

332796

PATENTE DE INVENCION
=====

Le A 9721-Sp



27 OCT. 1900

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de oximas de carbamidas"

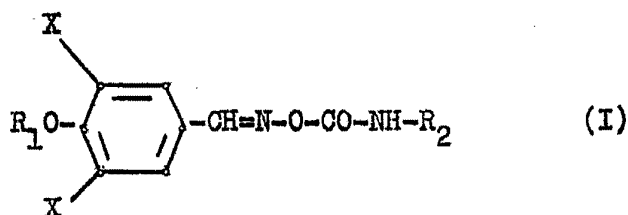
Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a
un procedimiento para la preparación de nuevas oximas de carbamidas que tienen propiedades herbicidas y a un procedimiento para combatir malezas mediante
5. preparados a base de dichas oximas de carbamidas.



- Ya se ha dado a conocer que derivados de oxima de carbamida pueden ser empleados para combatir el crecimiento de plantas no deseadas. Así, es conocido emplear oximas de carbamidas que se derivan de la acetona, de la metil-etil-cetona, del piridin-2-aldehído y del 2-clorobenzaldehído como herbicidas (compárese: Patente alemana publicada Nº 1.024.746).
- Además, es conocido utilizar como herbicidas las oximas de carbamidas del 2,6-diclorobenzaldehído y sus derivados substituídos en su núcleo (compárese: Patente alemana publicada Nº 1.174.757).-

Ahora se ha encontrado que los nuevos derivados de oxima de carbamida de la fórmula



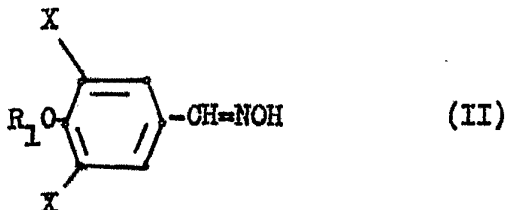
- en la cual representan
15. X cloro, bromo o yodo,
 R_1 hidrógeno, $-\text{COR}_3$ o $-\text{CONHR}$,
 R_2 y R_3 alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o arilo eventualmente substituído por halógeno, nitro, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,
20. muestran buenas propiedades herbicidas.-

Además, se ha encontrado que los derivados de oxima de carbamida de la fórmula (I) son

21

obtenidos de tal manera que

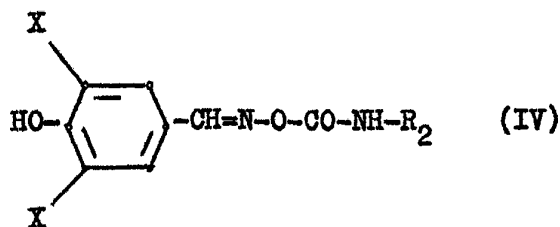
(a) oximas del 4-hidróxido-3,5-dihalogen-benzaldehido de fórmula



5. en la cual X y R₁ tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con isocianatos de fórmula



en la cual R₂ tiene el significado arriba indicado, o (b) oximas de carbamidas de fórmula



10. en la cual X y R₂ tienen los significados arriba especificados, se hacen reaccionar con isocianatos de fórmula



en la cual R₃ tiene el significado arriba indicado, en presencia de bases terciarias, o con

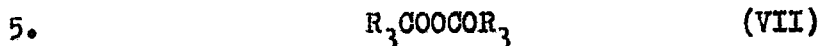
15. halogenuros de ácidos carboxílicos de la fórmula



en la cual R_3 tiene el significado arriba especificado y

Hal representa un halógeno,

o con anhídridos de ácidos carboxílicos de la fórmula

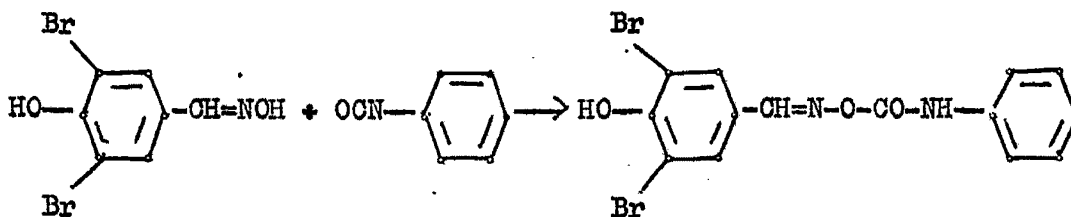


en la cual R_3 tiene el significado arriba indicado.-

Sorprendentemente, las sustancias activas según el invento, en comparación con las oximas de carbamidas conocidas del estado de la técnica, muestran no solamente una potencia herbicida más fuerte, sino también una selectividad substancialmente mayor con respecto a plantas cultivadas, particularmente cereales.-

10. Las sustancias activas según el invento, por consiguiente, constituyen un enriquecimiento de la técnica.-

15. Partiéndose en la reacción según (a) por ejemplo de 4-hidroxi-3,5-dibromobenzaldoxima y fenil isocianato, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



En las fórmulas (II), (V), (VI), (VII), R_1 representa preferiblemente hidrógeno y R_3 preferiblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y fenilo



-5-

que puede estar substituído por cloro, bromo, yodo, alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono y/o nitro.-

5. En las fórmulas (III) y (VI), R_2 representa preferiblemente alquilo con 1 a 2 átomos de carbono y fenilo que puede estar substituído en la misma forma que la arriba indicada para R_3 .-

10. Como ejemplos de las 3,5-dihalógeno-4-hidroxibenzaldoximas a aplicar según el invento, sean mencionadas: 3,5-dicloro-4-hidroxi-benzaldoxima, 3,5-dibromo-4-hidroxibenzaldoxima, 3,5-diyodo-4-hidroxi-benzaldoxima, 3,5-dibromo-4-acetiloxi-benzaldoxima, 3,5-diyodo-4-benzoiloxi-benzaldoxima, 3,5-dibromo-4-(N-fenil-carbamiloxi)-benzaldoxima.-

15. Como ejemplos de los isocianatos a aplicar según el invento, pueden mencionarse: los metil-, etil-, propil-, fenil-, 4-clorofenil-, 3-clorofenil-, 2-clorofenil-, 2,4-diclorofenil-, 3,4-diclorofenil-, 3,5-diclorofenil-, 4-metoxifenil-, 4-nitrofenil-, 3-nitrofenil-, 4-etoxifenil-, 4-metilfenil-, 2-etilfenil- isocianatos.
- 20.

25. Como ejemplos de las oximas de carbamidas según la fórmula (IV) sean mencionadas; 3,5-dibromo-benzaldoxima de N-fenilcarbamida, 3,5-diyodo-benzaldoxima de N-fenilcarbamida y 3,5-diyodo-benzaldoxima de N-(4-clorofenil)-carbamida.-

30. Como halogenuros de ácidos carboxílicos pueden mencionarse, a título de ejemplo: cloruro de ácido acético, cloruro de ácido propiónico y cloruro de ácido butírico.



Como anhídridos de ácidos según la fórmula (VII) pueden citarse por ejemplo anhídrido acético, anhídrido propiónico y anhídrido butírico.

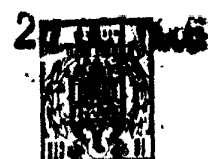
5. Como diluyentes para las reacciones (a) y (b) con el empleo de isocianatos, entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen preferiblemente hidrocarburos, tales como nafta, tolueno, xileno; éteres, tales como éter dietílico, dioxano o tetrahidrofurano, e hidrocarburos clorados, tales como cloruro de metileno, cloroformo o tetracloruro de carbono.

10. Para la reacción según (b) con el empleo de halogenuros de ácidos carboxílicos, además de los precitados disolventes orgánicos, entran en consideración particularmente agua y lejías alcalinas acuosas como disolventes.

15. Para la reacción según (b) con el empleo de anhídridos de ácidos carboxílicos, entran en consideración no solamente los disolventes orgánicos arriba mencionados, sino también un exceso de los mismos anhídridos de ácidos carboxílicos.

20. En la reacción de las oximas de carbamidas de fórmula (IV) con isocianatos de la fórmula (V) es conveniente catalizar el desarrollo de la reacción por adición de aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina y trietilendiamina o por octoato de estaño.

25. En la reacción de oximas de carbamidas de la fórmula (IV) con halogenuros de ácidos carboxílicos de la fórmula (VI), es conveniente que, para
- 30.



- la ligadura del ácido halogenhídrico disociado, sea agregado un agente ligador de ácidos usual, tales como aminas, por ejemplo trietilamina y piridina, o hidróxidos de álcalis, tales como hidróxidos de sodio y de potasio.
5. Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, se trabaja entre 0° y 100°C, preferiblemente entre 10° y 50°C.
10. En la ejecución del procedimiento según la invención se hacen reaccionar preferiblemente cantidades molares de las sustancias de partida, Pero también puede emplearse un mayor exceso de los isocianatos. Si se hace reaccionar por ejemplo 4-hidroxi-3,5-dihalogen-benzaldoxima con un isocianato
15. y se trabaja con la proporción molar de 1:1, se obtienen carbamatos de 4-hidroxi-3,5-dihalogen-benzaldoxima con un grupo hidroxilo libre. En esta reacción no hace falta una catálisis con aminas terciarias.
20. Pero si se quiere que también el grupo hidroxilo en la posición 4, reaccione con el isocianato, entonces se aplican los componentes de reacción en la proporción molar de 1:2 y se cataliza con aminas terciarias, tales como trietilamina o trietilen-
25. diamina.
- Además, se puede hacer reaccionar primeramente la 4-hidroxi-3,5-dihalogen-benzaldoxima con un isocianato en la proporción molar de 1:1 y hacer reaccionar posteriormente el grupo hidroxilo
30. libre según Schotten-Baumann en forma usual mediante



un derivado de ácido carboxílico capaz de reaccionar, tal como cloruro de acetilo, anhídrido acético, anhídrido butírico y cloruro de benzoilo.

5. La elaboración de los productos de reacción procede en forma usual.

10. Las oximas de carbamidas obtenidas según el invento, muestran fuertes propiedades herbicidas y por ello pueden ser aplicadas para la destrucción de plantas. Dado que su acción herbicida es muy diferente sobre distintas plantas, pueden ser aplicadas también como herbicidas selectivos.

15. Así pueden ser aplicadas para combatir malezas en cultivos, tales como de trigo, cebada, mijo, maíz y arroz, vale decir, particularmente en cultivos de cereales. Como malezas que pueden ser combatidas con las nuevas sustancias activas en forma particularmente eficaz, pueden mencionarse: Sinapis, Galium, Galinsoga, Stellaria, Urtica, Matricaria y Echinochloa.

20. Las sustancias activas pueden ser elaboradas en formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo mezclándose las sustancias activas

25. con diluyentes, es decir, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de utilizarse agua como diluyente, pueden

30. emplearse por ejemplo disolventes orgánicos como



-9-

- disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos, esencialmente entran en consideración: aromatos, tales como xileno y benceno; aromatos clorados, tales como clorobenzoles; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetil sulfóxido, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco y creta, y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos; como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, ésteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo ésteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos y sulfonatos arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

- Las sustancias activas pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como ácidos fenoxicarboxílicos, fenoles nitrados, úreas, uracilos, triacinas y carbamatos.

- Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, como formulaciones o formas de aplicación preparadas de las últimas, tales como soluciones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en condición lista para el uso.

- Las formulaciones contienen, por regla general, entre un 0,1 % y un 95 % por peso de

27 OCT 1953
U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE
WASHINGTON, D.C.

substancia activa, preferiblemente entre un 0,5 % y un 90 % por peso.

5. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por riego, rociada, nebulización, distribución o pulverización.

10. Las substancias activas pueden ser aplicadas según el procedimiento de tratamiento antes de la germinación de las plantas; sin embargo, son particularmente eficaces si son aplicadas según el procedimiento de tratamiento después de la germinación y del crecimiento de las plantas.

15. Las concentraciones de las substancias activas pueden variar dentro de amplios límites. Son dependientes de las condiciones atmosféricas, de la finalidad, así como de las plantas a combatir, respectivamente de aquéllas a proteger.

20. Si las substancias activas son aplicadas como herbicida total, la concentración de la substancia activa, por regla general, está entre un 0,1 % y un 2 % por peso, preferiblemente entre un 0,2 % y un 0,8 % por peso. Si las substancias activas son aplicadas como herbicidas selectivos, entonces el contenido de substancia activa está generalmente entre un 0,01 % y un 0,2 % por peso, preferiblemente entre un 0,03 % y un 0,1 % por peso.

25. Ejemplo A -

30. Prueba después de la germinación
Disolvente: 5 partes por peso de acetona
emulsivo: 1 parte por peso de éter benciloxipoli-

27 OCT
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
AGROPECUARIAS

-11-

glicólico.

5. Para la obtención de un preparado apropiado de sustancia activa, se mezcla 1 parte por peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado subsiguientemente con agua hasta la concentración deseada.

10. Este preparado de sustancia activa es rociado sobre plantas de ensayo que tienen una altura de aproximadamente 5 a 15 cm. hasta que se encuentren en un estado mojado de rocío. Al cabo de tres semanas, se determina el grado del daño sufrido por las plantas y se lo califica con las notas 0 a 5 que tienen los siguientes significados:

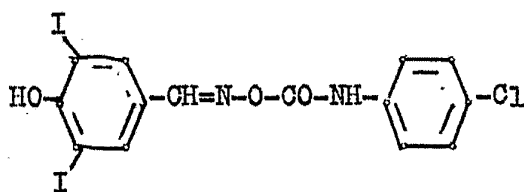
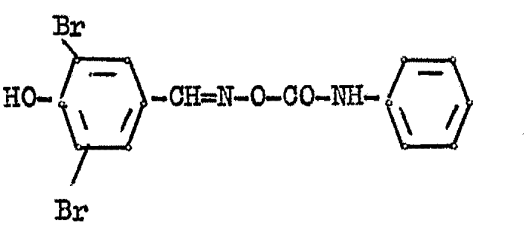
- 15.
- 0 ningún efecto
 - 1 manchas individuales de ligera quemadura
 - 2 daños manifiestos en las hojas
 - 3 hojas individuales y partes de los tallos parcialmente muertas
- 20.
- 4 planta parcialmente destruida
 - 5 planta totalmente muerta

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados serán apreciados de la siguiente tabla:

27 OCT 1954

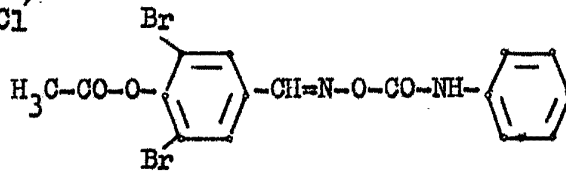
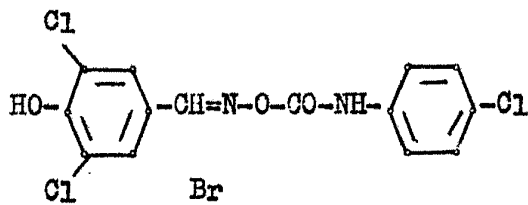
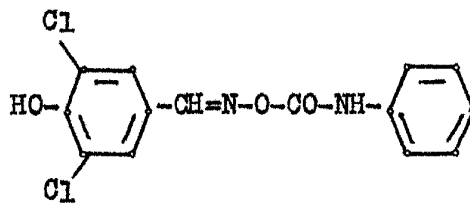
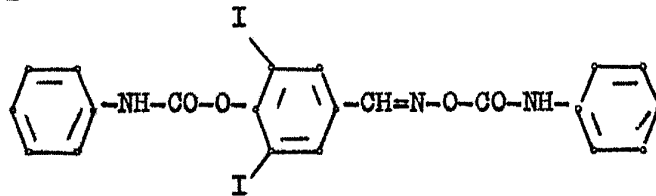
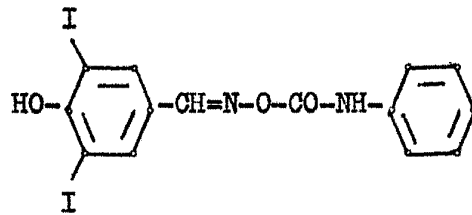
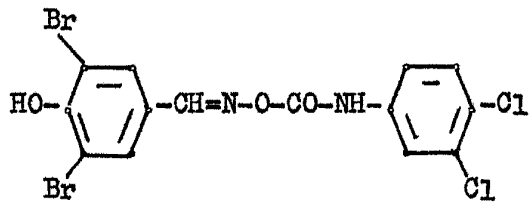
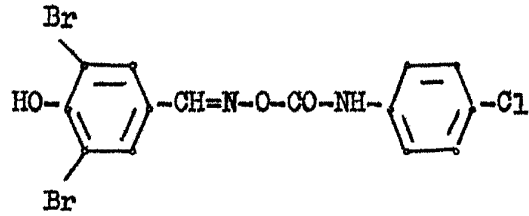
T a b l a

Prueba después de la germinación.

Substancia activa	Concen- tración de la subst. activa en %	Arroz	Avena	Trigo	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Vicia	Urtica	Galinsoga	Stellaria	Daucus
		acetoxima de N-fenilcarbamida (conocida)	0,2 0,1 0,05	3 2 0	2-3 1-2 0	2 2 0-1	4 3-4 3	4 3 3	5 5 5	3 4 0	4-5 4 2	4-5 2 0
2,6-diclorobenzaldoxima de N-fenilcarbamida (conocida)	0,2 0,1	3 1	4 3	3 1	2 0	4-5 4	4 3	2 0	4 2	1 0	2 1	2 1
2,6-diclorobenzaldoxima de N-(4-clorofenil)-carbamida (conocida)	0,2 0,1	2-3 0	4 3	2 1	4 4	4 3	2 1	2 2	3 1	0 0	3 2	2 0
	0,2 0,1 0,05	3 1 0	3 1 0	2 1 0	5 4 3	5 5 5	5 5 5	5 5 4	5 5 5	5 5 5	5 5 4	5 5 5
	0,2 0,1 0,05	2 0 0	2 0 0	2 1 0	4-5 4 3	5 5 5	5 5 5	5 5 4	5 5 5	5 5 5	5 4 4	3 2 1

27 Oct 1952

Actúan del mismo modo:



27 OCT. 1968

Ejemplo B.

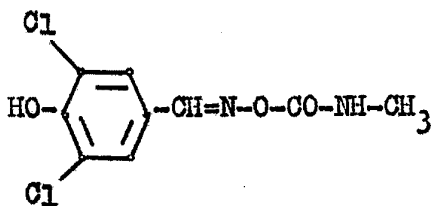
Un conjunto mixto de malezas de Chenopodium, Stellaria, Urtica y Sinapis fué tratado con un preparado de sustancia activa al 15% de la 4-hidroxi-3,5-dibromobenzaldoxima de N-(3,4-diclorofenil)-carbamida. El preparado de sustancia activa fué obtenido en la forma descrita en el Ejemplo A. El mismo fué rociado sobre el conjunto de plantas a tal grado que las plantas justamente quedaron en un estado en que el líquido gotea de las mismas.

5.

10.

Dentro de 10 días murieron todas las plantas completamente y tampoco convalecieron .


Ejemplo 1 -



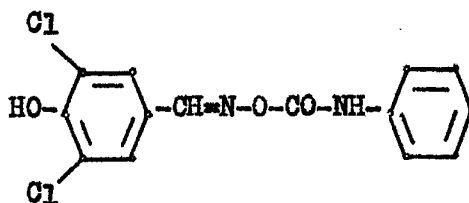
A una suspensión de 23 g de 4-hidroxi-3,5-dicloro-benzaldoxima en 100 ml de cloruro de metileno se agregan gota a gota 6,5 g de metil isocianato a 20°C. Después de una agitación durante un día a la temperatura ambiente, se recoge por succión, se lava con poco cloruro de metileno y se seca a 30°C en el vacío. Se obtienen 21,7 g de 4-hidroxi-3,5-dicloro-benzaldoxima de N-metil-carbamida. Punto de fusión: 120-122°C (en éster acético).

15.

20.

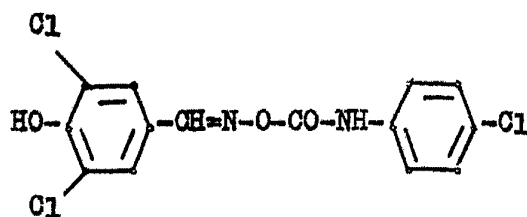
2700: 

Ejemplo 2 -



5. Una suspensión de 20,6 g de 4-hidroxi-3,5-diclorobenzaldoxima en 100 ml de bencol es mezclada con 10,9 g de fenil isocianato. Comienza una reacción debilmente exotérmica. Después del reposo durante la noche se recoge por succión, se lava con poco cloruro de metileno y se seca en el vacío a 30°C. Se obtienen 28,2 g de 4-hidroxi-3,5-dicloro-benzaldoxima de N-fenilcarbamida. P.f. = 146-149°C. (descomposición).

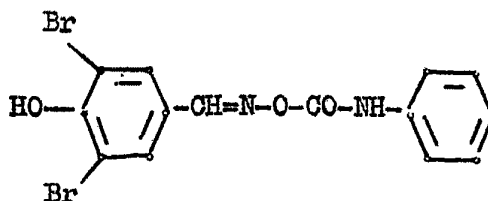
10. Ejemplo 3 -



15. Una suspensión de 117 g de 4-hidroxi-3,5-dicloro-benzaldoxima en 500 ml de cloruro de metileno es mezclada a 20°C con una solución de 28 g de 4-clorofenil isocianato en 200 ml de cloruro de metileno. Después de decrecer la reacción débilmente exotérmica y después de agitarse durante varias horas, se recoge por succión, se lava con poco cloruro de metileno y se seca en el vacío a 30°C. Se

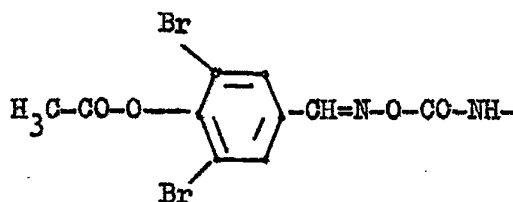
obtienen 192 g de 4-hidroxi-3,5-dicloro-benzaldoxima de N-(4-clorofenil)-carbamida. P.f. = 176-179°C (descomposición).

Ejemplo 4 -



5. A una suspensión de 17,7 g de 4-hidroxi-3,5-dibromo-benzaldoxima en 100 ml de cloruro de metileno, a 20°C, se agregan gota a gota 8 ml de fenil isocianato. Después de una agitación ulterior durante 7 horas se recoge por succión, se lava con poco cloruro de metileno y se seca al aire. Se obtienen
10. 22 g de 4-hidroxi-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-fenil-carbamida. P.f. = 161°C (descomposición).

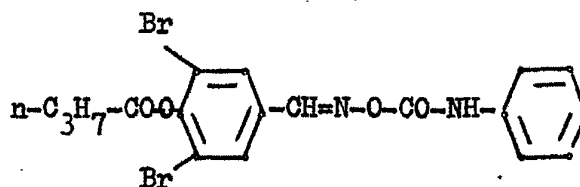
Ejemplo 5 -



15. 20,7 g del compuesto descrito en el Ejemplo 4 se agitan en 28,5 ml de anhídrido acético y se mezclan con 1 g de trietilendiamina. La temperatura sube espontáneamente de 20°C a 36°C; entre tanto, se forma una solución y entonces se precipita el producto de reacción. Al cabo de media hora
20. se agita con 500 ml de agua, se recoge por succión,

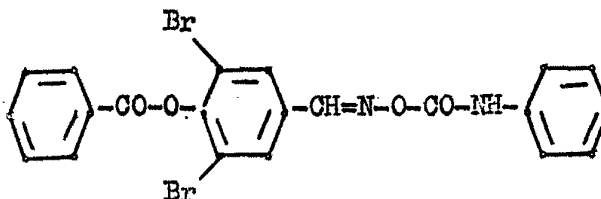
- se lava con agua y se seca en el vacío sobre hidróxido de potasio. Después de la recristalización en 80 ml de benceno, se obtienen 18,3 g de 4-acetoxi-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-fenil-carbamida como laminitas brillantes. P.f. = 145-148°C.

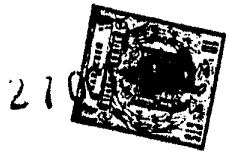
Ejemplo 6 -



- A una suspensión agitada de 20,7 g del compuesto descrito en el Ejemplo 4 en 24,5 ml de anhídrido n-butírico, se agrega 1 g de trietilendiamina.
10. La temperatura sube de 20°C a 29°C; después de una breve disolución se separa el producto de reacción por cristalización. Al cabo de una hora se mezcla con la misma cantidad de benceno, se recoge por succión y se lava con benceno enfriado con hielo. Se obtienen
15. 17,7 g de 4-n-butiriloxi-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-fenil-carbamida; después de la redisolución en 60 ml de benceno, se obtienen 16,85 g de agujas. P.f. = 149-151°C.

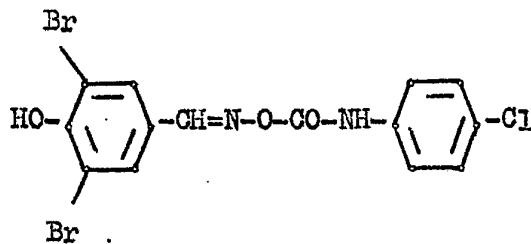
Ejemplo 7 -





5. A una suspensión de 10,1 g del compuesto descrito en el Ejemplo 4 en 80 ml de éter dietílico, se agregan 2,1 ml de piridina y entonces bajo agitación se añade gota a gota una solución de 2,9 ml de cloruro de benzoilo en 20 ml de éter dietílico. La temperatura sube a 25°C. Después de agitarse durante varias horas, se recoge por succión, se lava con éter y, después de secarse, se obtienen 11,2 g de 4-benzoiloxi-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-fenil-carbámido. P.f. = 158-162°C.
- 10.

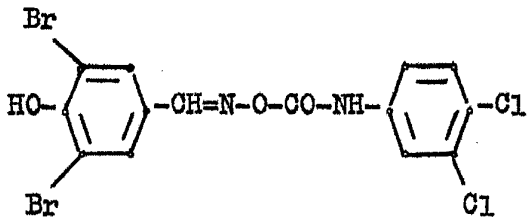
Ejemplo 8 -



15. A una suspensión de 14,8 g de 4-hidroxí-3,5-dibromo-benzaldoxima en 100 ml de cloruro de metileno se agrega gota a gota una solución de 8 g de isocianato 4-clorofenílico en 20 ml de cloruro de metileno. Después de agitarse durante 7 horas, se recoge por succión, se lava con cloruro de metileno y se seca al aire. Se obtienen 20,5 g de 4-hidroxí-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-(4-clorofenil)-carbámido. P.f. = 172-175°C (descomposición).
- 20.

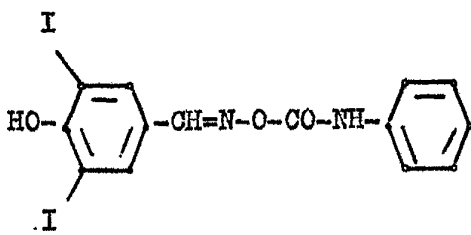
Ejemplo 9 -

27 OCT. 1968



5. Se suspenden 14,8 g de 4-hidroxi-3,5-dibromo-benzaldoxima en 100 ml de cloruro de metileno y a 20°C se agrega gota a gota una solución de 10 g de 3,4-diclorofenil isocianato en 30 ml de cloruro de metileno. Después de una agitación ulterior durante 3 horas y de un reposo durante la noche se recoge por succión, se lava con cloruro de metileno y se seca en el vacío. Se obtienen 20,4 g de 4-hidroxi-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-(3,4-diclorofenil)-carbamida. P.f. = 154-157°C (descomposición).

Ejemplo 10 -



15. Se agita una suspensión de 15,6 g de 4-hidroxi-3,5-diiodo-benzaldoxima en 100 ml de cloroformo con 5 ml de fenil isocianato durante 6 horas a 20°C. Subsiguientemente se recoge por succión, se concentra el filtrado hasta una tercera parte del volumen de partida y se obtienen en total 18,7 g

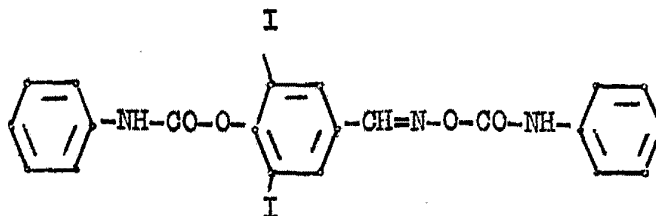
27 OCT. 1954



-20-

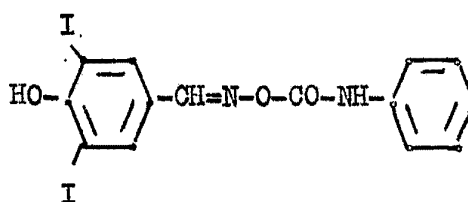
de 4-hidroxi-3,5-diyodo-benzaldoxima de N-fenil-carbamida. P.f. = 150-152°C (descomposición).

Ejemplo 11 -



5. A una suspensión de 16,5 g de 4-hidroxi-3,5-diyodo-benzaldoxima en 150 ml de cloruro de metileno se agregan 0,5 ml de trietilamina y entonces se añaden gota a gota 10 ml de fenil isocianato. La temperatura sube espontáneamente de 20°C a 28°C, pasajeramente se forma una papilla espesa que luego vuelve a ser más fluida. Al cabo de 4 horas se recoge por succión, se lava con poco cloruro de metileno y, después del secamiento en el vacío, se obtienen 15 g de 4-(N-fenil-carbamiloxi)-3,5-diyodo-benzaldoxima de N-fenil-carbamida. P.f. = 153-155°C (descomposición).

15. Ejemplo 12 -

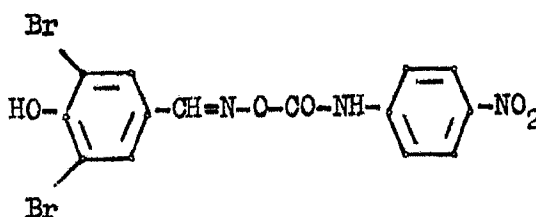


20. A una suspensión de 15,6 g de 4-hidroxi-3,5-diyodo-benzaldoxima en 100 ml de cloruro de metileno se agrega gota a gota a 20°C una solución de 8 g de 4-clorofenil isocianato en 20 ml de cloruro de metileno. Después de agitarse durante 6 horas,



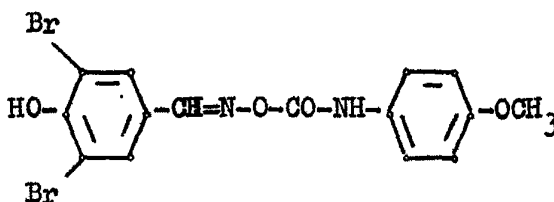
se recoge por succión, se lava con cloruro de metileno y se seca al aire. Se obtienen 19 g de 4-hidroxi-3,5-diyodo-benzaldoxima de N-(4-clorofenil)-carbamida. P.f. = 133-134°C (descomposición).

5. Ejemplo 13 -



10. A una suspensión de 29,5 g de 4-hidroxi-3,5-dibromo-benzaldoxima en 150 ml de cloruro de metileno se agrega una solución de 16,4 g de 4-nitrofenil isocianato en 50 ml de cloruro de metileno. Después de una agitación durante 6 horas a 20°C, se recoge por succión, se lava con cloruro de metileno y se seca al aire. Se obtienen 42,9 g de 4-hidroxi-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-(4-nitrofenil)-carbamida casi incolora que expuesta a la luz adopta un color amarillo. Punto de descomposición = 167-168°C.
- 15.

Ejemplo 14 -



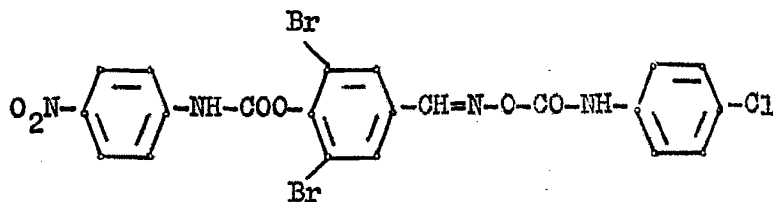
41,6 g de 4-hidroxi-3,5-dibromo-benzaldoxima en 210 ml de cloruro de metileno son agitados

21 

con 21 g de 4-metoxi-fenil isocianato durante 6 horas a la temperatura ambiente. Se obtienen 52,0 g de 4-hidroxi-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-(4-metoxi-fenil)-carbamida del punto de descomposición de 148-150°C.

5.

Ejemplo 15 -



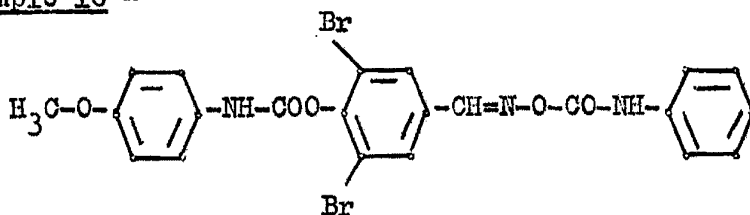
10.

22,5 g del compuesto descrito en el Ejemplo 8 son suspendidos en 125 ml de cloruro de metileno y, después de la adición de 0,5 ml de octoato de estaño, son mezclados con una solución de 11,6 g de 4-nitrofenil isocianato en 25 ml de cloruro de metileno. Después de una agitación ulterior durante 5 horas a 20°C, se recoge por succión, se lava con cloruro de metileno y se seca al aire. Se

15.

obtienen 30,7 g de 4-(N-4-clorofenil-carbamoyloxi)-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-(4-clorofenil)-carbamida del P.f. = 154-159°C (descomposición).

Ejemplo 16 -



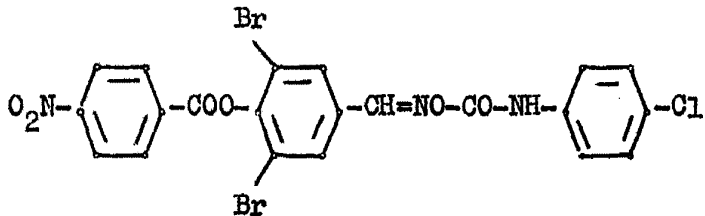
20.

27 g del compuesto descrito en el Ejemplo 4 en 125 ml de cloruro de metileno son mezclados con 11 g de isocianato 4-metoxi-fenílico y 0,5 ml de



5. octoato de estaño. Después de una agitación ulterior durante 5 horas, se recoge por succión, se lava con cloruro de metileno y se seca al aire. Se obtienen 33,8 g 4-(N-4-metoxifenil-carbamiloxi)-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-fenil-carbamida del punto de descomposición de 154-156°C.

Ejemplo 17 -

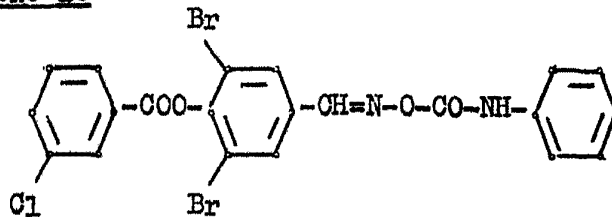


10. 26,9 g del compuesto descrito en el Ejemplo 8 son suspendidos en 200 ml de éter dietílico absoluto y, después de la adición de 5 ml de piridina, son mezclados con una solución de 12,0 g de cloruro p-nitrobenzoílico en 80 ml de éter absoluto. Después de una agitación ulterior durante 4 horas, se recoge por succión, se lava con éter y subsiguientemente con agua y se seca en el vacío sobre KOH. Se obtienen 31,1 g de 4-(4-nitrobenzoiloxi)-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-(4-clorofenil)-carbamide en bruto, que después de la redisolución en 50 ml de dimetilformamida y 250 ml de metanol, funde a 180-199°C bajo descomposición.

15.

20.

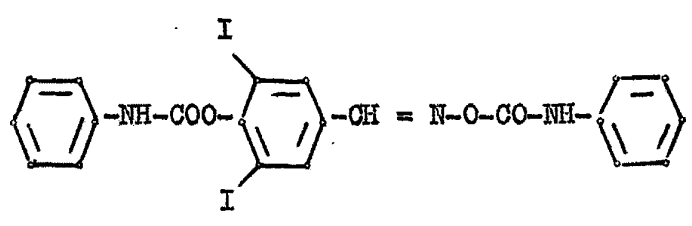
Ejemplo 18 -



2702
MAY 1954

- 20,7 g del compuesto descrito en el Ejemplo 4 son suspendidos en 200 ml de éter dietílico absoluto y, después de la adición de 4,8 ml de piridina son mezclados con 11,4 g de cloruro m-clorobenzoílico agregados gota a gota. Después de una agitación ulterior durante 2 horas se recoge por succión, se lava con éter y subsiguientemente con agua y se seca al aire. Se obtienen 26,2 g de 4-(3-clorobenzoiloxi)-3,5-dibromo-benzaldoxima de N-fenil-carbamida. P.f. = 174-175°C (descomposición), (en dimetilformamida y metanol).

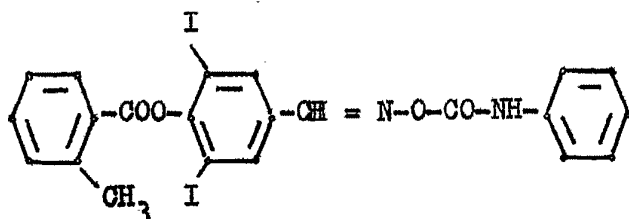
Ejemplo 19 -



- A una suspensión de 25,4 g del compuesto descrito en el Ejemplo 10 en 150 ml de cloruro de metileno, se agregan 9 g de 2-etilfenil isocianato y 0,3 ml de octoato de estaño. Después de una agitación durante 6 horas, se recoge por succión, se lava con cloruro de metileno y se seca al aire. Se obtienen 27,8 g de 4-(N-2-etilfenil-carbamoyloxi)-3,5-diiodo-benzaldoxima de N-fenil-carbamida. P.f. = 156-159°C (descomposición).

Ejemplo 20 -

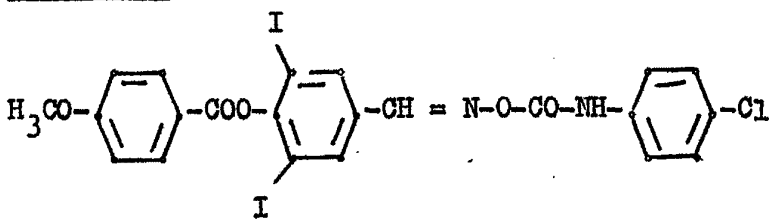
27 OCT 1953



5. Se mezcla una suspensión de 25,4 g del compuesto descrito en el Ejemplo 10 en 200 ml de éter dietílico con 4,8 ml de piridina: subsiguientemente se agregan gota a gota 10 g de cloruro o-tolúilico. Después de una agitación ulterior durante 3 horas, se recoge por succión, se lava con éter, luego con agua, y se seca en el vacío sobre KOH. Se obtienen 26,5 g de 4-(2-metoxi-benzoi-loxi)-3,5-di-yodo-benzal-doxi-ma de N-fenil-carbamida cuyo punto de descomposición es de 175-176°C (en dimetil-formamida y metanol).

10.

Ejemplo 21 -



15. A una suspensión de 27,1 g del compuesto descrito en el Ejemplo 12 en 200 ml de éter dietílico absoluto se agregan 4,8 ml de piridina y subsiguientemente gota a gota 11,1 g de cloruro de p-metoxi-benzoi-lo. Después de una agitación ulterior durante 2 horas, se recoge por succión, se lava primeramente con éter, luego con agua, y se seca en el vacío sobre KOH. Se obtienen 28,6 g de 4-(N-4-metoxi-

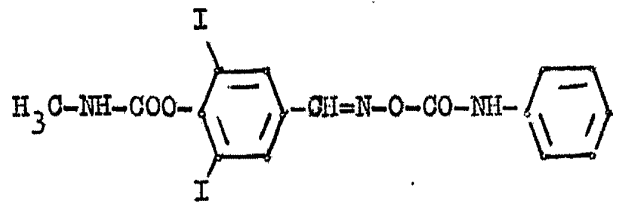
20.

benzoiloxi)-3,5-diyodo-benzaldoxima de N-(4-cloro-fenil)-carbamida del punto de descomposición de 177-195°C (en dimetilformamida y metanol).

Expuesto a la luz este compuesto adopta un color amarillo.

5.

Ejemplo 22 -



25,4 g del compuesto descrito en el Ejemplo 10 en 150 ml de cloruro de metileno son mezclados con 5,7 g de metil isocianato y 0,5 ml de octoato de estaño. Después del decrecimiento de la reacción débilmente exotérmica, se diluye con 300 ml de cloruro de metileno y se agita ulteriormente durante 7 horas a 20°C. Se recoge por succión, se lava con cloruro de metileno, se seca al aire y se obtienen 26,2 g de 4-(N-metil-carbamoiloxi)-3,5-diyodo-benzaldoxima de N-fenil-carbamida. P.f. = 177-178°C (descomposición).

10.

15.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en

20.

25.

2700

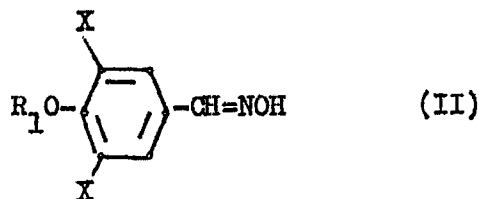
Alemania N^o F 47.537 IVbL12 o de 28 de octubre de 1.965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OXIMAS DE CARBAMIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1^a - Procedimiento para la prepara-

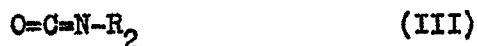
10.

ción de oximas de carbamidas, caracterizado porque oximas del 4-hidroxi-3,5-dihalogen-benzaldehido de fórmula



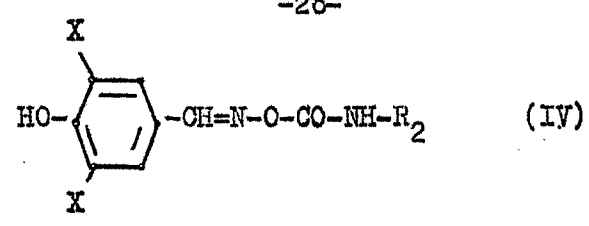
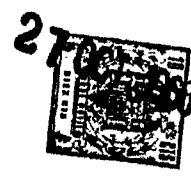
15.

en la cual representan: X cloro, bromo o yodo; R₁ hidrógeno, -COR₃ o -CONHR₃; R₃ alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o arilo eventualmente substituído por halógeno, nitro, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, se hacen reaccionar con isocianatos de fórmula



20.

en la cual R₂ representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o arilo eventualmente substituído por halógeno, nitro, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, u oximas de carbamidas de fórmula



en la cual X y R₂ tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con isocianatos de fórmula



5. en la cual R₃ tiene el significado arriba especificado, en presencia de bases terciarias o con halogenuros de ácidos carboxílicos de fórmula



10. en la cual R₃ tiene el significado arriba indicado y Hal representa halógeno, ó con anhídridos de ácidos carboxílicos de fórmula



en la cual R₃ tiene el significado arriba especificado.

15. 2ª - Procedimiento para la preparación de oximas de carbamidas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, **27 OCT 1961**
 FARBEFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

GOMEZ ACOSO Y MODELL
 P. Firmador: F. Hernández B.