruro de N-[N'-(3,4-diclorobenciloxicarbonil)-N'-metilaminosulfenil]-N-metilcarbamoilo.
Fluoruro de N-[N'-(3-metiltiobenciloxicarbonil)-N'-metilaminosulfenil]-N-metilcarbamoilo.
- 20 Fluoruro de N-[N'-(2,2,2-tricloroetoxicarbonil)-N'-propilaminosulfenil]-N-metilcarbamoilo.
Fluoruro de N-[N'-[2-(N"-metilacetamido)etoxicarbonil]-N'-butilaminosulfenil]-N-metilcarbamoilo.
- 25 Fluoruro de N-[N'-(2-cianoetoxicarbonil)-N'-etilaminosulfenil]-N-metilcarbamoilo.
Fluoruro de N-(N'-2-cloroetoxicarbonil-N'-metilaminosulfenil)-N-metilcarbamoilo.
- 30

1 Fluoruro de N-(N'-3-clorobutoxicarbonil-N'-metilamino-
sulfenil)-N-metilcarbamoilo.

5 Fluoruro de N-(N'-2-metiltiobutoxicarbonil-N'-metilamino-
sulfenil)-N-metilcarbamoilo.

Fluoruro de N-(N'-2-metiltioetoxicarbonil-N'-metilamino-
sulfenil)-N-metilcarbamoilo.

10 Fluoruro de N- / N'-(2,2,2-tricloroetoxicarbonil)-N'-metil-
aminosulfenil / -N-metilcarbamoilo.

Fluoruro de N- / N'-2-(metilsulfiniletoxicarbonil)-N'-metil-
aminosulfenil / -N-metilcarbamoilo.

15 Fluoruro de N- / N'-2-(metilsulfoniletoxicarbonil)-N'-metil-
aminosulfenil / -N-metilcarbamoilo.

Fluoruro de N-(N'-2-nitroetoxicarbonil-N'-metilaminosulfe-
nil)-N-metilcarbamoilo.

20 Fluoruro de N- / N'-(4-t-butilbenciloxicarbonil)-N'-metil-
aminosulfenil)-N-metilcarbamoilo.

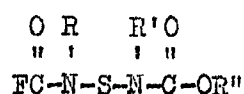
25

30

REIVINDICACIONES

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

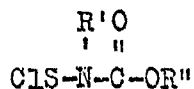
1ª.- Un método para preparar compuestos de fluoruro de carbamato-carbamoilo de la fórmula:



caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de acuerdo con la fórmula:



con un compuesto de acuerdo con la fórmula:



en presencia de un aceptador de ácido, en la cual: R y R' son iguales o diferentes y son grupos alquilo que tienen de uno a cuatro átomos de carbono, R'' es un grupo alquilo, cicloalquilo, fenialquilo, naftilalquilo o heterocicloalquilo sustituido o insustituido en el cual la mitad heterocíclica es un anillo de cinco o seis miembros que incluye en cualquier combinación, uno o dos grupos oxígeno, azufre, sulfinilo o sulfenilo y que también puede incluir un grupo divalente amino, alquilamino o carbonilo; en donde los sustituyentes permitidos sobre dichos grupos son uno o

1 más grupos halógeno, nitrilo, alquilo, alquiltio, alcoxi,
alquilsulfinilo, alquilsulfenilo, alcoxicarboniloxilamino,
o alquilcarbonilamino en cualquier combinación o R" es
alcoxialquilenoxialquilo, alcoxi(dialquilenoxi)alquilo o
5 alcoxi(trialquilenoxi)alquilo; con la condición de que
excepto cuando R" es alquilo, ninguna mitad alquilo o
alquilenoxi simple en cualquier grupo R" puede incluir más
de seis átomos de carbono.

10 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
caracterizado porque R y R' son metilo.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
caracterizado porque R" es un grupo heterocícloalquilo.

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
caracterizado porque R" es alquilo.

15 5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
caracterizado porque R" es fenilalquilo.

6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
caracterizado porque R" es neftilalquilo.

20 7ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
caracterizado porque R" es alcoxialquilenoxialquilo.

8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
caracterizado porque R" es alcoxi(dialquilenoxi)alquilo.

9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
caracterizado porque R" es alcoxi(trialquilenoxi)alquilo.

25 10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
caracterizado porque R" es alquilo sustituido.

11ª.- Un método para preparar compuestos de fluoru-
ro de carbamato-carbamoilo.

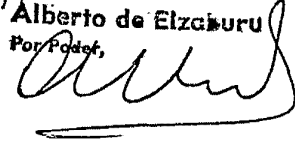
1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

5 Madrid, 13.12.1977

Alberto de Elzaburu

P.A. For Podet,



10

15

20

25

CR.

30