

14 JUN. 1975

P.- 60.596

PHN 6113 - Div.

Spain

VD/EV

438571

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

por VEINTE años

In: Cl. CO7c/A01n

A nombre de N.V. PHILIPS-GLORIELAMPENFABRIEKEN

entidad holandesa

establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "METODO DE PRODUCIR COMPUESTOS DE BENCILIDENSEMI-CARBAZIDA"

(Clase Internacional CO7c, A01n)

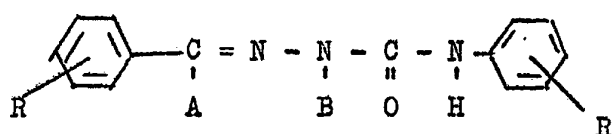
5-6-75

- 1 -

Se ha encontrado que los compuestos de ben-
 cilidensemicarbazida que satisfacen la siguiente fór-
 mula tienen una actividad insecticida específica con
 respecto a los escarabajos y las larvas de los escara-
 5 bajos.

Los compuestos apropiados tienen la fórmula

10



donde

15 R es un sustituyente en la posición para, que se selec-
 ciona del grupo que comprende un átomo de hidrógeno,
 un átomo de cloro; un grupo alcoholo que contiene de
 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que contie-
 ne de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo amino susti-
 20 tuido por 1 ó 2 grupos alcoholo que contienen cada
 uno de 1 a 4 átomos de carbono, o es un grupo 3,4-di-
 cloro,

A es un átomo de hidrógeno, un grupo ciclopropilo, un
 grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de carbo-
 25 no y puede estar sustituido por halógeno o un grupo

fenilo,

B es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y

R' es un sustituyente en la posición para, que se eli

ge del grupo que comprende un átomo de cloro, un

5 grupo alcoholo que contiene de 1 a 4 átomos de car-

bono, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos

de carbono y un grupo amino sustituido por 1 ó 2

grupos alcoholo que contiene cada uno de 1 a 4 áto-
mos de carbono, o es un grupo 3,4-dicloro.

10 La actividad insecticida de estos compuestos
se encontró en una investigación de evaluación biológi-
ca en la que las soluciones y suspensiones de ensayo
de las sustancias activas se ensayaron en cuanto acti-
vidad biocida con respecto a, entre otros, Leptinotar-
15 sa decemlineata, tanto en estado de larva como adulto,
larva de Pieris brassicae, Aedes aegypti y Delia
brassicae.

Las sustancias activas se ensayaron a dife-
rentes concentraciones, comenzando desde una concentra-
20 ción máxima de 100 mg de sustancia activa por litro de
líquido ensayado, después de lo cual, dependiendo de
la actividad encontrada, la concentración se redujo
sucesivamente a 30, 10 y 3 mg de sustancia activa por
litro de líquido ensayado.

25 Los resultados de la investigación de evalua-

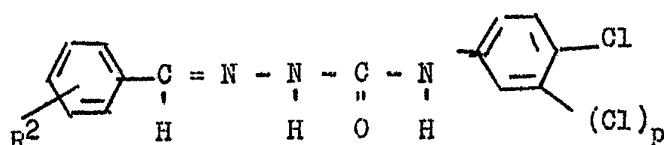
ción muestran que las sustancias activas, tanto cuando son ingeridas por vía estomacal como por acción de contacto, tienen una actividad biocida satisfactoria frente a los escarabajos y larvas de escarabajos. Especialmente las larvas de escarabajos, más particularmente las del escarabajo colorado, se encuentra que son sensibles a los compuestos activos en tan alto grado, que a concentraciones de 10 a 100 p.p.m. sobreviene una completa mortalidad. Con muy pocas excepciones los compuestos anteriores son sustancialmente inactivos frente a los mencionados insectos *Pieris brassicae*, *Aedes aegypti* y *Delia brassicae*.

Sorprendentemente se encontró que las sustancias activas tienen un mecanismo de acción insecticida muy particular. Se encontró que las sustancias no solamente tenían una toxicidad directa sino que también afectaban al diagrama de movimiento de los insectos causando la inmovilidad al insecto o por el contrario aumentando la intensidad de los movimientos. Como resultado, los insectos no pueden mantener más tiempo su posición en las hojas de la planta, de modo que se caen y mueren, debido en parte a deshidratación.

La investigación de la evaluación biológica mostró además que en particular los compuestos de la fórmula siguiente tienen una actividad insecticida sa-

tisfactoria:

5



donde

- 10 R^2 es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro en la posición 4, un grupo alcoholo en la posición 4, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo dicloro en las posiciones 3,4 y p es 0 ó 1.

Ejemplos de compuestos activos de acuerdo

15 con el invento son:

1. 4-(4-clorofenil)-1-(4-clorobenciliden)-semicarbazida. Punto de fusión: 212°C.
2. 4-(4-clorofenil)-1-benciliden-semicarbazida. Punto de fusión: 208°C.
- 20 3. 4-(4-clorofenil)-1-(3,4-diclorobenciliden)-semicarbazida. Punto de fusión: 235°C.
4. 4-(etilfenil)-1-(4-clorobenciliden)-semicarbazida. Punto de fusión: 164°C.
5. 4-(4-isopropilfenil)-1-(4-clorobenciliden)-
- 25 semicarbazida. Punto de fusión: 185°C.

6. 4-(4-isopropoxifenil)-1-(4-clorobenciliden)-
semicarbazida. Punto de fusión: 166°C.
7. 4-(3,4-diclorofenil)-1-benciliden-semicarba-
zida. Punto de fusión: 218°C.
- 5 8. 4-(3,4-diclorofenil)-1-(α -metilbenciliden)-
semicarbazida. Punto de fusión: 216°C.
9. 4-(4-clorofenil)-2-metil-1-benciliden-semicar-
bazida. Punto de fusión: 153°C.
- 10 10. 4-(4-clorofenil)-1-(α -metilbenciliden)-se-
micarbazida. Punto de fusión: 220°C.
11. 4-(3,4-diclorofenil)-1-(4-clorobenciliden)-
semicarbazida. Punto de fusión: 134°C.
12. 4-(4-clorofenil)-1-(α -metil-4-clorobenciliden)-
semicarbazida. Punto de fusión: 260°C.
- 15 13. 4-(3,4-diclorofenil)-1-(α -fenilbenciliden)-
semicarbazida. Punto de fusión: 179°C.
14. 4-(3,4-diclorofenil)-1-(4-isopropilbenciliden)-
semicarbazida. Punto de fusión: 172°C.
15. 4-(3,4-diclorofenil)-1-(α -metilbenciliden)-
20 semicarbazida. Punto de fusión: 204°C.
16. 4-(3,4-diclorofenil)-1-(4-metilbenciliden)-
semicarbazida. Punto de fusión: 191°C.
17. 4-(4-metilfenil)-1-benciliden-semicarbazida.
Punto de fusión: 183°C.
18. 4-(4-metoxifenil)-1-benciliden-semicarbazida.

Punto de fusión: 193°C.

19. 4-(3,4-diclorofenil)-2-metil-1-benciliden-
semicarbazida. Punto de fusión: 116°C.
20. 4-(3,4-diclorofenil)-2-metil-1-(α -metilben-
5 ciliden)-semicarbazida. Punto de fusión: 110°C.
21. 4-(3,4-diclorofenil)-2-metil-1-(α -metil-4-
clorobenciliden)-semicarbazida. Punto de fusión: 159°C.
22. 4-(3,4-diclorofenil)-1-(α -metil-3,4-diclo-
robenciliden)-semicarbazida. Punto de fusión: 263°C.
- 10 23. 4-(3,4-diclorofenil)-2-metil-1-(4-cloroben-
cilden)-semicarbazida. Punto de fusión: 149°C.
24. 4-(4-clorofenil)-2-metil-1-(α -metilbencili-
den)-semicarbazida. Punto de fusión: 144°C.
25. 4-(4-clorofenil)-2-metil-4-(4-clorobencili-
15 den)-semicarbazida. Punto de fusión: 148°C.
26. 4-(4-clorofenil)-2-metil-1-(α -metilbencili-
den)-semicarbazida. Punto de fusión: 224°C.
27. 4-(4-clorofenil)-2-metil-1-(3,4-dicloroben-
cilden)-semicarbazida. Punto de fusión: 149°C.
- 20 28. 4-(3,4-diclorofenil)-1-(4-metoxibenciliden)-
semicarbazida. Punto de fusión: 200°C.
29. 4-(3,4-diclorofenil)-2-metil-1-(α -etilben-
cilden)-semicarbazida. Punto de fusión: 106°C.
30. 4-(3,4-diclorofenil)-2-metil-1-(4-isopropil-
25 benciliden)-semicarbazida. Punto de fusión: 109°C.

31. 4-(3,4-diclorofenil)-2-metil-1-(4-metilben-
ciliden)-semicarbazida. Punto de fusión: 134°C.
32. 4-(4-metoxifenil)-1-benciliden-semicarbazi-
da. Punto de fusión: 165°C.
- 5 33. 4-(3,4-diclorofenil)-1-(α -trifluorometilben-
ciliden)-semicarbazida. Punto de fusión: 194°C.
34. 4-(4-t.butilfenil)-1-(4-clorobenciliden)-se-
micarbazida. Punto de fusión: 242°C.
35. 4-(4-dimetilaminofenil)-1-(4-clorobenciliden)-
10 semicarbazida. Punto de fusión: 197°C.
36. 4-(3,4-diclorofenil)-2-metil-1-(α -ciclopro-
pil-4-clorobenciliden)-semicarbazida. Punto de fusión:
163°C.

Los compuestos 1 a 5 de la lista anterior
15 tienen un nivel tan alto de actividad que una concentra-
ción de aproximadamente 10 p.p.m. es suficiente para
obtener un efecto biocida satisfactorio contra las lar-
vas del escarabajo colorado. La sustancia con el núme-
ro 36 origina 90% a 100% de mortalidad de la larva del
20 mosquito de la fiebre amarilla aún cuando se use en con-
centración tan baja como 0,1 p.p.m.

A causa de su actividad biocida las sustan-
cias activas pueden emplearse para eliminar los escara-
bajos o larvas de escarabajos que causan daños en la
25 agricultura y horticultura y en los productos industria-

les. Las sustancias activas pueden, por ejemplo, usarse para eliminar el escarabajo colorado, que es nocivo en particular para los cultivos de patata, y para eliminar, por ejemplo, carcomas y escarabajos capricornios que son destructivos para la madera. También es posible proteger los objetos antes mencionados frente al ataque de los escarabajos por medio de las sustancias activas.

Para el uso práctico los compuestos activos se transformaron en preparaciones. En estas preparaciones según el invento la sustancia activa se mezcló con un material vehículo sólido, o se disolvió o dispersó en un material vehículo líquido, según el caso, en combinación con coadyuvantes, tales como tensioactivos y estabilizadores.

Ejemplos de preparaciones según el invento son las soluciones y dispersiones acuosas, soluciones y dispersiones en aceite, pastas, polvos finos, polvos humectables, aceites miscibles, emulsiones invertidas, preparaciones en aerosol y velas fumigantes.

Los polvos humectables, las pastas y los aceites miscibles son preparaciones en forma concentrada que se diluyen con agua antes o durante su empleo.

Las emulsiones invertidas se emplean principalmente en aplicaciones desde el aire, siendo trata-

das grandes zonas con una cantidad de preparación re-
lativamente pequeña. La emulsión invertida puede prepa-
rarse poco antes, o incluso durante, la operación de
pulverización en el aparato pulverizador, emulsifican-
do agua en una solución en aceite o en una dispersión
5 en aceite de la sustancia activa. A continuación se des-
criben más completamente a modo de ejemplo algunas for-
mas de preparación.

Los polvos finos se obtienen mezclando ínti-
mamente la sustancia activa con un material vehículo
10 sólido inerte, por ejemplo en una concentración de 1%
a 50% en peso. Ejemplos de materiales vehículos adecua-
dos son talco, caolín, arcilla plástica, tierra de dia-
tomeas, dolomita, yeso, creta, bentonita, attapulgita
15 y SiO_2 coloidal o mezclas de éstas y sustancias simila-
res. También pueden emplearse materiales tales, como
por ejemplo, cortezas de nuez molidas.

Los polvos humectables se producen mezclan-
do de 10 a 80 partes en peso de un vehículo sólido iner-
te, tal como por ejemplo, los materiales vehículos an-
teriormente mencionados con 10 a 80 partes en peso de
20 la sustancia activa, de 1 a 5 partes en peso de un agen-
te dispersante, tal, como por ejemplo, ligninsulfonatos
o alcoholnaftalensulfonatos conocidos para este fin,
25 y preferiblemente también con 0,5 a 5 partes en peso

de un agente humectante, tal como sulfatos de alcoholes grasos, alcohilarilsulfonatos o productos de condensación de ácidos grasos, por ejemplo, los conocidos con el nombre comercial Igepon.

5 Para la producción de aceites miscibles el compuesto activo se disuelve o se divide finamente en un disolvente adecuado que preferiblemente es muy poco miscible con el agua, después de lo cual se añade un emulsificador. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, xileno, tolueno, destilados de petróleo de alto contenido en hidrocarburos aromáticos, por ejemplo nafta disolvente, aceite alquitranoso destilado y mezclas de estos líquidos. Ejemplos de emulsificadores adecuados son éteres de alcoholifenoxipoliglicol, ésteres de polioxietilensorbitán de ácidos grasos o ésteres de polioxietilensorbita de ácidos grasos. La concentración del compuesto activo en estos aceites miscibles no está restringida a límites estrechos y puede variar, por ejemplo, entre 2% y 50% en peso. Además de un aceite miscible, una composición primaria muy concentrada y líquida adecuada es una solución de la sustancia activa en un líquido que sea fácilmente miscible con el agua, por acetona, a cuya solución puede añadirse un agente dispersante y posiblemente un agente humectante. Por dilución de tal concentrado con agua poco antes o duran-

10

15

20

25

te la operación de pulverización se obtiene una dispersión acuosa de la sustancia activa.

Una preparación en aerosol de acuerdo con el invento se obtiene de la manera usual incorporando la sustancia activa, según sea el caso en la forma de una solución, en un líquido volátil adecuado para uso en calidad de agente propulsor tal, como por ejemplo, una mezcla de derivados fluorados y clorados de metano y etano, comercialmente disponibles bajo la marca registrada "Freon".

Las velas fumigantes o los polvos fumigantes, es decir las preparaciones que cuando se queman son capaces de emitir un humo pesticida, se obtienen incorporando la sustancia activa en una mezcla combustible que puede comprender un azúcar o una madera, preferiblemente en forma molida, en calidad de combustible, una sustancia para mantener la combustión tal, como por ejemplo, nitrato de amonio o clorato de potasio, y una sustancia para retardar la combustión, por ejemplo caolín, bentonita y/o ácido silícico coloidal.

Además de los ingredientes antes mencionados las preparaciones de acuerdo con el invento pueden contener otras sustancias que son conocidas para empleo en tales preparaciones.

Por ejemplo, a un polvo humectable puede añá-

dirse un lubricante, tal como estearato de calcio o estearato de magnesio. Además pueden añadirse "agentes de adherencia", tales como derivados de polivinilalcoholcelulosa u otros materiales coloidales, tal como
5 caseína, para mejorar la adherencia del pesticida a la superficie que se ha de proteger.

Las preparaciones de acuerdo con el invento pueden también contener compuestos pesticidas conocidos. Estos pueden abarcar el espectro de actividad de
10 la preparación y pueden dar lugar a sinergismo.

Los siguientes compuestos insecticidas, fungicidas o acaricidas conocidos son adecuados para empleo en tal preparación en combinación.

Insecticidas tales como:

- 15 1) Hidrocarburos clorados, por ejemplo 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano y hexacloroepoxi-octahidrodimetanonaftaleno;
- 2) Carbamatos, por ejemplo N-metil-1-naftil-carbamato;
- 3) Dinitrofenoles, por ejemplo 2-metil-4,6-dinitrofenol
20 y 2-(2-butil)-4,6-dinitrofenil-3,3-dimetilacrilato;
- 4) Compuestos orgánicos de fósforo, tales como dimetil-2-metoxi-carbonil-1-metilvinil-fosfato; O,O-dietil-O-p.nitro-fenil-fosforotioato; N-monometilamida del ácido O,O-dimetil-ditiofosforil-acético.

25 Acaricidas tales como:

- 5) Difenilsulfuros, por ejemplo p-clorobencil-p-clorofenil-sulfuro y 2,4,4'-5-tetraclorodifenilsulfuro;
- 6) Difenilsulfonatos, por ejemplo p-clorofenil-bencenosulfonato;
- 5 7) Metilcarbinoles, por ejemplo, 4,4-dicloro-a-tricloro-metilbenzhdrol;
- 8) Compuestos de quinoxalina, tales como ditiocarbonato de metilquinoxalina;

Fungicidas tales como:

- 10 9) Compuestos orgánicos de mercurio, por ejemplo, acetato de fenilmercurio y cianoguanida de metilmercurio;
- 10) Compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo, hidróxido de trifenilestaño y acetato de trifenilestaño;
- 15 11) Alcoholes bisditiocarbamatos, por ejemplo, etilenbisditiocarbamato de zinc y etilenbisditiocarbamato de manganeso;
- 12) y además :
- 20 2,4-dinitro-6-(2-octil-fenilcrotonato),
1-bis(dimetilamino)fosforil-3-fenil-5-amino-1,2,4-triazol,
6-metil-quinoxalina-2,3-ditiocarbonato,
1,4-ditioantraquinona-2,3-dicarbonitrilo,
- 25 N-triclorometiltioftalimida,

N-triclorometiltiotetrahidroftalimida,
N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-tetrahidroftalimi-
da,
N-diclorofluorometiltio-N-fenil-N'-dimetil-sulfonil-
5 diamida y tetracloroisofталonitrilo.

La dosis de las preparaciones de acuerdo con
el invento que son adecuadas en la práctica dependerán
naturalmente de diversos factores, tales como el campo
de aplicación, la sustancia activa seleccionada, la for-
10 ma de la preparación, la naturaleza e intensidad de la
infección.

Para uso en agricultura una dosis que corres-
ponde a desde 1 a 10 kg de sustancia activa por hecta-
rea proporcionará generalmente el efecto deseado.

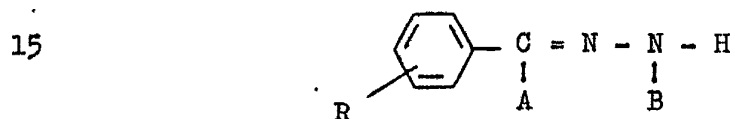
15 Los compuestos de benciliden-semicarbazida
descritos en lo que antecede son sustancias nuevas,
con la excepción de los compuestos 4-(4-clorofenil)-1-
benciliden-semicarbazida, 4-(4-metil-fenil)-1-bencili-
den-semicarbazida y 4-(4-clorofenil)-1-(4-clorobencilii-
den)-semicarbazida. Las últimas tres sustancias están
20 descritas en el Chemical Abstracts 58, 4569-4570
(1963). De ninguna de estas sustancias se conoce acti-
vidad biológica.

Las nuevas sustancias de acuerdo con el in-
25 vento pueden representarse por la fórmula

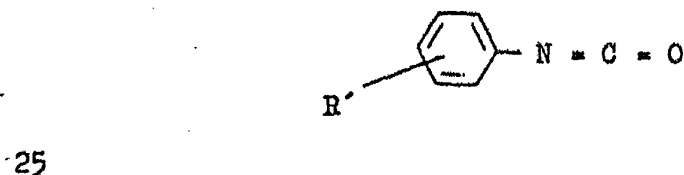
en donde R^2 y p tienen los significados anteriormente mencionados, aunque, con la condición de que cuando R^2 es un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro p es 1.

5 Las nuevas sustancias de acuerdo con el invento pueden prepararse por métodos conocidos para la síntesis de sustancias similares o por métodos afines.

10 Los nuevos compuestos de acuerdo con el invento pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula

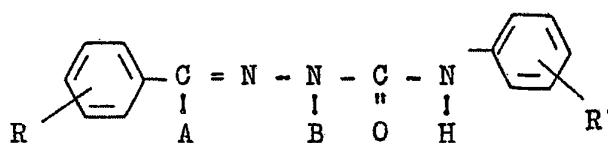


20 en donde R, A y B tienen los significados anteriormente mencionados, con un compuesto de la fórmula



en donde R' tiene el significado anteriormente menciona-
do, obteniéndose un compuesto de la fórmula

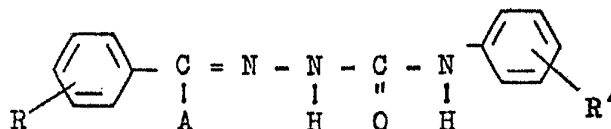
5



10.

y sometiendo a continuación, si se desea, un compuesto de
la fórmula

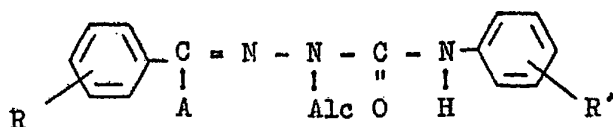
15



20

en donde R, A y R' tienen los significados anteriormente
mencionados, a una reacción de alcoholación, obteniéndose
un compuesto de la fórmula

25



en donde Alc representa un grupo alcoholilo.

Con respecto al método antes mencionado debe advertirse que las reacciones de este tipo han sido suficientemente descritas en la bibliografía, por ejemplo en Archiv der Pharmazie 295 (6) 405-411 (1960) y Journal of the American Chemical Society 39, 1332 (1917). Para detalles adicionales se hace referencia a estas citas.

La reacción de alcoholilación antes mencionada se lleva a cabo en presencia de una base, tal como KOH, y un disolvente, tal como dimetilformamida. El reactivo empleado es un haluro de alcoholilo, tal como yoduro de metilo.

El invento se describirá a continuación de modo más completo con referencias a los Ejemplos siguientes.

1) Preparación de 4-(3,4-diclorofenil)-1-bencilidensemicarbazida.

Una solución de 9,4 g de 3,4-diclorofenil-isocianato en 20 ml de éter se añadió gota a gota a una solución de 6,0 g de bencilidenedihidrazina en 100 ml de éter en 30 minutos. Inmediatamente se produjo un precipitado blanco. Después de agitar a 20°C durante 30 minutos los cristales formados fueron separados y lavados con éter.

El rendimiento fué 12,12 g de 4-(3,4-diclorofenil)-1-benciliden-semicarbazida que tiene un punto de fusión de 218°C.

5 2) Preparación de 4-(4-clorofenil)-2-metil-1-benciliden-semicarbazida.

6,6 g de hidróxido de potasio en polvo se suspendieron en 250 ml de dimetilformamida y posteriormente se añadieron a la suspensión 23,9 g de 4-(4-clorofenil)-1-benciliden-semicarbazida. A la solución homogénea resultante se añadieron gota a gota 17,0 g de yoduro de metilo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos, después de lo cual el producto de reacción se vertió en agua. El precipitado formado se separó, se lavó con agua y se secó. Después de cristalización en ligroína se obtuvieron 17,7 g 4-(4-clorofenil)-2-metil-1-benciliden-semicarbazida que tiene un punto de fusión de 153°C.

20 Las sustancias que tienen los números 1 a 36 de la lista dada en lo que antecede han sido preparadas de una manera que corresponde a una de las reacciones descritas en los Ejemplos precedentes.

25 3) Preparación de polvos humectables.

Se prepararon polvos humectables de las sustancias activas enumeradas en los Ejemplos precedentes, mezclando 25 partes en peso de la sustancia activa con 3 partes en peso de ligninsulfonato de calcio, 2 partes en peso de dibutilnaftalensulfonato y 70 partes en peso de caolín.

4) Preparación de concentrados líquidos.

Se prepararon concentrados líquidos disolviendo 10 partes en peso de la sustancia activa en dimetilformamida a la cual se le había añadido algo de ciclohexanona, después de lo cual se añadieron a la solución de 6 a 7 partes en peso de un emulsificador, tal como una mezcla de éter de nonilfenilpoliglicol y alcoholbencenosulfonato de metal alcalino-térreo.

5) Actividad biocida contra larvas del escarabajo colorado

Las sustancias activas antes mencionadas se dispersaron en agua en concentraciones de 100, 30 y 10 mg de sustancia activa por litro de dispersión acuosa. Tallos cortados de plantas de patata se pulverizaron hasta escurrir con una suspensión acuosa de la sustancia a

investigar y luego se colocaron en matraces llenos con
agua del grifo. Después de que se hubieron secado las
plantas, se pusieron sobre ellas cilindros de Perspex.
Posteriormente cada planta fué infectada con 5 larvas de
5 Leptinotarsa decemlineata (escarabajo colorado). Los ci-
lindros fueron cubiertos con una gase y guardados a una
temperatura de 24°C y una humedad relativa de entre 60%
y 70%.

El porcentaje de mortalidad de las larvas
10 se determinó después de 5 días. Cada ensayo se efectuó
por triplicado. Los resultados de los ensayos se muestran
en la Tabla siguiente. Los significados de los símbolos
usados en la Tabla son:

- 15 + = de 90% a 100% de mortalidad
- ± = de 50% a 90% de mortalidad
- = menos de 50% de mortalidad

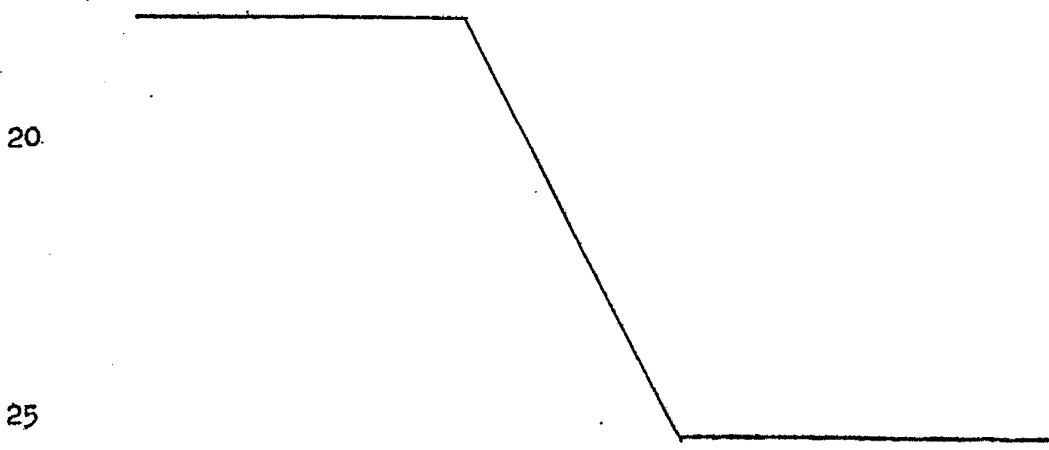


TABLA A

Actividad biocida contra larvas de Leptinotarsa
decemlineata

5	Compuesto como está numerado en la lis- ta anterior	Actividad		
		Concentración de la sustancia activa en mg (por litro de líqui- do de ensayo)		
		100	30	10
10	1	+	+	+
	2	+	+	+
	3	+	+	±
15	4	+	+	+
	5	+	+	±
	6	+	+	+
	7	+	+	-
	8	+	+	-
20	9	+	+	-
	10	+	±	±
	11	+	+	-
	12	+	+	-
	13	+	+	-
25	14	+	+	-

TABLA A (continuación)

5	Compuesto como está numerado en la lista anterior	Actividad		
		Concentración de la sustancia activa en mg (por litro de líquido de ensayo)		
		100	30	10
10	15	+	+	-
	16	+	+	-
	17	+	+	-
	18	+	+	-
	19	+	±	-
15	20	±	-	
	21	±	-	
	22	+	-	
	23	±	-	
	24	+	-	
20	25	+	±	-
	26	+	-	
	27	+	-	
	28	+	±	-
	29	±	-	
25	30	+	-	

TABLA A (continuación)

5	Compuesto como está numerado en la lista anterior	Actividad		
		Concentración de la sustancia activa en mg (por litro de líquido de ensayo)		
		100	30	10
10	31	±	-	
	32	+	-	
	33	±	-	
	34	+	-	
	35	+	-	
15				

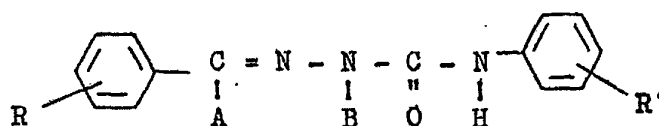
20 Le presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 9 de Febrero de 1.972, bajo el Número 7201673, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- REIVINDICACIONES -

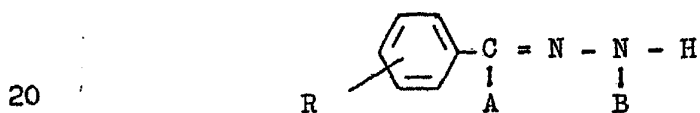
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Método de producir compuestos de bencilidensemicarbazida de la fórmula



15 en donde R es un sustituyente en posición para, que se selecciona del grupo que comprende un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo alcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo amino sustituido por
 20 1 ó 2 grupos alcohilo que contienen cada uno de 1 a 4 átomos de carbono, o es un grupo 3,4-dicloro; A es un átomo de hidrógeno, un grupo ciclopropilo, un grupo alcohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y puede estar sustituido por un halógeno o un grupo fenilo; B es
 25 un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R' es un sus-

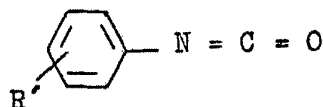
tituyente en posición para, que se selecciona del grupo
 que comprende un átomo de cloro, un grupo alcoholo que
 contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que
 contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo amino
 5 sustituido por 1 ó 2 grupos alcoholo que contienen cada
 uno de 1 a 4 átomos de carbono, o es un grupo 3,4-dicloro,
 con la condición de que, si R es un átomo de hidró-
 geno o un átomo de cloro y también tanto A como B repre-
 sentan un átomo de hidrógeno, el sustituyente R' es un
 10 grupo 3,4-dicloro o un sustituyente en posición para,
 que ha sido seleccionado del grupo que comprende un gru-
 po alcoholo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, un
 grupo alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y
 un grupo amino sustituido por 1 ó 2 grupos alcoholo que
 15 contienen cada uno de 1 a 4 átomos de carbono, caracte-
 rizado porque un compuesto de la fórmula



en donde R, A y B tienen los significados anteriormente
 indicados, se hace reaccionar a temperatura ambiente en
 25 un disolvente adecuado, por ejemplo éter, con un compues-

to de la fórmula

5



en donde R' tiene el significado anteriormente indicado, obteniéndose un compuesto de la fórmula

10



15

y porque a continuación, si se desea, se someten a una reacción de metilación con un haluro de metilo, tal como yoduro de metilo, aquellos compuestos en los que B representa hidrógeno, realizándose esta reacción en presencia de una base, tal como KOH, y un disolvente, tal como dimetilformamida.

20

2ª.- Método de producir compuestos de bencilidensemicarbazida.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

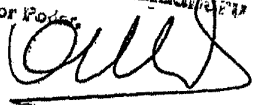
Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

14 JUN. 1975

P.A.

Alberio de Elzaburu
Por Poder


10

15

20

25

6-6-75
IGF.

- 29 -