



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: C 07 C 145/04



Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

FASCICULE DU BREVET A5

11

619 928

21 Numéro de la demande: 15057/76

73 Titulaire(s):
Union Carbide Corporation, New York/NY (US)

22 Date de dépôt: 30.11.1976

30 Priorité(s): 01.12.1975 US 636371

72 Inventeur(s):
Wei Chuan Liang, South Charleston/WV (US)

24 Brevet délivré le: 31.10.1980

45 Fascicule du brevet
publié le: 31.10.1980

74 Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

54 Procédé de préparation de nouveaux fluorures de carbamate-carbamoyle.

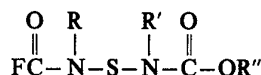
57 On prépare les composés de formule I en faisant réagir un composé de formule F-CO-N(R)H avec un composé de formule C₁SN(R')-CO-OR". Dans ces formules, R et R' sont des groupes alkyles et R" est un groupe alkyle substitué ou non, un groupe cycloalkyle, phénylalkyle, naphtylalkyle ou un groupe hétérocyclique.

Les composés de formule I sont utiles comme intermédiaires pour la fabrication de pesticides.



REVENDICATIONS

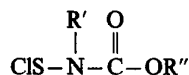
1. Procédé de préparation d'un nouveau composé de formule:



caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule:



avec un composé de formule:



en présence d'un accepteur d'acide, formules dans lesquelles:

R et R' sont identiques ou différents et représentent des groupes alkyle en C₁ à C₄;

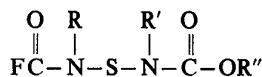
R'' est un groupe alkyle, cycloalkyle, phénylalkyle, naphtylalkyle ou un groupe hétérocycloalkyle dont le radical hétérocyclique est un noyau alicyclique pentagonal ou hexagonal qui renferme un ou deux atomes d'oxygène ou de soufre ou groupe sulfynyle ou sulfonyle et qui peut aussi renfermer un groupe amino, alkylamino ou carbonyle divalent; le groupe R'' étant non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux halogéno, nitrile, alkyle, alkylthio, alkoxy, alkylsulfynyle, alkylsulfonyle, alkoxy-carbonyloxylamino, alkylcarbonylamino identiques ou différents, ou bien R'' est un groupe alkoxyalkylène-oxyalkyle, alkoxy-(dialkylène-oxy)alkyle ou alkoxy(trialkylène-oxy)alkyle; à condition que, sauf si R'' est un groupe alkyle, aucune chaîne alkyle ou alkylène dans le groupe R'' ne renferme plus de 6 atomes de carbone.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare le fluorure de N-(N'-éthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare le fluorure de N-(N'-2-méthoxyéthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare le fluorure de N-[N'-(1-méthyl-2-méthoxyéthoxycarbonyl)-N'-méthylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyle.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'une nouvelle classe de fluorures de carbamatecarbamoyle répondant à la formule générale suivante:



dans laquelle:

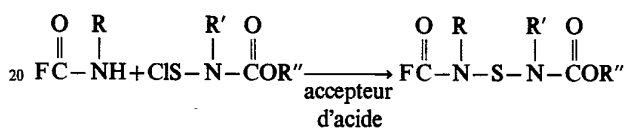
R et R' sont identiques ou différents et représentent des groupes alkyle en C₁ à C₄;

R'' est un groupe alkyle, cycloalkyle, phénylalkyle, naphtylalkyle ou un groupe hétérocycloalkyle dont le radical hétérocyclique est un noyau alicyclique pentagonal ou hexagonal qui renferme un ou deux atomes d'oxygène ou de soufre ou groupe sulfynyle ou sulfonyle, et qui peut aussi renfermer un groupe amino, alkylamino ou carbonyle divalent; le groupe R'' étant non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux halogéno, nitrile, alkyle, alkylthio, alkoxy, alkylsulfynyle, alkylsulfonyle, alkoxy-carbonyloxylamino, alkylcarbonylamino identiques ou différents, ou bien R'' est un groupe alkoxyalkylène-oxyalkylène, alkoxy(dialkylène-oxy)alkyle ou alkoxy(trialkylène-oxy)alkyle; à condition que, sauf si R'' est un groupe alkyle, aucune chaîne alkyle ou alkylène dans le groupe R'' ne renferme plus de 6 atomes de carbone.

Des composés avantageux conformes à la formule ci-dessus sont les composés dans lesquels R et R' sont chacun un groupe méthyle.

Ces composés sont intéressants à utiliser comme composés intermédiaires dans la préparation de pesticides par réaction avec des oximes telles que le 2-oximino-1,4-dithiane pour former des bis-carbamates attachés par un radical sulfényle. Par exemple, on peut faire réagir le 2-oximino-1,4-dithiane avec le fluorure de N-(N'-éthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle en présence d'un accepteur d'acide pour former le 2-[[O-[N-méthyl-N-(N'-méthyl-N'-(éthoxycarbonylamino)sulfényl)-carbamoyle]oximino]-1,4-dithiane qui est doué de propriétés insecticides et acaricides remarquables. La préparation et les applications de ces bis-carbamates obtenus par réaction de composés de l'invention avec des oximes et d'autres composés renfermant de l'hydrogène actif, sont décrites avec plus de détails dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 636623 du 1^{er} décembre 1975 au nom de Wei C. Liang.

Le procédé conforme à l'invention est illustré par le schéma réactionnel général suivant:



On conduit ces réactions en présence d'un accepteur d'acide, qui peut être une base organique ou minérale telle que la triéthylamine, le diazabicyclooctane, la pyridine ou l'hydroxyde de sodium ou de potassium, utilisé de préférence en proportion d'au moins un équivalent.

La réaction est conduite normalement en présence d'un solvant inerte tel qu'un éther, un hydrocarbure chloré ou un solvant aromatique ou l'un quelconque des nombreux solvants organiques inertes couramment utilisés pour de telles réactions. Des exemples des solvants inertes que l'on peut utiliser comprennent le chlorure de méthylène, le chloroforme, le dioxanne, le tétrahydrofuranne, le benzène, le toluène, l'acétone, le diméthoxyéthane, le diméthylformamide, l'acétonitrile, etc.

Les températures de réaction ne sont pas déterminantes dans la conduite de la réaction et peuvent aller d'environ -50 à environ 100°C. La réaction est de préférence conduite à une température allant d'environ 0°C à environ 40°C.

Les composés chlorosulféniques utilisés comme matières premières dans le présent procédé sont des composés connus que l'on peut obtenir par des procédés classiques. (Voir par exemple les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3752841, 3726908, 3843669, 3843689 et les brevets belges N° 813206 et 815513.)

Le procédé selon l'invention est illustré de façon plus détaillée par les exemples suivants.

Exemple 1:

Préparation du fluorure de N-(N'-éthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle

En opérant sous atmosphère d'azote, on ajoute à une solution de 72,0 g (0,7 mol) de dichlorure de soufre dans 200 ml de chlorure de méthylène refroidi à 0°C un mélange de 51 g (0,5 mol) de N-méthylcarbamate d'éthyle et 51 g (0,5 mol) de triéthylamine dans 100 ml de chlorure de méthylène en 1 h, en maintenant la température entre -4 et 5°C.

Après agitation pendant 1 h entre 0 et 5°C, on filtre le mélange et on concentre le filtrat. On utilise des hexanes pour extraire le produit organique du résidu qui contient une petite quantité de sel d'amine. Après filtration et concentration, on obtient 94,0 g d'une huile de couleur ambrée.

On ajoute 10 g (0,5 mol) de HF anhydre à 600 ml de chlorure de méthylène à 0°C dans un récipient de réaction en polyéthylène équipé d'un agitateur en acier inoxydable et d'un puits à thermocouple, ainsi que d'un condenseur à neige carbonique en polyéthylène. On ajoute goutte à goutte 28,5 g (0,5 mol) d'isocyanate de méthyle; on maintient la température entre -6 et 0°C. Après agitation pendant 1 h à 0-5°C, on ajoute au mélange réactionnel une

solution de 94 g du N-chlorothiocarbamate préparé comme indiqué ci-dessus dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis on ajoute goutte à goutte 51,0 g (0,5 mol) de triéthylamine. On laisse le mélange se réchauffer à la température ambiante. On ajoute de l'eau. Après agitation convenable, on sépare les phases. On lave la phase organique inférieure avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium puis avec de l'eau jusqu'à neutralité au tournesol, on la déshydrate sur du sulfate anhydre de magnésium, on la filtre et on la concentre pour obtenir 97,0 g (92%) de résidu huileux. Par distillation sous pression réduite, on obtient 68,4 g de fluorure de N-(N'-éthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl bouillant à 77°C/0,24 mm.

Analyse pour $C_6H_{11}FN_2O_3S$:

Calculé: C 34,28 H 5,28 N 13,33%

Trouvé: C 34,05 H 5,13 N 13,10%.

Exemple 2:

Préparation du chlorure de N-(N'-n-butoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl

On ajoute à une solution de 45,2 g (0,44 mol) de dichlorure de soufre dans 200 ml de chlorure de méthylène, refroidie à -5°C sous atmosphère d'azote, une solution contenant 50,9 g (0,4 mol) de N-méthylcarbamate de n-butyle, 44,5 g (0,44 mol) de triéthylamine et 100 ml de chlorure de méthylène. L'addition dure 2 h, cependant que la température est maintenue entre -15 et 0°C. Après agitation du mélange pendant 1 h, on le filtre sous atmosphère positive d'azote et on concentre le filtrat. On sépare la matière solide par extraction du produit avec des hexanes. Après filtration de la solution dans l'hexane, on concentre cette solution et on obtient 57,3 g de N-chlorothio-N-méthylcarbamate de n-butyle.

On ajoute 8 g (0,4 mol) de HF anhydre à 400 ml de chlorure de méthylène à 0°C dans un récipient de réaction en polyéthylène. On ajoute en 0,5 h entre -5 et 0°C 22,8 g (0,4 mol) d'isocyanate de méthyle. Après agitation pendant 1 h à 0°C, on ajoute au mélange réactionnel une solution de 57,3 g de N-chlorothio-N-méthylcarbamate de n-butyle dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis on ajoute goutte à goutte 40,5 g (0,4 mol) de triéthylamine. Après avoir laissé le mélange se réchauffer à la température ambiante, on y ajoute 300 ml d'eau en l'agitant énergiquement. On lave la phase organique inférieure avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne neutre, on la déshydrate sur du sulfate anhydre de magnésium, on la filtre et on la concentre pour obtenir 57,6 g de résidu huileux. Par distillation sous pression réduite, on obtient 32,1 g de fluorure de N-(N'-n-butoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl bouillant à 92°C/0,30 mm.

Analyse pour $C_8H_{15}FN_2O_3S$:

Calculé: C 40,33 H 6,35 N 11,76%

Trouvé: C 39,23 H 6,46 N 11,23%.

Exemple 3:

Préparation du fluorure de N-(N'-tertiobutoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl

On ajoute à une solution de 62 g (0,6 mol) de dichlorure de soufre dans 200 ml de chlorure de méthylène, refroidie à 0°C sous atmosphère d'azote, une solution de 50,9 g (0,4 mol) de N-méthylcarbamate de tertibutyle, 44,5 g (0,44 mol) de triéthylamine et 100 ml de chlorure de méthylène. On maintient la température entre -2 et 5°C pendant l'addition. Après agitation pendant encore 1 h à 5°C, on filtre le mélange sous une atmosphère positive d'azote et on concentre le filtrat. On sépare la matière solide par extraction du produit à l'hexane. Après filtration de la solution dans l'hexane, on concentre cette solution pour obtenir 81,5 g de N-chlorothio-N-méthylcarbamate de tertibutyle.

On ajoute 8 g (0,4 mol) de HF anhydre à 400 ml de chlorure de méthylène à 0°C dans un récipient de réaction en polyéthylène.

On ajoute 22,8 g (0,4 mol) d'isocyanate de méthyle entre -10 et 0°C en 0,5 h. Après agitation pendant 1 h à 0°C, on ajoute une solution de 81,6 g de N-chlorothio-N-méthylcarbamate de tertibutyle dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis on ajoute goutte à goutte 40,5 g (0,4 mol) de triéthylamine. On laisse le mélange se réchauffer à la température ambiante. On ajoute 300 ml d'eau en agitant énergiquement. On lave la phase organique inférieure avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre, on la déshydrate sur du sulfate anhydre de magnésium, on la filtre et on la concentre, ce qui donne 86,9 g de résidu huileux. Par distillation sous pression réduite, on obtient 63 g de fluorure de N-(N'-tertiobutoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl bouillant à 82°C/1,25 mm.

15 Analyse pour $C_8H_{15}FN_2O_3S$:

Calculé: C 40,33 H 6,35 N 11,76%

Trouvé: C 40,04 H 6,49 N 11,52%.

20 Exemple 4:

Préparation du fluorure de N-(N'-2-méthoxyéthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl

On ajoute à une solution de 72,0 g (0,7 mol) de dichlorure de soufre dans 200 ml de chlorure de méthylène, refroidie à 0°C sous atmosphère d'azote, une solution de 66,6 g (0,5 mol) de N-méthylcarbamate de 2-méthoxyéthyle, 55,7 g (0,55 mol) de triéthylamine et 100 ml de chlorure de méthylène. L'addition dure 2,5 h, cependant que la température est maintenue entre -10 et 4°C. Après agitation pendant encore 1 h à 5°C, on filtre le mélange sous une atmosphère positive d'azote et on concentre le filtrat. On sépare la substance solide par extraction du liquide dans 300 ml d'hexane. Après filtration, on concentre la solution dans le mélange d'hexane et l'on obtient ainsi 106,52 g de N-chlorothio-N-méthylcarbamate de 2-méthoxyéthyle.

35 On ajoute 10,0 g (0,5 mol) de HF anhydre à 400 ml de chlorure de méthylène à 0°C dans un récipient de réaction en polyéthylène. On ajoute 28,6 g (0,5 mol) d'isocyanate de méthyle entre -10 et 0°C en 0,5 h. Après agitation pendant 1 h à 0°C, on ajoute une solution de 106,5 g de N-chlorothio-N-méthylcarbamate de 2-méthoxyéthyle dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis on ajoute goutte à goutte 50,7 g (0,5 mol) de triéthylamine. On agite le mélange à 0°C pendant encore 1 h. Après avoir laissé le mélange se réchauffer à la température ambiante, on y ajoute 300 ml d'eau et on l'agit énergiquement. On lave la phase organique avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, puis avec de l'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre, on la déshydrate sur du sulfate anhydre de magnésium, on la filtre et on la concentre, ce qui donne 111 g de résidu huileux. Par distillation sous pression réduite, on obtient 74 g (61%) de fluorure de N-(N'-2-méthoxyéthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl bouillant à 107°C/0,43 mm.

50 Analyse pour $C_7H_{13}FN_2O_4S$:

Calculé: C 34,99 H 5,45 N 11,66%

Trouvé: C 34,82 H 5,54 N 11,40%.

Exemple 5:

Préparation du fluorure de N-(N'-n-dodécyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl

60 On ajoute à une solution de 62 g (0,6 mol) de dichlorure de soufre dans 200 ml de chlorure de méthylène, refroidie à 0°C sous atmosphère d'azote, une solution de 97,4 g (0,4 mol) de N-méthylcarbamate de n-dodécyl, 44,5 g (0,44 mol) de triéthylamine et 150 ml de chlorure de méthylène. L'addition dure 2,3 h, cependant que la température est maintenue entre -10 et 5°C. Après agitation pendant encore 1 h à 5°C, on filtre le mélange sous une atmosphère positive d'azote et on concentre le filtrat. On enlève le chlorhydrate de triéthylamine par l'extraction du produit dans 200 ml d'hexane. Après

filtration, on concentre la solution dans l'hexane pour obtenir 125,6 g de N-chlorothio-N-méthylcarbamate de n-dodécyle.

On ajoute 8 g (0,4 mol) de HF anhydre à 400 ml de chlorure de méthylène à 0° C dans un récipient de réaction en polyéthylène. On ajoute 22,8 g (0,4 mol) d'isocyanate de méthyle entre - 5 et 0° C, en 0,5 h. Après agitation pendant 1 h à 0° C, on ajoute une solution de 125,6 g de N-chlorothio-N-méthylcarbamate de n-dodécyle dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis on ajoute goutte à goutte 40,5 g (0,4 mol) de triéthylamine. On agite le mélange à 0° C pendant 1 h et on le laisse se réchauffer à la température ambiante. On ajoute 300 ml d'eau en agitant énergiquement. On lave la phase organique avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, puis avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre, on la déshydrate sur du sulfate anhydre de magnésium, on la filtre et on la concentre pour obtenir 129 g (92%) de fluorure de N-(N'-n-dodécyloxy-carbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl huileux.

Analyse pour $C_{16}H_{31}FN_2O_3S$:

Calculé: C 54,83 H 8,92 N 7,99%
Trouvé: C 55,17 H 9,09 N 7,40%.

Exemple 6:

Préparation du fluorure de N-(N'-2-éthylhexyloxy-carbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl

On ajoute une solution de 75 g (0,4 mol) de N-méthylcarbamate de 2-éthylhexyle et de 44,5 g (0,44 mol) de triéthylamine dans 100 ml de chlorure de méthylène entre - 10 et 3° C à une solution de 62 g (0,6 mol) de dichlorure de soufre dans 200 ml de chlorure de méthylène, refroidie à 0° C sous atmosphère d'azote. L'addition dure 2 h. Après agitation pendant 1 h à 5° C, on filtre le mélange sous atmosphère positive d'azote et on concentre le filtrat. On extrait le produit dans 200 ml d'hexane et on filtre le chlorhydrate de triéthylamine solide. On concentre le filtrat et on obtient ainsi 105,4 g de N-chlorothio-N-méthylcarbamate de 2-éthylhexyle.

On ajoute 8 g (0,4 mol) de HF anhydre à 400 ml de chlorure de méthylène à 0° C dans un récipient de réaction en polyéthylène. On ajoute en 0,5 h entre - 10 et 0° C 22,8 g (0,4 mol) d'isocyanate de méthyle. Après agitation pendant 1 h à 0° C, on ajoute une solution de 105,4 g de N-chlorothio-N-méthylcarbamate de 2-éthylhexyle dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis on ajoute goutte à goutte 40,5 g (0,4 mol) de triéthylamine. On agite le mélange à 0° C pendant 1 h et on le laisse se réchauffer à la température ambiante. On ajoute de l'eau (300 ml) en agitant énergiquement. On lave la phase organique avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, puis avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne neutre, on la déshydrate sur du sulfate anhydre de magnésium, on la filtre et on la concentre pour obtenir 110 g de résidu huileux. Par distillation sous pression réduite, on obtient 77 g (65%) de fluorure de N-(N'-2-éthylhexyloxy-carbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl bouillant à 130° C/0,5 mm.

Analyse pour $C_{12}H_{23}FN_2O_3S$:

Calculé: C 48,96 H 7,87 N 9,51%
Trouvé: C 49,42 H 7,60 N 9,34%.

Exemple 7:

Préparation du fluorure de N-(N'-benzyloxy-carbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl

On ajoute une solution de 49,6 g (0,3 mol) de N-méthylcarbamate de benzyle et de 33,4 g (0,33 mol) de triéthylamine dans 100 ml de chlorure de méthylène entre - 6 et 5° C en 2,3 h à une solution de 46,3 g (0,45 mol) de dichlorure de soufre dans 200 ml de chlorure de méthylène refroidi à 0° C sous atmosphère d'azote. On agite le mélange pendant encore 1 h à 0° C puis on le filtre sous atmosphère positive d'azote. On concentre le filtrat. On extrait le produit dans 200 ml d'hexane et on filtre l'extrait pour enlever le chlor-

hydrate de triéthylamine. On concentre le filtrat pour obtenir 73 g d'huile.

On ajoute 6 g (0,3 mole) de HF anhydre à 400 ml de chlorure de méthylène à 0° C dans un récipient de réaction en polyéthylène. On ajoute 17,1 g (0,3 mole) d'isocyanate de méthyle en 0,5 h entre - 6 et 0° C. Après agitation, pendant 1 h à 0° C, on ajoute une solution de 73 g d'huile préparée ci-dessus dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis on ajoute goutte à goutte 23,3 g (0,23 mol) de triéthylamine. On agite le mélange à 0° C pendant 1 h et on le laisse se réchauffer à la température ambiante. On ajoute 300 ml d'eau en agitant énergiquement. On lave la phase organique avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, puis avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre, on la déshydrate sur du sulfate anhydre de magnésium, on la filtre et on la concentre pour obtenir 73 g de résidu. Par distillation sous pression réduite, on obtient 34 g (42%) de fluorure de N-(N'-benzyloxy-carbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyl, bouillant à 152° C/0,55 mm.

Analyse pour $C_{11}H_{13}FN_2O_3S$:

Calculé: C 48,52 H 4,81 N 10,29%
Trouvé: C 48,41 H 4,87 N 10,12%.

Exemple 8:

Préparation du fluorure de N-[N'-(2-méthoxyéthoxy)-éthoxy-carbonyl]-N'-méthylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyl

On ajoute une solution de 53,2 g (0,3 mol) de N-méthylcarbamate de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthyle et de 33,4 g (0,33 mol) de triéthylamine dans 100 ml de chlorure de méthylène entre - 2 et 4° C en 2,3 h à une solution de 46,3 g (0,45 mol) de dichlorure de soufre dans 200 ml de chlorure de méthylène, refroidie à 0° C en opérant sous atmosphère d'azote. On agite le mélange pendant encore 1 h à 5° C puis on le filtre sous atmosphère positive d'azote. Après concentration du filtrat, on ajoute 200 ml d'hexane pour extraire le produit. On filtre le chlorhydrate de triéthylamine et on concentre le filtrat pour obtenir un produit huileux.

On ajoute 6,0 g (0,3 mol) de HF anhydre à 400 ml de chlorure de méthylène à 0° C dans un réacteur en polyéthylène. On ajoute 17,1 g (0,3 mol) d'isocyanate de méthyle en 0,5 h entre - 7 et 0° C. Après agitation pendant 1 h à 0° C, on ajoute une solution du composé intermédiaire huileux préparé ci-dessus dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis on ajoute goutte à goutte 30,4 g (0,3 mol) de triéthylamine. On agite le mélange à 0° C pendant 1 h et on le laisse se réchauffer à la température ambiante. On ajoute 300 ml d'eau en agitant énergiquement. La phase aqueuse est saturée de chlorure de sodium et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium et deux fois avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis elle est déshydratée sur du sulfate anhydre de magnésium, filtrée et concentrée en donnant 77 g (90%) de fluorure de N-[N'-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy-carbonyl]-N'-méthylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyl huileux.

Analyse pour $C_9H_{17}FN_2O_5S$:

Calculé: C 38,02 H 6,03 N 9,85%
Trouvé: C 37,59 H 6,16 N 8,96%.

Exemple 9:

Préparation du fluorure de N-[N'-(1-méthyl-2-méthoxyéthoxy-carbonyl)-N'-méthylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyl

On ajoute une solution de 58,9 g (0,4 mol) de N-méthylcarbamate de 1-méthyl-2-méthoxyéthyle et de 44,5 g (0,44 mol) de triéthylamine dans 100 ml de chlorure de méthylène entre - 8 et 0° C en 2 h à une solution de 61,7 g (0,6 mol) de dichlorure de soufre dans 200 ml de chlorure de méthylène refroidi à 0° C, en opérant sous atmosphère d'azote. On agite le mélange pendant encore 1 h entre 0 et 5° C, puis on le filtre sous une atmosphère positive d'azote.

Lorsque le filtrat a été concentré, on ajoute 200 ml d'hexane pour extraire le produit. On filtre le chlorhydrate de triéthylamine et on concentre le filtrat, ce qui donne 90 g de composé intermédiaire huileux.

On ajoute 8 g (0,4 mol) de HF anhydre à 400 ml de chlorure de méthylène à 0° C dans un récipient de réaction en polyéthylène. On ajoute 22,8 g (0,4 mol) d'isocyanate de méthyle entre -5 et 0° C en 0,5 h. Après agitation pendant 1 h à 0° C, on ajoute une solution de 90 g du composé intermédiaire huileux ci-dessus dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis on ajoute goutte à goutte 40,5 g (0,4 mol) de triéthylamine. On agite le mélange à 0° C pendant 1 h et on le laisse se réchauffer à la température ambiante. On ajoute 300 ml d'eau tout en agitant énergiquement le mélange. La phase aqueuse est saturée de chlorure de sodium et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, puis avec une solution saturée de chlorure de sodium jusqu'à neutralité; elle est ensuite déshydratée sur du sulfate anhydre de magnésium, filtrée et concentrée en donnant 95 g de résidu. Par distillation sous pression réduite, on obtient 65,4 g de fluorure de N-[N'-(1-méthyl-2-méthoxyéthoxycarbonyl)-N'-méthylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyle bouillant à 95° C/0,2 mm.

Analyse pour C₈H₁₅FN₂O₄S:

Calculé: C 37,79 H 5,95 N 11,02%

Trouvé: C 37,60 H 6,00 N 10,76%.

Les composés suivants sont des exemples représentatifs d'autres composés entrant dans le cadre de l'invention, qui peuvent être préparés par les procédés décrits ci-dessus:

fluorure de N-(N'-méthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-éthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-n-butoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-tertiobutoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-2-éthylhexyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-n-dodécyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-cyclohexyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-cyclopentyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-benzyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-o-chlorobenzyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-m-chlorobenzyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-p-chlorobenzyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,

fluorure de N-(N'-o-méthoxybenzyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de B-(N'-m-méthoxybenzyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-p-méthoxybenzyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-o-nitrobenzyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-m-nitrobenzyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-p-nitrobenzyloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-furfuryloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-2-pyridylméthylloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-2-thiophéneméthylloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-2-méthoxyéthylloxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-[(N'-2-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy]éthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)]-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-méthyl-N'-fluoroformylaminosulfényl)-2-oxazolidone-N-[N'-(3,4-dichlorobenzyloxycarbonyl)-N'-méthylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-[N'-(3-méthylthiobenzyloxycarbonyl)-N'-méthylaminosulfényl]méthylcarbamoyle,
fluorure de N-[N'-(2,2,2-trichloréthoxycarbonyl)-N'-propylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-{N'-[2-(N''-méthylacétamido)éthoxycarbonyl]-N'-butylaminosulfényl}-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-[N'-(2-cyanéthoxycarbonyl)-N'-éthylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-2-chloroéthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-3-chlorobutoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-2-méthylthiobutoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-2-méthylthioéthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-[N'-(2,2,2-trichloréthoxycarbonyl)-N'-méthylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-[N'-2-(méthylsulfinyléthoxycarbonyl)-N'-méthylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-[N'-2-(méthylsulfonyléthoxycarbonyl)-N'-méthylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-(N'-2-nitroéthoxycarbonyl-N'-méthylaminosulfényl)-N-méthylcarbamoyle,
fluorure de N-[N'-(4-tertiobutylbenzyloxycarbonyl)-N'-méthylaminosulfényl]-N-méthylcarbamoyle.