

(19) **DANMARK**



(12) **PATENTSKRIFT**

(11) **170976 B1**

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4797/81

(51) Int.Cl.6

C 07 D 307/86

(22) Indleveringsdag: 30 okt 1981

C 07 C 313/18

(41) Alm. tilgængelig: 01 maj 1982

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 09 apr 1996

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 31 okt 1980 US 202526

(73) Patenthaver: *FMC CORPORATION; Philadelphia, US

(72) Opfinder: John Winfrid *Ager; US, Maurice James Charles *Harding; US, Charles Eldridge *Hatch III; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard, Lehmann & Ree A/S

(54) **Frengangsmåde til sulfenylering af et N-alkylcarbammat med et sulfenylhalogenid**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3847951

(57) Sammendrag:

4797-81

Ved sulfenylering af et N-alkylcarbammat med et sulfenylhalogenid i et opløsningsmiddel i nærvær af en syreacceptor gennemføres omsætningen i nærvær af en katalytisk mængde, normalt mindst 0,01 mol pr. mol indgående carbamat, af et kompleks af svovldioxid og en trialkylamin med formelen $R^4NR^5R^6$, hvori R^4 , R^5 og R^6 betyder alkyl, fortrinsvis methyl eller ethyl.

Det indgående sulfenylhalogenid og det anvendte SO_2 kan eventuelt dannes in situ ud fra et bis-(disubstitueret amino)disulfid og sulfurylchlorid.

Sulfenyleringsprocessen kan gennemføres i ét og samme opløsningsmiddel i en enkelt reaktor uden mellemliggende isolering af mellemprodukter, og der kan opnås et meget rent produkt i højt udbytte beregnet på carbamat.

DK 170976 B1

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til sulfenylering af et N-alkylcarbammat med et sulfenylhalogenid i et opløsningsmiddel i nærvær af en syreacceptor.

5 Omsætningen mellem et aminosulfenylhalogenid og et carbamat i nærvær af et opløsningsmiddel og en syreacceptor er kendt. I US patentskrift nr. 4 006 231 beskrives f.eks. fremstillingen af aminothio-derivater af carbofuran, som er trivialnavnet for 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofu-
10 ranylmethylcarbammat, ved omsætning mellem carbofuran og et aminosulfenylhalogenid i pyridin, idet pyridinet tjener som opløsningsmiddel og som syreacceptor for omsætningen, og idet omsætningen finder sted over et tidsrum på ca. 18 timer. På tilsvarende måde angives i US patent-
15 skrift nr. 4 108 991 en tilsvarende omsætning, hvorved aldicarb, som er trivialnavnet for 2-methyl-2-methylthio-propanal-O-(methylcarbanoyl)oxim, omsættes med et aminosulfenylhalogenid i nærvær af pyridin. I US patentskrift
20 nr. 3 847 951 angives, at man kan fremstille arylthio- eller alkylthiocarbamater ved omsætning mellem et alkylsulfenyl- eller arylsulfenylhalogenid og carbofuran i nærvær af en amin-base, såsom triethylamin, pyridin eller quinuclidin, samt i nærvær af et aprotisk organisk opløsningsmiddel såsom dimethylformamid.

25 I US patentskrift nr. 3 980 673 angives m.h.t. omsætningen af et arylsulfenylchlorid med carbofuran, at man som opløsningsmiddel kan anvende en ether, såsom diethylether, dioxan eller tetrahydrofuran, et carbonhydrid, såsom benzen, eller chlorerede carbonhydrid, såsom chlo-
30 roform eller chlorbenzen. I dette patentskrift angives ligeledes, at en tertiær organisk base, såsom triethylamin, er det foretrukne syrebindende middel til arylsulfenylering. I US patentskrift nr. 3 997 549 angives om-
35 sætning mellem reaktionsproduktet af sulfurylchlorid og 4-t-butylbenzenthioi i pyridin med carbofuran til dannelsen af 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-(4-t-butyl-

phenylthio)(methyl)carbamat.

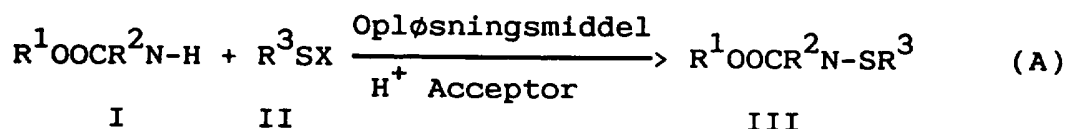
Med mindre andet er angivet i den følgende beskrivelse og krav, skal betegnelsen "lavere" i forbindelse med en alifatisk gruppe, såsom alkyl, betyde en gruppe indeholdende 1 til 6, fortrinsvis 1 til 4 carbonatomer, og betegnelsen "halogen" skal indbefatte brom, chlor og fluor. Symbolet $\emptyset$ anvendes i tabellerne til at betegne en phenylgruppe.

Den foreliggende opfindelse angår en forbedret fremgangsmåde til sulfenylering af et carbamat i nærvær af et opløsningsmiddel og en syreacceptor til dannelse af et tilsvarende sulfenylet derivat, hvori det frie hydrogen er blevet erstattet af en sulfenylgruppe. Ved denne fremgangsmåde opnås en nedbringelse af reaktionstiden og forbedring af produktudbyttet og renheden deraf ved at omsætningen gennemføres i nærvær af en katalytisk mængde af et kompleks bestående af svovldioxid og en trialkylamin.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen særegen ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

Den forbedrede fremgangsmåde er bredt anvendelig på omsætning af N-alkylcarbamater med den almene formel R^1OOCR^2NH med et sulfenylhalogenid med formlen R^3SX til dannelse af et tilsvarende sulfenylet derivat med den almene formel $R^1OOCR^2N-S-R^3$, hvori det frie hydrogen er blevet erstattet med $-SR^3$ gruppen.

Sådanne omsætninger er oftest langsomme, idet de kræver mange timer til fuldendelse, og de producerer oftest det sulfenylet produkt i lave udbytter og med lav renhed. Den almene reaktion belyses ved reaktion (A):



5 Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen forbedres reaktionstider, produktudbytter og renhed væsentligt under lignende betingelser ved, at denne reaktion gennemføres i nærvær af en katalytisk mængde af et kompleks af svovldioxid (SO₂) og en trialkylamin (TA).

10

De komplekser, der anvendes ved fremgangsmåden, sommetider betegnet ved symbolet TA·SO₂, indeholder almindeligvis i det væsentlige ækvimolære mængder af trialkylaminen og svovldioxidet, men overskydende mængder af aminen eller
 15 svovldioxidet kan om ønsket være tilstede i reaktionsblandingen.

20

Egnede trialkylaminer inkluderer forbindelser med formlen R⁴R⁵R⁶N, hvori R⁴, R⁵ og R⁶ er alkylgrupper indeholdende
 1-4, fortrinsvis 1-2, carbonatomer. Dette inkluderer aminer såsom triethylamin, trimethylamin og blandede trialkylaminer. Triethylamin er den foretrukne amin til anvendelse ved omsætningen af et sulfenylchlorid med et heterocyclisk alkylcarbammat, såsom carbofuran (2,3-dihydro-
 25 2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-methylcarbammat) og med et imino-alkylcarbammat såsom methomyl(methyl-N-[[(methylamino)carbonyl]oxy]ethanimidothioat).

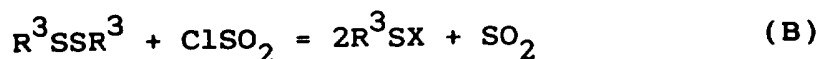
30

Komplekset af en trialkylamin og svovldioxid kan dannes på flere forskellige måder. Det kan fremstilles separat ved, at man lader svovldioxid passere gennem en opløsning af trialkylaminen i et passende opløsningsmiddel, f.eks. hexan. Det således opnåede reaktionsprodukt kan derpå anvendes uden isolering af komplekset ved reaktion (A).

35

Svovldioxid og trialkylamin kan ligeledes tilsættes hver for sig til en blanding af carbamat og sulfenylhalogenid

og et passende opløsningsmiddel. Derudover kan svovldi-oxidet dannes in situ under fremstillingen af sulfenylhalogenidet ved, at man omsætter et passende bis-disulfid med sulfurylchlorid, således som det er belyst ved reaktion (B):



Den således dannede reaktionsblanding, der indeholder SO_2 i opløsning, kan derpå kombineres med trialkylaminen til dannelse af $TA \cdot SO_2$ komplekset, og den således opnåede blanding kan anvendes uden isolering i reaktion (A). Carbamatet, syreacceptoren og trialkylaminen kan ligeledes sættes til produktet af reaktion (B), således at komplekset faktisk dannes in situ under reaktion (A). Det foretrækkes at anvende overskud, fortrinsvis mindst et 10% molært overskud af sulfenylhalogenid i forhold til carbamat ved reaktionen.

Den mængde kompleks, der anvendes ved omsætningen af sulfenylhalogenidet med carbamatet, kan varieres, men må mindst være en mængde, som er tilstrækkelig til at katalysere reaktionen, dvs. en katalytisk mængde. Selv om de præcise mængder, der er nødvendige, kan variere med de bestemte reaktanter, bør der i almindelighed være mindst ca. 0,01 mol katalysator-komplex pr. mol carbamat tilstede. Fra ca. 0,03 og op til ca. 0,3 mol pr. mol carbamat har vist sig at forbedre reaktionstid, produktudbytte og produktrenhed væsentligt; men om ønsket kan der anvendes større mængder, f.eks. op til 0,6 mol pr. mol carbamat.

Opløsningsmidler, som er egnede ved omsætningen af sulfenylhalogenidet med carbamatet, inkluderer aromatiske carbonhydrider med 6-10 carbonatomer, såsom benzen eller toluen, halogenerede alifatiske carbonhydrider med 1-4 carbonatomer, såsom methylenchlorid, mættede alifatiske carbonhydrider med 5-10 carbonatomer, fortrinsvis 5-8 car-

bonatomer, såsom petroleumsether, ligroin, heptan, hexan eller octan, ethere, såsom tetrahydrofuran, polære aprotiske opløsningsmidler, såsom dimethylformamid (DMF) eller dimethylsulfoxid (DMSO), eller aromatiske nitrogenholdige opløsningsmidler, såsom pyridin. Når der anvendes et carbamat, såsom carbofuran, foretrækkes fortrinsvis mættede alifatiske carbonhydrider, såsom hexan eller heptan, fordi ikke-omsat carbamat kan udvindes ved filtrering på grund af dets relativt lave opløselighed i opløsningsmidlet.

En syre- eller hydrogenhalogenidacceptor er tilstede for at hjælpe omsætningen. Egnede syreacceptorer er velkendte for fagmanden. Foretrukne syreacceptorer inkluderer pyridin eller lavere alkylaminer, såsom triethylamin; men man kan også anvende andre tertiære eller aromatiske organiske aminer. Den mængde syreacceptor, som anvendes ved reaktionen, bør mindst være tilstrækkelig til at optage eller neutralisere den mængde hydrogenhalogenid, der dannes under reaktionens forløb. Der bør således anvendes fra ca. 1 til ca. 2 molære ækvivalenter syreacceptor pr. mol carbamat. Man anvender fortrinsvis en ækvimolær mængde eller et lille molært overskud af syreacceptor, f.eks. ca. 1,0 til 1,75 molære ækvivalenter syreacceptor pr. mol carbamat, fortrinsvis 1,0 til ca. 1,5. Dersom man som syreacceptor og komplexdannende middel anvender en tertiær amin, må der være tilstrækkeligt amin til stede til at optage eller neutralisere det dannende hydrogenhalogenid og til dannelse af en katalytisk mængde af det ovenfor beskrevne svovldioxid/alkylamin-komplex.

Omsætningen mellem sulfenylhalogenidet og carbamatet gennemføres passende ved stuetemperatur; men denne temperatur kan variere, f.eks. mellem 0 °C og 50 °C.

Den foretrukne udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er den, hvorved man fremstiller et disubsti-

tueret aminosulfenylchlorid i overensstemmelse med reaktion (B) til dannelselse af en reaktionsblanding indeholdende svovldioxid.

5 Ligningen for reaktionen er som følger:



10 Svovldioxidet dannes in situ og forbliver i opløsning på grund af dets opløselighed i sulfenylchloridet. Opløsningsmidlet for reaktionen er et, hvori sulfenylchloridet er opløseligt, f.eks. hexan eller dimethylformamid (DMF) ved fremstillingen af et di(lavere)alkylaminosulfenylchlorid, eller methylenchlorid til fremstillingen af 4-morpholinylsulfenylchlorid. Reaktionsproduktet indehol-

15 dende sulfenylhalogenidet og SO_2 kombineres derpå med en tilstrækkelig mængde triethylamin (TEA) til dannelselse af et 1:1 kompleks med svovldioxidet ($TEA \cdot SO_2$), et passende carbamat og en tilstrækkelig mængde syreacceptor. Denne

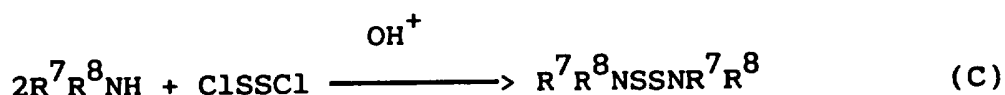
20 procedure gør det muligt at gennemføre fremstillingen af sulfenylhalogenidet og omsætningen af sulfenylhalogenidet med carbamatet i successive trin i en enkelt reaktor uden isolering af mellemprodukter. Den bedste måde til gennemførelse af reaktionen er således at danne sulfenylchlori-

25 det og SO_2 in situ og at sætte passende mængder af carbamatet og derpå triethylamin til den således dannede reaktionsblanding, idet triethylaminen virker som middel til kompleksdannelse af svovldioxidet og også som syreacceptor.

30

Det er også muligt, som vist i eksemplerne, at fremstille disulfid-udgangsmaterialet in situ i overensstemmelse med reaktion (C):

35



Alle tre behandlingstrin kan således gennemføres i et enkelt opløsningsmiddel i en enkelt reaktor uden isolering af mellemprodukter.

5 Anvendelsen af en katalytisk mængde af et kompleks bestående af svovldioxid og en trialkylamin kan anvendes til sulfenylering af et bredt udvalg af carbamater med den almene formel I.

10 I denne formel kan R^1 og R^2 betyde en hvilken som helst gruppe, der er forholdsvis inert, dvs., som ikke reagerer med sulfenylhalogenidet fremfor med hydrogenatomet bundet til carbamat-nitrogenet.

15 Typiske carbamater, der er egnet til anvendelse ved den foreliggende fremgangsmåde, inkluderer, men er ikke nødvendigvis begrænset til, forbindelser med formlen (I), som har de nedenfor beskrevne substitutionsmønstre, idet man må erindre, at den kritiske parameter er, at substituenterne i R^1 og R^2 er forholdsvis inerte over for en reaktion med sulfenylhalogenidet som angivet ovenfor.

20 I overensstemmelse med det foregående, er R^2 en alkylgruppe, fortrinsvis en alkylgruppe indeholdende 1-10 carbonatomer, som kan være ligekædet eller forgrenet, og fortrinsvis lavere alkyl indeholdende 1-4, mest foretrukket 1-2 carbonatomer. R^2 kan f.eks. være methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, octyl etc., fortrinsvis methyl, ethyl, propyl eller butyl, og mest foretrukket methyl eller ethyl.

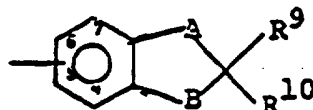
30 R^1 repræsenterer en inert organisk carbamatrest og kan være en lang række forskellige grupper. R^1 kan således f.eks. være: (1) en alkylgruppe med 1-10 carbonatomer, såsom methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, hexyl eller octyl; fordelagtigt alkyl med 1-6 carbonatomer, fortrinsvis med 1-4 carbonatomer; (2) en cycloalkylgruppe

med 3-8 carbonatomer, fordelagtigt 3-6 carbonatomer, f.eks. cyclopropyl, cyclopentyl eller cyclohexyl; (3) et aromatisk carbonhydrid med 6 eller 10 ringcarbonatomer, som eventuelt er substitueret med en eller flere (op til

5 ca. 3) substituenten, som uafhængigt er valgt blandt halogen, lavere alkyl, lavere alkoxy, lavere alkylthio, di-oxalanyl, cyan, nitro, trihalogenmethyl og di(lavere)-alkylamino; eller (4) en indanylgruppe, som eventuelt er substitueret med nitro eller cyan.

10

R^1 kan også være (5) en heterocyclisk gruppe med formlen



15

hvor R^9 og R^{10} er hydrogen, halogen, lavere alkyl eller lavere alkoxy, A og B hver for sig er oxygen, eller en af A og B betyder methylen, der eventuelt er substitueret

20 med 1 eller 2 lavere alkylgrupper, og den anden af henholdsvis A og B betyder oxygen eller svovl, idet denne heterocycliske gruppe er tilknyttet ved 4, 5 eller 7-stillingen, fortrinsvis 4 eller 7-stillingen.

25

R^1 kan også være (6) en iminogruppe med formlen $R^{11}R^{12}C=N-$, hvor R^{11} og R^{12} uafhængigt er valgt blandt et meget stort udvalg af substituenten. R^{11} er f.eks. valgt blandt hydrogen, halogen, alkyl med 1-8 carbonatomer, cyan, alkoxy med 1-4 carbonatomer, alkylthio med 1-4

30 carbonatomer, alkoxyalkyl med 2-4 carbonatomer, alkylcarbonyl med 2-4 carbonatomer, alkylthioalkyl med 2-4 carbonatomer, cyanoalkylthio med 2-4 carbonatomer samt phenyl, der eventuelt er substitueret med 1 til 3 grupper valgt blandt halogen, alkyl med 1-4 carbonatomer, alkoxy med 1-

35 4 carbonatomer og cyan; og R^{12} er f.eks. valgt blandt alkylthio med 1-8 carbonatomer, alkylcarbonyl med 2-10 carbonatomer, alkylthioalkyl med 2-8 carbonatomer, cyano-

alkylthio med 2-6 carbonatomer og phenyl, der eventuelt er substitueret med 1-3 grupper valgt blandt halogen, lavere alkyl, lavere alkoxy, cyan, (lavere)alkylaminocarbonyl og phenyl; alkylsulfinyl med 1-8 carbonatomer og alkylsulfonyl med 1-8 carbonatomer; di-(alkylthio)alkyl, (phenyl)(lavere alkylthio)lavere alkyl, phenylthio og phenylthioalkyl, hvor alkylgruppen indeholder 1-6 carbonatomer; phenylsulfonylalkyl, hvor alkylgruppen indeholder 1-4 carbonatomer; phenylmethylthioalkyl, phenylmethylnsulfinylalkyl og phenylmethylnsulfonylalkyl, hvor alkyl indeholder 1-2 carbonatomer; amino og aminocarbonyl, hvor nitrogenatomet er substitueret med 2 grupper valgt blandt formyl, lavere alkanoyl og lavere alkyl.

Alternativt danner R^{11} og R^{12} sammen med det carbonatom, hvortil de er knyttet, en 5- eller 6-leddet, mættet ring, der som led i ringen kan indeholde 1-3 -O- grupper, 1-3 -S- grupper,

$$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ | \qquad \qquad | \end{array}$$
 1-3 -S- grupper, 1-3 -S- grupper, eller en NR^{13} gruppe,

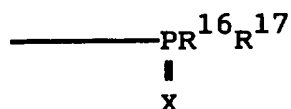
hvor R^{13} betyder lavere alkyl, eller som kan indeholde en NR^{13} gruppe samt en -O- eller -S- gruppe.

Tabel I på side 20-25 belyser en lang række forskellige carbamater, hvori R^1 er et aromatisk carbonhydrid, en indanylgruppe, en heterocyclisk gruppe eller en iminogruppe, der er nyttige som substrater for sulfenylering. Fremstillingen af sådanne carbamater er velkendt for fagfolk.

Ved reaktionen kan anvendes en lang række forskellige sulfenylhalogenider med formlen (II). Repræsentative sulfenylhalogenider med formlen (II) inkluderer sådanne, hvori X betyder et halogenatom såsom chlor, brom eller fluor, fortrinsvis chlor eller brom; R^3 er en phenylgrup-

pe, som eventuelt er substitueret med 1-3 substituent-
 der hver for sig er valgt blandt halogen, lavere alkyl,
 lavere alkoxy, methyendioxy eller cyan, en trihalogen-
 methylgruppe, såsom trichlormethylsulfenylchlorid. Bely-
 sende substituerede arylsulfenylchlorider inkluderer så-
 5 danne, hvori R^3 betyder 2,6-dichlorphenyl, 2,4,6-tri-
 chlorphenyl, 2-chlor-4-isopropylphenyl, 4-chlor-2,6-di-
 methylphenyl, 2-brom-3-ethoxyphenyl, 2,6-dimethoxy-3-me-
 thylphenyl, 4-cyan-2-methylphenyl, 4-butyl-2,6-dimethyl-
 10 phenyl og 2-chlor-4,5-methyendioxyphenyl. R^3 kan også
 være en disubstitueret aminogruppe med formlen R^7R^8N- ,
 hvori: (1) en af R^7 og R^8 er valgt blandt alkyl med 1-10
 carbonatomer, fortrinsvis lavere alkyl, cycloalkyl med 3-
 6 carbonatomer eller phenyl, der eventuelt er substitue-
 15 ret med 1-3 substituent- valgt blandt halogen, lavere
 alkyl, trihalogenmethyl, nitro eller benzyl; og den anden
 af henholdsvis R^7 og R^8 er valgt uafhængigt blandt alkyl
 med 1-10 carbonatomer, fortrinsvis lavere alkyl; cycloal-
 kyl med 1-6 carbonatomer; phenyl, der eventuelt er sub-
 20 stitueret med 1-3 substituent- valgt f.eks. blandt
 halogen eller lavere alkyl; benzyl; en $-SO_2R^{14}$ gruppe,
 hvor R^{14} betyder lavere alkyl, benzyl, di(lavere)alkyl-
 amino eller phenyl, der eventuelt er substitueret med ha-
 logen, lavere alkyl, nitro- eller trihalogenmethyl; (2)
 25 en af R^7 og R^8 er lavere alkyl eller phenyl, og den anden
 er $-COOR^{15}$, hvor R^{15} er som defineret for R^1 og er den
 samme som eller forskellig fra R^1 ; eller (3) en af R^7 og
 R^8 er lavere alkyl eller phenyl, og den anden af R^7 og R^8
 er en gruppe med formlen

30



35 hvori X er oxygen eller svovl, R^{16} og R^{17} uafhængigt er
 lavere alkyl, lavere alkoxy, lavere alkylthio eller
 $-NR^{18}R^{19}$, hvor R^{18} og R^{19} uafhængigt er lavere alkyl,

cycloalkyl med 3-6 carbonatomer eller phenyl; eller (4) R^7 og R^8 taget sammen med nitrogenatomet danner en mættet heterocyclisk ring med 5-8 led, som kan have en oxygen-, svovl- eller $>N-CH_3$ binding og eventuelt er substitueret på 1 eller 2 carbonatomer med en eller to lavere alkyl-grupper.

Tabellerne I og II på side 20-29 belyser en lang række forskellige sulfenylchlorider, foruden de ovenfor nævnte, som er nyttige ved udøvelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

De følgende eksempler belyser fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 1

Fremstilling af 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-(dibutylaminothio)methylcarbamat i hexan ved en tre-trins fremgangsmåde

Efter det første omsætningstrin isoleres det dannede bis-(dibutylamino)disulfid. I det andet trin fremstilles på stedet dibutylaminosulfenylchlorid og svovldioxid. Og i det tredje trin omdannes dibutylaminosulfenylchloridet til det ønskede reaktionsprodukt i en omsætning, som indbefatter dannelsen in situ af triethylamin/ SO_2 -komplekset.

A. Fremstilling af bis-(dibutylamino)disulfid

Til en med kappe forsynet reaktor på 5 liter udrustet med en omrører blev sat dibutylamin (387,8 g, 3,0 mol) og recirkuleret hexan (360 ml, indeholdende 1% triethylamin). Til dette blev sat en opløsning af natriumhydroxid (144,9 g, 3,62 mol) i ledningsvand (1062 ml). Til denne tofasede blanding, der befandt sig under nitrogen og blev holdt under omrøring ved 750 omdr./min, blev sat en opløsning

af svovlmonochlorid (232,5 g, 1,72 mol) i hexan (525 ml, indeholdende 0,1% triethylamin), medens man cirkulerede isvand igennem reaktorens kappe. Reaktionstemperaturen steg fra 28 °C til 40 °C, som blev holdt gennem den exotherme reaktion. Tiden for tilsætningen var 25 minutter. Blandingen blev holdt under omrøring i yderligere 20 minutter, og derpå filtreret under vakuum. De to lag fik lov at adskilles, hvilket gav et øvre lag af disulfidopløsning (1078 g) og et nedre vandigt lag. To prøver på 25 ml af disulfidopløsningen blev inddampet til konstant vægt, hvilket gav en gennemsnitlig koncentration af rått bis-(dibutylamino)disulfid på 45 vægt-%, et vægtmæssigt udbytte på 100%, og med en renhed på ca. 87% målt ved HPLC, idet resten bestod af bis-(dibutylamino)polysulfider.

B. Fremstilling af dibutylaminosulfenylchlorid

Den i eksempel 1A fremstillede disulfidopløsning (789 g, 1,1 mol) blev anbragt under nitrogen i en reaktor. I løbet af en periode på 15 minutter blev under omrøring ved 20 °C tilsat sulfurylchlorid (148,5 g, 1,1 mol). Reaktionsproduktet bestod af en mørkorange opløsning af dibutylaminosulfenylchlorid og svovldioxid i hexan.

C. Fremstilling af 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyldibutylaminothio)methylcarbamate

Til opløsningen af sulfenylchlorid fra eksempel 1B blev sat 460,8 g 95% 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethylcarbamate (2,0 mol). Under omrøring blev der i løbet af en periode på 32 minutter tilsat triethylamin (354,2 g, 3,5 mol, indeholdende 0,17% vand). Under tilsætningen steg reaktionstemperaturen fra 20 °C til 35 °C, og blandingen blev holdt ved 35 °C i yderligere 1,5 timer ved hjælp af varmt vand i kappen. Reaktionsblandingen blev afkølet til 10 °C, og der blev i løbet af 5 minutter til-

sat ledningsvand (880 ml) for at standse reaktionen og opløse triethylaminsaltene. Under tilsætningen foregik en exotherm proces, hvilket førte til en sluttemperatur på 20 °C. De to lag blev vakuumfiltreret ned i en sugeflaske. Det vandige lag blev skilt fra og tilbageholdt for at genvinde triethylaminen. Det organiske lag blev inddampet på en rotationsfordamper til sidst ved temperaturen 50 °C og trykket 133 Pa (1 mm), hvilket gav en mørkebrun olie bestående af 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl(dibutylaminothio)methylcarbammat (792,8 g). Analyse ved højtryksvæskechromatografi (HPLC) viste en renhed på 95%, hvilket indikerede et kemisk udbytte på 99% baseret på carbamat-udgangsmateriale.

Det afdampede hexan blev opfanget til recirkuleringsformål.

EKSEMPEL 2

Fremstilling af 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl(dibutylaminothio)methylcarbammat i hexan i en enkelt reaktor, hvori alle tre trin gennemføres uden isolering af mellemprodukter

I løbet af 24 minutter satte man en opløsning af svovlmonochlorid (170,8 g, 1,27 mol) i 385 ml hexan til en omrørt blanding af dibutylamin (284,4 g, 2,2 mol), 263 ml hexan, natriumhydroxid (106,3 g, 2,66 mol) og 801 ml vand. Tilsætningshastigheden blev reguleret til forhindring af, at temperaturen steg over 40 °C. Blandingen blev holdt under omrøring i yderligere 20 minutter, og det vandige lag blev fjernet. Termometeret, omrørers blade og reaktorens vægge ovenover blandingen blev tørret rene for at fjerne eventuel fugtighed. Til den omrørte blanding under nitrogen blev der i løbet af 19 minutter ved en temperatur på 20 °C dråbevis tilsat sulfurylchlorid (148,5 g, 1,1 mol). Til blandingen blev tilsat 2,3-dihy-

dro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethylcarbammat (98%, 451,4 g, 2,0 mol) efterfulgt af dråbevis tilsætning af triethylamin (354,2 g, 3,5 mol) i løbet af 28 minutter. Blandingen blev omrørt ved 35 °C i 2 timer målt fra begyndelsen af tilsætningen. Ved afslutningen af dette tidsrum blev blandingen afkølet til 10 °C, og der blev tilsat 880 ml vand med en så langsom hastighed, at temperaturen blev holdt ved eller lavere end 20 °C. Blandingen blev omrørt i 5 minutter og derpå vakuumfiltreret. Lagene blev adskilt, og det organiske lag blev koncentreret til dannelsen af 763,6 g 93% (ved HPLC) 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl(dibutylaminothio)methylcarbammat (93% kemisk udbytte baseret på carbamat-udgangsmateriale). Under filtreringen blev der udvundet 15,88 g ikke-omsat 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethylcarbammat samt tjærebestanddele.

EKSEMPEL 3

20 Fremstilling af triethylamin/svovldioxid-komplex i hexan

Svovldioxid (20 g, 0,312 mol) blev boblet ind i en opløsning af triethylamin (20 g, 0,198 mol) i 100 ml hexan. Tilførslen blev stoppet, da temperaturen begyndte at falde. Blandingen blev omrørt i 15 minutter og blev derpå koncentreret under vakuum ved 0 °C i et isbad, hvilket gav 29,04 g af en gul væske (88,8% udbytte som TEA·SO₂). Analyse ved NMR og IR stemte overens med et kompleks i molekylforholdet 1:1 af triethylamin og svovldioxid.

30

35

EKSEMPEL 4

5 Omsætning mellem dibutylaminosulfenylchlorid og 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethylcarbamate i hexan under anvendelse af triethylamin som syreacceptor og separat fremstillet triethylamin/svovldioxid-kompleks som katalysator

10 I en kolbe blev anbragt 30,2 g af en 50% opløsning af dibutylaminosulfenylchlorid (0,077 mol) i hexan, og der blev tilsat 15,8 g 98% 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethylcarbamate (0,07 mol). Til blandingen blev der under omrøring tilsat triethylamin (7,8 g, 0,077 mol) i løbet af 7 minutter. Man iagttog en temperaturstigning
15 fra 24,5 °C til 26 °C. En portion (1,9 g, 0,0115 mol) af den i eksempel 3 fremstillede triethylamin/svovldioxid-katalysator blev tilsat dråbevis. Temperaturen steg gradvist til 30 °C, og blev yderligere hævet til 35 °C ved ekstern opvarmning i en samlet reaktionstid på 100 minutter regnet fra begyndelsen af triethylamintilsætningen.
20 20 minutter senere blev blandingen afkølet til 11 °C, og der blev tilsat og iblandet 31 ml vand. Blandingen blev filtreret til fjernelse af en lille mængde fast stof, lagene blev adskilt, og det organiske lag blev koncentreret, hvilket gav 26,64 g 90% (HPLC) 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl(dibutylaminothio)methylcarbamate (et kemisk udbytte på 90% baseret på carbamat-udgangsmaterialet).
25

30

35

EKSEMPEL 5

5 Fremstilling af 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-
(dibutylaminothio)methylcarbammat i hexan under anvendelse
af pyridin som syreacceptor og separat fremstillet tri-
ethylamin/svovldioxid-komplex som katalysator

10 I en kolbe blev anbragt 15,8 g 95% 2,3-dihydro-2,2-dime-
thyl-7-benzofuranylmethylcarbammat (0,07 mol) og 30,2 g af
en 50% opløsning af dibutylaminosulfenylchlorid (0,077
mol) i hexan under nitrogenatmosfære. Til dette blev un-
der omrøring tilsat 7,5 g (0,0455 mol) triethylamin/-
svovldioxid-komplex, der var fremstillet som beskrevet i
15 eksempel 3. Derpå blev dråbevis tilsat pyridin (6,1 g,
0,077 mol) under omrøring i løbet af 16 minutter. Tempe-
raturen steg fra 20,5 °C til 23,5 °C. Omrøringen blev
fortsat i 3 timer efter påbegyndelsen af pyridintilsæt-
ningen, hvorunder der blev tilført ydre varme for at op-
retholde en temperatur på 35 °C. Blandingen blev afkølet
20 til 10,5 °C, og der blev tilsat 31 ml vand. Blandingen
blev filtreret, lagene adskilt, og det organiske lag blev
koncentreret, hvilket gav 18,99 g 75% (ved HPLC) 2,3-di-
hydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl(dibutylaminothio)me-
thylcarbammat (53% kemisk udbytte baseret på carbamat-ud-
25 gangsmaterialet).

EKSEMPEL 6

30 Fremstilling af methyl-N-[[[(dipropylaminothio)methylami-]
no]carbonyl]oxy]ethanimidothioat

Sulfurylchlorid (1,48 g, 0,011 mol) blev dråbevis sat til
8,6 g af en 33,8% opløsning af bis-(dipropylamino)disul-
fid (0,011 mol) i hexan i løbet af ca. 1-2 minutter ved
35 stuetemperatur. Blandingen blev omrørt i 15 minutter.

Til blandingen blev tilsat methyl-N-(methylcarbamoyloxy)-ethanimidothioat (3,24 g, 0,02 mol) efterfulgt af tilsætning af triethylamin (3,54 g, 0,035 mol) i løbet af 8 minutter. Temperaturen steg fra 20 °C til 35 °C, og blev
5 derpå holdt ved 35 °C ved hjælp af opvarmning. Blandingen blev omrørt i 2 timer efter påbegyndelsen af triethylamintilsætningen, hvorunder der tilsattes 10 ml hexan for at lette omrøringen. Efter afslutning af 2 timers perioden tilsattes 15 ml vand, og omrøringen blev fortsat i 5
10 minutter. Da blandingen blev anbragt i en skilletragt opstod 3 lag. Yderligere hexan (20 ml) fik de 2 øverste lag til at forenes. Det vandige lag blev skilt fra, og det organiske lag blev koncentreret, hvilket gav 5,90 g (100% vægtudbytte) methyl-N-[[[(dipropylaminothio)methylamino]-
15 carbonyl]oxy]ethanimidothioat. NMR-spektret var i overensstemmelse med det forventede produkt.

EKSEMPEL 7

20 Fremstilling af 1-naphthyl(dibutylaminothio)methylcarbam at

Sulfurylchlorid (1,5 g, 0,011 mol) blev dråbevis sat til 7,9 g af en 44,9% opløsning af bis-(dibutylamino)disulfid
25 (0,011 mol) i hexan, mens der blev opretholdt en temperatur på 20 °C. Blandingen blev omrørt i 15 minutter efter tilsætningens afslutning. Man tilsatte 1-naphthylmethylcarbammat (4,0 g, 0,020 mol) efterfulgt af dråbevis tilsætning af triethylamin (3,54 g, 0,035 mol) i løbet af 2
30 minutter under omrøring, hvorunder temperaturen steg fra 21 °C til 30 °C. Temperaturen blev hævet ved opvarmning til 44 °C i 2 timer. Blandingen blev afkølet til 11 °C, og man tilsatte 15 ml vand. Det vandige lag blev skilt fra, og det organiske lag blev koncentreret, hvilket gav
35 7,22 g 94% (ved HPLC) 1-naphthyl(dibutylaminothio)methylcarbammat.

EKSEMPEL 8

5 Fremstilling af 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-
(dibutylaminothio)methylcarbammat under anvendelse af tri-
ethylamin og gasformigt svovldioxid i hexan

10 Svovldioxid blev sendt igennem 30,2 g af en 50% opløsning
af dibutylaminosulfenylchlorid (0,077 mol) i hexan, ind-
til opløsningen var tilført 2,8 g (0,044 mol). Derpå til-
sattes 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethylcar-
bamat (98%, 15,5 g, 0,069 mol) efterfulgt af dråbevis
tilsætning af triethylamin (12,4 g, 0,123 mol) i løbet af
28 minutter under omrøring. Omrøringen blev fortsat i ca.
18 timer. Blandingen blev afkølet til 10,5 °C, der blev
15 tilsat 31 ml vand og 40 ml hexan, og lagene blev adskilt.
Det organiske lag blev koncentreret, hvilket gav 27,4 g
94% (ved HPLC) 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-
(dibutylaminothio)methylcarbammat (98% kemisk udbytte).

20 EKSEMPEL 9

Fremstilling af 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-
(4-morpholinylthio)methylcarbammat i methylenchlorid

25 Bis(4-morpholinyl)disulfid (11,8 g, 0,05 mol) blev opløst
i 50 ml methylenchlorid og 7,3 g (0,10 mol) dimethylform-
amid. Opløsningen blev afkølet til 0 °C, og man tilsatte
sulfurylchlorid (6,75 g, 0,05 mol) i løbet af 5 minutter.
Til denne blanding blev sat 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-
30 benzofuranylmethylcarbammat (22,1 g, 0,010 mol) og 50 ml
methylenchlorid. Triethylamin (10,1 g, 0,10 mol) blev
tilsat i løbet af 12 minutter. Blandingen blev omrørt i
18 timer ved stuetemperatur og hældt ud i 350 ml isvand.
Lagene blev adskilt, og det organiske lag blev vasket 3
35 gange med 300 ml portioner saltvand, omrørt med 1,5 g 70-
230 mesh silicagel i 20 minutter, filtreret og koncentre-
ret, hvilket gav 30,9 g 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzo-

furanyl(4-morpholinylthio)methylcarbammat. Produktet indeholdt 6,5% udgangsmateriale målt ved HPLC. Det blev omkrystalliseret i cyclohexan, hvilket gav 27,0 g hvide krystaller (80% udbytte).

5

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL

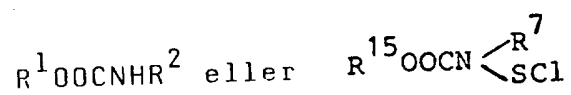
Omsætningen mellem carbofuran og dibutylaminosulfenylchlorid i hexan i nærvær af triethylamin, men i fravær af svovldioxid.

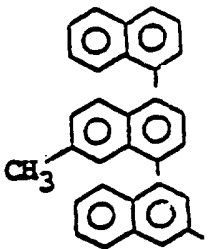
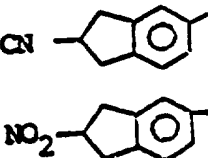
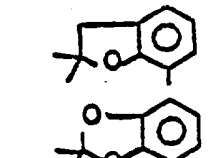
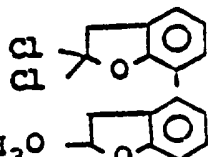
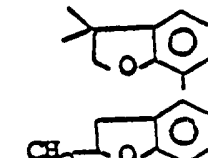
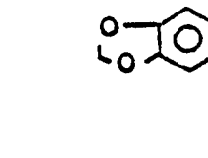
10

En opløsning af dibutylaminosulfenylchlorid, der var fremstillet som i eksempel 1 A og B, blev befriet for opløsningsmiddel og svovldioxid i en rotationsfordamper til opnåelse af 64,5 g tilbageværende dibutylaminosulfenylchlorid. Derpå blev tilsat frisk hexan (100 ml), og blandingen sulfenylchlorid/hexan blev sat til 68,4 g (0,3 mol) 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethylcarbammat. Man tilsatte triethylamin (53,1 g, 0,525 mol) under omrøring i løbet af 30 minutter. Reaktionstemperaturen steg til 24 °C, og reaktionsblandingen blev derpå opvarmet og holdt ved 35 °C i 1,5 timer efter at tilsætningen af triethylamin var fuldført. Reaktionsblandingen blev derpå afkølet til 10 °C, hvorpå reaktionen blev standset i løbet af 2 minutter med 132 ml vand. Under vandtilsætningen forekom en exoterm proces, som førte til en sluttemperatur på 48 °C. Den resulterende opløsning blev omrørt i yderligere 20 minutter, hvorefter den blev vakuumfiltreret, og faserne blev adskilt. HPLC-analyse viste en renhed på 4,5%, hvilket indikerede et kemisk udbytte af 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl(dibutylaminothio)methylcarbammat på kun 2,4%.

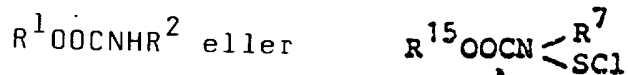
35

TABEL I

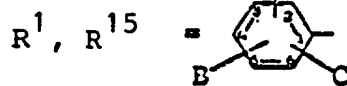


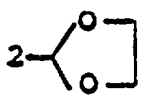
5	<u>R¹, R¹⁵</u>	<u>R², R⁷</u>
10		CH ₃
		CH ₃
		CH ₃
		CH ₃
		CH ₃
		CH ₃
		CH ₃

TABEL I fortsat



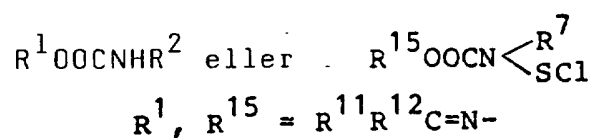
5



	A	B	C	R^2, R^7
10	H	H	H	CH ₃
	2-Cl	H	H	CH ₃
	2-CH ₃	H	H	CH ₃
	2-CH ₃	4-CH ₃	H	CH ₃
	2-CH ₃	4-CH ₃	6-CH ₃	CH ₃
	2-CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃
15	2-CH ₃	6-CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃
	4-C(C ₂ H ₅) ₂	H	H	CH ₃
	2-C(CH ₃) ₃	4-C(CH ₃) ₃	H	CH ₃
	3-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃
	2-Br	4-OCH ₃	6-Br	CH ₃
20	2-OC ₅ H ₁₁	H	H	CH ₃
	2-CH ₃	4-OC ₂ H ₅	6-Br	CH ₃
	2-CH ₃	4-SCH ₃	H	CH ₃
	2-SC ₃ H ₇	4-Cl	H	CH ₃
	3-CH ₃	4-SCH ₃	5-CH ₃	CH ₃
25	2-CH ₂ SC ₂ H ₅	H	H	CH ₃
		H	H	CH ₃
30	3-CH ₃	4-N(CH ₃) ₂	5-CH ₃	CH ₃
	3-CH ₃	4-N(CH ₃) ₂	H	CH ₃
	2-Cl	4-N(CH ₃)(C ₃ H ₇)	H	CH ₃
	2-CH ₃	4-CN	H	CH ₃
	2-OCH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃
	2-CCl ₃	H	H	CH ₃

35

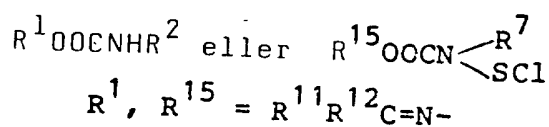
TABEL I fortsat



5

	<u>R¹¹</u>	<u>R¹²</u>	<u>R², R⁷</u>
	H	-Ø-C(O)N(CH ₃) ₂	CH ₃
	H	-C(C ₃ H ₇)(SØ)(C ₂ H ₅)	CH ₃
10	H	-C(SC ₃ H ₇) ₂ (CH ₃)	CH ₃
	H	-C(C ₂ H ₅)(SCH ₃)(Ø)	CH ₃
	H	-C(O)(CH ₃)	CH ₃
	H	-C(CH ₃) ₂ (SCH ₃)	CH ₃
	H	Ø	C ₂ H ₅
15	Cl	-CH ₂ SC ₅ H ₁₁	CH ₃
	Cl	-C(O)(C ₂ H ₅)	CH(CH ₃) ₂
	Cl	-CH ₂ SCH ₂ Ø	Ø
	F	-CH ₂ SO ₂ CH ₂ Ø	Ø
	Br	-(CH ₂) ₃ SO ₂ Ø	Ø
20	CH ₃	-SC ₂ H ₅	CH ₃
	CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃
	C ₂ H ₅	2-CNØ-	CH ₃
	CH ₃	2-Cl, 4CH ₃ Ø	CH ₃
	C ₃ H ₇	-S(CH ₂) ₄ CN	CH ₃
25	CH ₃	4-Ø-2-ClØ-	CH ₃
	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₅ SC ₂ H ₅	C ₂ H ₅
	CH ₃	-SO ₂ C(CH ₃) ₃	C ₃ H ₇
	CH ₃	-C(O)C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅
	C ₅ H ₁₁	-SC ₅ H ₁₁	C ₇ H ₁₅
30	C ₈ H ₁₇	-SOC ₇ H ₁₅	C ₅ H ₁₁
	CH ₃	Ø	CH ₃
	C ₂ H ₅	-SOCH ₃	C ₂ H ₅
	C ₃ H ₇	-SC ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉
	CH ₃	-SC ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
35	CH ₂ (CH ₃) ₂	-SOC ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇
	C ₂ H ₅	-CH(CH ₃)(SCH ₃)	CH ₃

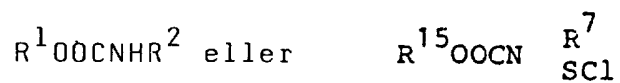
TABEL I fortsat



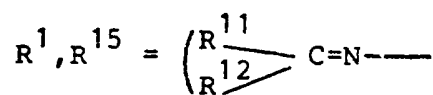
5

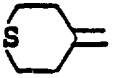
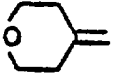
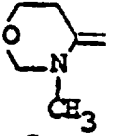
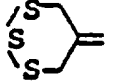
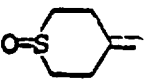
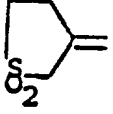
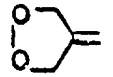
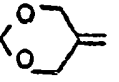
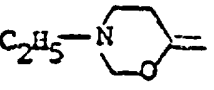
	<u>R¹¹</u>	<u>R¹²</u>	<u>R², R⁷</u>
	-CN	Ø	CH ₃
	-CN	-CON(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅
10	-CN	-N(COCH ₃)(C ₂ H ₅)	C ₃ H ₇
	-CN	-COCH ₃	C ₃ H ₇
	-CN	-(CH ₂) ₂ SCH ₃	C ₄ H ₉
	-CN	-(CH ₂) ₂ SOCH ₂ Ø	CH ₃
	-OC ₂ H ₅	-N(CHO)(C ₂ H ₅)	CH ₃
15	-OC ₃ H ₇	-COC ₃ H ₇	C ₃ H ₇
	-OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ SØ	CH ₃
	-SCH ₃	-SCH(CH ₃) ₂	CH ₃
	-SCH ₃	-(CH ₂) ₂ SCH ₃	C ₂ H ₅
	-SCH ₃	-(CH ₂) ₄ SO ₂ Ø	CH ₃
20	-SC(CH ₃) ₃	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃
	-SCH(CH ₃) ₂	-COC ₈ H ₁₇	CH ₃
	-CH ₂ OCH ₃	-SCH(CH ₃) ₂	C ₈ H ₁₇
	-CH ₂ OCH ₃	-SCH ₃	CH ₃
	-COC ₃ H ₇	Ø	CH ₃
25	-COCH ₃	-COCH ₃	C ₄ H ₉
	-COC ₂ H ₅	-CH ₂ SCH ₃	C ₂ H ₅
	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ SØ	CH ₃
	-SCH ₂ CN	-SØ	CH ₃
	Ø	Ø	CH ₃
	Ø	-SCH ₃	CH ₃
30	Ø	-C(CH ₃) ₂ SCH ₃	C ₃ H ₇
	2-ClØ	2-ClØ	C ₄ H ₉
	4-C ₄ H ₉ Ø	2-CH ₃ OØ	CH ₃
	2-CH ₃ -4-C ₂ H ₅ -6-CNØ	-SC ₅ H ₁₁	CH ₃
	2-Cl-4-C ₂ H ₅ -6-CNØ	-SC ₅ H ₁₁	CH ₃
35	4-C ₄ H ₉ OØ	-SCH ₂ CN	CH ₃
	2-CH ₃ -4-CH ₃ Ø	-SØ	CH ₃

TABEL 1 fortsat



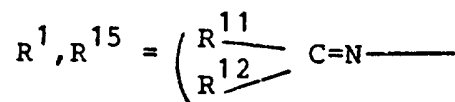
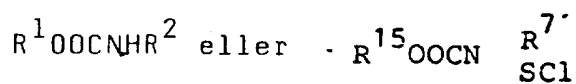
5

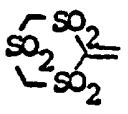
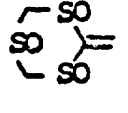
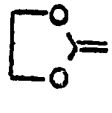
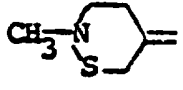


	$R^{11} + R^{12}$	R^2, R^7
10		CH ₃
		CH ₃
15		CH ₃
		CH ₃
20		CH ₃
25		CH ₃
		CH ₃
30		CH ₃
		CH ₃

35

TABEL I fortsat



	$R^{11} + R^{12}$	R^2, R^7
10		CH ₃
15		CH ₃
20		CH ₃
		CH ₃

25

30

35

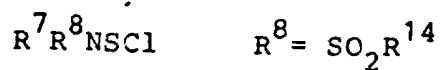
TABEL II

 $R^7 R^8 NSCl$

	<u>R^7</u>	<u>R^8</u>
5	$-CH_3$	$-C_2H_5$
10	$-CH(CH_3)_2$	$-CH(CH_3)_2$
	$-C_2H_5$	$-CH(CH_3)_2$
	$-CH_3$	$-CH \underbrace{CH_2}_{CH_2} CH_2$
15	$-CH(CH_3)_2$	$-CH \underbrace{(CH_2)_3}_{CH_2} CH_2$
	$-CH_3$	$-CH \underbrace{(CH_2)_4}_{CH_2} CH_2$
20	$-CH_3$	2-Cl-4-CH ₃ Ø-
	Ø	2,4-diCH ₃ Ø-
	2,4-diClØ-	$-CH_2Ø$
25	$-CH(CH_3)_2$	2-C ₂ H ₅ Ø-
	2-CH ₃ -4-ClØ-	2,6-diClØ-
30	$-CH_2Ø$	$-CH_2Ø$

35

TABEL II fortsat

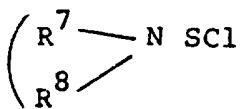


	<u>R⁷</u>	<u>R¹⁴</u>
5	CH ₃	4-CH ₃ Ø-
	C(CH ₃) ₃	4-CH ₃ Ø-
10	4-ClØ-	4-CH ₃ Ø-
	Ø-	4-CH ₃ Ø-
	2,4-diClØ-	4-CH ₃ Ø-
	-CH ₂ Ø	4-CH ₃ Ø-
	-CH ₃	-CH ₃
15	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃
	-CH ₂	-CH ₃
	-Ø	-CH ₃
	-CH(CH ₂) ₄ CH ₂	-CH ₃
	-CH(CH ₃) ₂	4-ClØ-
20	-CH(CH ₃) ₂	Ø-
	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ Ø
	4-CF ₃ Ø-	4-CF ₃ Ø-
	2-NO ₂ Ø-	2-CCl ₃ Ø-
	-C ₂ H ₅	2-NO ₂ Ø-
25	-CH ₃	2-CH ₃ Ø-
	-CH ₃	-N(C ₃ H ₇)[CH(CH ₃) ₂]
	-CH ₃	-N(CH ₃)(C ₃ H ₇)
	-C ₂ H ₅	-N(CH ₃) ₂
	2-CCl ₃ Ø-	-N[CH(CH ₃) ₂][CH ₃]
30	-CH CH ₂ CH ₂	2-NO ₂ Ø-
	-CH ₃	2-CH ₃ Ø-
	-C ₃ H ₇	4-CH ₃ Ø-

TABEL II fortsat

$\begin{array}{c} \text{R}^7 \text{R}^8 \text{NSCl} \\ \\ \text{R}^8 = \text{PR}^{16} \text{R}^{17} \\ \downarrow \\ \text{X} \end{array}$				
	R^7	X	R^{16}	R^{17}
5	-CH ₃	O	-CH(CH ₃) ₂	-OCH ₂ CH ₃
	-Ø	O	-CH ₃	-CH ₃
	-CH ₃	O	-SCH ₃	-OC ₃ H ₇
	-Ø	S	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂
	-CH ₃	S	-SCH ₃	-SC ₂ H ₅
10	-CH ₃	S	-CH ₃	-OC ₂ H ₅
	-CH ₃	S	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
	-Ø	O	-OC ₂ H ₅	-N(CH ₃) ₂
	-CH ₃	O	-SCH ₃	-N(CH ₃)(Ø)
	-CH ₃	S	-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃)(CHCH ₂ CH ₂)
15	-Ø	S	-N(CH ₃)(Ø)	-N(CH ₃)(Ø)
	-Ø	O	-OC ₂ H ₅	-N(Ø) ₂
	-Ø	O	-OØ	-N(Ø)(CHCH ₂ CH ₂)
	-Ø	O	-SCH ₃	-N(CH ₃) ₂
	-CH ₃	O	-S-CH ₂ CH ₂ CH ₂	-N(Ø)(CHCH ₂ CH ₂)
20	-C ₂ H ₅	O	-O-CH(CH ₂) ₄ CH ₂	-N[C(CH ₃) ₃][CH(CH ₃) ₂]
	-C ₃ H ₇	O	-SC ₂ H ₅	-N(C ₄ H ₉)(-CH(CH ₂) ₄ CH ₂)
	-C ₄ H ₉	O	-N(CH ₃)(-CHCH ₂ CH ₂)	-N(CH ₃)(-CH(CH ₂) ₄ CH ₂)
	-CH ₃	O	-N(CH ₃) ₂	-N(Ø)(-CHCH ₂ CH ₂)
	-Ø	O	-N(Ø)(CH(CH ₂) ₄ CH ₂)	-N(Ø)(C ₂ H ₅)
25	-Ø	S	-OCH ₃	-N(C ₂ H ₅)(CH ₃)
	-Ø	S	-SC ₂ H ₅	-N(C ₂ H ₅)(-CH(CH ₂) ₃ CH ₂)
	-Ø	S	-N(CH ₃)(CHCH ₂ CH ₂)	-N(Ø)(CHCH ₂ CH ₂)
	-CH ₃	S	-OØ	-N(Ø)(C ₄ H ₉)
	-C ₂ H ₅	S	-SCH ₃	-N(Ø)(CH ₃)
30	-C ₃ H ₇	S	-NHC ₂ H ₅	-N(CHCH ₂ CH ₂)(CH(CH ₂) ₄ CH ₂)
	-C ₄ H ₉	S	-CH ₃	-N(Ø) ₂
	-CH ₃	S	Ø	-N(C ₄ H ₉)(CH ₃)
	-C ₂ H ₅	S	-CHCH ₂ CH ₂	-N(CH ₃)(CHCH ₂ CH ₂)

TABLE II fortsat



5

	$R^7 + R^8$	$R^7 + R^8$
10	<chem>CC1CN(CCC)CCO1</chem> <chem>CC1CN(C)CCO1</chem>	<chem>C1CN(CCC)CCSC1</chem> <chem>C1CN(CCC)CCO1</chem>
15	<chem>C1CN(CCC)CCO1</chem> <chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem>	<chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem> <chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem>
20	<chem>CC1CN(CCC)CCO1</chem> <chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem>	<chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem> <chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem>
25	<chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem> <chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem>	<chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem> <chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem>
30	<chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem> <chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem>	<chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem> <chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem>
35	<chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem> <chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem>	<chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem> <chem>C1CN(CCC)CCN(C)CC1</chem>

P a t e n t k r a v :

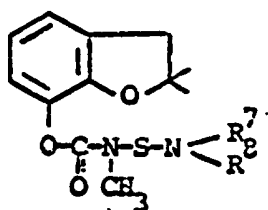
1. Fremgangsmåde til sulfenylering af et N-alkylcarbamat med et sulfenylhalogenid i et opløsningsmiddel i nærvær af en syreacceptor, k e n d e t e g n e t ved, at sulfenyleringen foregår i nærvær af en katalytisk mængde af et kompleks af svovldioxid og en trialkylamin med formlen $R^4NR^5R^6$, hvori R^4 , R^5 og R^6 hver for sig er en lavere alkylgruppe med 1-6, fortrinsvis 1-4, carbonatomer.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R^4 , R^5 og R^6 hver for sig er alkyl med 1 eller 2 carbonatomer.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at trialkylaminen er triethylamin.
4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de forudgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det anvendte katalytiske kompleks består af ækvimolære mængder af svovldioxid og triethylamin.
5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de forudgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes mindst 0,01 mol svovldioxid og triethylamin eller komplekset deraf pr. mol carbamat, og at sulfenylhalogenidet er et sulfenylchlorid.
6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de forudgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at opløsningsmidlet er valgt blandt aromatiske carbonhydrider med 6-10 carbonatomer, halogenerede alifatiske carbonhydrider med 1-4 carbonatomer, alifatiske carbonhydrider med 5-10 carbonatomer og dimethylformamid.

7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de forudgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at triethylamin eller pyridin anvendes som syreacceptor.

5 8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de forudgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at carbamatet er et lavere alkylcarbamat.

10 9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at carbamatet er carbofuran, sulfenylhalogenidet er en forbindelse med formlen R^7R^8-NSCl , og det resulterende aminosulfenylcarbamat er en forbindelse med formlen

15



20

i hvilke R^7 og R^8 hver for sig er alkyl med 1-10 carbonatomer.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at R^7 og R^8 begge er n-butyl.

25

30

35