

- 1 SEP. 1959

248095



P. 18080

248095

44559 Núms. 20104-05-06 y Lis.  
" 251.102 y 221.103

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION.

en

ESPAÑA

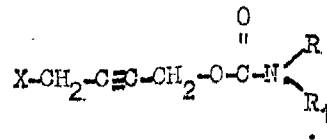
por VEINTE años

a nombre de SPENCER CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Dwight Building, Kansas City, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR CARBAMATOS"

Este invento se refiere a nuevos compuestos químicos y métodos de preparación de los mismos. Más en particular, este invento está relacionado con el carbonato de 4-halo-2-butinilo y nuevos derivados del mismo y procedimientos para la producción de dichos compuestos.

5 El invento proporciona el método de preparación de un compuesto de la fórmula:



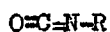
10 que comprende la reacción de un halocarbonato de 4-halo-2-butinilo con un compuesto de la fórmula:





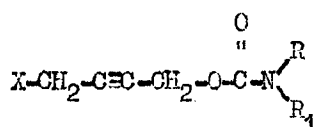
248095

en la que X es un halógeno y R y R<sub>1</sub> son hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo sustituido en el núcleo, alquenilo, alquinilo, hidroxialquilo, un grupo heterocíclico, aralquenilo o cicloalquilo-alquilo inferior o grupos en los que  $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R_1 \end{matrix}$  representa un grupo heterocíclico con el nitrógeno en el ciclo, exceptuando que R no sea un fenilo sin sustituir cuando R<sub>1</sub> sea hidrógeno: o haciendo reaccionar un 4-halo-2-butinol-1 con un compuesto de fórmula:



en la que R tiene la significación indicada anteriormente, excepto hidrógeno o bien, haciendo reaccionar 2-butino-1,4-diol con un isocianato de 3-halofenilo y halogenando el hidrox-compuesto resultante.

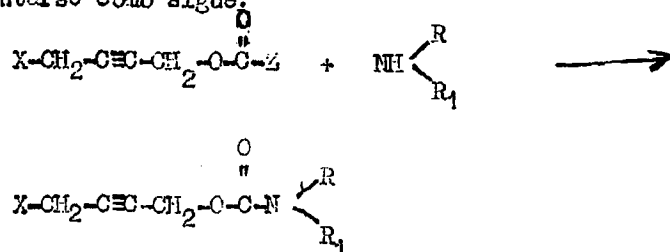
El invento proporciona asimismo un compuesto de la fórmula:



en la que X es un halógeno y R y R<sub>1</sub> son términos del grupo que consta de hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo sustituido en el núcleo, alquenilo, alquinilo, hidroxialquilo, grupos heterocíclicos, aralquenilo y grupos cicloalquilo-alquilo inferior, exceptuando que R no sea un fenilo sin sustituir cuando R<sub>1</sub> sea hidrógeno, y grupos en los que  $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R_1 \end{matrix}$  represente un grupo heterocíclico con el nitrógeno en el ciclo.

El invento proporciona además el método de tratamiento de plagas y/o de regulación del crecimiento de hierbas, que comprende el contacto de las mismas con una cantidad eficaz de las composiciones anteriores.

Estos nuevos pesticidas pueden obtenerse haciendo reaccionar un halo-carbonato de 4-halo-2-butinilo con una amina primaria o secundaria. Este proceso puede representarse como sigue:





248095

en donde X, R y R<sub>1</sub> tienen el significado asignado anteriormente y Z es un halógeno reactivo.

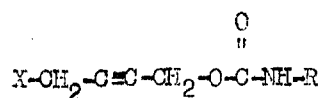
5 Algunos de los derivados de butino que pueden utilizarse como productos reaccionantes en el proceso son el clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo y el clorocarbonato de 4-bromo-2-butinilo.

Algunas de las aminas primarias y secundarias que pueden utilizarse en la reacción son la metilamina, anilina, 4-cloroanilina, 2-bromoanilina, feniletilamina, ciclohexilamina, alilamina, 1-naftilamina, N-metil-4-amino-piperidina, morfolina, pirrolidina, piperidina, 1-etil-piperacina y similares.

10 La reacción se lleva a cabo fácilmente mezclando los reactivos en presencia de un medio de reacción inerte. El disolvente utilizado es una cuestión a elegir por los prácticos en la materia, si bien el benceno, éter, tetracloruro de carbono y cloroformo, pueden utilizarse satisfactoriamente con alguno de los productos reaccionantes. Se considera que son convenientes  
15 condiciones de reacción esencialmente anhidras, ya que con ellos se alcanzan los rendimientos mas elevados. Son apropiadas para la reacción la temperatura ordinaria y temperaturas algo más elevadas, e incluso temperaturas inferiores. A dichas temperaturas, la reacción se completa en un breve periodo de tiempo, siendo generalmente adecuadas tres horas. Un exceso molar de la  
20 amina o piridina puede incluirse en la reacción para neutralizar el halogenuro de hidrógeno formado en la misma. La obtención del producto a partir de la mezcla de reacción, puede efectuarse por los métodos usuales y el método específico utilizado vendrá determinado en parte por el disolvente utilizado en la reacción.

25 Otro procedimiento posible de preparación de los compuestos dentro de los límites de este invento comprende la reacción de un 4-halo-2-butin-1-ol, con un isocianato apropiado, produciendo el producto deseado. Esta reacción puede representarse como sigue:

248095



5 en la que X y R tienen el significado asignado anteriormente, excepto que R no sea hidrógeno ni el grupo fenilo sin sustituir.

Ejemplos representativos de los isocianatos que pueden emplearse son el isocianato de metilo, isocianato de 4-clorofenilo, isocianato de bencilo, isocianato de 4-nitrofenilo, isocianato de 2-clorofenilo, isocianato de carbeto-  
 10 ximetileno, isocianato de 2-furfurilo, isocianato de isopropilo, isocianato de ciclopentilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de 4-metoxifenilo, isocianato de 4-bifenililo e isocianato de difenilmetilo.

Esta reacción se efectúa fácilmente empleando condiciones de reacción como las descritas anteriormente para la reacción de una amina con un halógeno-  
 15 nato. La presencia en la mezcla de reacción de una sustancia básica como la piridina es conveniente para catalizar la reacción. Los carbamatos resultantes son relativamente insolubles en muchos disolventes, de modo que pueden precipitar y recuperarse por filtración.

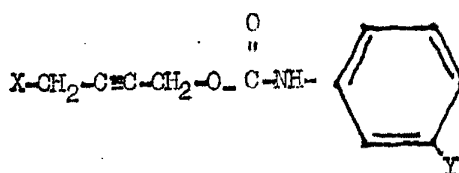
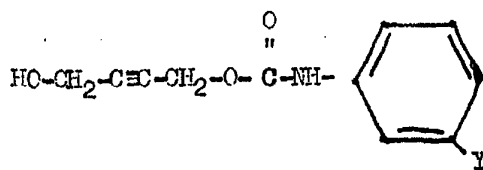
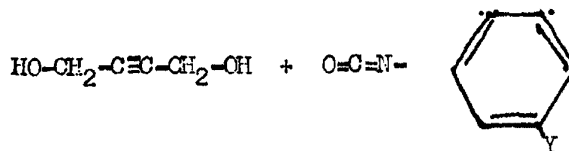
Algunos de los nuevos compuestos producidos por uno u otro de estos procedimientos son el N-(3-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(3-bromo-  
 20 fenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(4-nitrofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(2-nitrofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(3-nitrofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(2-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(4-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(2,5-diclorofenil)carbamato  
 25 de 4-cloro-2-butinilo, N-(3-clorofenil)carbamato de 4-bromo-2-butinilo, N-(2-metilfenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(3-metilfenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(4-metilfenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(2-bromofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(2-benzotiazolil)carbamato de 4-cloro-2-buti-  
 nilo, N-(4-cianofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(4-metilfenil)carbamato  
 30 to de 4-cloro-2-butinilo, N-(2-naftil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(1-naft-

248095



5 til)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(4-fenilazofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N,N-difenilcarbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(2-cloro-4-nitrofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(2-cloro-4-nitrofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(4-bifenilil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(4-hidroxifenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-(4-carboxifenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-furfuril-carbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-ciclohexil-carbamato de 4-bromo-2-butinilo, N-bencilcarbamato de 4-bromo-2-butinilo, N-cililcarbamato de 4-cloro-2-butinilo, N-propargil-carbamato de 4-cloro-2-bu-  
 10 tinilo, N-metilcarbamato de 4-bromo-2-butinilo, N,N-diethylcarbamato de 4-bromo-2-butinilo, N-fenil-N-etilcarbamato de 4-bromo-2-butinilo, N-(3-piridil)carbamato de 4-bromo-2-butinilo, N-(3-indolil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, morfolino-carbamato de 4-cloro-2-butinilo, piperidino-carbamato de 4-bromo-2-butinilo, (N<sup>1</sup>-metilpiperazino)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, pirrolidinocarbamato de 4-cloro-2-butinilo, isoindolinocarbamato de 4-cloro-2-buti-  
 15 lo.

Se ha descubierto asimismo que los N-(3-halofenil)carbamatos de 4-halo-2-butinilo, pueden obtenerse fácilmente con rendimientos elevados haciendo reaccionar el 2-butin-1,4-diol con un isocianato de 3-halofenilo, produciendo un nuevo N-(3-halofenil)carbamato de 4-hidroxi-2-butinilo, como pro-  
 20 ducto intermedio, que se halogena a continuación formando el N-(3-halofenil)carbamato de 4-halo-2-butinilo. Este proceso puede representarse como sigue:



248095



en el que X e Y son el mismo o diferentes halógenos y, en particular, cloro o bromo.

Ejemplos representativos de isocianatos de 3-halofenilo que pueden emplearse en la primera fase de la reacción son el isocianato de 3-clorofenilo y el isocianato de 3-bromofenilo.

La reacción entre el 2-butin-1,4-diol y un isocianato de 3-halofenilo, se efectúa convenientemente mezclando los productos reaccionantes en un medio líquido de reacción adecuado. Los líquidos orgánicos inertes como la acetona, benceno, éter tetracloruro de carbono y cloroformo son disolventes representativos que pueden utilizarse con este objeto. Son convenientes para obtener los rendimientos mas elevados condiciones de reacción esencialmente anhidras. Es conveniente para catalizar la reacción la presencia en la mezcla de reacción de una sustancia básica como la piridina. La temperatura ambiente y temperaturas algo superiores o inferiores a ésta son adecuadas para llevar a cabo la reacción. A estas temperaturas la reacción produce rendimientos elevados del producto deseado en un breve periodo de tiempo. Ordinariamente es suficiente un periodo de reacción de una hora o menos, particularmente a temperaturas ligeramente aumentadas.

Con objeto de disminuir al mínimo la formación de 1,4-bis-(3-halofenil-carbamil)butino-2, no deseado, que puede resultar de la reacción de dos moles del isocianato de 3-halofenilo con un mol de 2-butin-1,4-diol, es conveniente utilizar un exceso de 2-butin-1,4-diol y convenientemente cuatro o más moles del diol por cada mol de isocianato. Incluso empleando un exceso del diol, la elevada reactividad de los grupos hidroxilo del butin-diol da lugar a la formación de algo de bis-carbamato como producto secundario. Sin embargo, el mono-carbamato puede separarse facilmente del bis-carbamato por sus diferencias de solubilidad. Se ha descubierto que el agua es un disolvente eficaz para separar el mono-carbamato del bis-carbamato, puesto que el bis-carbamato no es apreciablemente soluble en agua caliente, mientras que el mono-carbamato es soluble en ella.

248095



Son ejemplos representativos de los nuevos N-(3-halofenil)carbamatos de 4-hidroxi-2-butinilo que se producen así el N-(3-clorofenil)carbamato de 4-hidroxi-2-butinilo y el N-(3-bromofenil)carbamato de 4-hidroxi-2-butinilo.

5 Los N-(3-halofenil)carbamatos de 4-hidroxi-2-butinilo se convierten fácilmente en N-(3-halofenil)carbamatos de 4-halo-2-butinilo por reacción con un agente halogenante apropiado. Entre los agentes halogenantes que pueden emplearse se hallan los halogenuros de tionilo como el cloruro de tionilo, trihalogenuros de fósforo como el tribromuro de fósforo y pentahalogenuros de fósforo como el pentacloruro de fósforo.

10 La halogenación se efectúa convenientemente en condiciones de reacción líquidas. Estas pueden conseguirse mediante el empleo de un exceso de agentes halogenantes que sean líquidos a la temperatura de reacción o, preferentemente, mediante el empleo de disolventes orgánicos inertes como el xileno, benceno, tolueno, cloroformo y tetracloruro de carbono. Es conveniente que  
15 durante la reacción haya presente una base orgánica como la piridina para combinarse con el halogenuro de hidrógeno a medida que se forma en la reacción.

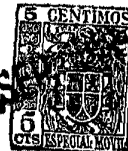
Las temperaturas de reacción variarán considerablemente con los disolventes empleados. Sin embargo, la temperatura ambiente es, en general, satisfactoria para efectuar la reacción con la mayor parte de los agentes halogenantes.

20 La halogenación esencialmente completa se consigue en un periodo de 1 a 3 horas aproximadamente, aunque el tiempo variará evidentemente con el agente halogenante y las otras condiciones empleadas. El producto que se desea puede separarse de la mezcla de reacción por los métodos usuales.

25 Algunos de los carbamatos de halobutinilo que pueden obtenerse a partir de los N-(3-halofenil)carbamatos de 4-hidroxi-2-butinilo, son el N-(3-bromofenil)carbamato de 4-bromo-2-butinilo, el N-(3-clorofenil)carbamato de 4-bromo-2-butinilo, el N-(3-bromofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo y el N-(3-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo.

30 Según se indicó anteriormente, este grupo de carbamatos de 4-halo-2-butinilo constituye un nuevo e inesperado grupo de pesticidas. Dichos compues-

248095



5      tos se ha encontrado que tienen una actividad herbicida, reguladora de crecimiento de plantas, nematocida, protectora de tejidos, fungicida, bactericida o estirpadora de mohos. Aunque, evidentemente, no todos los compuestos poseen cada una de estas actividades, cada compuesto tendrá por lo menos una, y generalmente más de una de ellas.

Las actividades herbicidas y reguladora del crecimiento de plantas de algunos de los compuestos de este invento se determinaron como sigue:

10      Una suspensión química del compuesto se preparó añadiendo a 0,5 g del compuesto en un mortero, 5 gotas de Ultravet 60L (un producto descrito como agente de actividad superficial aniónico del tipo alquil-aril-sulfonato) y la mezcla se trituró en el mortero. Se añadieron algunas gotas de agua y 0,5 ml de solución acuosa de metil-celulosa al 5%. Cuando la mezcla se pudo trabajar, se añadieron 105 ml de agua para convertir la suspensión en una emulsión. Se añadieron 5 ml de una emulsión en queroseno (19% de queroseno y 1% de Emulphor EM -un aceite vegetal polioxietilado- y el resto de agua).

15      En bancales de invernadero se plantaron en hileras, separadas en 10 cm., avena (Avena sativa), trigo, guisantes, rábanos, lino, soja, alfalfa, mijo y remolacha. Se desarrollaron en tiestos, plantas de tomate "Bonnie Best".

20      Cuando los bancales y las plantas de tomate tenían un crecimiento apropiado (7,5-20 cm) se pulverizaron con la emulsión acuosa anterior en una proporción de 4,5 kg de carbonato por 40 áreas. Dos semanas después de la aplicación, se observaron las plantas y los resultados del tratamiento se resumen en la tabla I.

248095



TABLA I

Efectos<sup>a</sup> sobre diversas cosechas

Compues- to"	Avena	Trigo	Guisantes	Rábanos	Lino	Remolacha Azucarera	Alfalfa	Tomate	Soja	Mijo	
5	27	4	G1	GN1	G1N1	G1N1	-	G1N1	EGN2	-	-
	1	0	0	0	N1	N1	-	N1	N1	-	-
	25	0	0	G3N2	0	0	-	0	0	-	-
	2 v	0	0	N1	N1	0	-	N1	0	-	-
	3	G1	0	G1	N1	0	-	N1	EFGN1	-	-
10	4	0	0	N1	0	N1	-	0	0	-	-
	5	0	0	G1	0	G1	-	0	0	-	-
	24	N3	N3	-	4	-	-	N1	N3	-	N3
	14	0	0	0	N2	N2	N1	N1	-	N3	N2
	15	N2	N1	0	N1	N1	0	0	-	N2	N2
15	16	0	0	0	N1	N1	0	N1	-	N2	N1
	12	0	G1	0	N2	N2	N2	N2	-	GN2	N3
	9	0	0	0	N2	N2	N2	N2	-	N2	N2
	26	0	0	0	0	0	0	0	-	0	GN2
	11	0	0	0	0	0	0	0	-	N1	0
20	19	0	0	-	N1	N1	0	0	-	0	0
	18	N1	N1	-	N2	N2	N2	N2	N3	N2	N2
	29	G2	G1	G1	G1	G1	0	-	G	-	-

<sup>a</sup> Clave de clasificación: G = clorosis  
 E = epinastia  
 F = efecto formativo  
 G = inhibición del desarrollo  
 N = necrosis  
 0 = ningún efecto  
 1 = débil (afecta a menos del 25% del follaje)  
 2 = moderado (afecta al 25-70% del follaje)  
 3 = grave (afecta al 71-99% del follaje)  
 4 = plantas muertas.

" Los números se refieren al compuesto del ejemplo que aclara la producción del mismo.

Estos resultados indican que el compuesto 27 es específico para la avena, el compuesto 26 es específico para el mijo y el compuesto 25 es específico para los guisantes.



248095

Para detectar la actividad nematocida de los compuestos en ausencia del factor suelo que complica, se llevó a cabo el siguiente ensayo:

5 Para preparar una suspensión química, se pesaron en un mortero 0,2 g del compuesto, se añadieron dos gotas de Emulphor EL (un agente humectante) y dos gotas de una solución acuosa al 5% de metil-celulosa, se preparó una emulsión y el volumen se llevó hasta 134 ml. con agua. La suspensión se diluyó dando diluciones finales que contenían 500, 50 y 5 ppm del compuesto. A cada dilución, en un tubo de ensayo, se le añadieron 2  
10 gotas de una suspensión de larvas del nematodo Panagrellus, que contenía por lo menos, 150 larvas y los tubos de ensayo se taparon. Al cabo de 7 días, se observó el contenido de los tubos de ensayo. Se anotó como eficaz el compuesto cuando todos los nematodos estaban muertos. Se registró asimismo la concentración a la cual se obtuvo la muerte completa. Los resultados se indican en la tabla siguiente:

15

TABLA II

<u>Compuesto "</u>	<u>Concentración inferior eficaz (ppm) al cabo de 7 días</u>
14	500
15	50
20 13	5
12	50
9	500
6	500
11	500
25 19	500

" Los números se refieren al compuesto del ejemplo que aclara la producción del mismo.

30 En un ensayo en tiesto como nematocida en el que los compuestos se ensayaron en el suelo, el compuesto 24 produjo el 99% de muertes en una proporción de 45 kg/40 áreas y el compuesto 29 produjo el 100% de muertes con



248095

45 kg/40 áreas.

El siguiente ensayo fué para determinar la eficacia de los compuestos, como fungicidas:

Se prepararon placas de agar utilizando 20 ml de solución de agar Czapek (Difco 0559). Las placas de agar se esterilizaron y ajustaron a pH 4,5 con ácido clorhídrico. A continuación se inocularon con extracto del suelo. Discos de papel de filtro (Chicago Apparatus Company 24495) se sumergieron en soluciones del compuesto en acetona al 1%, se secaron y se colocaron en el centro de las placas de agar. Las placas se incubaron a 38° C. Al cabo de 2-4 días, se midió la zona clara en el agar Czapek. Los resultados se indican en la Tabla III.

TABLA III

<u>Compuesto "</u>	<u>Diámetro de agar (mm) de la zona clara Czapek</u>
27	20
15 25	22
2	30
3	30
5	13
24	26
20 sin tratar Control	0

" Los números se refieren al compuesto del ejemplo que aclara la producción del mismo.

Los compuestos 2 y 27 se encontraron eficaces en un 89 y 99,5 empleando 400 ppm. frente al tizón del trigo (Puccinia rubigo-vera tritici).

Los siguientes ejemplos aclaran la preparación de compuestos específicos dentro de los límites de este invento.

Ejemplo 1

N-(4-nitrofenil) carbonato de 4-cloro-2-butinilo

5 CENTIMOS  
- 1 SEP 61  
ESTADOS UNIDOS

248095

Una solución bencénica (100 ml) de 10,4 g (0,1 mol) de 4-cloro-2-butin-1-ol, 16,4 g (0,1 moles) de isocianato de 4-nitrofenilo y 3 gotas de piridina, se calentaron a reflujo durante 3 horas. La solución se filtró y se añadieron al filtrado unos 200 ml de n-hexano. El precipitado cristalino se separó por filtración y se secó al aire. La recrystalización de una mezcla de n-hexano-benceno produjo 11,8 g (44%) de producto cristalino. La recrystalización posterior dió lugar al producto puro, que funde a 129-129,5° C.

Ejemplo 2

N-(3-nitrofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

4-cloro-2-butin-1-ol (0,1 moles), isocianato de 3-nitrofenilo (0,1 moles) y 5 gotas de piridina se calentaron a reflujo en una solución bencénica como en el ejemplo 1, produciendo 20 g (75%) de producto cristalizado de punto de fusión 92-94° C. El producto recrystalizado fundió a 92-93,5° C.

Ejemplo 3

N-(2-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

4-cloro-2-butin-1-ol (0,1 moles), isocianato de 2-clorofenilo (0,1 moles) y 3 gotas de piridina se calentaron a reflujo en benceno, según se describió en el ejemplo 1, dando 11,4 g (44%) de producto cristalino que funde a 37-39° C.

Ejemplo 4

N-(4-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

4-cloro-2-butin-1-ol (0,1 moles), isocianato de 4-clorofenilo (0,1 moles) y 5 gotas de piridina se calentaron a reflujo en benceno según se describió en el ejemplo 1, dando 18,6 g (72%) de producto cristalino que funde a 102-104° C.

Ejemplo 5

N-(2,5-diclorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

4-cloro-2-butin-1-ol (0,1 moles), isocianato de 2,5-diclorofenilo (0,1 moles)



248095

les) y 5 gotas de piridina se calentaron a reflujo en benceno, según se describió en el ejemplo 1, dando 9,7 g (33%) de producto cristalino, punto de fusión 69-71° C. La recristalización elevó el punto de fusión a 70-71° C.

Ejemplo 6

N-(4-bromofenil)carbonato de 4-cloro-2-butinilo

A una mezcla de 17,2 g (0,1 moles) de 4-bromoanilina y 7,9 g (0,1 moles) de piridina en 50 ml de éter se le añadieron 16,7 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo a 35° C. La mezcla resultante se lavó con agua, la capa etérea se separó y se concentró dando un residuo sólido. El residuo se disolvió en benceno, se añadió n-hexano y la mezcla se enfrió para precipitar el producto cristalino que se separó por filtración. La recristalización del producto bruto de benceno-n-hexano dió un producto blanco, cristalino, que funde a 101-103° C.

Ejemplo 7

N-(4-acetofenil)carbonato de 4-cloro-2-butinilo

La reacción de 0,1 moles de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo y 0,1 moles de 4-aminoacetofenona, en presencia de 0,1 moles de piridina, según se describió en el ejemplo 6, dió 24 g (90%) de producto bruto, que cuando se purificó por recristalización fundió a 142-144° C.

Ejemplo 8

N-(4-fenil-fenil)carbonato de 4-cloro-2-butinilo

A una mezcla de 16,9 g (0,1 moles) de 4-aminobifenilo y 7,9 g (0,1 moles) de piridina en 100 ml de éter, se le añadieron 16,7 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo a 35° C. La mezcla se dejó estar a temperatura ambiente durante una hora aproximadamente y a continuación se lavó con agua. La capa etérea se secó y el éter se eliminó por destilación a presión reducida, dando un residuo sólido que pesó 24,1 g (81%). El residuo se disolvió en benceno y se añadió n-hexano precipitando el producto bruto que funde a 87-89° C.

248095



Ejemplo 9

N-(2-benzotiazol)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

A una solución de 15,0 g (0,1 moles) de 2-aminobenzotiazol en 100 ml de acetona se le añadieron 16,7 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo a 20-40° C. aproximadamente. Se formó un precipitado blanco, que se separó por filtración, dando 21 g que funden a 213-215° C (deso). La re-  
cristalización de etanol absoluto dió lugar al producto purificado que fundió a 197° C (deso) que tenía el análisis siguiente:

		<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>
10	Carbono	51,34	51,6
	Hidrógeno	3,24	3,2
	Cloro	15,5	14,9

Ejemplo 10

N-(beta-naftil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

A una mezcla de 14,3 g (0,1 moles) de beta-naftilamina y 7,9 g (0,1 moles) de piridina en 100 ml de benceno se le añadieron 16,7 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo aproximadamente a 60-80° C. Después de dejar estar durante una hora la solución bencénica se lavó con agua, se secó y se vertió a continuación en n-hexano frío. El producto bruto cristalino (20 g; 73%) que se obtuvo por filtración fundió a 83-84° C. La re-  
cristalización de una mezcla de n-hexano-benceno dió lugar al producto puro que funde a 84-85° C.

Ejemplo 11

N-(alfa-naftil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

Se hizo reaccionar alfa-naftilamina (0,1 moles) con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo (0,1 moles) en presencia de piridina, según se describió en el ejemplo 6. El producto bruto se lavó a fondo dos veces con agua y se secó al aire. El material bruto se disolvió a continuación en benceno calien-

248095



te, se filtró y se diluyó con n-hexano. Por enfriamiento precipitaron 21,0 g (77%) de peso bruto, que se separó por filtración y fundió a 101-103° C. La recrystalización de una mezcla etanol-agua dió lugar al producto purificado, que funde a 103-104° C.

5

Ejemplo 12

N-(2-metoxifenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

10

A una mezcla de 12,3 g (0,1 moles) de o-anisidina y 7,9 g (0,1 moles) de piridina en 50 ml de eter, se le añadieron 16,7 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo a unos 35° C. La mezcla resultante se enfrió y se extrajo dos veces con agua y la capa etérea se separó y se secó. El éter se eliminó por destilación a presión reducida, dando 21 g (82%) de un aceite, que no cristalizó.

Ejemplo 13

N-(4-metilfenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

15

17,0 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo se añadieron gota a gota a 10-15° C a una solución bencénica agitada (200 ml) de 10,7 g (0,1 moles) de p-toluidina y 7,9 g (0,1 moles) de piridina, durante un periodo de unos 30 minutos. Se continuó la agitación durante 3 horas y a continuación la solución se vertió en 600 ml de agua, se agitó y se separó la capa bencénica. La capa bencénica se secó sobre sulfato magnésico, se filtró y el filtrado se diluyó con unos 600 ml de n-hexano, precipitando un sólido cristalino, que se separó por filtración. Después de lavar con n-hexano y secar, el producto pesó 16 g (67,5%) y fundió a 92-94° C. Después de recrystalizar de n-hexano, el producto purificado fundió a 93-94° C.

20

25

Ejemplo 14

N-(2-metilfenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

Se hizo reaccionar o-toluidina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo, según se describió en el ejemplo 6, dando 10,1 g (42,6%) de producto crista-



lino que funde a 48-49° C.

248095

Ejemplo 15

N-(3-metilfenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

5 Se hizo reaccionar m-toluidina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo según se describió en el ejemplo 6, dando 14,2 g (60%) de producto que funde a 47,5-48,5° C.

Ejemplo 16

N-(2-bromofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

10 Se hizo reaccionar 2-bromoanilina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo, según se describió en el ejemplo 6, dando 13 g (43%) de producto bruto, que funde a 54-55° C. La recristalización elevó el punto de fusión a 55-56° C.

Ejemplo 17

N-metil-N-fenilcarbamato de 4-cloro-2-butinilo

15 Se hizo reaccionar N-metilaminilina (10,7 g; 0,1 moles) con 17,0 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo en presencia de piridina, según se describió en el ejemplo 6. Por dilución con hexano y enfriamiento no precipitó ningún material cristalino. El hexano y benceno se separaron por destilación a presión reducida y el disolvente residual se eliminó manteniendo el residuo a 4 mm de presión de Hg durante 4 horas. El líquido residual pesó 20,8 g  
20 (88%);  $N_D^{24} = 1,5454$  y dió el análisis siguiente:

	<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>
Carbono	60,7	57,6
Hidrógeno	5,1	4,85

Ejemplo 18

25

N-(2-cloro-4-nitrofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

A una solución bencénica agitada (400 ml) de 17,3 g (0,1 moles) de 2-cloro-4-nitroanilina y 7,9 g (0,1 moles) de piridina se le añadieron gota a gota, con agitación, 17,0 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-bu-

248095



tinilo a 10-15° C. La agitación se continuó durante dos horas, la mezcla de reacción se vertió en 500 ml de agua y se agitó, a continuación se filtró. La capa bencénica se separó del filtrado, se secó sobre sulfato magnésico y se diluyó con 600 ml de n-hexano. Después de un reposo de 1 hora aproximada-  
 5 mente, el precipitado amarillo se separó por filtración y se secó dando 11,1 g (36%) de producto que fundía a 72-74° C. La recristalización hizo elevar el punto de fusión a 74-75° C y el material dió el análisis siguiente:

	<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>
Carbono	43,5	42,9
10 Hidrógeno	2,6	2,9

Ejemplo 19

N,N-difenilcarbamato de 4-cloro-2-butinilo

A una solución bencénica agitada (250 ml) de 16,9 g (0,1 moles) de difenilamina y 7,9 g (0,1 moles) de piridina se le añadieron gota a gota, a 15-  
 15 20° C., 17,0 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo durante un periodo de una hora. Se continuó la agitación durante otras 2 horas y la mezcla de reacción se vertió en agua. La capa bencénica se separó y se lavó con ácido clorhídrico diluido frío, a continuación con agua y se secó sobre sulfato magnésico. El benceno se eliminó por destilación a presión reducida y el  
 20 material volátil residual, se eliminó manteniendo el residuo a 4 mm de presión de Hg, durante 4 horas. El líquido residual pesó 28 g (93%):  $n_D^{20} = 1,5987$ , y dió el siguiente análisis:

	<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>
Carbono	68,5	69,2
25 Hidrógeno	4,7	5,2

Ejemplo 20

N-(4-fenilazofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

A una mezcla agitada de 19,7 g (0,1 moles) de p-aminoazobenceno y 7,9 g (0,1 moles) de piridina en 300 ml de benceno se le añadieron gota a gota, con  
 30 agitación, 17,0 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo a unos

248095



15-20° C. Se continuó la agitación durante 4 horas y la mezcla se vertió entonces en un litro de agua y se agitó. El material cristalino insoluble se separó por filtración, dando 9,9 g. de p. fusión 130-131° C. La capa bencénica se separó del filtrado y se diluyó con n-hexano, precipitando 12,7 g de producto cristalino que funde a 129-130° C. que se recogió por filtración. Los productos cristalinos combinados se recrystalizaron de benceno-n-hexano, dando el producto cristalino purificado p. de fusión 130-131° C.

#### Ejemplo 21

##### N-(4-hidroxifenil)carbonato de 4-cloro-2-butililo

10 A una solución agitada de 10,9 g (0,1 moles) de 4-aminofenol y 7,9 g (0,1 moles) de piridina en 200 ml de acetona se le añadieron gota a gota 17,0 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butililo a 10-15° C. Se continuó la agitación durante tres horas a temperatura ambiente y la mezcla se vierte a continuación en 1 litro de agua. El aceite que se separa cristaliza y se separa por filtración. El producto bruto se recoge por filtración, se recrystaliza de benceno y se decolora con carbón activo, dando 9,5 g que funden a 122-123° C.

#### Ejemplo 22

##### N-(4-carboxifenil)carbonato de 4-cloro-2-butililo

20 Se hizo reaccionar ácido g aminobenzoico (0,1 moles) con 0,1 moles de clorocarbonato de 4-cloro-2-butililo, según se describió en el ejemplo 6. El producto bruto cristalino obtenido de la mezcla acetona-agua se recrystalizó de benceno-acetona y a continuación se disolvió en solución diluida fría de hidróxido sódico, la solución se filtró y el filtrado se aciduló con ácido clorhídrico diluido. El precipitado cristalino se separó por filtración y se secó, dando 18,6 g que resultaron contraerse débilmente a 170° y fundir a 180-184° C. El producto dió el análisis siguiente:

	<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>
30 C Carbono	53,9	54,2
H Hidrógeno	3,8	4,0

248095



Ejemplo 23

N-furfuril-carbamato de 4-cloro-2-butinilo

A una mezcla agitada de 9,7 g (0,1 moles) de furfurilamina y 7,9 g (0,1 moles) de piridina en 200 ml de benceno se le añadieron gota a gota a 10-15° C, 17,0 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. Se continuó la agitación durante 3 horas y la mezcla se vertió en un volumen igual de agua. La capa bencénica se separó y se secó sobre cloruro cálcico. Por dilución de la solución bencénica seca con 700 ml de n-hexano y enfriamiento precipitaron 8,5 g (37%) de material bruto p. fusión 48-52° C. La recristalización de una mezcla n-hexano-benceno dió el producto puro que funde a 52,-52,5° C.

Ejemplo 24

Carbamato de 4-cloro-2-butinilo

A una solución de 20 g de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo en 250 ml de benceno se le hizo pasar amoníaco durante 15 minutos. La mezcla se vertió a continuación en 400 ml de n-hexano y el precipitado cristalino se separó por filtración. El material cristalino se puso en suspensión en dioxano, se filtró y el filtrado se diluyó con n-hexano con lo cual precipitó el producto cristalino. El aislamiento por filtración dió 6,8 g que fundieron a 92-94° C. La recristalización dió el producto purificado que funde a 95-96° C.

Ejemplo 25

N-(2-nitrofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

Una solución bencénica (100 ml) de 10,4 g (0,1 moles) de 4-cloro-2-butinil-ol, 16,4 g (0,1 moles) de isocianato de 2-nitrofenilo y 3 gotas de piridina se calentaron a reflujo durante tres horas. La solución se enfrió y se filtró. Se añadieron aproximadamente 200 ml de n-hexano al filtrado, la solución se enfrió en un baño de hielo y el producto cristalino se separó por filtración. La recristalización de benceno después del tratamiento con carbón activo produjo 7,8 g de cristales amarillos. El producto purificado (agujas amarillas) fundió a 67-68° C. y dió el análisis siguiente:

248095



- 1 SE

	<u>C</u>	<u>H</u>
Calculado	49,2	3,4
Encontrado	49,4	3,4

Ejemplo 26

5

N-(4-cianofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

A una mezcla de 11,8 g (0,1 moles) de 4-cianoanilina y 7,9 g (0,1 moles) de piridina en 50 ml de éter se le añadieron 16,7 g (0,1 moles) de clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo aproximadamente a 35° C. La capa etérea se diluyó con otros 50 ml de éter, se extrajo con agua y se secó sobre sulfato sódico.

10

Se añadieron 100 ml de n-hexano, la solución se enfrió y se filtró aislando 21 g (85%) de producto bruto. La recristalización de una mezcla benceno-n-hexano dió lugar a 12 g que fundieron a 130-132° C. El producto purificado fundió a 133-134° C, dando el análisis siguiente:

	<u>C</u>	<u>H</u>
Calculado	58,0	3,6
Encontrado	58,2	3,7

15

Ejemplo 27

N-(3-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

Una solución bencénica (100 ml) de 10,4 g (0,1 moles) de 4-cloro-2-butinil-1-ol, 15,3 g (0,1 moles) de isocianato de 3-clorofenilo y 3 gotas de piridina se calentaron a reflujo durante 3 horas. La solución enfriada se diluyó a continuación aproximadamente con dos veces su volumen de éter de petróleo y el producto cristalino se retiró por filtración. La recristalización del producto bruto de una mezcla de n-hexano y benceno dió 16,5 g (64%) de producto que fundió a 71-73° C. Posteriores recristalizaciones elevaron el punto de fusión a 75-76° C.

20

25

Anál. Calc. para C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> OCl <sub>2</sub> N:	C, 51,2;	H, 3,5
Encontrado :	C, 50,7;	H, 3,2

248095

Ejemplo 28N-(3-clorofenil)-carbamato de 4-bromo-2-butinilo

Se preparó N-(3-clorofenil)carbamato de 4-bromo-2-butinilo por reacción de isocianato de 3-clorofenilo con 4-bromo-2-butin-1-ol, según se describió en el ejemplo 27. El producto cristalizado fundió a 76-78° C. y dió el siguiente análisis:

Anál. Calc. para  $C_{11}H_9BrClN_2$ : C, 43,7 ; H, 3,0  
 Encontrado: C, 43,33; H, 3,1

Ejemplo 29N-(3-bromofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo

A una solución agitada de 68,8 g (0,4 moles) de 3-bromoanilina en 300 ml de cloroformo se le añadieron lentamente 33,4 g (0,2 moles) de cloroformiato de 4-cloro-2-butinilo a 10-15° C. y se continuó la agitación durante una hora. El clorhidrato de 3-bromoanilina cristalizado se separó por filtración y el filtrado de cloroformo se diluyó aproximadamente con un litro de hexano. Después de un reposo de unos 30 minutos, el producto cristalino que había precipitado se separó por filtración dando 52 g (86%) de producto. La recrystalización de una mezcla de benceno-n-hexano produjo cristales fibrosos blandos que fundieron a 78-78,5° C y dieron el siguiente análisis:

Anál. Calc. para  $C_{11}H_9BrClN_2$ : C, 43,7 ; H, 3,0  
 Encontrado: C, 44,1 ; H, 3,28

Ejemplo 30

Se preparó el 1,2-bis(4-cloro-2-butinil)carbamato de fenileno haciendo reaccionar o-fenilendiamina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto fundió a 120-121° C.

Ejemplo 31

Se preparó N-(2-metil-5-nitrofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar 4-nitro-2-aminotolueno con clorocarbonato de 4-cloro-2-buti-

248095



nilo. El producto fundió a 133-134° C.

Ejemplo 32

Se preparó N-(2-nitro-4-metilfenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar 3-nitro-4-aminotolueno con clorocarbonato de 4-cloro-2-bu-  
5 tinilo. El producto fundió a 65-66° C.

Ejemplo 33

Se preparó el N-(2-metil-3-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar 3-cloro-2-metilanilina con clorocarbonato de 4-cloro-2-  
butinilo. El producto fundió a 88-89° C.

10

Ejemplo 34

Se preparó el N-(2-metil-4-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar el clorhidrato de 4-cloro-2-metilanilina con clorocarbo-  
nato de 4-cloro-2-butinilo. El producto fundió a 90-91°.

Ejemplo 35

15

Se preparó el N-(2-bromo-4-metilfenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo ha-  
ciendo reaccionar 2-bromo-4-metilanilina con clorocarbonato de 4-cloro-2-buti-  
nilo. El producto fundió a 81-82,5° C.

Ejemplo 36

20

Se preparó el N-(2-,4-dimetilfenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo ha-  
ciendo reaccionar 2,4-dimetilanilina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butini-  
lo. El producto fundió a 81-81,5° C.

Ejemplo 37

25

Se preparó el N-(2,5-dimetoxifenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo ha-  
ciendo reaccionar 2,5-dimetoxianilina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butini-  
lo. El producto fundió a 45-46° C.

Ejemplo 38

Se preparó el N-dodecilcarbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reac-  
cionar dodecilamina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto  
fundió a 184-186° C.



248095

Ejemplo 39

Se preparó el N-bencilcarbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar bencilamina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto fundió a 70-71° C.

5

Ejemplo 40

Se preparó el N-ciclohexilcarbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar ciclohexilamina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto fundió a 92-94° C.

Ejemplo 41

10 Se preparó el N-(2-tiazolil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar el 2-aminotiazol con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto fundió a 142-143° C.

Ejemplo 42

15 Se preparó el N-(2,4-dinitrofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar 2,4-dinitroanilina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto fundió a 121-122,5° C.

Ejemplo 43

20 Se preparó el N-hexilcarbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar n-hexilamina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto era un aceite oscuro.

Ejemplo 44

Se preparó piperidinocarbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar piperidina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto era un aceite de color naranja.

25

Ejemplo 45

Se preparó morfolinocarbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar morfolina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto era un aceite pardo.

Ejemplo 46

30

Se preparó N-t-butilcarbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccio-

248095



nar t-butilamina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto era un aceite.

Ejemplo 47

Se preparó el N-(2-piridil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar 2-aminopiridina con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto fundió a 148-150° C.

Ejemplo 48

Se preparó el N-(3-3-cetohexametilenimino)carbamato de 4-cloro-2-butinilo haciendo reaccionar el clorhidrato de 3-amino-epsilen-caprolactama con clorocarbonato de 4-cloro-2-butinilo. El producto fundió a 164-165,5° C.

Ejemplo 49

N-(3-clorofenil)carbamato de 4-hidroxi-2-butinilo

Una solución de 15,5 g (0,1 moles) de isocianato de 3-clorofenilo en 50 ml de acetona se añadió gota a gota con agitación a una solución acotónica (300 ml) de 43,0 g (0,5 moles) de 2-butin-1,4-diol a temperatura ambiente. La solución resultante se agitó y se calentó a reflujo durante una hora. La solución se enfrió y a continuación se diluyó con 750 ml de agua, se hirvió para eliminar la mayor parte de la acetona, se filtró en caliente y el filtrado se enfrió. El precipitado cristalino se eliminó por filtración, dando 15,0 g de N-(3-clorofenil)carbamato de 4-hidroxi-2-butinilo cristalizado, de color crema, p.f. 78-82° C. Esto representa un rendimiento del 65%, referido al isocianato de 3-clorofenilo. El material insoluble en agua (5,1 g) que se filtró de la solución acuosa caliente fundió a 120-125° C y se supuso que era el bis-carbamato bruto. La evaporación del filtrado a sequedad produjo 34,4 g (96% de recuperación) del butindiol sin reaccionar.

Después de recristalización de agua, el carbamato de hidroxibutinilo purificado, funde a 86,5-87° C.

Ejemplo 50

N-(3-bromofenil)carbamato de 4-hidroxi-2-butinilo

Se preparó el N-(3-bromofenil)carbamato de 4-hidroxi-2-butinilo por el





248095

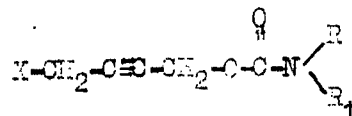
por destilación a presión reducida. El residuo se disolvió en unos 20 ml de benceno caliente. La mitad de la solución bencénica se colocó en una columna de alúmina. La elución con unos 100 ml de una mezcla bencencéter (90:10 en volumen) y la eliminación posterior del disolvente del eluato, produjo un residuo que por recristalización dió 658 mg (31%) de N-(3-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo, p.f. 76-77° C.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 24 de Marzo de 1958, bajo los números 723.133; el 29 de Octubre de 1958, Número 770.266 y 14 de Enero de 1959, número 786.674, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

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

1.- Un método de preparar compuestos de la fórmula:



que comprende la reacción de un halocarbonato de 4-halo-2-butinilo con un compuesto de la fórmula:

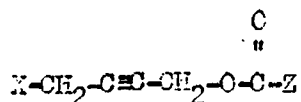


en la que X es un halógeno y R y R<sub>1</sub> son hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo sustituido en el núcleo, alquenilo, alquinilo, hidroxialquilo, un grupo heterocíclico, grupos aralquenilo o cicloalquilo-alquilo inferior o grupos en los que -N  $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}$  representa un grupo heterocíclico con el nitrógeno en el anillo, excepto que R no sea un fenilo sin sustituir cuando R<sub>1</sub> es hidrógeno; o bien haciendo reaccionar un 4-halo-2-butinól con un compuesto de la fórmula:

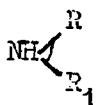


en la que R tiene el significado indicado anteriormente excepto hidrógeno; o bien haciendo reaccionar 2-butin-1,4-diol con un isocianato de 3-halofenilo y halogenando el hidroxí-compuesto resultante.

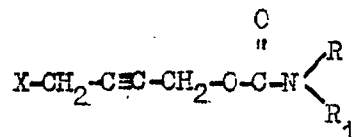
2.- Un método que comprende la reacción de un compuesto de fórmula:



con un compuesto de la fórmula:

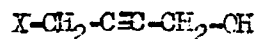


para producir un compuesto de la fórmula:



en la que X es un halógeno, Z es un halógeno reactivo y R y R<sub>1</sub> son hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo sustituido en el núcleo, alqueno, alquinilo, hidroxialquilo, un grupo heterocíclico, aralqueno o cicloalquilo-alquilo inferior o grupos en los que  $\text{-N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{R}_1 \end{array}$  represente un grupo heterocíclico con el nitrógeno en el anillo, excepto que R<sub>1</sub> no sea un fenilo sin sustituir cuando R<sub>1</sub> es hidrógeno.

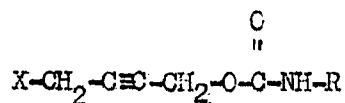
3.- Un método que comprende la reacción de un compuesto de fórmula:



con un compuesto de fórmula:



para producir un compuesto de fórmula:



en la que X es un halógeno reactivo y R es un término del grupo que consta de alquilo, naftilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo sustituido en el núcleo, al-



quenilo, alquinilo, un grupo heterocíclico, aralquenilo y cicloalquilo-alquilo inferior.

4.- Un método que comprende la reacción de 2-butin-1,4-diol con un isocianato de 3-halofenilo produciendo un N-(3-halofenil)carbamato de 4-hidroxi-  
5 2-butinilo y la reacción del citado compuesto con un agente halogenante, produciendo un N-(3-halofenil)carbamato de 4-halo-2-butinilo.

5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el grupo halógeno es cloro.

6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el grupo halógeno es bromo.  
10

7.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 4 a 6, en el que un mol del citado diol se hace reaccionar por lo menos con 4 moles de dicho isocianato.

8.- Un método de producción de un N-(3-halofenil)carbamato de 4-hidroxi-  
15 2-butinilo, que comprende la reacción de un isocianato de 3-halofenilo con un exceso de 2-butin-1,4-diol.

9.- Un método que comprende la reacción del N-(3-halofenil)carbamato de 4-hidroxi-2-butinilo con un agente halogenante, produciendo un N-(3-halofenil)carbamato de 4-halo-2-butinilo.

10.- Un método de tratamiento de plagas y/o de regulación del crecimiento de hierbas que comprende el contacto de las mismas con una cantidad eficaz de cualquiera de las composiciones de las reivindicaciones 10 a 43.  
20

11.- Un método de preparar carbamatos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.  
25

Esta Me-

248095

- 1 SEP



moria, consta de veintiocho hojas y la presente, escritas a máquina, por una sola cara.

Alberto de Elzabura  
Por Fidei

