

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	481581	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

Concedida el Registro de acuerdo con lo que se figura en la presente memoria y según el contenido de la memoria adjunta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C 101/00		

64	TITULO DE LA INVENCION
	ADUCADO
	"Procedimiento de preparación de carbodiimidas"

71	SOLICITANTE (S)
	D. ANTONIO LUIS PALOMO COLL

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	c/. Maestro Pérez Cabrero, nº 7, BARCELONA

72	INVENTOR (ES)
	D. Juan Cabré Castellví, D. Claudio Palomo Nicolau y D. Antonio Luis Palomo Coll

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	M. Curell Suñol

R-1198-21

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de D. ANTONIO LUIS PALOMO COLL,
de nacionalidad española, domiciliado en calle Maestro Pérez
5: Cabrero, nº 7, BARCELONA, por "Procedimiento de preparación
de carbodiimidas" - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente invención se relaciona con
un procedimiento de preparación de carbodiimidas, compuestos
10. de interés como intermedios en la síntesis de principios acti-
vos de uso en medicina, actividad antitumor, aplicaciones en
inmunología, usos industriales en la estabilización de políme-
ros, promotor de polimerización, colorantes, fotografía, her-
bicidas e insecticidas, de utilidad en agricultura y prepara-
15. ción de anhídridos N-alcohocarbonilaminoácidos de aplicación
en la preparación de polipéptidos. - - - - -

Los métodos conocidos y descritos en la literatura
técnica y científica, presentan importantes limitaciones para
la preparación de carbodiimidas mixtas y particularmente con
20. substituyentes en los átomos de nitrógeno constituidos por ca

denas alifáticas no ramificadas, Es conocido que estos compues-
tos son inestables especialmente por efecto de la temperatura,
descomponiéndose en carbodiimidias simétricas y polímeros. - -

5. Por ello, la mayoría de los métodos conocidos pro-
porcionan bajos rendimientos y la descripción se refiere a
ejemplos con carbodiimidias aromáticas, cíclicas o con cadenas
alifáticas ramificadas o insaturadas, que como es sabido son
las más estables, - - - - -

10. El estado actual de las diversas técnicas más signi-
ficativas puede resumirse de acuerdo a las características co-
munes, en los siguientes grupos: - - - - -

1º) Procedimientos que utilizan ureas y tioureas
con tratamiento térmico a temperaturas de 40 y 70°C. Métodos
B y C. - - - - -

15. 2º) Reacción de isocianatos con catalizadores. Se li-
mita exclusivamente a carbodiimidias simétricas. Sandler y Karo.

20. 3º) Acción del fosgeno con ureas y preferentemente
tioureas, a temperatura ambiente, Las limitaciones se concre-
tan a la formación de ciclos con ureas, y causando bajos rendi-
mientos. Método D. - - - - -

4º) Reacciones cuya aplicación es exclusivamente de
tioureas y que utilizan el hipoclorito o clorito sódico a tem-
peraturas de cero grados o inferiores y el de óxidos de meta-
les, de preferencia mercurio o plomo, que proceden mediante tra

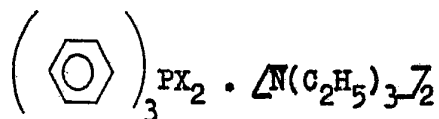
tamiento térmico. También comprende el uso del azodicarboxi-
lato de etilo como reactivo. Método A. - - - - -

Todos estos procedimientos, sus inconvenientes y li-
mitaciones se hallan descritas en: S. R. Sandler y W. Karo:

5. Organic Functional Group Preparations; Ac. Press New York
1971, V12-II pags. 205-221. H. G. Korana, The Chemistry of
Carbodiimidas; Chem. Rev., 53, 145 (1958). F. Kurzer y K.
Dourachi-Zadeh, Advances in the Chemistry of Carbodiimidas;
Chem. Rev., 67, 107 (1967). - - - - -

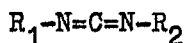
10. Por el procedimiento, objeto de la presente inven-
ción, se han podido evitar los inconvenientes de que adolecen
los métodos conocidos, y hace posible la preparación de carbo-
diimidas asimétricas además de las simétricas, utilizando in-
distintamente ureas y tioureas, lográndose excelentes rendi-
mientos de conversión en la mayoría de las preparaciones. - -
- 15.

El procedimiento de la invención se caracteriza por
que en un solvente, de preferencia el cloruro de metileno, se
hace reaccionar un sistema reactivo halógenotrifenilfosforano
trietilamina, de la siguiente fórmula: - - - - -



20. donde X puede ser indistintamente átomos de halógenos seleccio-
nados entre el grupo del cloro, bromo o cloro-bromo, a la tem-
peratura de -5 a 5°C y en el transcurso de 60 a 90 minutos,

con adiciones sucesivas de una urea o tiourea N,N'-substituída, controlando la temperatura entre 0 y 5°C a pH alcalino de la base orgánica terciaria, para obtener un compuesto de la siguiente fórmula: - - - - -



5. donde R₁ y R₂ indistintamente pueden ser grupos alquilo alifáticos lineales o ramificados, cíclicos o aromáticos, pudiendo soportar substituyentes como el cloro, bromo, hidroxilo, mercapto y núcleos heterocíclicos. - - - - -

10. De acuerdo con la forma correcta de proceder, se concreta en la preparación del sistema reactivo halógenotrietilfosforanotrietilamina. Para ello y en cloruro de metileno se efectúa previamente la combinación de la trietilfosfina con el cloro, cloruro de bromo o el bromo, a continuación y enfriando a -5°C se adiciona la trietilamina. A la mezcla así preparada, se añade la urea o tiourea en porciones y en el transcurso de 60 minutos, controlando la temperatura de reacción entre 0 y 5°C. Luego se prosigue agitando a esta temperatura durante 30 minutos o más. La mezcla, finalmente es lavada con agua para eliminar las sales y de la solución secada con sulfato sódico anhidro, el solvente es evaporado a presión reducida.
15. Del sólido resultante impregnado con el producto de reacción se aísla la carbodiimida por los métodos conocidos de extracción, cristalización o destilación en vacío. También puede ser utilizada dicha mezcla en el caso de la preparación de algún
- 20.

derivado, por ejemplo una isocourea o una guanidina que posteriormente es separada del óxido de trifenilfosfina que se forma como subproducto. - - - - -

5. Algunas de las carbodiimidias que se exponen son nuevos productos, siendo de particular interés la cloro y bromoetilcarbodiimidias, compuestos bifuncionales y que constituyen nuevas unidades estructurales de interés en síntesis orgánica y en la preparación de compuestos con actividad biológica. Los intentos de preparación de estos productos con los procedimientos descritos en la literatura, causaron muy bajos rendimientos. - - - - -

10. También y con los métodos conocidos resultaron estériles los intentos de formación de hidroxietil-metil carbodiimida, mercaptoetil-metilcarbodiimida y N-metil-N'2,2,5-metil-1H-imidazol-4ilmetiltioetil-carbodiimida que poseyendo los grupos activos respectivamente hidroxilo, mercapto y amino secundario, se combina con la función carbodiimida. En cambio, según el procedimiento que se describe, se logra la formación de estos compuestos en cantidades elevadas, debido a que la reacción de formación de la carbodiimida es más rápida que su ulterior descomposición por combinación con los grupos funcionales hidroxilo y amino. La silylación de estas funciones ha permitido conseguir rendimientos de transformación prácticamente cuantitativos. Son conocidos tres métodos que 20. utilizan la trifenilfosfina en su aplicación a la preparación de carbodiimidias. Con bromo a 60-70°C constituye el método C; 25.

con tetracloruro de carbono a 40°C, constituye la reacción de Appel que es el método B, y con el azodicarboxilato constituye la base del método A. En la tabla se han recopilado los resultados comparativos con los de la invención incluyendo algunas carbodiimidas alifáticas lineales, puesto que las técnicas debidas a los anteriores procedimientos describen solamente las aromáticas y cíclicas. También se han incorporado los resultados con fosgeno correspondientes al método B. - - - -

5.

10.

15.

20.

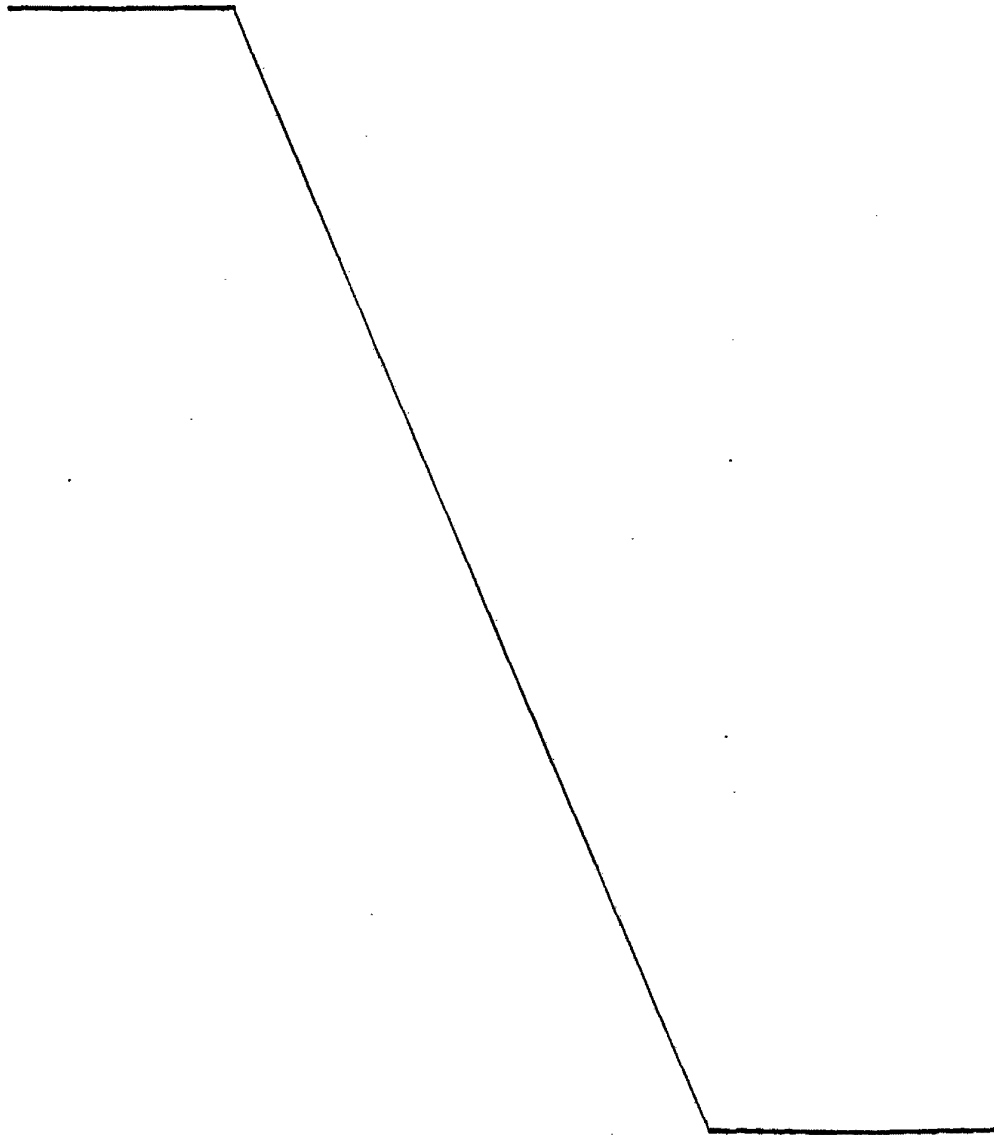
25.

Los excelentes resultados que se deducen del examen de la tabla, obedecen al descubrimiento de que el halógenotriphenilfosforano-trietilamina constituye un sistema altamente reactivo, que causa con las ureas y tioureas una formación casi instantánea de carbodiimida con desarrollo de calor. La reacción efectuada con incremento de temperatura, refleja alternativamente la desactivación del sistema reactivo, descomposición parcial de carbodiimida y formación de otros compuestos debido a reacciones no deseables y que se determinan por espectroscopia infrarrojo mediante la banda característica e intensa que aparece en la región de los 1680 cm^{-1} . En cambio, conduciéndose la preparación a bajas temperaturas, los rendimientos son prácticamente cuantitativos y la formación de la carbodiimida es perfectamente seguida por el intenso registro, que incrementa con las sucesivas adiciones de la urea o tiourea al medio de reacción, controlándose así la extensión de la transformación. - - - - -

Los resultados de la invención, en cuanto a la gene

realización del uso de ureas y tioureas N,N'sustituídas, con las condiciones muy moderadas de reacción, facilidad de preparación de carbodiimidas asimétricas y simétricas y reducidos tiempos de transformación, deben ser considerados sorprendentes, revelando asimismo la eficacia del proceso expuesto en la memoria, - - - - -

5.



T A B I A.- Carbodiimidas: Métodos de preparación, %, (°C; horas)

UREA (I)	A	B	C	D	I
TIOUREA (II)					
C_6H_{11} (I)	-----	84,5(40;2,5)	66(70;1)	-----	94(2;1,5)
C_6H_5 (II)	79(20;24)	-----	-----	68(30;0,5)	96(2;1,5)
C_6H_{11} (II)	79(20;24)	92(40;2,5)	65(70;1,0)	85(2;0,5)	95(0;1,5)
C_6H_5 (I)	-----	87(40;2,5)	75(80;1,5)	-----	98(2;1,5)
C_2H_5 (II)	65(20;24)	40(25;6)	42(82;1,0)	60(30;2,0)	98(2;1,5)
$C_4H_9-CH_3$ (I)	-----	42(35;5)	58(80;1,0)	-----	99(2;1,5)
$ClC_2H_4-CH_3$ (I)	-----	20(25;5)	58(80;1,0)	-----	93(2;1,5)
TD- CH_3 (I)	-----	20(25;5)	60(80;1,0)	-----	96(2;1,5)
$C_6H_5-CH_3$ (I)	-----	50(40;3)	55(82;1,5)	-----	97(2;1,5)
$C(CH_3)_3$ (II)	77(20;24)	87(40;2,5)	65(80;1,5)	67(35;35)	97(2;1,5)

A: O. Mitsunobu, K. Kato y M. Tomari; Tetrahedron, 66, 5731 (1970)

B: R. Appel, R. Kleinstück y K. D. Ziehn; Chem. Ber, 104, 1335 (1971). - - - - -

C: H. J. Bestmann, J. Lienert y L. Mott; Liebigs Ann. Chem. 718, 24 (1968). - - - - -

D: H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder y H. Weidinger; Chem. Ber., 97, 1232 (1964) - - - - -

I: Invención - - - - -

TD: 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-mercaptoetil. - - - - -

Para facilitar las ideas precedentes se describen seguidamente unos ejemplos de realización de la invención los cuales, dado su carácter puramente ilustrativo deberán ser considerados como desprovistos de todo alcance limitativo dentro de la protección legal que se recaba. - - - - -

5.

EJEMPLO 12

N-2(2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)etil-N'-metil-carbodiimida.

10. El trifenildibromofosforano (10,26g; 2 cmol + 20%) en cloruro de metileno (24 ml.) se enfría a -5°C y con agitación se adiciona trietilamina (7,2 ml.; 5,1 cmol). A continuación y en porciones, es introducida la metil-tiadiazolilurea (4,64 g.; 2 cmol) en el transcurso de 60 minutos. La temperatura es controlada entre 0 y 5°C durante toda la operación a pH = 8 aproximadamente y manteniendo la mezcla en agitación durante 30 minutos. Luego se adiciona 20 ml. de agua, se decanta la fase orgánica, se seca con sulfato sódico y el solvente es evaporado a presión reducida. El sólido resultante es extraído varias veces con éter de petróleo (45-60°C) y los extractos reunidos por 15. destilación rinde 4,30 g. del compuesto del título, aceite amarillo pálido y rendimiento casi cuantitativo. Registro infrarrojo intenso a 2.140 cm⁻¹ (cloruro de metileno). - - - - - 20.

25. La urea de partida fue preparada como sigue: Una solución en 40 ml. de acetonitrilo, de 5,88 g. (4 cmol) de 5-metil-2-mercapto-1,3,4-tiadiazol, 5,65 g. (4 cmol) de trietilami

- na y 5,46 g. (4 cmol) de 1(2-cloroetil)-3-metilurea, a pH 7-7,2, es calentada a reflujo durante 3 horas. A continuación se enfría, se filtra el sólido blanco y los líquidos son evaporados a presión reducida. El producto bruto y el de filtración se disuelve en 60 ml. de metanol de donde se precipita cloruro potásico por adición de 17,6 g. de solución metanólica de hidróxido potásico al 15%. Los líquidos filtrados y evaporados, rinden 8,86 g. de la correspondiente urea con $F = 131-4^{\circ}\text{C}$ (recristalizada del acetato de etilo). - - - - -
- 5.

10. EJEMPLO 2^o

N-fen^o-N'-metilcarbodiimida.

- Siguiendo el ejemplo 1^o y substituyendo la urea por fenilmetilurea (3,00 g.; 2 cmol), se aislan 2,80 g. del compuesto del título; líquido casi incoloro que destilado a presión reducida rinde 2,55 g. con rendimiento 95% del teórico. Registro infrarrojo intenso a 2145 cm^{-1} (cloruro de metileno).
- 15.

- El trifenildibromofosforano se preparó con 3,24 g. de trifenilfosfina y 0,60 ml. de bromo, por adición de éste sobre la solución del primero en 12 ml. de cloruro de metileno, con agitación y refrigeración en baño de agua-hielo. - - - -
- 20.

EJEMPLO 3^o

N-butil-N'-metilcarbodiimida.

Al trifenildiclorofosforano (4,08 g.; 1,2 cmol), en cloruro de metileno (12 ml.), enfriado a -5°C y con agitación

- y refrigeración, se añade trietilamina (3,6 ml.; 2,57 cmol). A continuación y controlando la temperatura de reacción entre 0 y 5°C, se adiciona en el transcurso de 60 minutos, metilbutilurea (1,30 g.; 1 cmol). Se completa la transformación durante 30 minutos más en agitación. La mezcla se agita con agua (10 ml.), la fase orgánica se seca y se elimina el solvente por evaporación a presión reducida. El residuo se extrae varias veces con éter de petróleo (45-60°), de donde por destilación se aísla 1,00 g. del compuesto del título con rendimiento del 97% del teórico. Registro infrarrojo intenso a 2120 cm⁻¹ (cloruro de metileno). - - - - -
- 5.
- 10.

EJEMPLO 4º

N-butil-N'-metilcarbodiimida.

15. Siguiendo el ejemplo 3º y substituyendo el trifenil diclorofosforano por el dibromo derivado (5,13 g.), se aísla el compuesto del título, con rendimiento similar. - - - - -

EJEMPLO 5º

N-hexil-N'-metilcarbodiimida.

20. A una solución de trifenilfosfina (6,48 g.; 2,4 cmol) en cloruro de metileno (12 ml.), enfriando en baño de agua-hielo, se adiciona otra solución de cloruro de bromo (0,84 g. Cl₂ y 1,82 g. Br₂) en cloruro de metileno (12 ml.) y a -5°C se añade de trietilamina (6,00 ml.). Seguidamente, y controlando la reacción entre 0 y 5°C, se adiciona en el transcurso de 60 mi

nutos, N,N'-hexilmetilurea (3,17 g.; 2 cmol). Luego se completa durante 30 minutos en agitación. La mezcla es tratada con agua (20 ml.) y la fase orgánica es decantada y secada, es evaporado el disolvente en vacío. El residuo es extraído varias veces con éter de petróleo (45-60°) y por destilación fraccionada rinde 2,75 g. del compuesto del título, con rendimiento prácticamente cuantitativo. El espectro infrarrojo presenta intenso registro a 2140 cm^{-1} (cloruro de metileno).

5.

EJEMPLO 6º

10. N,N'-difenilcarbodiimida,

Siguiendo el ejemplo 5º y substituyendo la hexilmetilurea por N,N'-difenilurea (4,24 g.; 2 cmol), se aísla el compuesto del título con rendimiento similar. Espectro infrarrojo, presenta intenso registro a 2125 cm^{-1} (cloruro de metileno). - - - - -

15.

EJEMPLO 7º

N,N'-difenilcarbodiimida.

Siguiendo el ejemplo 5º y substituyendo la hexilmetilurea por N,N'-difenilurea y el trifenilclorobromofosforano por dibromo derivado, se aísla el compuesto del título con rendimiento similar. - - - - -

20.

EJEMPLO 8º

N,N'-diadamantil (1) carbodiimida.

5. A la mezcla de trifenildibromofosforano (5,13 g.; 1,2 cmol) en cloruro de metileno (3,6 ml.; 2,5 cmol) a cero grados, se adiciona en el transcurso de 60 minutos 3,50 g. (1 cmol) de N,N'-diadamantiltiourea, controlando la reacción entre 0 y 5°C. Luego se completa agitando durante 30 minutos más. Seguidamente se adiciona agua (10 ml.), se decanta la fase orgánica y después de evaporar el solvente, el residuo se recristaliza de la mínima cantidad de dimetilformamida aislándose 2,50 g. del compuesto del título con rendimiento del 93% del teórico y F = 340°C. - - - - -

10.

EJEMPLO 9º

N-butil-N'-metilcarbodiimida.

15. Siguiendo el ejemplo 5º y substituyendo la hexilmetilurea por la cantidad equivalente de N-butil-N'-metiltiourea, se aisla el compuesto del título con rendimiento similar.

EJEMPLO 10º

N-ciclohexil-N',2-morfolinil-(4)-etil carbodiimida.

20. Siguiendo el ejemplo 5º y substituyendo la hexilmetilurea por la cantidad equivalente de N-ciclohexil-N',2-morfolinil-(4)-etil urea, se aisla el compuesto del título con rendimiento del 93% del teórico y F = 145º (0,2 mm.). - - - -

EJEMPLO 11º

N-(2-cloroetil)N'-metilcarbodiimida.

A la suspensión de 7,92 g. de polímero de trifenil-
diclorofosforano (2,4 cmol en unidades repetitivas) preparado
según el método de Relles y Schluenz (J. Am. Chem. Soc; 6469-
-1974), en 20 ml. de cloruro de metileno a -5°C se adicionan
5. 3 ml. de trietilamina. A continuación se añaden en porciones
y en el transcurso de 60 minutos, 2,73 g. (2 cmol) de N(2-clo
roetil)N'-metilurea, controlando la temperatura a 5°C . Des-
pués de agitar 30 minutos, se añaden 10 ml. de agua, filtra y
lava con cloruro de metileno. La fase orgánica decantada y se
10. cada se elimina el disolvente por destilación, rindiendo el
compuesto del título. - - - - -

EJEMPLO 12^o

N-(2-cloroetil)N'-metilcarbodiimida.

15. Siguiendo el ejemplo 1^o y substituyendo la urea por
N-(2-cloroetil)N'-metilurea (2,73 g.; 2 cmol), se aísla el
compuesto del título (2,35 g.) con el rendimiento prácticamen
te cuantitativo, revelando el espectro infrarrojo un intenso
registro a 2120 cm^{-1} (cloruro de metileno). - - - - -

20. La urea se preparó como sigue: A una suspensión de
hidrocloruro de cloroetilamina (15,9 g.) en benceno (100 ml.),
enfriado a 10°C , se adiciona una solución de hidróxido potási
co (15,4 g.) en agua (30 ml.). Después de agitar la mezcla du
rante 5 a 10 minutos la fase orgánica es decantada y la acuo
sa filtrada, de donde se extrae con más benceno (10 ml.). A
25. los líquidos orgánicos reunidos y secados con sulfato sódico

anhidro se adiciona otra solución de metilisocianato (8,2 ml.) en benceno (10 ml.), controlando la temperatura que no exceda 30°C. Luego se completa la reacción durante 60 minutos a 20-28°C. Se enfría a 10°C y filtra; el sólido es lavado con éter de petróleo y secado, rindiendo 15,2 g. (81,6%). Recristalización en benceno-éter de petróleo, F = 95-96°C. - - -

EJEMPLO 13º

N-(2-cloroetil)N'-metilcarbodiimida.

10. Siguiendo el ejemplo 1º y substituyendo la urea por N-(2-cloroetil)N'-metilurea y el trifenildibromofosforano por la cantidad equivalente de trifenildiclorofosforano, se aísla el compuesto del título con rendimiento similar al ejemplo nº 12. - - - - -

EJEMPLO 14º

15. N-(2-bromoetil)N'-metilcarbodiimida.

Siguiendo el ejemplo 1º y substituyendo la urea por la correspondiente N-(2-bromoetil)N'-metilurea recién preparada, se aísla el compuesto del título con rendimiento casi cuantitativo. - - - - -

20. La urea se preparó siguiendo exactamente el procedimiento descrito en el ejemplo 12, substituyendo la sal de cloroetilamina por el hidrobromuro de 2-bromoetilamina (20,5 g.) y el hidróxido potásico por hidróxido sódico (11,5 g.) en agua (23 ml.). El isocianato de metilo (6 ml.) se diluyó en benceno

(40 ml). Se aislan 17,2 g. de N-(2-bromoetil)N'-metilcarbodiimida con rendimiento del 95% y F = 68-70°C. La temperatura de reacción fue controlada entre 20-22°C. - - - - -

EJEMPLO 15º

5. N-(2-bromoetil)N'-metilcarbodiimida.

Siguiendo el ejemplo 14º y substituyendo según el ejemplo 1º el trifenildibromofosforano por la cantidad equivalente de trifenildiclorofosforano, se aísla el compuesto del título con rendimiento similar. - - - - -

10. EJEMPLO 16º

N-(2-hidroxietil)N'-metilcarbodiimida.

15. A la solución de 0,60 ml. (1 cmol) de monoetanolamina y 1,6 ml. (1,14 cmol) de trietilamina en 10 ml. de cloruro de metileno, se adiciona 1,35 ml. (1 cmol) de trimetilclorosilano. Luego se calienta con agitación, durante 120 minutos a reflujo. Seguidamente se enfría a cero grados centígrados, se adicionan 0,60 ml. de isocianato de metilo diluido en cloruro de metilo (5ml.) y se agita 30 minutos a temperatura ambiente, resultando una solución de N-(2-trimetilsililoxietil)N'-metilurea. - - - - -

20.

Esta solución se adiciona gradualmente en 70 minutos sobre una mezcla enfriada entre 0-5°C de trifenildiclorofosforano (1,2 cmol preparado según el ejemplo 3º). Después de 20 minutos, se añade agua (10 ml.), decanta, seca y evapora

5. el solvente. El residuo es extraído varias veces con éter de petróleo (40-60°C), de donde el residuo de la destilación a presión reducida rinde el compuesto del título (2,00 g.) el cual presenta un intenso registro infrarrojo a 2120 cm^{-1} (cloruro de metileno). - - - - -

EJEMPLO 17º

N,N'-di-etilcarbodiimida.

10. Siguiendo el ejemplo 5º y substituyendo la hexilmetilurea por la cantidad equivalente de N,N'-dietiltiourea, se aísla el compuesto del título con rendimiento similar. El espectro infrarrojo muestra un intenso registro a 2130 cm^{-1} . -

EJEMPLO 18º

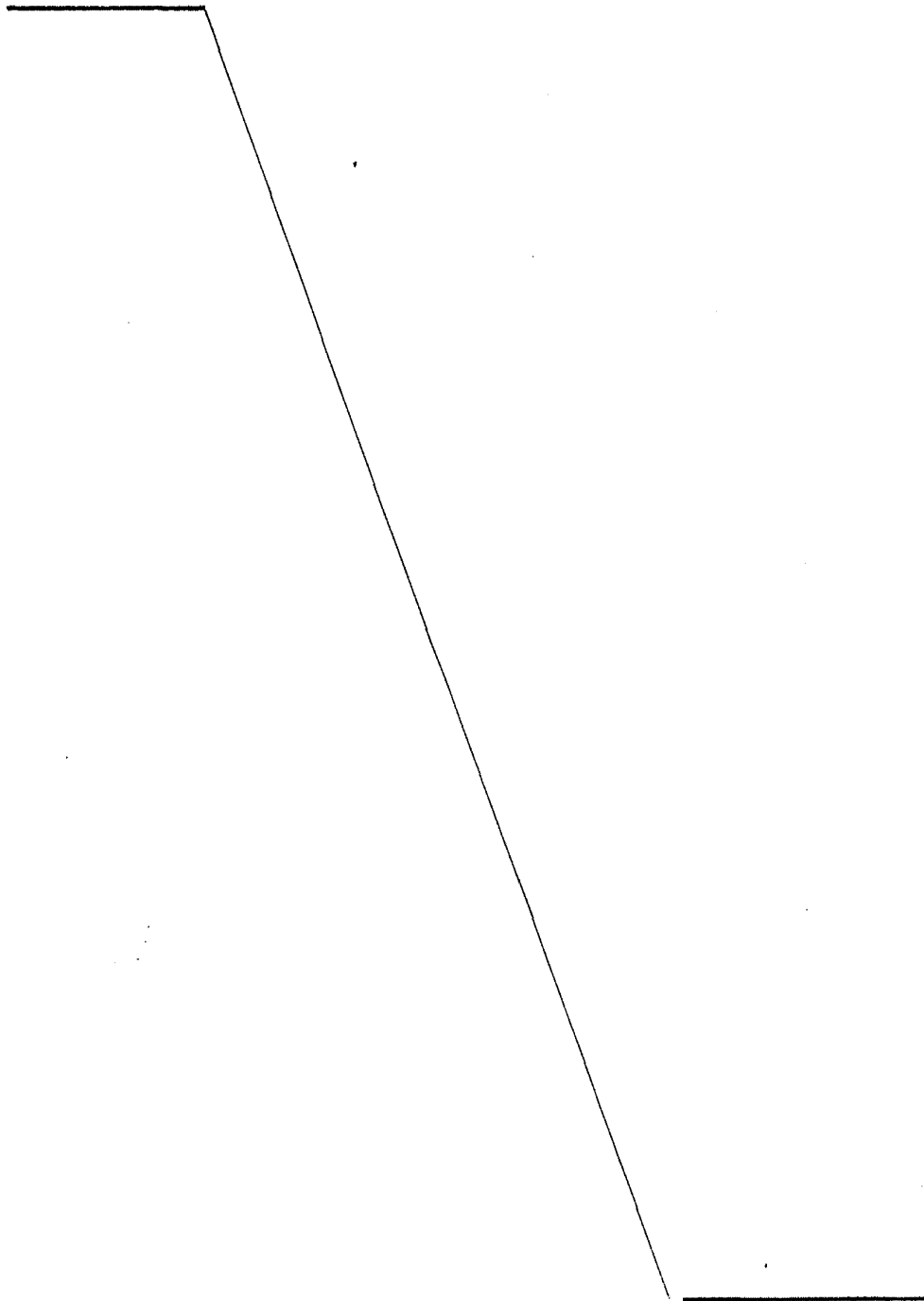
N-(2-hidroxi-etil)N'-metilcarbodiimida.

15. Siguiendo el ejemplo 5º y substituyendo la urea por la cantidad equivalente de N-(2-hidroxi-etil)N'-metiltiourea previamente sililada con trimetilclorosilano y trietilamina, se aísla el compuesto del título con rendimiento similar al ejemplo nº 16. - - - - -

20. Describas convenientemente las características de la invención, se hace constar que en la misma podrán introducirse cuantas variantes de detalle pueda aconsejar la experiencia, siempre que con ello no se modifique la esencialidad de la misma. - - - - -

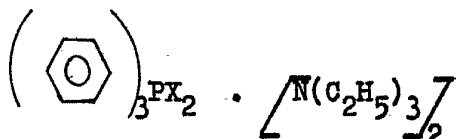
A los efectos consiguientes, se declaran de novedad

y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -

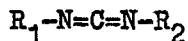


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de carbodiimidas caracterizado porque en un solvente, de preferencia el cloruro de metileno, se hace reaccionar un sistema reactivo halógenotrifenílfosforanotrietilamina de la siguiente fórmula: -



- 5. donde X puede ser indistintamente átomos de halógenos seleccionados entre el grupo del cloro, bromo o cloro-bromo, a la temperatura de -5 a 5°C y en el transcurso de 60 a 90 minutos, con adiciones sucesivas de una urea o tiourea N,N'-substituída, controlando la temperatura entre 0 y 5°C a pH alcalino de
- 10. la base orgánica terciaria, para obtener un compuesto de la siguiente fórmula: - - - - -



- 15. donde R₁ y R₂ indistintamente pueden ser grupos alquilo alifáticos lineales o ramificados, cíclicos o aromáticos, pudiendo soportar substituyentes como el cloro, bromo, hidroxilo, mercapto y núcleos heterocíclicos. - - - - -

2.-"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CARBODIIMIDAS" --

Todo ello conforme se describe y reivindica en la

presente memoria que consta de veinte hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID 13 JUN 1979
M. GONZALEZ SUÑEZ



epf