



6 NOV. 1978

10 ES	11 NÚMERO	16 A 1
21	462081	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	- 2 SET. 1977	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
720.284	3 de Septiembre de 1976	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/C07D/A01N; A61K	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS.

71 SOLICITANTE (S)
STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Westport, Connecticut 06880, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Harold Mahonrai Pitt.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

La presente invención se refiere a ésteres de ácidos tiocarbámicos que se preparan por un procedimiento que comprende: (a) reacción de un cloruro de carbamilo con un mercaptan en presencia de (i) una solución acuosa de un agente cáustico, y (ii) una cantidad catalítica de un catalizador de transferencia de fase; (b) separación de las fases orgánica y acuosa; y (c) recogida del ácido tiocarbámico esterificado a partir de la fase orgánica.

Los ésteres de ácidos tiocarbámicos son valiosos para una gran variedad de finalidades. Algunos de ellos son herbicidas activos, otros son efectivos para inhibir el crecimiento de micro-organismos tales como bacterias, y otros son insecticidas activos. El siguiente grupo es representativo para los procedimientos de aquellos conocidos en el arte para la preparación de estos compuestos.

La Patente U.S. No. 2.983.747 emplea cloruro de zinc como catalizador en la reacción directa de cloruros de carbamilo con mercaptanes para producir diversos ésteres tiocarbámicos. Aunque la reacción puede conducirse sin uso de un disolvente, un disolvente inerte para el catalizador, tal como un disolvente orgánico, debe ser usado si se emplea un disolvente.

La Patente U.S. No. 2.913.327 enseña la preparación de la sal sódica de un mercaptan seguido por la reacción con un cloruro de carbamilo en presencia de un disolvente. El uso de la sal de sodio del mercaptan causa problemas de filtración y manipulación de sólidos. El uso de un disolvente reduce siempre la capacidad del reactor. Además, la recuperación del disolvente puede ser un problema. Por otra parte, el hidrógeno desarrollado durante la preparación de la sal de so

dio causa un problema de distribución.

La Patente U.S. No. 3.133.947 describe la preparación de ésteres del ácido tiocarbámico por un procedimiento que comprende la reacción de una amina secundaria o primaria con sulfuro de carbonilo en presencia de un material básico que puede ser cualquier amina, incluyendo una amina terciaria, y después hacer reaccionar el compuesto intermedio con un sulfato orgánico, tal como un sulfato de dialquilo, o un sulfato de dialilo. Este procedimiento es desfavorable debido al equipamiento especial para tratamiento de gases requerido para la adición del sulfuro de carbonilo. Por otra parte, se pierden cantidades de sulfato de alquilo, lo cual aumenta el costo del procedimiento general.

La Patente U.S. No. 3.836.524 muestra la preparación de ésteres del ácido tiocarbámico por reacción de un cloruro de carbamilo con un mercaptan en presencia de una solución acuosa de un agente cáustico. Este procedimiento requiere considerable agitación en orden a formar un área interfacial grande entre las dos fases líquidas, así como una elevada concentración cáustica en orden a alcanzar la deseada conversión y pureza de producto.

Teniendo en cuenta los problemas enumerados anteriormente, con los que se ha tropezado en el arte anterior, es un objeto de esta invención proveer un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos tiocarbámicos con elevados rendimientos así como un ahorro en materiales de partida y gastos de operación.

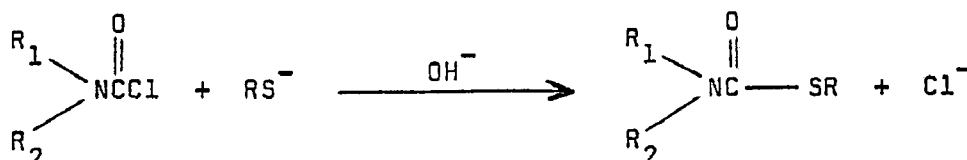
Según otro aspecto, es un objeto de esta invención proveer un nuevo uso para un catalizador de transferencia de fase, mejorando la reacción entre un cloruro de carba-

milo y un maercaptan en presencia de una solución acuosa de un agente cáustico para producir un éster de ácido tiocarbámico.

Los catalizadores de transferencia de fase son conocidos por su propiedad de promover reacciones entre reactivos que residen en fases separadas líquidas pero contiguas por transferencia de un reactante a través de la interfase. El uso de catalizadores de transferencia de fase en reacciones de desplazamiento de haluro de alquilo, diclorociclopropación de alquenos, oxidación de alquenos, y otras reacciones se enseña en C.M. Starks, J. Am. Chem. Soc. **93** (1), 195 - 199 (1971). Otros usos están dados en W.P. Weber, G.W. Gokel y I.K. Ugi, Angew. Chem. Internat. Edt. **11** (6), 530 - 531 (1972), H.E. Hennis, L.E. Thompson, y J.P. Long, I & EC Prod. Res. and Dev. **7** (2), 96 - 101 (1968), y Patente Británica No. 1.227.144.

Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de miembros de la clase de compuestos conocidos como tiocarbamatos. Mas particularmente, esta invención se refiere al procedimiento de preparación de ésteres de ácidos tiocarbámicos por reacción de un cloruro de carbamilo apropiado y el mercaptan necesario en presencia de (i) una solución acuosa de un agente cáustico, y (ii) una cantidad catalítica de un catalizador de transferencia de fase.

Generalmente, puede usarse cualquier mercaptan o cloruro de carbamilo en el presente procedimiento. El esquema general de reacción puede representarse como sigue:



en el que los ejemplos de mercaptanes y cloruros de carbamilo que pueden usarse son aquellos en los que: R representa alquilo, con 1 a 12 átomos de carbono inclusive; haloalquilo con 1 a 12 átomos de carbono inclusive, preferentemente alquilo cloro- o bromo-sustituído; alquiltioalquilenos, con un total de 2 a 10 átomos de carbono inclusive; alcoxialquilenos con un total de 2 a 10 átomos de carbono inclusive; cicloalquilo con 3 a 7 átomos de carbono inclusive; alquenilo con al menos 1 doble enlace y con 2 a 8 átomos de carbono inclusive; alquinilo con al menos un triple enlace y con 3 a 6 átomos de carbono inclusive, por ejemplo, isobutinilo, 3-metil-butin-(1)il(3); fenilo; Naftilo; bencilo; alfa-alquil bencilo, en el que el alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono inclusive; fenilo sustituído en el que el sustituyente incluye alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono inclusive, nitro, cloro, trifluor, metilo, por ejemplo, o-metoxi, m-butoxi, p-nitro, 3,4-dinitro, 2,4-dinitro; naftilo sustituído en el que dicho sustituyente incluye alcoxi, nitro, cloro, bromo, trifluormetilo; haloalquenilo, en el que el alquenilo tiene de 2 a 6 átomos de carbono inclusive y halo es cloro, bromo, yodo o fluor, por ejemplo, 2,3-dicloroalilo, 3,4,4-trifluor-3-butenilo, 2-bromoalilo y semejantes; ciclohexenilo; bencilo sustituído, en el que los sustituyentes son, por ejemplo, cloruro, bromuro, fluoruro, metil-p-metilo, o-metilo, 2,4-dimetilo, 2,6-dimetilo, 2,4-dicloro, 3,4-dicloro, ar,ar,ar, tricloro, 5-cloro-2-metoxi, nitro; carboalcoxialquilo, con 2 a 8 átomos de carbono inclusive; fenil oxietilo; pirimidilo; piridilo; indazolilo; quinolilo; isoquinolilo; furilo; y dibenzofurilo; R₁ y R₂ representan independientemente: alquilo con 1 a 12 átomos de carbono inclusive; alquenilo con al menos un doble enlace y con 2 a 8 áto-

mos de carbono inclusive; haloalquilo con 1 a 12 átomos de carbono inclusive en el que halo es cloro, fluor o bromo; alquil ciano sustituido con 2 a 6 átomos de carbono inclusive; alquinilo con al menos un triple enlace y 3 a 6 átomos de carbono inclusive, por ejemplo, propargilo, isobutinilo, y semejantes; ciclohexilo; haloalquenilo con 2 a 8 átomos de carbono inclusive, donde halo es cloro, fluor o bromo; bencilo; bencilo sustituido en el que los sustituyentes son, por ejemplo, cloro, alcoxi inferior con 1 a 4 átomos de carbono inclusive, ciano, nitro y trifluormetilo; haloalcoxi, con 1 a 8 átomos de carbono inclusive, donde halo es cloro, fluor o bromo; alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono inclusive; alqueniloxi con al menos un doble enlace y con 2 a 8 átomos de carbono inclusive; nitroalcoxi, con 1 a 6 átomos de carbono inclusive; fenilo; fenilo sustituido donde los sustituyentes son, por ejemplo, cloro, bromo, nitro, ciano, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono inclusive, fenilo y semejantes; alquil fenoxi sustituido donde alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono inclusive; naftilo; furfurilo, tetra-hidrofurfurilo; cicloalquilo con 3 a 7 átomos de carbono inclusive; anillos heterocíclicos que contienen en el anillo oxígeno, nitrógeno o azufre, por ejemplo, piridilo, tienilo, furilo, piranilo, pirimidinilo, indolilo, quinolilo, isotiazolilo, piperidilo, piperazinilo, morfolinilo y semejantes; piridilo alquil sustituido donde alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono inclusive, y R_1 y R_2 tomados juntos con el nitrógeno con el que están enlazados representan grupos heterocíclicos, por ejemplo, pirrilo, pirrolidilo, pirazolilo, pirazolinilo, piperidinilo, imidazolilo, indolilo, beta-metilindolilo, aziridinilo, carbazolilo, morfolinilo, 3-azabicyclo-[3.2.2]nonanil-3, polialquilenimina

con 3 a 6 átomos de carbono inclusive, piperidina alquil sustituida por ejemplo 5-etil-2-metil piperidina.

Las ventajas de la presente invención sobre el arte anterior aparecidas en la Patente U.S. No. 3.836.524, son las siguientes:

1) una menor concentración de solución cáustica produce la misma conversión y pureza,

2) un pequeño exceso de mercaptan con respecto al cloruro de carbamilo produce la misma conversión,

3) menor necesidad de agitación, y

4) los tiempos de reacción son mucho menores.

Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de la presente invención comprende hacer reaccionar un cloruro de carbamilo con un mercaptan en presencia de (i) una solución acuosa de un agente cáustico, y (ii) una cantidad catalítica de un catalizador de transferencia de fase. Los componentes de la mezcla de reacción pueden añadirse en cualquier orden, por ejemplo:

(a) una mezcla del mercaptan y del catalizador de transferencia de fase puede agregarse a la solución cáustica, y la mezcla resultante agregarse entonces al cloruro de carbamilo;

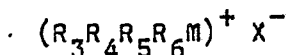
(b) una mezcla del catalizador de transferencia de fase, el mercaptan y el cloruro de carbamilo puede agregarse a la solución cáustica; o

(c) el catalizador de transferencia de fase puede agregarse al cloruro de carbamilo que se agrega entonces a la mezcla del mercaptan y la solución cáustica.

El último procedimiento es el preferido para la adición del cloruro de carbamilo y mercaptan en general. El

procedimiento (b) es preferido cuando el mercáptido es insoluble en la solución cáustica. En cualquier caso, la mezcla de reacción resultante forma dos fases líquidas: una fase orgánica, que contiene el cloruro de carbamilo, y una fase acuosa que contiene el cáustico y el mercaptan.

El término "catalizador de transferencia de fase" es usado aquí para representar cualquier catalizador que facilite la transferencia de una especie química a partir de una fase líquida a otra. Ejemplos de tales catalizadores son sales cuaternarias que tienen la fórmula:



en la que R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son radicales hidrocarbonados elegidos independientemente del grupo que comprende radicales alquilo, alquenilo, arilo, alcarilo, aralquilo y cicloalquilo; M es un miembro elegido del grupo que comprende nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto, preferentemente nitrógeno y fósforo; y X es un anión que se disocia a partir del catión en medios acuosos, preferentemente un ión haluro o un ión hidroxilo, mas preferentemente cloruro o bromuro.

Tal como se usa en la descripción de R_3 , R_4 , R_5 y R_6 anteriores:

el término "alquilo" se refiere a una cadena monovalente recta o ramificada saturada alifática de 1 a 25 átomos de carbono inclusive, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, n-octilo, 2-metiloctilo, decilo, 6-metilundecilo, dodecilo y semejantes;

el término "alquenilo" se refiere a una cadena monovalente recta o ramificada alifática hidrocarbonada con 2

a 25 átomos de carbono inclusive, y que contenga al menos un doble enlace, por ejemplo, alilo, butenilo, butadienilo y semejantes;

5 el término "arilo" se refiere a un grupo hidrocarbonado aromático monovalente monocíclico o bicíclico, por ejemplo, fenilo y naftilo;

10 El término "aralquilo" se refiere a un grupo arilo como se ha definido anteriormente en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un grupo alquilo tal como el definido anteriormente, por ejemplo, tolilo, xililo, mesitilo, etilfenilo y semejantes;

15 el término "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo como el definido anteriormente en el que un átomo de hidrógeno está sustituido por un grupo arilo o alcarilo como se ha definido anteriormente, por ejemplo, bencilo, fenetilo, metilbencilo, naftilmetilo y semejantes; y

20 El término "cicloalquilo" se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado cíclico monovalente con 4 a 8 átomos de carbono inclusive, por ejemplo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

25 Mezclas de dichas sales cuaternarias pueden ser usadas igualmente en la práctica de la invención. Sales cuaternarias de doble o múltiple funcionalidad en las que la fórmula general: $(R_3R_4R_5R_6M)^+ X^-$ se repite una pluralidad de veces con la misma o diferente combinación de sustituyentes, puede utilizarse también efectivamente.

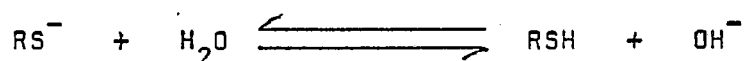
30 Los catalizadores de transferencia de fase mas preferidos son cloruro de tetra-n-butilfosfonium, bromuro de hexadeciltributilfosfonium, cloruro de benciltrietilamonium, bromuro de benciltrietilamonium, cloruro de tricaprililmetil-

amonium y cloruro de dietildicocoamonium. Los dos últimos catalizadores son manufacturados por General Mills Co., Chemical Division, Kankakes, Illinois, y son designados alternativamente por los nombres "aliquat 336" y "aliquat 221" respectivamente.

El término "cantidad catalítica" es usado aquí para representar cualquier cantidad de catalizador de transferencia de fase que mejore el progreso de la reacción. La cantidad de catalizador varía normalmente de 0,2 a 5,0 % en peso aproximadamente de la mezcla de reacción, preferentemente entre 0,5 y 1,0 % en peso aproximadamente.

La proporción de reactantes empleada en el presente procedimiento puede variar entre límites muy amplios. Normalmente, la relación molar de mercaptan (RSH) a cloruro de carbamilo (R_1R_2NCOCl) es al menos de aproximadamente 1,0. La relación preferida de mercaptan a cloruro de carbamilo es al menos de aproximadamente 1,1.

La relación molar de agente cáustico a mercaptan es al menos de aproximadamente 0,5, no obstante, la relación preferida de agente cáustico a mercaptan es al menos de 1,0. Así, en la forma mas preferida, este procedimiento se efectúa con un exceso de agente cáustico. El término "agente cáustico" se usa aquí para describir cualquier material inorgánico que produzca suficientemente iones hidroxilo en una solución acuosa para funcionar en este procedimiento. La naturaleza del agente cáustico deberá producir suficiente alcalinidad en solución acuosa como para inhibir o frenar la hidrólisis del mercáptido RS^- al mercaptan según la ecuación:



El agente cáustico contemplado para ser usado en este procedimiento incluye, entre otros, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario y semejantes y sus mezclas. El agente cáustico se aplica al esquema de reacción como una solución acuosa que puede variar de 5 % a 50 % aproximadamente, con tal que la solución sea líquida. Por ejemplo, cuando se usa hidróxido de sodio, el rango preferido de solución cáustica es de 10 % a 30 % aproximadamente en peso.

Las condiciones de reacción pueden variar entre límites muy amplios sin que se tenga un efecto apreciable en el rendimiento o la calidad del producto. La temperatura de la reacción puede variar de 10° C. hasta 100° C. aproximadamente y preferentemente de 20° C. a 80° C. aproximadamente. Dentro de los límites de temperatura especificados anteriormente, se ha encontrado que pueden prepararse ésteres de ácidos tiocarbámicos y que los ácidos secundarios indeseables de la úrea correspondiente quedan minimizados. La temperatura elegida determina pues la velocidad de reacción; es decir el tiempo requerido para llegar económica y factiblemente al producto con una cantidad despreciable de cloruro de carbamilo remanente. El tiempo de reacción, por tanto, dependerá de diversos factores inter-relacionados, tales como temperatura y grado de agitación.

Aún cuando la agitación no es esencial para el progreso eficaz de la reacción, es una ventaja mas, para ganar en tiempo de reacción, el uso de la agitación por aumento del área interfácil entre las dos fases líquidas. La agitación puede efectuarse, por ejemplo, mediante el uso de agita-

dores, paletas deflectoras dentro del reactor, columnas de turbulencia y semejantes.

La presente invención puede efectuarse en forma de carga o tipo de cargas o en forma continua o de tipo contínuo. Cuando la invención se practica en forma semejante a un procedimiento de cargas, todas las especies se combinan en etapas determinadas por un tiempo adecuado en un solo tanque de líquido. Cuando se usa una forma continua o tipo contínuo, la velocidad de reacción deseada puede alcanzarse seleccionando un tipo de agitación conveniente y condiciones de reacción adecuadas. La elección entre los diversos tipos de procedimientos a ser usados depende de las condiciones de trabajo deseadas. El reactor o reactores consistirán preferentemente de materiales no corrosibles, tales como acero dulce, que no interfieren en la reacción principal.

Tras completamiento de la reacción del procedimiento, el éster de tiocarbamato producido permanece en la fase orgánica. Las sales que pueden precipitar durante la reacción pueden disolverse fácilmente por adición de agua. Las dos fases líquidas son separadas a continuación. La fase orgánica se seca y el éster de tiocarbamato se recoge a partir de ella. El producto puede ser extraído del agua residual y de los componentes volátiles por purgado con argon o nitrógeno bajo calentamiento. Ulterior purificación puede efectuarse por técnicas de purificación convencionales:

A continuación se dan ejemplos específicos que muestran la preparación de ésteres de ácidos tiocarbámicos por el procedimiento de la presente invención. Estos ejemplos están incluidos para propósitos de ilustración únicamente, y no deben interpretarse como limitativos del alcance de la inven-

ción aquí descrita. Tales limitaciones están dadas en las reivindicaciones correspondientes.

EJEMPLOS

Procedimiento general.

5 El procedimiento general usado en los experimentos dados a continuación fue el siguiente. Una solución acuosa de hidróxido de sodio se dispuso en un reactor de agitación equipado con un agitador. El mercaptan apropiado se agregó a la solución acuosa. A esta mezcla se agregó el cloruro de carbamilo correspondiente con el catalizador de transferencia de fase disuelto en él, mientras se mantenía el reactor y su contenido a la temperatura indicada. Al final del experimento se agregó agua cuando era necesario para disolver cualquier sal precipitada, y la capa orgánica que contenía el
10 éster de ácido tiocarbámico se secó. La capa orgánica se calentó bajo vacío o se purgó con nitrógeno bajo calentamiento para eliminar agua residual y mercaptan. Los reactantes, productos, catalizadores, condiciones y resultados están resumidos y descritos en las Tablas I, II y III siguientes. Los resultados son área por ciento a partir de análisis por cromatografía gaseosa del material. En algunos casos, un porcentaje en peso de pureza se determinó también y se encontró que correspondía, dentro del error experimental, con el análisis de cromatografía gaseosa.
15
20

TABLA I

Reactantes y Productos

Reacción	Mercaptan (RSH)	Cloruro de carbamilo (R ₁ R ₂ NCOCI)	Producto
A	etil mercaptan	cloruro de di-n-propilcarbamilo	S-etil di-n-propiltiocarbamato
B	etil mercaptan	cloruro de diisobutilcarbamilo	S-etil diisobutiltiorcarbamato
C	n-propil mercaptan	cloruro de di-n-propilcarbamilo	S-n-propil di-n-propiltiocarbamato
D	etil mercaptan	cloruro de ciclohexil etilcarbamilo	S-etil ciclohexil etiltiocarbamato
E	n-propil mercaptan	cloruro de n-butiletilcarbamilo	S-n-propil n-butiletiltiocarbamato
F	p-clorofenil mercaptan	cloruro de hexahidro-1H-azepina-1 carbamilo	S-p-clorofenil hexahidro-1H-azepina-1-carbotioato
G	etil mercaptan	cloruro de hexahidro-1H-azepina-1 carbamilo	S-etil hexahidro-1H-azepina-1-carbotioato
H	bencil mercaptan	cloruro de ciclohexil etilcarbamilo	S-bencil ciclohexil etiltiocarbamato

TABLA I

Reactantes y Productos

Reacción	Mercaptan (RSH)	Cloruro de carbamilo (R ₁ R ₂ NCOC1)	Produc
A	etil mercaptan	cloruro de di-n-propilcarbamilo	S-etil
B	etil mercaptan	cloruro de diisobutilcarbamilo	S-etil
C	n-propil mercaptan	cloruro de di-n-propilcarbamilo	S-n-pr
D	etil mercaptan	cloruro de ciclohexil etilcarbamilo	S-etil
E	n-propil mercaptan	cloruro de n-butiletilcarbamilo	S-n-pr
F	p-clorofenil mer- captan	cloruro de hexahidro-1H-azepina-1 carbamilo	S-p-cl -carbo
G	etil mercaptan	cloruro de hexahidro-1H-azepina-1 carbamilo	S-etil tioato
H	bencil mercaptan	cloruro de ciclohexil etilcarbamilo	S-benc

Producto

- S-etil di-n-propiltiocarbamato
 - S-etil diisobutiltiocarbamato
 - S-n-propil di-n-propiltiocarbamato
 - ilo S-etil ciclohexil etiltiocarbamato
 - S-n-propil n-butiletiltiocarbamato
 - l S-p-clorofenil hexahidro-1H-azepina-1-
-carbotoato
 - l S-etil hexahidro-1H-azepina-1-carbo
tioato
 - ilo S-bencil ciclohexil etiltiocarbamato
-

TABLA IICATALIZADORES

<u>Catalizador</u>	<u>Nombre</u>
a	Cloruro de tricaprililmetilamonium
b	Cloruro de dimetildicocoamonium
c	Cloruro de tetra-n-butilfosfonium
d	Cloruro de benciltrietilamonium

TABLA III

Condiciones de reacción y resultados.

Experimento No.	Reacción	Catalizador y cantidad	Relación molar RSH:R ₁ R ₂ NCOCl	Relación molar NaOH:RSH	Concentración de NaOH (%)	Tiempo de reacción (minutos)	Temperatura (°C.)	Rendimiento en producto (%)	Pureza (Área %)
1	A	a, 0,83% en peso	1,2	1,0	20	5 - 15	60	96	97,0
2	B	a, 0,83% "	1,2	1,0	20	5 - 15	55 - 62	100	99,2
3	C	a, 0,89% "	1,2	1,0	20	5 - 15	55 - 65	99	98,9
4	D	a, 0,75% "	1,2	1,0	20	5 - 15	60 - 65	100	99,4
5	E	a, 0,70% "	1,2	1,0	20	5 - 15	70 - 75	99	98,7
6	H	a, 0,55% "	1,2	1,0	20	5 - 15	60 - 70	78	94,6
7	H	a, 0,74% "	1,1	1,1	20	5 - 15	40 - 45	79	94,9
8	A	ninguno	1,2	1,0	20	90	60	99	44,7
8a	A	a, 0,85% en peso	1,1	1,1	20	5 - 15	60 - 65	99	99,5
9	C	a, 0,79% "	1,1	1,1	20	5 - 15	60 - 68	98	99,3
9a	C	ninguno	1,1	1,1	20	90	60	100	46,6
10	B	a, 0,83% en peso	1,1	1,1	20	5 - 15	60 - 65	100	99,8
10a	B	ninguno	1,1	1,1	20	90	65	100	20,3
11	D	a, 0,74% en peso	1,1	1,1	20	5 - 15	60 - 65	100	99,6
12	E	a, 0,69% "	1,1	1,1	20	5 - 15	60 - 65	99	99,3
13	C	b, 0,99% "	1,1	1,1	20	5 - 15	77	100	99,5
14	H	b, 0,74% "	1,1	1,1	20	5 - 15	60 - 65	77	92,4
15	C	c, 2 g	1,1	1,1	20	5 - 15	103	99	99,6
16	C	d, 1 g	1,1	1,1	20	120	75	75	45,6

TABLA III

Condiciones de reacción y resultados.

Experimento No.	Reacción	Catalizador y cantidad	Relación molar RSH:R ₁ R ₂ NCOC1	Relación molar NaOH:RSH	Conce de N
1	A	a, 0,83% en pe so	1,2	1,0	
2	B	a, 0,83% "	1,2	1,0	
3	C	a, 0,89% "	1,2	1,0	
4	D	a, 0,75% "	1,2	1,0	
5	E	a, 0,70% "	1,2	1,0	
6	H	a, 0,55% "	1,2	1,0	
7	H	a, 0,74% "	1,1	1,1	
8	A	ninguno	1,2	1,0	
8a	A	a, 0,85% en pe so	1,1	1,1	
9	C	a, 0,79% "	1,1	1,1	
9a	C	ninguno	1,1	1,1	
10	B	a, 0,83% en peso	1,1	1,1	
10a	B	ninguno	1,1	1,1	
11	D	a, 0,74% en peso	1,1	1,1	
12	E	a, 0,69% "	1,1	1,1	
13	C	b, 0,99% "	1,1	1,1	
14	H	b, 0,74% "	1,1	1,1	
15	C	c, 2 g	1,1	1,1	
16	C	d, 1 g	1,1	1,1	

ar	Concentración de NaOH (%)	Tiempo de reac ción (minutos)	Temperatura (°C.)	Rendimiento en producto (%)	Pureza (área %)
	20	5 - 15	60	96	97,0
	20	5 - 15	55 - 62	100	99,2
	20	5 - 15	55 - 65	99	98,9
	20	5 - 15	60 - 65	100	99,4
	20	5 - 15	70 - 75	99	98,7
	20	5 - 15	60 - 70	78	94,6
	20	5 - 15	48 - 45	79	94,9
	20	90	60		44,7
	20	5 - 15	60 - 65	99	99,5
	20	5 - 15	60 - 68	98	99,3
	20	90	60		46,6
	20	5 - 15	60 - 65	100	99,8
	20	90	65		20,3
	20	5 - 15	60 - 65	100	99,6
	20	5 - 15	60 - 65	99	99,3
	20	5 - 15	77	100	99,5
	20	5 - 15	60 - 65	77	92,4
	20	5 - 15	103	99	99,6
	20	120	75		45,6

TABLA III (Cont.)

Experimento No.	Reacción	Catalizador y cantidad	Relación molar RSH:R ₁ R ₂ NCOCI	Relación molar NaOH:RSH	Concentración de NaOH (%)	Tiempo de reacción (minutos)	Temperatura (°C.)	Rendimiento en producto (%)	Pureza (área %)
17	F	c, 2 g	1,1	1,1	20	5 - 15	75	78,5	89
18	C	a, 0,8 g	1,1	1,1	20	5 - 15	103	99	99
19	F	a, 2 g	1,1	1,1	20	5 - 15	75	78,7	91,3
20	G	a, 0,7 g	1,1	1,67	50	5	55 - 60	100	99,9
21	G	a, 0,7 g	1,1	1,67*	50	5	55 - 60	100	99,9
22	G	a, 0,7 g	1,1	1,33*	20	5	55 - 60	100	99,1
23	G	a, 0,7 g	1,1	1,17*	20	5	55 - 60	99,5	99,1

* 130 ml. de H₂O agregados a la solución cáustico/C₂H₅SH.

TABLA III (Cont.)

Experimento No.	Reacción	Catalizador y cantidad	Relación molar RSH:R ₁ R ₂ NCOC1	Relación molar NaOH:RSH	Concent de NaOH
17	F	c, 2 g	1,1	1,1	20
18	C	a, 0,8 g	1,1	1,1	20
19	F	a, 2 g	1,1	1,1	20
20	G	a, 0,7 g	1,1	1,67	50
21	G	a, 0,7 g	1,1	1,67*	50
22	G	a, 0,7 g	1,1	1,33*	20
23	G	a, 0,7 g	1,1	1,17*	20

* 130 ml. de H₂O agregados a la solución cáustico/C₂H₅SH.

<u>Concentración de NaOH (%)</u>	<u>Tiempo de reacción (minutos)</u>	<u>Temperatura (°C.)</u>	<u>Rendimiento en producto (%)</u>	<u>Pureza (área %)</u>
20	5 - 15	75	78,5	89
20	5 - 15	103	99	99
20	5 - 15	75	78,7	91,3
50	5	55 - 60	100	99,9
50	5	55 - 60	100	99,9
20	5	55 - 60	100	99,1
20	5	55 - 60	99,5	99,1

De particular interés en los datos de la Tabla III son las comparaciones entre los experimentos 8 y 8a, entre los 9 y 9a, y entre los 10 y 10a. Cada par demuestra el progreso de la reacción con y sin un catalizador de transferencia de fase. Los datos muestran una ventaja notable conseguida en cada caso en tiempos de reacción y pureza del producto mediante el uso del catalizador. A pesar de que una comparación entre los experimentos 16 y 9a no muestra ventajas en los datos presentados a ganar por el uso de cloruro de bencil trietilamonium, se produce un incremento en la velocidad, no mostrado en la Tabla. La reacción no se produce completamente si el catalizador no es soluble en el cloruro de carbamilo. Una reacción completa se alcanza si el mismo catalizador se usa con un cloruro de carbamilo en el que sea soluble o si se usa un catalizador diferente soluble en el cloruro de carbamilo usado en el experimento 16. La ventaja de un sistema en el que todos los componentes son solubles es pues evidente. El catalizador de transferencia de fase puede actuar también como un agente emulsionante, y facilitar así la mezcla.

Datos de actividad del compuesto.

Como se dijo anteriormente, los ésteres del ácido tiocarbámico preparados por el procedimiento de la invención son valiosos como herbicidas, inhibidores del crecimiento e insecticidas. La actividad herbicida de algunos de los compuestos obtenidos en los ejemplos anteriores por el procedimiento de la invención se determinó por los procedimientos de evaluación siguientes.

Ensayo de evaluación herbicida de pre-brote.

Empleando una balanza analítica, se pesan 20 mg. del compuesto a ensayar sobre una pieza de papel de cristal pesado. El papel y el compuesto se colocan en una botella de 30 ml. de boca ancha y se añaden 3 ml. de acetona conteniendo 1 % de Tween 20[®] (un monolaurato de polioxietilensorbitan) para disolver el compuesto. Si el material no es soluble en acetona, se usa en su lugar otro disolvente, tal como agua, alcohol o dimetilformamida (DMF). Cuando se usa DMF, solamente se emplea 0,5 ml. o menos para disolver el compuesto y se usa otro disolvente para completar el volumen a 3 ml. La solución de 3 ml. se pulveriza uniformemente sobre la tierra contenida en un pequeño semillero de fibra un día después de plantar semillas de hierbajos en el semillero de tierra. Se emplea un atomizador DeVilbiss No. 152 para aplicar la pulverización usando aire comprimido a una presión de 0,35 kg/cm². La proporción de aplicación es de 8,8 kg/hectárea y el volumen de pulverización es de 1337 litros/hectárea.

El día antes del tratamiento, el semillero de fibra, que tiene una longitud de 17,5 cm., un ancho de 12,5 cm. y una profundidad de 7 cm., se llena hasta una profundidad de 5 cm. con tierra de arena arcillosa. Se plantan semillas de 7 especies diferentes de hierbajos en filas individuales, usando una especie de fila a través del ancho del semillero. Las semillas se cubren con tierra de modo que las mismas se planten a una profundidad de 12,7 mm. Las semillas empleadas son hierba silvestre (Digitaria sanguinalis), alopecuro amarillo (Setaria glauca), hierba racimosa de raíz roja (Amaranthus retroflexus), mostaza india (Brassica juncea), romaza rizada (Rumex crispus), hierba de agua (Echinochloa crus-

galli) y avena roja (Avena sativa). Se plantan semillas amplias para proporcionar de 20 a 50 germinaciones por fila aproximadamente después del brote, en función del tamaño de las plantas.

5 Después del tratamiento, los semilleros se colocan en el invernadero a una temperatura de 21 a 30° C. y se riegan con agua. Dos semanas después del tratamiento, se determina el grado de daños o control por comparación con plantas testigo sin tratar de la misma edad. La evaluación de los
10 daños de 0 a 100 % se anota para cada especie de planta como un porcentaje de control, representando 0 % la ausencia de daños y 100 % la destrucción completa.

Ensayo de evaluación herbicida de pos-brote.

15 En la forma descrita anteriormente para la evaluación de pre-brote, se plantan en los semilleros de Styrofoam semillas de seis especies de plantas, incluyendo hierba silvestre, hierba de agua, avena roja, romaza rizada y judías pintas (Phaseolus vulgaris). Los semilleros se colocan en el invernadero a 21 - 30° C. y se riegan diariamente con un rociador. Transcurridos de 10 a 14 días aproximadamente desde
20 el plantío, cuando las hojas primarias de las plantas de judía están casi totalmente expandidas y las primeras hojas trifoliadas están empezando a salir, se pulverizan las plantas. La pulverización se prepara pesando 20 mg. del compuesto del
25 ensayo, disolviéndolo en 5 ml. de acetona conteniendo 1 % de Tween 20[®] y añadiendo luego 5 ml. de agua. La solución se pulveriza sobre el follaje empleando un atomizador DeVilbiss No. 152 a una presión de aire de 0,35 kg/cm². La concentración de la pulverización es de 0,2 y la proporción es de 8,8

kg/hectárea. El volumen de pulverización es de 4.427 litros por hectárea. La evaluación de los daños se efectúa 14 días después del tratamiento. El sistema de evaluación es el mismo que el descrito anteriormente en el ensayo de pre-brote.

5 Los resultados de estos ensayos se ofrecen en la Tabla IV.

TABLA IV
ACTIVIDAD HERBICIDA

	<u>Producto del experimento No.</u>	<u>% control* a 8,8 kg/Ha</u>	
		<u>Pre-brote</u>	<u>pos-brote</u>
10	1	90	8
	2	59	5
	3	95	7
	4	74	17
	5	62	13
15	11	53	45

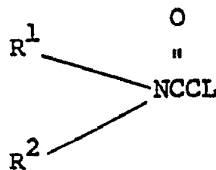
* Media para siete especies de plantas en el ensayo de pre-brote y para seis especies de plantas en el ensayo de pos-brote.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos tiocarbámicos, caracterizado porque comprende las etapas de:

5 (a) hacer reaccionar un cloruro de carbamilo de fórmula:



10 en la que R^1 y R^2 se eligen independientemente entre alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ y cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_7$, ó R_1 y R_2 , junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, forman una polialquilenimina $\text{C}_4\text{-C}_6$; con un mercaptan de fórmula R^3SH en donde R^3 se elige entre alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, fenilo, fenilo halo-sustituido, bencilo y bencilo halo-sustituido; en presencia de:

15 (i) una solución acuosa de un agente cáustico elegido entre NaOH , KOH y $\text{Ba}(\text{OH})_2$, y

(ii) una cantidad catalítica de sal cuaternaria de fórmula $(\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{M})^+\text{Q}^-$ en donde R^4 , R^5 , R^6 y R^7 se eligen independientemente entre alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{25}$, fenilo y fenilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{10}$; M es nitrógeno o fósforo; y Q^- es cloruro o bromuro; y

20 (b) separar dicho éster de la solución acuosa.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de transferencia de fase se elige del grupo que comprende cloruro de tetra-butil-fosfonium, bromuro de hexadeciltributylfosfonium, cloruro de benciltrietilamonium, bromuro de benciltrietilamonium, cloruro de tricaprilmetilamonium y cloruro de dimetildicocoamonium.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de transferencia de fase de la etapa (a) (ii) está presente en una cantidad que varía de 0,2 a 5,0% en peso aproximadamente.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de transferencia de fase de la etapa (a) (ii) está presente en una cantidad que varía de 0,5 a 1,0% en peso aproximadamente.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la etapa (a) se efectúa a una temperatura comprendida entre 10°C y 100°C aproximadamente.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la etapa (a) se efectúa a una temperatura comprendida entre 20°C y 80°C aproximadamente.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de mercaptan a cloruro de carbamilo en la etapa (a) es de al menos 1,0 aproximadamente.

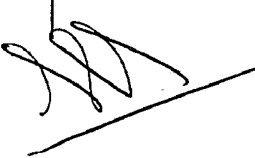
20 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de mercaptan a cloruro de carbamilo en la etapa (a) es del al menos 1,1 aproximadamente.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente cáustico en la etapa (a) (i) es hidróxido de sodio.

25 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de agente cáustico a mercaptan en la etapa (a) es de al menos 0,5 aproximadamente.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de agente cáustico a mercaptan en la etapa (a) es de al menos 1,0 aproximadamente.

30 12.- Procedimiento según la reivindicación



1, caracterizado porque la concentración de solución cáustica de la etapa (a) (i) varía de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 50% en peso.

5 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de solución cáustica de la etapa (a) (i) varía de 10% hasta 30% en peso aproximadamente.

10 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de transferencia de fase de la etapa (a) (ii) se elige del grupo que comprende cloruro de tricaprilmetilamonium, cloruro de hexadeciltributilfosfonium, cloruro de dimetildicocoamonium, cloruro de tetra-n-butilfosfonium, cloruro de benciltrietilamonium y bromuro de benciltrietilamonium, y está presente en una cantidad que varía de 0,5 a 1,0% en peso aproximadamente; la reacción de la etapa (a) se efectúa
15 a una temperatura comprendida entre 20°C y 80°C aproximadamente; la relación molar de mercaptan a cloruro de carbamilo en la etapa (a) es de al menos 1,1; el agente cáustico de la etapa (a) (i) es hidróxido de sodio; la relación molar de agente cáustico a mercaptan en la etapa (a) es al menos de 1,0 aproximadamente
20 y la concentración de solución cáustica de la etapa (a) (i) varía de 10% a 30% en peso aproximadamente.

15.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos tiocarbámicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

