

279562

279562

279562

PATENTE DE INTRODUCCION

Le A 5739-Espanien.

*Memoria Descriptiva*

sobre:

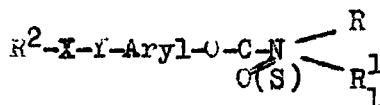
"Procedimientos de preparación de carbamatos"



-----  
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,  
Alemania.

*Solicitante:*

-----  
Los carbamatos de la fórmula siguiente:



en la que R y R<sup>1</sup> representan hidrógeno o restos al-  
coholo, R<sup>2</sup> representa un resto alcoholo cualquiera,

5.

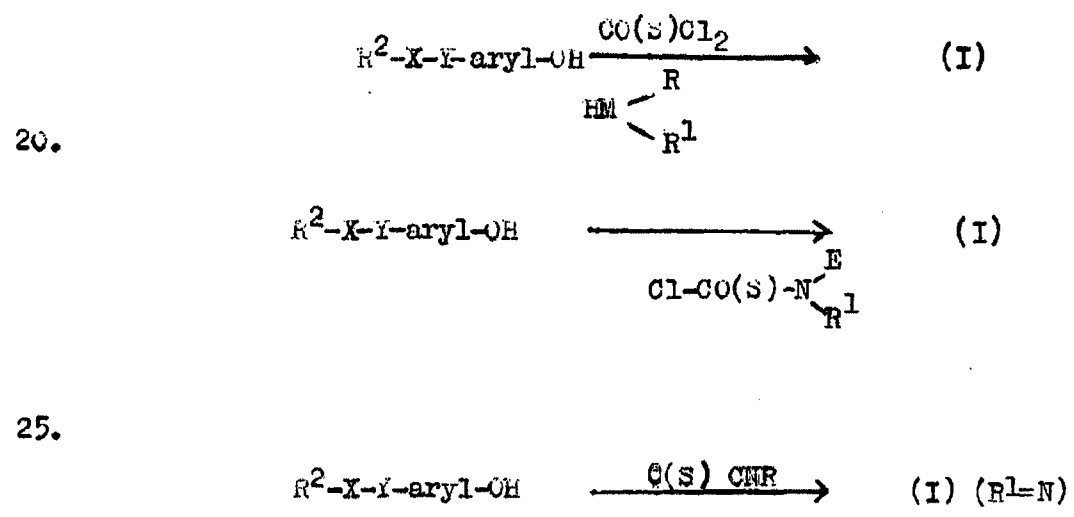
279562

27 JUN 1951



F representa CH<sub>2</sub> o un enlace directo entre R<sup>2</sup> - X y arilo, y X puede ser S, SO o SO<sub>2</sub>, no se hallan todavía descritos en la literatura.

- Los nuevos compuestos, en principio, pueden obtenerse de modo conocido. Es posible, por ejemplo, convertir los fenoles correspondientes, con fosgeno o tiofosgeno, en los esteres clorofórmicos o clorotiofórmicos correspondientes, y hacer reaccionar estos cuerpos con amoniaco, aminas primarias o secundarias. Es posible, ademas, hacer reaccionar, a menudo de modo ventajoso, los fenoles correspondientes con cloruros de ácidos dialcohol- o dialcohol(-tio)-carbámicos apropiados. Finalmente en el caso en que hayan de prepararse monoalcoholamidas puede también hacerse reaccionar los fenoles aducados con isocianatos o isotiocianatos apropiados. Los esquemas siguientes, explicarán más claramente estos tres métodos.



A continuación se indican fenoles apropiados, que sirven como materias primas

279562

27



-3-

279562

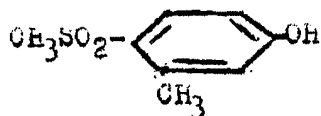
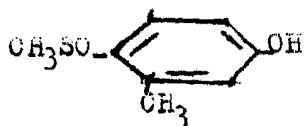
5.



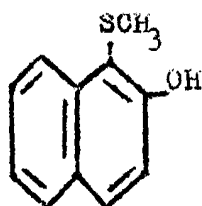
5.



10.



15.



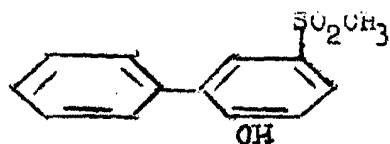
20.



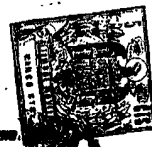
25.



30.



2795622



-4-

279502

Los nevos carbonatos obtenidos de acuerdo con este invento, además de poseer una debilito-  
xicidad con respecto a los animales de sangre calien-  
te, se distinguen por buenas actividades insectici-  
das y acaricidas. Los compuestos tienen, en parte,  
también, una actividad sistemática. Los ejemplos que  
siguen aclaran el procedimiento de este invento.

5.

EJEMPLO 1 -



10.

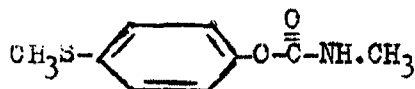
Se disuelven 202,6 g (1 mol) de cloroformiato de p-metil-mercapto-fenilo (punto de ebullición 59°C a 0,01 mm) en 700 cc de tolueno. Mientras se  
agita, se hace pasar a través de esta solución a 0 -  
+10°C, amoniaco anhidro. Después de terminarse la  
reacción, se separa con aspiración el cristalizado  
formado. Se lava inmediatamente dicho cristalizado  
con gran cantidad de agua. Por otra parte, se concen-  
tra, por evaporación, en vacío, la solución toluénica.  
Así se obtienen un nuevo cristalizado. Se reu-  
nen los dos cristalizados y se les recristaliza en  
alcohol anhidro. De este modo se obtienen 146 g de  
carbonato de p-metilmercaptofenilo, que funde a 141°C.  
Rendimiento, 80% de la teoría.

15.

20.

25.

EJEMPLO 2 -



Se disuelven 102 g (0,5 mol) de cloroformiato de p-metilmercaptofenilo en 600 cc de ben-  
ceno. Se añaden a 0°C, con agitación, 31 g de metil-  
amina anhidra. Luego se agita durante 4 horas, a la

30.

2795612



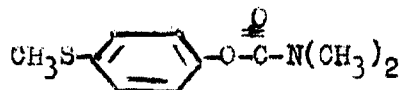
-5-

2795612

temperatura ambiente. Se procedé a continuación como en el ejemplo 1. Así se obtienen 69 g de metilcarbomato de p-metilmercapto-fenilo, que funde a 78-79°C. Rendimiento, 70% de la teoría.

5.

EJEMPLO 3 -



10.

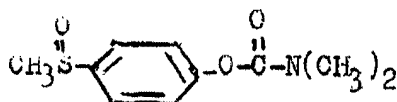
En 100 cc de benceno se distribuye 9,2 g de sodio pulverulento. Se añaden a continuación a esta suspensión, 59 g de p-metilmercaptofenol disueltos en 100 cc de benceno. Se agita la suspensión durante 1 a 2 horas a 30-40°C. A continuación se forma la sal sódica del p-metilmercapto-fenol. A esta suspensión se le añade, sin dejar de agitar energicamente, a 40°C, una solución de 108 g de cloruro de dimetilcarbamilo en 100 cc de benceno. Cuando empieza a declinar la reacción, se añade el producto de reacción a 400 cc de agua helada. Se separa la solución bencénica, se desacidula con una solución al 3% de bicarbonato sódico, y luego se seca. De este modo se obtienen 67 g de dimetil carbamato de p-metil-mercapto-fenilo, punto de ebullición 0,01 93-94°C. Rendimiento, 79% de la teoría.

15.

20.

EJEMPLO 4 -

25.



30.

Se disuelven 79 g (0,5 mol) de p-metilsulfonifenol (punto de fusión 107°C) en 350 cc de metiletilcetona. Se añade una solución de metilato de sodio, que contenga en solución 0,5 mol de sodio

27  
279562

-6-

279562

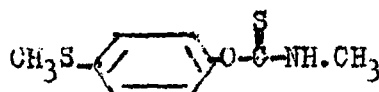
En seguida, continuando la agitación energética, se agregan a 40°C, 60 g de cloruro de dimetiltiocarbamilo. Después de terminarse la reacción, se agita todavía durante 2 horas a la temperatura ambiente. Luego se añade el producto de reacción a 300 cc de agua helada, y se procede como en el ejemplo 1. Se obtienen de este modo 68 g de dimetilcarbamato de p-metilsulfínifenilo, que funde a 107°C. Rendimiento, 68% de la teoría.

10. EJEMPLO 5 -



Se disuelven 22 g (0,1 mol) de cloroformiato de p-metilmercapto-fenilo (P.E. 72°C; punto de fusión 40°C). En 100 cc de acetona. Con buena agitación, se introduce esta solución, a -10°C, en una mezcla de 20 cc de amoníaco acuoso al 25%, y de 50 cc de acetona. Terminada la reacción, se enfría el producto de la misma a -10°C y se le añade, con precaución, agua hasta que dicho producto deja de cristalizar. Se separa por espiración el precipitado cristalino, y se le recristaliza a partir de benceno. Así se obtienen 9,8 g de tiocarbamato de p-metilmercaptofenilo, que funde a 174°C. Rendimiento, 50% de la teoría.

25. EJEMPLO 6 -



Se disuelven 44 g (0,2 mol) de cloroformiato de p-metilmercaptofenilo, en 50 cc de acetona. Sin dejar de agitar, se añade esta solución a -5°C, - 0°C a 50 g de una solución acuosa al 26% de metila-

30

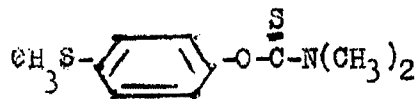
279562 2  
 279562

mina en 50 cc de acetona. Después de declinar la reacción, se vierte el producto de la misma en 200 cc de agua helada, y se enfría a 15°C. El producto de reacción precipitado en forma pegajosa, se separa y seca sobre arcilla. Después se recristaliza a partir de benceno el producto secado sobre la arcilla. Así se obtienen 16,8 g de metiltiocarbamato de p-metilmercaptorenilo, que funde a 161°C. Rendimiento, 40% de la teoría.

5.

10.

EjemPlo 7 -



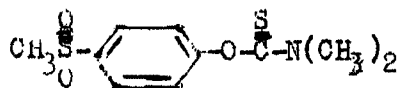
Se disuelven 23 g de polvo de sodio en una mezcla de 500 cc de benceno y 200 cc de alcohol anhidro. Se añaden 140 g (1 mol) de p-metilmercaptorenilo disueltos en 300 cc de benceno. Luego se separa el alcohol aceotrópicamente, con un exceso de benceno. La sal sódica que queda del p-metilmercaptorenilo, se disuelve en 400 cc de metiletilcetona. Se añaden a continuación, a 70° y con agitación, 150 g de cloruro de dimetiltiocarbamilo (punto de fusión 43°C). Se calienta luego todavía durante 3 horas a 75°C, y se procede luego del modo corriente. Se obtienen así 120 g de dimetiltiocarbamato de p-metilmercaptorenilo, punto de ebullición 0,04 127°C, punto de fusión 93°C. Rendimiento, 94% de la teoría.

15.

20.

25.

EjemPlo 8 -



30.

Se ponen en suspensión 113 g (0,5 mol) de sal sódica

279562 27 JUN



-8-

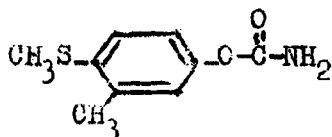
279562

ca de p-metilsulfonilfenol en 600 cc de metiletilcetona. A 35°C, se añaden 75 g de cloruro de dimetiltiocarbamilo, disueltos en 50 cc de metiletilcetona.

Se calienta luego durante una hora a 60-70°C. Luego

5. se trata el producto de reacción, del modo corriente. De este modo se obtienen 91 g de dimetiltiocarbamato de p-metilsulfonilfenilo, que tiene como punto de fusión 187°C (recristalizado a partir de dioxano), Rendimiento, 70% de la teoría.

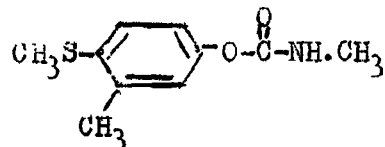
10. EJEMPLO 9 -



Se disuelven 44 g (0,2 mol) de cloroforniato de 4-metilmercapto-3-metilfenilo (punto ebullición 0,01 66°C) en 100 cc de acetona. Mientras

15. se agita, se introduce esta solución, a -10°C, en 40 cc de amoniaco acuoso al 25%, al que se han añadido 50 cc de acetona. Después de declinar la reacción, se añade agua mientras se separa producto de reacción con cristalización todavía. Luego se le separa con aspiración y se le recristaliza a partir de benceno. Se obtienen de este modo 27,6 g de carbamato de 4-metilmercapto-3-metilfenilo, que funde a 144°C. Rendimiento, 70% de la teoría

25. EJEMPLO 10 -



Se disuelven 54 g (0,25 mol) de cloroforniato de 4-metilmercapto-3-metilfenilo en 100 cc de acetona. Se añade esta solución, sometida a buena

- 30.

279562

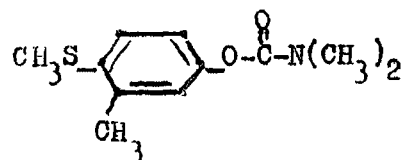


-9-

279562

- agitación, a +10°C, a 65 g de una solución acuosa al 26% de metilamina, que se había disuelto en 100 cc de acetona. Después de declinar la reacción, se añade mientras se agita el producto de reacción, en 300 cc de agua helada. Inmediatamente, se disuelve el aceite separado, en 300 cc de cloroformo. Se extrae varias veces la solución clorofórmica, con agua, se la seca sobre sulfato de sodio, y se la destila inmediatamente. Se obtienen de este modo. 31 g de metilcarbamato de 4-metilmercapto-3-metilfenilo, que hierve a 111°C, sometido a una presión de 0,01 mm. Rendimiento, 29% de la teoría. Por reposo prolongado, el carbonato se solidifica y tiene entonces un punto de fusión de 81°C.

15. EJEMPLO 11 -



20. Se disuelven 47 g (0,3 mol) de 4-metilmercapto-3-metilfenol (punto de fusión 61°C) en 100 cc de benceno. Se añaden con agitación una solución de metilato de sodio que contengan, en solución 0,3 mol de sodio. Luego se separa por destilación aceotrópica el alcohol metílico, con un exceso de benceno. La sal sódica residual se disuelve en 200 cc de metil-etilcetona, y, con buena agitación, se agrega a 60°C, a 50 g de cloruro de dimetilcarbamilo. Se calienta todavía durante 30 minutos a 70°C y se procede a continuación del modo corriente. Así se obtienen 33,7 g
- 25.
30. de dimetilcarbamato de 4-metilmercapto-3-metilfenilo,

279562

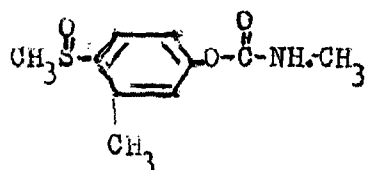


-10-

279562

que hierve a 121°C, sometido a una presión de 0,02 mm. Por reposo prolongado, cristaliza el carbamato y en tal caso tiene un punto de fusión de 70°C. Rendimiento, 50% de la teoría.

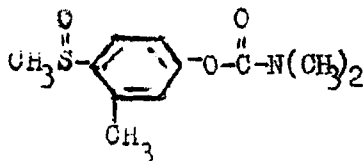
5. EJEMPLO 12 -



- Se disuelven 27 g (0,13 mol) de metilcarbamato de 4-metilmercapto-3-metilfenilo (punto de fusión 81°C), en 100 cc de alcohol metílico. Se añaden a la solución, algunas gotas de ácido sulfúrico al 50%. Luego se agrega, a 40°C, mientras se agita bien 13 cc de una solución al 35% de agua oxigenada. Después de declinar la reacción, se prosigue la agitación durante otras 5 horas, a la temperatura ordinaria. Se neutraliza entonces el producto de reacción por adición de una pequeña cantidad de carbonato cálcico. Se retiran las sales, con aspiración, y se separa el disolvente y el agua formada, envacío. De este modo se obtienen 9 g de metilcarbamato de 4-metil-sulfínil-3-metil-fenilo, que funde a 136°C, (a partir de acetona). Rendimiento, 30% de la teoría.

EJEMPLO 13 -

25.



30.

Se disuelven 51 g (0,3 mol) de 4-metil-sulfínil-3-metilfenol (punto de fusión 123°C), en 250 cc de éster acético. Se añaden 42 g de carbonato

279562  
279562



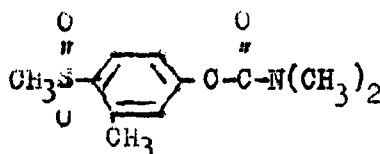
27 JUL. 1962

-11-

- potásico finamente pulverizado, y a continuación se calienta sin dejar de agitar, a 60°C. Luego se añaden 50 g de cloruro de dimetil carbamilo y se continúa calentando durante 2 horas, a 70°C. Se añaden inmediatamente, 200 cc de cloroformo, y se enfría a la temperatura ordinaria. Se lava a fondo varias veces la solución, con agua, y luego se la seca por sulfato de sodio. Después de esto se retiran los disolventes en vacío. El aceite viscoso residual, por marrón claro, se solidifica por reposo prolongado. Recristalizado a partir del benceno, se obtienen 29 g de dimetilcarbamato de 4-metilsulfinil-3-metil-fenilo, que funde a 76°C. Rendimiento, 40% de la teoría.

EJEMPLO 14 -

15.

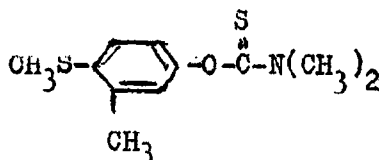


20.

Se disuelven 56 g (0,3 mol) de 4-metilsulfinil-3-metilfenol) punto de fusión 108°C) en 250 cc de metiletilcetona. Se añaden en seguida, 42 g de carbonato de potasio pulverulento y anhidro. Se agregan entonces, gota a gota, mientras se agitan energicamente a 60°C, 50 g de cloruro de dimetilcarbamilo y se calienta durante una hora a 70°C. Después del tratamiento corriente, se obtienen 54 g de dimetilcarbamato de 4-metil-sulfinil-3-metilfenilo, que funde a 105°C (a partir de licrofina) Rendimiento, 70% de la teoría.

25.

EJEMPLO 15 -

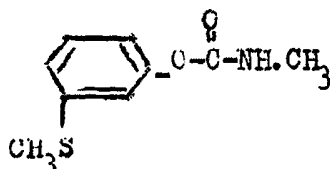


30.



- Se disuelven 47 g (0,3 mol) de 4-metilmercapto-3-metilfenol en 400 cc de benceno. Se añade una solución de metilato de sodio, que contiene en solución 0,3 mol de sodio. Se elimina a continuación el alcohol por destilación azeotrópica con un exceso de benceno. La sal de sodio obtenida, se disuelve en 150 cc de metiletilcetona. Luego se agregan, a 45°C, 45 g de cloruro de dimetil-tiocarbamilo disueltos en 100 cc de metiletilcetona. Se calienta durante una hora a 70°C y se procede del modo corriente. De este modo se obtienen 58 g de dimetil-tiocarbamato de 4-metilmercapto-3-metil-fenilo, Punto de ebullición 120°C. Rendimiento, 80% de la teoría. Por reposo prolongado, el carbamato se solidifica y tiene entonces un punto de fusión de 63°C.

## EJEMPLO 16 -



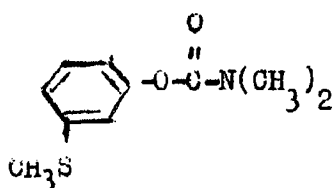
- Se disuelven 102 g (0,5 mol) de cloroformiato de 3-metil-mercaptofenilo (Punto de ebullición 53°C) en 600 cc de benceno. A 0°C se añade a esta solución 31 g de metilamina anhidra. Después de declinar la reacción, se agita todavía durante 2 horas a la temperatura ordinaria, y se procede como corrientemente. Se obtienen de este modo 75 g de metil-carbamato de 3-metilmercapto-fenilo, en forma de aceite insoluble en el agua, de color amarillo anaranjado. Rendimiento, 76% de la teoría.
- EJEMPLO 17 -

279562



-13-

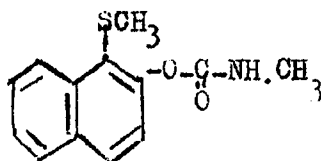
279562



5. Se disuelven 70 g (0,5 mol) de 3-metilmercaptofenol (Punto de ebullición<sub>2</sub> 110°C) en 400 cc de benceno. Se añade una solución de metilato de sodio que contiene en solución 0,5 mol de sodio. A continuación se elimina azeotrópicamente el alcohol metílico con un exceso de benceno. La sal sódica formada, se
10. disuelve en 300 cc de metil etilcetona, y se le añaden, con buena agitación, 60 g de cloruro de dimetilcarbamilo. Se calienta todavía durante una hora a 60°C, y se procede del modo corriente. Se obtienen de este modo, 85 g de dimetil-carbamato de 3-metilmercapto-fenilo; punto de ebullición 83-84°C sometido a 0,01 mm de presión. Rendimiento, 81% de la teoría.
- 15.

EJEMPLO 18 -

20.



25.

30.

Se disuelven 80 g (0,3 mol) de cloroformiato de 1-metil-mercapto-2-naftilo en 50 cc de acetona. Se añade esta solución, con buena agitación a menos 10°C, a una solución de 80 g de una solución acuosa al 26% de metilamina, en 120 cc de acetona. Después de declinar la reacción, se introduce, con agitación, a -10°C, 100 cc de agua. Se recoge a continuación el producto de reacción, totalmente precipitado, en cloroformo. Se separa la capa clorofórmica,

279582

27 JUN 1965

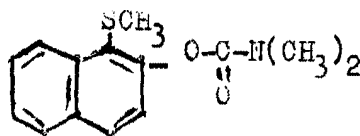


-14-

279582

5. y se la lava intensamente con agua. Luego se seca sobre sulfato de sodio. Por destilación del cloroformo en vacío, queda el nuevo carbamato en forma de aceite que se solidifica rápidamente. Cristaliza en agujas blancas de punto de fusión 151°. Rendimiento, 37 g, lo cual corresponde al 50% de la teoría.

EJEMPLO 19 -



10.

Se disuelven 57 g (0,3 mol) de 1-metilmercapto-2-naftol, de punto de ebullición 70°C a 0,01 mm, en 400 cc de benceno. Se añade una solución de metilato de sodio que contenga en solución, 0,3 mol de sodio.

15.

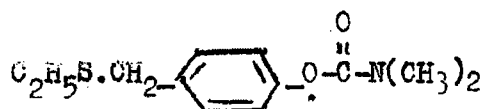
Inmediatamente se separa, por destilación azeotrópica, el alcohol metílico con un exceso de benceno. La sal sódica obtenida, se disuelve en 250 cc de metiletilcetona. Con buena agitación, se añaden a esta solución, 35 g de cloruro de dimetilcarbamilo. Se calienta inmediatamente durante una hora a 70-75°C y se procede como corrientemente. Se obtienen de este modo 51 g de dimetilcarbamato de 1-metilmercapto-2-naftilo. Punto de fusión 89°C. Rendimiento, 71% de la teoría.

20.

Se disuelven 26 g (0,15 mol) de etilmercaptometil-fenol (punto de ebullición a 0,5 mm, 92°C) en 300 cc de benceno. Se añade una solución de metilato de sodio que contenga 0,15 mol de sodio en solución.

EJEMPLO 20 -

25.



30.

Se disuelven 26 g (0,15 mol) de etilmercaptometil-fenol (punto de ebullición a 0,5 mm, 92°C) en 300 cc de benceno. Se añade una solución de metilato de sodio que contenga 0,15 mol de sodio en solución.

279562

279562

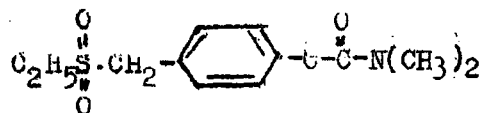


279562

-15-

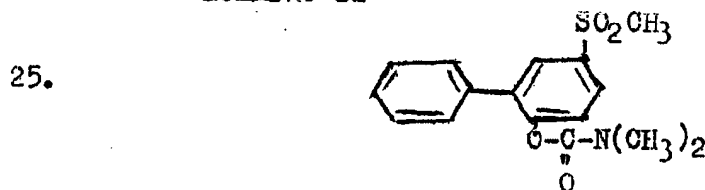
- Después de separar por destilación aceotrópica el alcohol metílico, se recoge la sal sódica formada en 100 cc de metiletilcetona. Se agrega entonces, gota a gota, a 70°C y con buena agitación, 20 g de cloruro de dimetilcarbamillo. Se calienta todavía durante una hora a 70°C y se procede del modo corriente. Se obtiene de este modo, 36 g de dimetil-carbamato de p-etil-mercapto metil-fenilo. Punto de ebullición 0,01 98°C. Rendimiento, 96% de la teoría.

## 10. EJEMPLO 21 -



- Se disuelven 19 g (0,09 mol) de 4-etil-sulfonilmetil-fenol (punto de fusión 90°C) en 60 cc de metiletilcetona. Se agregan 14 g de carbonato de potasio finamente pulverizado. Luego se agrega, con buena agitación, a 70°C, 15 g de cloruro de dimetilcarbamillo. Se calienta todavía durante un poco de tiempo a 70°C, y se procede a continuación del modo corriente. Se obtienen así, 13 g de dimetil-carbamato de p-etilsulfonilmetil-fenilo, punto de fusión 121°C. Rendimiento, 50% de la teoría.

## EJEMPLO 22 -



- Se disuelven 37,5 g (0,15 mol) de 2-hidroxi-5-metilsulfonil-difenilo (punto de fusión 194°C) en 150 cc de metiletilcetona. A la solución se le
- 30.

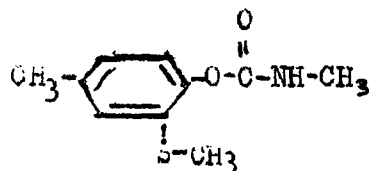
270552  
 270552  
 270552

añade, a 70°C, 22 g de carbonato de potasio finemente pulverizado. Inmediatamente, se agregan gota a gota, 20 g de cloruro de dimetilcarbamilo. Se calienta durante una hora a 75°C y a continuación se procede del modo corriente. Se obtienen así 10 g del nuevo carbamato que funde a 154°C. Rendimiento, 23% de la teoría.

5.

EjemPlo 23 - N-metilcarbarnato de 2-metilmercapto-4-metil-fenil.

10.



A 30,8 g (0,2 mol) de 2-metilmercapto-4-

15.

metilfenol se añaden 13,1 g (,23 mol de isocianato de metilo. Por adición de 3 gotas de trietilamina, la mezcla empieza a reaccionar mientras se calienta. Después de terminar la reacción, el carbarnato se separa en forma de cristales. Para la purificación se recristaliza a partir de ligroína. Rendimiento, 40 g; punto de fusión 102°C.

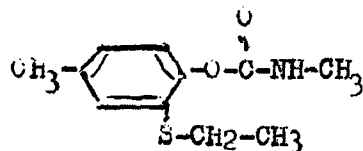
20.

Concen- tración	Phaedon co- chleariae	orugas	drosófila	pulcones	ara- dores
--------------------	--------------------------	--------	-----------	----------	---------------

0,2	100%	100%	0	100%	0
0,02	80%	100%	0	100%	0

25.

EjemPlo 24 - N-metil-carbamato de 2-etilmercapto-4-metil-fenilo.



30.

279582

279582

279582

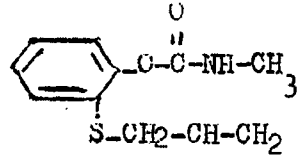
Se realiza la reacción como en el ejemplo 23. Partiendo de 16,8 g (0,1 mol) de 2-etilmercaptocresol y de 6,3 g (0,11 mol) de isocianato de metilo, se obtienen 18,8 g de carbonato, que funde a 77-80°C (recristalizado a partir de la ligroína).

5.

concentración	orugas	drosófila	pulgones	aradores	pulgones sistémicos
0,2	100%	0	100%	0	100%
0,02	100%		100%		0
0,002	50%		0		0

10.

EjemPlo 25 - N-metil-carbamato de 2-alilmercapto-fenilo.



15.

Se llevan a cabo la reacción como en el ejemplo 23. Partiendo de 16,6 g (0,1 mol) de o-alilmercaptocresol y de 6,3 g (0,11 mol) de isocianato de metilo, se obtienen 13 g de n-metil-carbamato de o-alilmercaptocresol. Recristalizado a partir de ligroína,

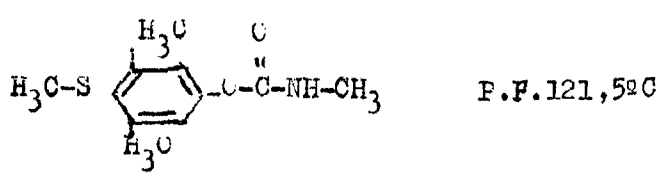
20.

funde a 66°C.

Concentración	orugas	drosófila	pulgones	aradores	pulgones sistémicos
0,2	100%	90%	100%	90%	90%
0,02	100%		95%		
0,002	40%				

25.

Del mismo modo se obtienen los compuestos siguientes



30.

279562



279562

% de exterminación

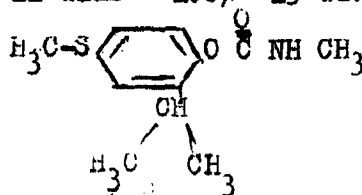
	concentración	drosófila	T. telarius	gorgojo de la harina	coleópteros de las habas	gorgojo de la cera	trombidion
	0,1	100	100	100	100	100	100
5.	0,02	100	100	100	100	10	70
	0,00	90	100	90	90		40

	concentración	Phytopte
	0,1	100
10.	0,02	100
	0,001	100

Duración de acción después de pulverización; animal de ensayo

Piesma quadrata

15.	concentración 0,05	1 día = 100%	4 días = 100%
		7 días = 100%	11 días = 100%
		13 días = 70%	15 días = 10%



20.

% de exterminación

	concentración	orugas	pulgones	escara-bajo del trigo	gusanos de mosca	larvas de mosquito
25.	0,2	100	100			
	0,1			100	100	100
	0,02	0	100			
	0,01			0	0	
	0,002		100			100
30.	0,001					

279592

27 JUL

2793

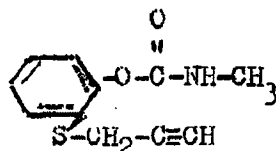


-19-

- EJEMPLO 26** - Se calientan 75,5 partes de N-metil-carbamato de fenilo, y 88,2 partes de 4-metilmercapto-3,5-dimetilfenol, en 200 partes de 1,2,4-triclorobenceno con adición de 2 partes de acetato de sodio, durante 2 horas, a 92-95°C a una presión de 8,5 mm;
5. al principio solamente pasa fenol puro, para destilación. Luego se separa por destilación a 100-110°C, con adición simultánea y gota a gota de una nueva cantidad de 200 g de 1,2,4-triclorobenceno, todo el triclorobenceno con, además, el fenol puesto en libertad, procediendo para terminar a una presión de 1 mm. Se introduce todo, con agitación del residuo, en 500 partes de sosa caustica 2N. Se separan, con aspiración los cristales depositados y se lavan con agua hasta
10. que el filtrado que pasa sea neutro. Después del secado, se obtienen, 65 partes de N-metil-carbamato de 4-metilmercapto-3,5-dimetilfenol, punto de fusión 121°C. Partiendo del filtrado, después de acidular con ácido sulfúrico, de extraer con benceno y de destilar
15. benceno, se recuperan 32 partes de 4-metilmercapto-3,5-dimetilfenol.
- 20.

**EJEMPLO 27** - N-metilcarbamato de o-propargilmercaptofenilo.

25.



30.

Se disuelven 41 g (0,25 mol) de o-propargilmercaptofenol en un poco de benceno y se añaden 15,7 g (0,27 mol) de isocianato de metilo. Por adición de una gota de trietilamina, la mezcla empieza

279562

279562



279562

-20-

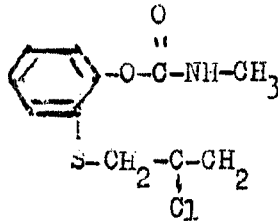
a reaccionar. Se separa el disolvente en vacío, y se recristaliza el carbamato a partir de ligroína. Punto de fusión 90°C.

5.

concentra- ción	orugas	M. persicae	T. tela- rius	M. persicae sistémicos
0,2	100%	100%	90%	90%
0,02	100%	0%	-	-

EjemPlo 28 - N-metil-carbamato de o-(2-cloralilmer-  
capto)-fenilo

10.



15.

se disuelven 20 g (0,1 mol) de o-(2-clo-  
ralilmercapto)-fenol en benceno, y se añaden 6,3 g  
(0,11 mol) de isocianato de metilo, y 3 gotas de trie-  
tilamina. Después de terminarse la reacción, se pre-  
cipita el carbamato a partir de ligroína. Punto de fu-

20.

sión 43°C.

concentra- ción	orugas	D. fabae	T. tela- rius verde resistente	D. fabae sistémica
0,2	100%	100%	100%	100%
0,02	30%	100%	-	-

25.

N O T A

30.

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 modifi-

279562



-21-

279562

caciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. Y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CARBAMATOS", caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª - Procedimiento de preparación de carbamatos, caracterizado por convertir fenoles de fórmula general.

10.



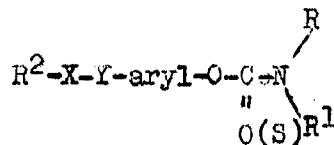
en la que  $R^2$  indica un resto alcoholo cualquiera, Y representa  $CH_2$  o un enlace directo entre  $R^2-X$  y arilo, y X puede ser S, SO o  $SO_2$ , con fosgeno o tiofosgeno, en los esteres clorofórmicos o clorociofórmicos con amoniaco, aminas, primarias o secundarias alifáticas, o por hacerse reaccionar fenoles de la fórmula precipitada con cloruros de dialcoholcarbamilo o de dialcohol-tiocarbamilo, o porque se hacen reaccionar fenoles de la fórmula anterior con (tio-)isocianatos alifáticos.

15.

20

2ª - Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de carbamatos de la fórmula general

25.



en la que R y  $R^1$  representan hidrógeno o residuos alcoholo,  $R^2$  representa un residuo alcoholo cualquiera, Y representa  $CH_2$  o un enlace directo entre  $R^2-X$  y arilo, mientras que X puede significar S, SO o  $SO_2$ .

30.

3ª - Procedimiento, que permite obtener

279562

27 JUL 1962

279562

-22-

agentes antiparasitarios constituidos porque contienen compuestos de la fórmula de la reivindicación 2ª.

5. 4ª - Procedimiento, que permite un método de lucha antiparasitaria, caracterizado por utilizarse compuestos de la fórmula de la reivindicación 2ª.

10. 5ª - Procedimiento de preparación de carbamatos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrada en los dibujos adjuntos.

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

Madrid,

27 JUL 1962

FARBENFA-BRIELEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBOY MODEI