



Int. Cl.: C07D

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

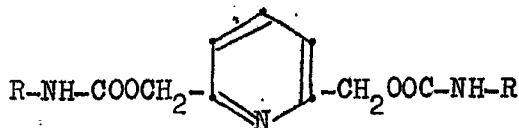
por "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CARBAMATOS N-SUSTITUI-
DOS", a favor de la firma española ANTONIO GALLARDO S.A.,
residente en BARCELONA, calle de Cardoner 68-74.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente patente de invención se refiere a
un nuevo procedimiento de preparación de carbamatos N-sus-
tituidos de estructura:

5.



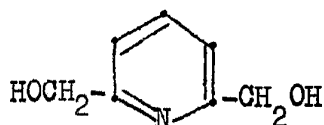
10. donde R es un radical alquilo como metilo, etilo, propilo,
un radical arilo como fenilo que puede a su vez estar sus-
tituido en diversas posiciones, un radical alquil-arilo como
fenetilo, un radical ariloxi-alquilo como 1-metil-1-(p-
clorofenoxi)etilo, o un radical heteroarilo como 3-piridi-



1 o o 2-tienilo.

El procedimiento se basa en la reacción de 2,6-piridin-di-
metanol de estructura:

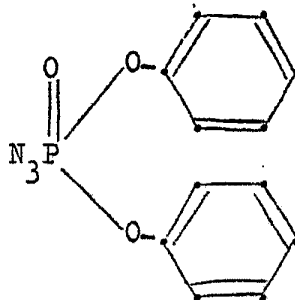
5.



con un ácido carboxílico de fórmula general R-COOH (tenien-
do R el mismo significado anterior) y difenil-fosforil-azida
de estructura

10.

15.



20.

en presencia de una amina terciaria como trietilamina, N,N-
dimetilanilina o piridina. Como disolvente se emplea ben-
ceno, tolueno, tetrahidrofurano, piridina, acetonitrilo, clo-
roformo, dioxano o clorobenceno a temperatura entre 60 y
150°C. durante un tiempo comprendido entre 15 y 30 horas.

25.

Aunque el proceso se puede llevar a cabo conjuntando desde
el principio el 2,6-piridindimetanol, el ácido R-COOH y la
difenilfosforil-azida, es conveniente dejar reaccionar por
un cierto tiempo el ácido R-COOH con la difenilfosforil-azi-

422869



da y después efectuar la adición del 2,6-piridin-dimetanol. En este caso los rendimientos son sensiblemente mejores.

- Una vez terminada la reacción, se elimina el disolvente por destilación, y si el disolvente es soluble en agua, se precipita sobre este medio. Se recoge el producto de reacción, se lava con agua acidulada o con un disolvente apropiado para eliminar la amina y después se lava con agua. Por último se recristaliza de un disolvente apropiado.
- 5.

- Este procedimiento presenta las ventajas de que se efectúa en una sola etapa utilizando siempre el mismo matraz de reacción. Por otra parte, resulta ventajosa la utilización de los ácidos carboxílicos R-COOH libres, sin necesidad de preparar los intermedios que se usan normalmente como son los isocianatos. También la difenilfosforil-azida es un reactivo fácilmente asequible y es utilizable para la preparación de cualquiera de los carbamatos a que se refiere la presente patente de invención.
- 10.
- 15.

A continuación se describen algunos ejemplos ilustrativos.

EJEMPLO 1

20. En un matraz de 500 ml. se ponen 21,2 gr. de ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico, 230 ml. de benceno 10,1 gr. de trietilamina y 27,5 gr. de difenilfosforil-azida. Se calienta a ebullición durante una hora y después de enfriar ligeramente se añaden 6,9 gr. de 2,6-piridin-dimetanol. Se continúa la ebullición a reflujo durante otras 23 horas y después se elimina el benceno por destilación a vacío. Se recoge el producto con éter etílico sobre un filtro, se lava con
- 25.



422869

éter y después con agua. Por último se recristaliza de acetona obteniéndose 23,7 gr. de 2,6-piridinmetanol di N(3'4'5'-trimetoxi)fenil-carbamato. Punto de fusión 185-187°C.

EJEMPLO 2

5. Una mezcla de 21,4 gr. de ácido p-clorofenoisobutírico 200 ml. de dioxano, 10,1 gr. de trietilamina y 27,5 gr. de difenilfosforil-azida se calienta a ebullición durante una hora y media. Se enfría ligeramente, se añaden 6,9 gr. de 2,6-piridin-dimetanol y se calienta de nuevo a ebullición durante otras 30 horas. Se destila el disolvente hasta casi sequedad, se precipita sobre agua y el producto depositado en forma líquida se lava varias veces con agua por decantación. Se seca y se obtienen 24 gr. de 2,6-piridin-dimetanol di N-(1-metil 1-p-clorofeno)etil-carbamato en forma de líquido muy viscoso. El espectro infrarrojo de este compuesto presenta dos bandas a 1700 y 1740 cm^{-1} características de este tipo de compuestos.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 3

20. Siguiendo un procedimiento similar al del Ejemplo 1 se ha preparado el 2,6-piridin-dimetanol di(N-metil-carbamato) de punto de fusión 132-134,5°C. Rendimiento 73%.

EJEMPLO 4

25. Siguiendo un procedimiento similar al del Ejemplo 1 se ha preparado el 2,6-piridin-dimetanol di(N-etil-carbamato) de punto de fusión: 125-127°C.

EJEMPLO 5

Siguiendo un procedimiento similar al del Ejemplo 2 se ha



preparado el 2,6-piridin-dimetanol di(N-3-piridilcarbama-
to) de punto de fusión 168-170°C.

= . =

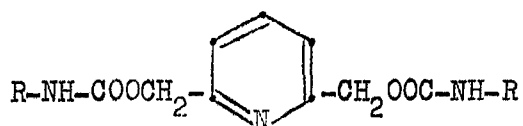
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se
declaran nuevas y de propia invención las siguientes
reivindicaciones:

5.

1. Procedimiento de preparación de carbamatos
N-sustituídos de estructuras:

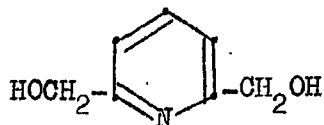
10.



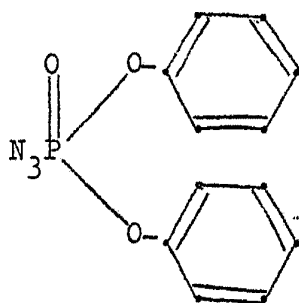
donde R es un radical alquilo (metilo, etilo, propilo),
un radical arilo (fenilo) sustituido o no en diversas
posiciones, un radical fenetilo, un radical ariloxi-al-
quilo (1-metil 1-(-p-clorofenoxi)etilo) o un radical
heteroarilo (3-piridilo, 2-tienilo), caracterizado por
que se hace reaccionar el 2,6-piridin-dimetanol de es-
tructura:

15.

20.



con difenilfosforil-azida de estructura:



5.

10. y con un ácido R-COOH donde R tiene el mismo significado anteriormente dicho; porque la reacción se efectúa en presencia de una amina terciaria (triethylamina, N,N-dimetilanilina, piridina) usando como disolventes benceno, tolueno, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, clorobenceno, acetona o cloroformo, a una temperatura comprendida entre 60 y 150°C. y durante un tiempo com-

15. prendido entre 15 y 30 horas; porque una vez finalizada la reacción se aísla el producto por destilación del disolvente o por precipitación sobre otro disolvente adecuado, después se eliminan las impurezas por lavados con agua, éter etílico, éter de petróleo o ciclohexano

20. y por último se recristaliza el producto.

2. Procedimiento de preparación de carbamatos N-sustituidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 7 hojas foliadas y escritas a

25. máquina por una sola cara.



= 7 =

422869



Madrid, a 2 Febrero 1974

P. a. M.ª LUISA IERN CUYAS

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA

VF.

