



19 ES	11 21	460737	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 26 32 915.7	19 julio 1976	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D//A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílicos"
--

71 SOLICITANTE (S) Schering Aktiengesellschaft

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1000 BERLIN 65, Müllerstrasse 170-178 y en 4619 BERGKAMEN, Waldstrasse 14 (Alemania)

72 INVENTOR (ES) Dr. Friedrich Arndt y Dr. Ludwig Nüsslein

73 TITULAR (ES)

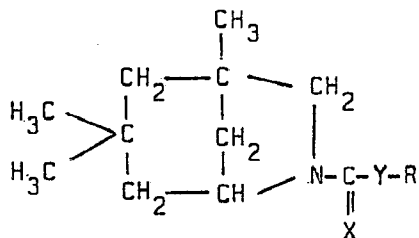
74 REPRESENTANTE D. Carlos Fernández Candelas
--

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácidos 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílicos, que son utilizados para agentes herbicidas.

5 Ya es sabido que alcoholeniminocarbatiolatos son activos como herbicidas (memoria de patente de los Estados Unidos 3.198.786). Sin embargo, estos compuestos desarrollan sólo en determinados cultivos de plantas útiles suficientes propiedades herbicidas selectivas, tal como por ejemplo en cultivos de arroz para combatir Echinochloa spp.

Es por lo tanto misión del presente invento proporcionar un medio del tipo tomado en consideración que posea un amplio espectro de selectividades frente a plantas de cultivo y posea un efecto herbicida muy bueno frente a malas hierbas.

15 El agente herbicida obtenido por el procedimiento de acuerdo con el invento, está caracterizado porque contiene ésteres de ácidos 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílicos de la fórmula general



20 en la que R significa un radical hidrocarbonado alifático, un radical hidrocarbonado alifático sustituido, un

radical hidrocarbonado cicloalifático, un radical hidro-
carbonado cicloalifático sustituido, un radical hidrocar-
bonado aromático, un radical hidrocarbonado aromático sus-
tituido, un radical hidrocarbonado aralifático, y X e Y
5 significan en cada caso un átomo de oxígeno o un átomo
de azufre.

Los compuestos obtenidos de acuerdo con el in-
vento se caracterizan por un sobresaliente efecto herbi-
cida, especialmente contra malas hierbas monocotiledóneas,
10 tales como por ejemplo Avena, Alopecurus, Echinochloa
c.g., Setaria, Digitaria, Poa, Hordeum y Triticum.

A causa de sus excelentes propiedades selecti-
vas, pueden ser empleados en cultivos agrícolas, tales
como por ejemplo coliflor, remolacha azucarera, tomate
15 de siembra, haba enana, algodón y arroz.

Los compuestos obtenidos de acuerdo con el in-
vento pueden ser utilizados, además de ello, también en
maíz y sorgo, añadiéndose convenientemente antídotos, ta-
les como por ejemplo anhídrido de ácido 8-naftálico o
20 N,N-dialildicloroacetamida, al material de siembra o a
los agentes para rociar.

Otra ventaja más de los compuestos obtenidos
de acuerdo con el invento consiste en que éstos poseen
también propiedades reguladoras del crecimiento.

25 Los compuestos obtenidos de acuerdo con el in-
vento actúan ya satisfactoriamente en cantidades de uti-
lización a partir de 1 kg de sustancia activa/hectárea y,

a causa de su espectro de selectividades sorprendentemente amplio, pueden ser utilizados antes de la siembra, por incorporación en la tierra, sin ningún deterioro en cultivos de plantas útiles en cantidades hasta de 8 kg de sustancia activa/hectárea.

Los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento pueden ser utilizados sólo, en mezclas entre sí o con otras sustancias activas.

Dependiendo de la finalidad deseada se ofrecen para ello, por ejemplo, las siguientes sustancias activas herbicidas, que eventualmente también pueden ser añadidas a los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento sólo inmediatamente antes de la utilización:

- Anilinas sustituidas;
- 15 ácidos ariloxicarboxílicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- éteres sustituidos;
- ácidos arsónicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- 20 bencimidazoles sustituidos;
- benzotiazoles sustituidos;
- benzotiadiazinondióxidos sustituidos;
- benzoxazinas sustituidas;
- benzoxazinonas sustituidas;
- 25 benzotiazoles sustituidos;
- benzotiadiazinas sustituidas
- biurets sustituidos;

- quinoleínas sustituidas;
carbamatos sustituidos;
ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos así como sus
sales, ésteres y amidas;
- 5 ácidos carboxílicos aromáticos sustituidos así como sus
sales, ésteres y amidas;
carbamoilalcohol-tiofosfatos o -ditiofosfatos sustituidos;
quinazolinas sustituidas;
ácidos cicloalcoholamidotioli-carboxílicos sustituidos
10 así como sus sales, ésteres y amidas;
cicloalcoholcarboxamido-tiazoles sustituidos;
ácidos dicarboxílicos sustituidos así como sus sales, é-
steres y amidas;
- dihidrobenzofuranilsulfonatos sustituidos;
disulfuros sustituidos;
15 sales de dipiridilio sustituidas;
ditiocarbamatos sustituidos;
ácidos ditiofosfóricos sustituidos así como sus sales,
ésteres y amidas;
- ureas sustituidas;
- 20 hexahidro-1H-carbotioatos sustituidos;
hidantoínas sustituidas;
hidrazidas sustituidas;
sales de hidrazonio sustituidas;
isoxazolpirimidonas sustituidas;
- 25 imidazoles sustituidos;
isotiazolpirimidonas sustituidas;
cetonas sustituidas;

- naftoquinonas sustituidas;
- nitrilos alifáticos sustituidos;
- nitrilos aromáticos sustituidos;
- oxadiazoles sustituidos;
- 5 oxadiazinonas sustituidas;
- oxadiazolidindionas sustituidas;
- oxadiazindionas sustituidas;
- fenoles sustituidos así como sus sales y ésteres;
- ácidos fòsfónicos sustituidos así como sus sales, ésteres
- 10 y amidas;
- cloruros de fosfonio sustituidos;
- fosfonoalcoholglicinas sustituidas;
- fosfitos sustituidos;
- ácidos fosfòricos sustituidos así como sus sales, ésteres
- 15 y amidas;
- piperidinas sustituidas;
- pirazoles sustituidos;
- ácidos pirazolalcoholcarboxílicos sustituidos así como
- sus sales, ésteres y amidas;
- 20 sales de pirazolio sustituidas;
- alcoholulfatos de pirazolio sustituidos;
- piridazinas sustituidas;
- piridazonas sustituidas;
- ácidos piridincarboxílicos sustituidos así como sus sa-
- 25 les, ésteres y amidas;
- piridinas sustituidas;
- piridincarboxilatos sustituidos;

- piridinonas sustituidas;
pirimidonas sustituidas;
ácidos pirrolidincarboxílicos sustituidos así como sus
sales, ésteres y amidas;
- 5 pirrolidinas sustituidas;
ácidos arilsulfónicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
estirenos sustituidos;
tetrahidro-oxadiazindionas sustituidas;
- 10 tetrahidro-metanoindenos sustituidos;
tetrahidro-diazol-tionas sustituidas;
tetrahidro-tiadiazin-tionas sustituidas;
tetrahidro-tiadiazoldionas sustituidas;
tiadiazoles sustituidos;
- 15 amidas aromáticas sustituidas de ácidos tiocarboxílicos;
ácidos tiocarboxílicos sustituidos así como sus sales,
ésteres y amidas;
tiolcarbamatos sustituidos;
ácidos tiofosfóricos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- 20 triazinas sustituidas;
triazoles sustituidos;
uracilos sustituidos;y
uretindionas sustituidas.

25 Además de ello, pueden utilizarse también otros aditivos, por ejemplo aditivos no fitotóxicos, que proporcionan en el caso de herbicidas un aumento sinérgico

del efecto, tales como agentes humectantes, emulgentes, disolventes y aditivos oleosos.

5 Convenientemente, las sustancias activas caracterizadas o sus mezclas son aplicadas en forma de preparados, tales como polvos, agentes para esparcir, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, con adición de sustancias de vehículo o agentes diluyentes líquidos y/o sólidos y eventualmente de agentes humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares de dispersión.

10 Sustancias de vehículo líquidas apropiadas son, por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexanona, isoforona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, y además fracciones de aceites minerales.

15 Como sustancias de vehículo sólidas son apropiadas tierras minerales, por ejemplo Tonsil, gel de sílice, talco, caolín, arcilla de stapulgita, piedra caliza, ácido silícico y productos vegetales, por ejemplo harinas.

20 En cuanto a sustancias tensioactivas pueden mencionarse: por ejemplo, ligninsulfonato de calcio, polioxietilentalcohol-feniléteres, ácidos naftalenosulfónicos y sus sales; ácidos fenolsulfónicos y sus sales, condensados con formaldehído, alcohol graso-sulfatos así como
25 ácidos bencenosulfónicos sustituidos y sus sales.

La proporción de la o las sustancias activas en los diferentes preparados puede variar dentro de am-

plios límites. Por ejemplo, los agentes contienen aproximadamente 10 a 80% en peso de sustancias activas, aproximadamente 90 a 20% en peso de sustancias de vehículo líquidas o sólidas, así como eventualmente hasta 20% en peso de sustancias tensioactivas.

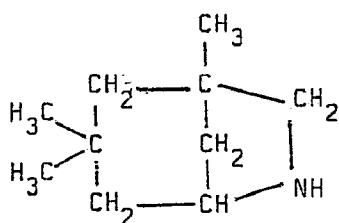
La aplicación de los agentes puede efectuarse de modo usual, por ejemplo con agua como vehículo en cantidades de caldo para rociar de aproximadamente 100 a 1.000 litros/hectárea. También es posible una utilización de los agentes según el llamado procedimiento de "volumen bajo" y "volumen ultrabajo", igual que su aplicación en forma de los denominados microgranulados.

De los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento se distinguen especialmente los que corresponden a la fórmula general arriba indicada, en la que R significa un radical alcoholilo C_1-C_7 , un radical cloroalcoholilo C_1-C_7 , un radical alquenilo C_2-C_7 , un radical cloroalquenilo C_2-C_7 , un radical alquinilo C_2-C_7 , un radical bencilo o clorobencilo, un radical fenilo o naftilo, un radical clorofenilo, un radical alcoholil C_1-C_4 -fenilo, un radical cloroalcoholil C_1-C_4 -fenilo y X e Y significan en cada caso un átomo de oxígeno o un átomo de azufre.

Como radicales R con los significados indicados se pueden mencionar, en particular, preferiblemente: metilo, etilo, 2-cloroetilo, propilo, isopropilo, alilo, 2-propinilo, dicloroalilo, tricloroalilo, butilo, butilo secundario, isobutilo, butilo terciario, butenilo, buti-

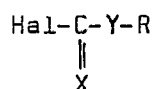
nilo, pentilo, isopentilo, bencilo, 4-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, fenilo, 4-clorofenilo y muchos otros.

Los compuestos hasta ahora no conocidos en la bibliografía pueden ser preparados, por ejemplo, haciendo reaccionar 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octano de la fórmula



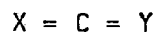
eventualmente disuelto en un disolvente,

a) con ésteres de ácidos halogenofórmicos de la fórmula general



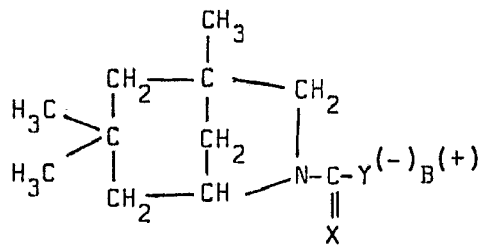
10 eventualmente en presencia de un agente fijador de ácidos, o

b) con compuestos de la fórmula



en presencia de una base B para formar la sal de esta base con la fórmula general

15



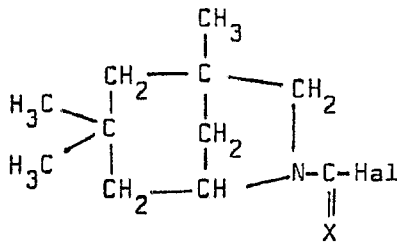
y tratando a ésta con un agente de alcoholación de la fórmula general



c) con compuestos de fosgeno de la fórmula general



para formar los halogenuros de ácidos 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílicos de la fórmula



y llevando a reacción a éstos a continuación con compuestos de oxigenado o de azufre (tio) de la fórmula general



y finalmente aislando de los productos del procedimiento de manera en sí conocida, teniendo R, X e Y los significados arriba indicados, representando B una base y Z un halógeno, un radical de ácido alcohilsulfúrico o un radical de ácido toluenosulfónico.

15

Como base o agentes fijadores de ácidos pueden emplearse todos los aceptadores de protones usuales. Para ello son apropiadas bases orgánicas, tales como aminas terciarias, por ejemplo trietilamina o N,N-dimetilanilina o bases piridínicas, y bases inorgánicas apropiadas, tales como óxidos, hidróxidos y carbonatos de los metales alcalinos y alcalino-térreos. Bases líquidas pueden servir al mismo tiempo como disolventes. Un exceso de la base de partida líquida, empleada, puede actuar también como agente fijador de ácidos.

Como agentes de alcoholación se emplean convenientemente cloruros, bromuros y yoduros.

La reacción de los participantes en la misma se efectúa entre 0° y 120°C, pero en general a la temperatura ambiente.

Para la síntesis de los compuestos de acuerdo con el invento, los reaccionantes son empleados en cantidades casi equimolares.

Medios de reacción apropiados son disolventes inertes frente a los reaccionantes, sólo o en mezcla con agua. Como tales se pueden mencionar por ejemplo los siguientes: hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como éter de petróleo, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno, hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y etilenos halogenados, compuestos del tipo de éteres, tales como dietiléter, diisopropiléter, tetrahidrofurano y dioxano,

5 cetonas, tales como acetona, metilisobutilcetona e iso-
forona, ésteres, tales como los ésteres metílico y etíli-
co de ácido acético, amidas de ácidos, tales como dimetil-
formamida y hexametiltriamida de ácido fosfórico, nitri-
los de ácidos carboxílicos, tales como acetonitrilo y mu-
chos otros.

10 El aislamiento de los compuestos obtenidos de
acuerdo con el invento se efectúa finalmente separando
por destilación los disolventes o agentes de extracción
empleados, a presión normal o reducida, eventualmente
después de tratamiento con agentes ácidos o básicos para
la eliminación de subproductos indeseables. En caso nece-
sario, los compuestos pueden ser destilados en vacío pa-
ra su obtención en estado puro.

15 Los compuestos de partida para la preparación
de los compuestos según el invento son en sí conocidos
o pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos en
sí conocidos.

20 Los siguientes ejemplos explican la preparación
de los compuestos de acuerdo con el invento.

Ejemplo 1.

25 A una solución de 61,3 g de 1,3,3-trimetil-6-
azabicyclo-(3.2.1)-octano, en 150 ml de diisopropiléter,
se añaden gota a gota lentamente a la temperatura ambien-
te, con agitación, 24,9 g de 5-éster etílico de ácido
clorotiofórmico. Después de agitar durante una hora, la
mezcla de reacción es extraída por agitación con agua,

luego con ácido clorhídrico diluído y nuevamente con agua, la fase orgánica es secada sobre sulfato de magnesio, el disolvente es separado por destilación en vacío y finalmente liberado de restos de disolvente en alto vacío.

5 Mezclando el primer extracto en agua con lejía de sosa se recupera el material de partida empleado en exceso.

Rendimiento: 46,0 g (95,29% de la teoría) de S-éster etílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-
10 (3.2.1)-octan-6-tiocarboxílico de $n_D^{20} = 1,5123$.

Análisis: Calculado: C 64,68 % H 9,60 % N 5,80 %

Encontrado: C 64,38 % H 9,65 % N 6,01 %

Ejemplo 2.

15 En una mezcla de 34 ml de 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octano, 50 ml de acetonitrilo y 8 g de hidróxido de sodio, disueltos en 50 ml de agua, se añaden gota a gota con agitación entre 10 y 15°C, 15,2 g de sulfuro de carbono. Para la formación de la sal de ácido ditiocarbámico se continúa agitando durante 2 ho-
20 ras. Luego se añaden gota a gota a la mezcla de reacción 24,5 g de bromuro de alilo y se continúa agitando durante una hora para la formación de éster. Después de añadir 500 ml de cloruro de metileno, la fase orgánica es extraída por agitación con ácido clorhídrico diluído, es
25 secada sobre sulfato de magnesio, tratada con carbón activo y concentrada en alto vacío. Quedan 52 g (96,4% de la teoría) de éster alílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-

azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-ditiocarboxílico de $n_D^{20} =$
1,5810.

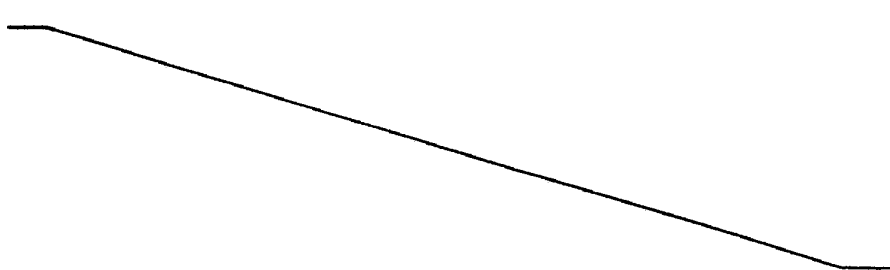
Análisis: Calculado: C 62,40% H 8,60% N 5,20% S 23,80%
Encontrado: C 62,23% H 8,53% N 5,02% S 23,71%

5 Ejemplo 3.

En una solución de 21,5 g de cloruro de ácido
1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico
en 100 ml de acetonitrilo se incorporan con agitación
5,4 g de metilato de sodio. Después de agitar durante dos
10 horas la mezcla de reacción es mezclada con 350 ml de
agua, el aceite separado es extraído con cloroformo, la
fase en cloroformo es extraída por agitación con ácido
clorhídrico diluido, a continuación es secada sobre sul-
fato de magnesio, y finalmente el disolvente es separado
15 por destilación en alto vacío. Quedan 19,0 g (90,2% de
la teoría de éster metílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-
azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico oleoso con
 $n_D^{20} = 1,4840$.

Análisis: Calculado: C 68,21% H 10,02% N 6,63%
20 Encontrado: C 68,23% H 10,01% N 7,03%

De manera análoga, pueden prepararse los si-
guientes compuestos de acuerdo con el invento.



Nombre del compuesto	Constante física
S-éster metílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-tiocarboxílico	$n_D^{20} = 1,5172$
S-éster propílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-tiocarboxílico	$n_D^{20} = 1,5090$
S-éster bencílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-tiocarboxílico	$n_D^{20} = 1,5526$
Ester etílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico	$n_D^{20} = 1,4702$
Ester propílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico	$n_D^{20} = 1,4692$
Ester butílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico	$n_D^{20} = 1,4612$
Ester isopropílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico	$n_D^{20} = 1,4652$
Ester (2-propenílico) de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico	$n_D^{20} = 1,4796$
Ester fenílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico	$n_D^{20} = 1,5224$
S-éster (4-fluorofenílico) de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-tiocarboxílico	$n_D^{20} = 1,5488$
Ester bencílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico	$n_D^{20} = 1,5212$
Ester pentílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico	$n_D^{20} = 1,4664$

Los compuestos de acuerdo con el invento constituyen aceites incoloros o coloreados débilmente de amarillo, con olor débilmente aromático, que son insolubles en agua, pero bien solubles en todos los disolventes orgánicos, tales como por ejemplo en hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, éteres, cetonas, ésteres de ácidos carboxílicos, amidas de ácidos carboxílicos, nitrilos de ácidos carboxílicos, alcoholes, ácidos carboxílicos, sulfóxidos y muchos otros.


Los siguientes ejemplos de realización sirven para explicar las posibilidades de utilización de los compuestos de acuerdo con el invento.

Ejemplo 4

En el invernadero, los compuestos de acuerdo con el invento expuestos en la tabla fueron rociados sobre la tierra antes de la siembra en una cantidad de utilización de 5 kg de sustancia activa/hectárea, suspendidos en 500 litros de agua/hectárea sobre Lolium y Setaria, y fueron incorporados en la tierra. Tres semanas después del tratamiento se evaluó el resultado del tratamiento, significando

0 = ningún efecto y

4 = destrucción de las plantas



Compuestos de acuerdo con el invento	Lolium	Setaria
S-éster etílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-tiocarboxílico	4	4
S-éster metílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-tiocarboxílico	4	4
S-éster propílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-tiocarboxílico	4	4
Ester (2-propenílico) de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-ditiocarboxílico	4	3
S-éster bencílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-tiocarboxílico	3	-

Efectos análogos tienen:

- Ester metílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico.
- Ester etílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico.
- 5 Ester propílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico.
- Ester butílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico.
- 10 Ester isopropílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico.
- Ester (2-propenílico) de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico.
- Ester fenílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico.
- S-éster (4-fluorofenílico) de ácido 1,3,3-trimetil-6-

-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-tiocarboxílico.

Ester bencílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico.

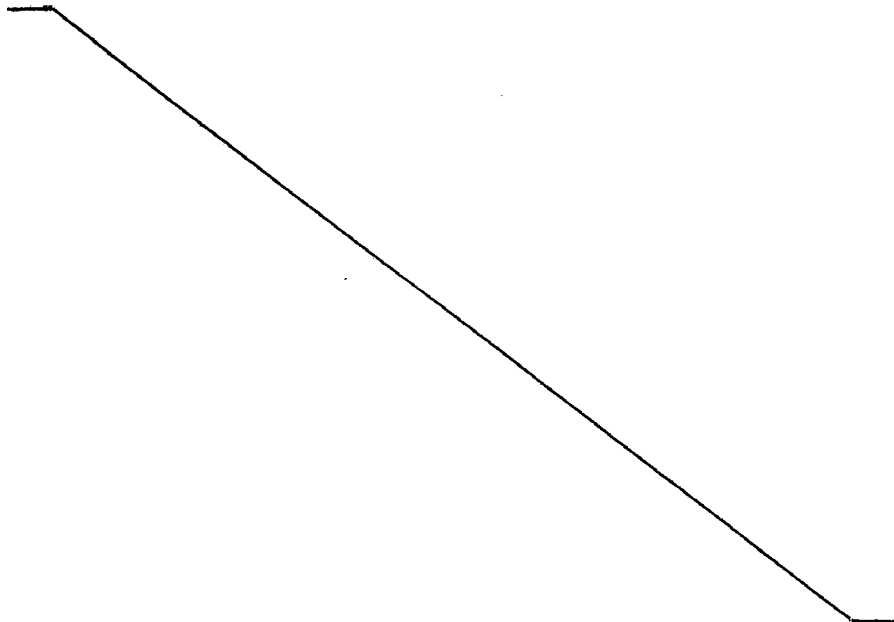
5 Ester pentílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílico.

Ejemplo 5

En el invernadero, las plantas expuestas fueron tratadas antes del brote con los agentes expuestos en una cantidad de utilización de 3 kg de sustancia activa/hectárea. Los agentes, para este fin, fueron aplicados en forma de dispersión acuosa en cantidad de 500 litros/hectárea, uniformemente sobre la tierra, y a continuación fueron incorporados en la tierra. Los resultados, obtenidos tres semanas después del tratamiento, muestran que el agente de acuerdo con el invento era mejor que el agente comparativo.

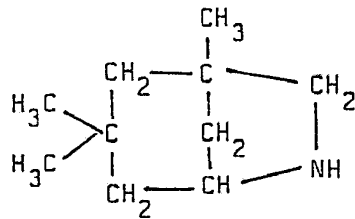
10

15

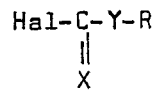


Agente de acuerdo con el invento	3 kg/ha de sustancia activa	Algodón	Haba de soja	Aroz	Triticum	Hordeum	Avena	Alopecurus	Echinochloa	Setaria	Digitaria	Poa
S-éster etílico de ácido 1,3,3-trimetil-6-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-tiocarboxílico	3	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
<u>Compuesto comparativo</u> (de acuerdo con la memoria de patente de los Estados Unidos 3.198.786)												
S-etil-N,N-hexametilentiocarbamato		0	3	10	10	10	0	0	0	3	3	0
Testigo no tratado		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

0 = total destrucción
 10 = no dañado

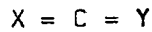


eventualmente disuelto en un disolvente, a) con ésteres de ácidos halogenofórmicos de la fórmula general

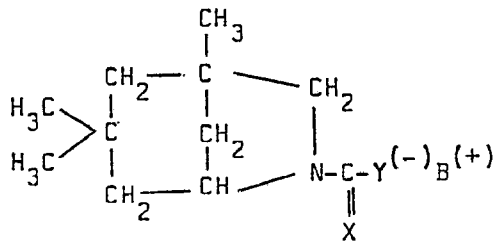


eventualmente en presencia de un agente fijador de ácidos,

5 o b) con compuestos de la fórmula



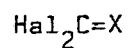
en presencia de una base B para formar la sal de esta base con la fórmula general



10 y ésta se trata a continuación con un agente de alcoholación de la fórmula general



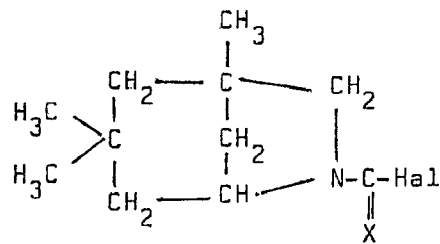
o c) con compuestos de la fórmula



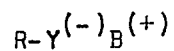
para formar los halogenuros de ácidos 1,3,3-trimetil-6-

20

-azabicyclo-(3.2.1)-octan-6-carboxílicos de la fórmula



y éstos a continuación se hacen reaccionar con compues-
tos de oxígeno o de azufre (tio) de la fórmula general



- 5 y finalmente los productos del procedimiento se aíslan
, teniendo R, X e Y los significados arriba indicados,
representando B una base y Z un halógeno, un radical de
ácido alcohilsulfúrico o un radical de ácido toluenosul-
fónico.

- 10 2. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS
1,3,3-TRIMETIL-6-AZABICICLO-(3.2.1)-OCTAN-6-CARBOXILICOS.

Tal como se describe y reivindica en la presen-
te Memoria Descriptiva, que consta de veintidos hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid 14 JUL. 1977

Faud
Jad

24