

280583

PAPELES DE INVESTICION

280583

Caso 444/1-2-3



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas"

Solicitante:

IRAY & BAKER LIMITED

entidad inglesa, residente en
Dagenham, Essex, Inglaterra

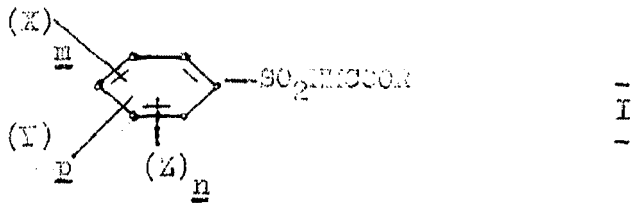
Este invento se refiere a perfeccionamientos en, o relativos a, composiciones herbicidas.

5. Se ha descubierto que determinados ésteres sulfonilcarbónicos, sus sales de metales al-

- 6 SEP 1951

280583 -2-

calinos, por ejemplo sus sales de sodio o de potasio y sus sales de cesonio y de pirinas, tienen propiedades herbicidas selectivas, valiosas. Los esterres sulfonilcarbámicos, tienen la fórmula general



- 5. en la que X representa un átomo de halógeno, con preferencia un átomo de cloro; Y representa un grupo nitro, amino primario, mono- o di-alkilamino inferior; mono-acilamino inferior; N-alkilformilamino inferior o mono-alcóxicarbonilamino inferior; Z representa un grupo metilo; R representa un grupo metilo, etilo, alilo o 2-metoxietilo; m representa 0, 1, 2, 3 o 4; n representa 0 o 1 y p representa 0 o 1 siendo por lo menos igual a la unidad la suma de m, n y p. Los sustituyentes pueden hallarse en cualquier posición en el anillo.
- 10.
- 15.

La denominación "alquilo inferior" y "acilo inferior" se utilizaren esta memoria para indicar grupos que contengan de 1 a 4 átomos de carbono, y la denominación "alcóxi inferior" sirve para indicar un grupo que contenga de 1 a 3 átomos de carbono,

- 20. Debe tenerse presente que, cuando en esta memoria se hace referencia a los esterres sulfonilcarbámicos, se trata de indicar también
- 25.



280583 -5-

sus sales de metales alcalinos de amonio y de anidas, siempre que el contexto lo permita.

- De acuerdo con una característica de este invento, las composiciones herbicidas contienen uno o más esteres sulfonilcarbámicos, según se ha definido, asociados con por lo menos un diluyente sólido compatible o un aceite mineral, animal o vegetal compatible, adecuado para usarse en composiciones herbicidas, o contienen uno o más
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- de los esteres sulfonil carbámicos como antes se ha definido, en asociación con por lo menos un diluyente líquido compatible, adecuado para usarse en composiciones herbicidas (distintas de un aceite mineral, animal o vegetal) y un agente de mojadura, dispersión o emulsificación. Las composiciones herbicidas en las que el ester sulfonilcarbámico está asociado con un diluyente sólido o un aceite mineral, animal o vegetal, contienen también con preferencia un agente de mojadura, de dispersión o de emulsificación. Con preferencia, las composiciones contienen de 0,05 a 50% en peso del ester sulfonil carbámico.

- Son ejemplos de diluyentes sólidos adecuados, el talco, la magnesia calcinada, la tierra de infusorios, el fosfato tricálcico, el corcho pulverizado, el negro de carbón absorbente, una arcilla tal como caolín, o bentonita o un agente sólido apropiado de mojadura o dispersión. Las composiciones sólidas que pueden adoptar la forma de polvos, gránulos o polvillos sus-
- 25.
- 30.



-65-

280583 -4-

- ceptibles de mojarse se preparan con preferencia moliendo los esteres sulfonilcarbónicos de la fórmula I, con los diluyentes sólidos, o impregnando los diluyentes sólidos con soluciones de los esteres sulfonilcarbónicos en disolventes volátiles, evaporando los disolventes y, si es necesario, moliendo los productos para obtener los polvos. Los tipos granulares pueden prepararse absorbiendo los esteres sulfonilcarbónicos, disueltos en disolventes volátiles, en el diluyente sólido en forma granular, y evaporando los disolventes, o granulando composiciones en forma pulverulenta obtenidas como se ha descrito anteriormente. Los agentes de mojadura, de dispersión o de emulsificación que con preferencia se hallan presentes, especialmente en polvos susceptibles de mojarse, pueden ser de tipo iónico o no-iónico, por ejemplo sulforricinoleatos, derivados de amonio cuaternarios, o productos basados en condensados de óxido de etileno, tal como condensados de óxido de etileno con octilfenol, o esteres de ácidos grasos, de anhidrosorbitoles, que se hayan hecho solubles por esterificación de los grupos hidroxilares, por condensación con óxido de etileno.
5. Es preferible utilizar agentes del tipo no-iónico por no ser sensibles a los electrolitos. Los polvos mojables, de acuerdo con este invento, pueden tratarse con agua inmediatamente antes de usarse, para proporcionar emulsiones o suspensiones en condiciones de aplicación.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

280583 -5-



- Las composiciones líquidas de acuerdo con este invento, presentan normalmente la forma de soluciones, suspensiones o emulsiones de los ésteres sulfonocarbónicos que contienen un agente de mojadura, de dispersión o de emulsificación. Estas emulsiones y soluciones se preparan en medios acuosos, orgánicos o acuoso-orgánicos tales como acetofenona, inoformona, tolueno o xileno, o aceites minerales, animales o vegetales (o mezclas de estos diluyentes), conteniendo agentes de mojadura, de dispersión o de emulsificación del tipo iónico o no-iónico, por ejemplo los del tipo antes descrito. Con respecto a las composiciones sólidas, se prefieren los agentes de mojadura, de dispersión y de emulsificación, del tipo no-iónico, a causa de su carencia de sensibilidad a la presencia de electrolitos. Cuando se desee, las emulsiones de los ésteres sulfonocarbónicos pueden usarse en forma de concentrados auto-emulsionadores, que contengan las sustancias activas disueltas en los antes emulsionadores o en disolventes que contengan agentes de esta naturaleza compatibles con los ésteres activos; la sencilla adición de agua a estos concentrados, proporciona composiciones en condiciones de empleo. Las composiciones líquidas, se preparan disolviendo, suspendiendo o emulsionando los compuestos de la fórmula I, en medios líquidos.

30. Las composiciones en forma de aero-

280583 -6-



soles que contengan uno o más de los ésteres carbámicos de la fórmula I, quedan también comprendidas en el alcance de este invento.

3. Cualquiera de las composiciones anteriores, puede contener, adicionalmente, adhesivos u otros aditivos convencionales.

Si se desea, las composiciones herbicidas pueden contener, además, otros compuestos herbicidamente activos tales como MCPB, (ácido γ -(4-cloro-2-metilfenoxi)butírico); 2,4-DB (ácido γ -(2,4-diclorofenoxi)butírico), MCPA (ácido 4-cloro-2-metilfenoxi-acético); 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético); 2,4,5-T (ácido 2,4,5-triclorofenoxi-acético); fenilcarbamatos y ureas, por ejemplo profam (isopropil-*N*-fenilcarbamato) y cloroprofam (isopropil-*N*-(3-clorofenil)carbamato) y dalapon (sodio) (α, α -dicloropropionato sódico).

Este invento comprende también el empleo de composiciones herbicidas que contengan por lo menos un éster sulfonilcarbámico como antes se define, junto con uno o más diluyentes compatibles, para controlar el crecimiento de las hierbas perjudiciales. Las composiciones pueden aplicarse antes o después de que dichas hierbas aparezcan sobre la superficie del suelo.

Un grupo preferido de ésteres sulfonilcarbámicos para usarse en este invento son los de la fórmula general I, en los que m y n son ambas cero y el sustituyente Y está en posición 4. Los

280583 -7-



- esteros de este grupo preferido en los que se representa un grupo nitró, un grupo amina primaria, un grupo mono-acilamino inferior, especialmente un grupo acetamido, o un grupo mono-alcoylicarbonil-amino inferior, tienen propiedades herbicidas especialmente valiosas; las composiciones herbicidas que contienen estos cuerpos, pueden usarse para controlar, por aplicación antes o después de la aparición hierbas perjudiciales tales como Wild Oats (*Avena fatua*), Perennial Rye Grass (*Lolium perenne*), Echinochloa (*Echinochloa crusgalli*), Green Foxtail (*Setaria viridis*), Crabgrass (*Digitaria sanguinalis*), Foxtail (*Alopecurus pratensis*); Hayweed (*Matricaria inodora*); Corn Marigold (*Chrysanthemum segetum*); Groundsel (*Senecio vulgaris*); Black Bindweed (*Polygonum convolvulus*); Redshank (*Polygonum persicaria*); Couch Grass (*Agropyron repens*); Creeping Bent (*Agrostis stolonifera*); Fat Hen (*Chenopodium album*); Dock (*Rumex sp.*); Annual Meadow Grass (*Poa annua*); Charlock (*Sinapis arvensis*); Goose Grass (*Eleusine indica*); Annual Sow Thistle (*Senecio sp.*); Creeping Thistle (*Cirsium arvensis*), y *Amaranthus sp.*, en cultivos de cebollas, rábanos, nabos, mostaza, lepirio, remolacha, alfalfa, trébol, guías, guía francesa, guisantes, lentejas, zanahoria, girasol, patata, tomate, linaza, "kale", soja, cacahuet y algodón, sin deterioro apreciable para las cosechas en dosis normales para controlar las hierbas perjudiciales. Las denominaciones "antes de la aparición" y
5.
10.
15.
20.
25.
30.

280583 -3-



- "después de la aparición", tal como se usan en esta memoria, se refieren a la aparición de la cosecha. Las composiciones pueden usarse también para controlar hierbas perjudiciales tales como
5. cesped en terrenos en barbecho o sin cultivar, o sea en tierras no destinadas a cultivo alguno. Las dosis precisas y el modo y momento de la aplicación, varían de acuerdo con la naturaleza de la planta o plantas a controlar, la cosecha de que
10. se trate y el efecto deseado. En general, teniendo presentes estos factores, proporcionan buenos resultados dosis de material activo de 1 a 10 libras por acre (0,454 kg por 40,47 areas).
- Las composiciones del interes sobresaliente en este grupo preferido, son las que contienen compuestos de la fórmula I en la que el único sustituyente Y, en la posición 4, representa nitro, amino primario, acetamido o metoxycarbonilamino y R representa metilo o etilo y, en especial, los que contienen p-aminobencenosulfonilcarbamato de metilo, p-nitrobencenosulfonilcarbonato de metilo y p-metoxicarbonilbencenosulfonilcarbamato de metilo, que son especialmente útiles para el control de Wild Oat, Couch Grass, Green
15. Foxtail, Creeping Bent, Goose Grass, Foxtail, Annual Meadow Grass, Mayweed, Polygonum sp.,
20. Groundsel, Dock, Charlock, Annual Sow Thistle, Crabgrass y Corn Parigold, en cultivos de remolacha azucarera, linaza, guisantes, trébol, algodón
25. soja, patata, tomate, y "kalo", por aplicación des-
- 30.

280583 -3-



-6

pués de la aparición y en el control, antes de la aparición de Wild Oat, Foxtail, Annual Meadow Grass, Fat Hen, Mayweed, y Polygonum sp. en cultivos de guisantes, judías, judías francesas y soja. Las composiciones que contienen p-nitrobenzenosulfonilcarbamato de metilo, o p-aminobencenosulfonilcarbamato de metilo, son especialmente útiles para el control, después de la aparición de la Wild Oat en el cultivo de remolacha azucarera.

- 5.
- 10. Las composiciones que contienen p-nitrobenzenosulfonilcarbamato de metilo, son también especialmente útiles para el control antes de la aparición de Goose Grass y Crabgrass en los cultivos de algodón y soja. Las composiciones que contienen p-aminobencenosulfonilcarbamato de metilo, son también especialmente útiles para el control, después de la aparición, del Wild Oat, Polygonum sp., Green Foxtail y Charlock en los cultivos de linaza. Las composiciones que contienen p-metoxicarbonilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo, son especialmente útiles en el control, después de la aparición del Crabgrass en el cultivo del algodón.
- 15.
- 20.

Las composiciones que contienen los esteres del grupo preferido y en las que el único sustituyente Y en la posición 4 representa un mono-alkilamino inferior, con preferencia un grupo metilamino, un grupo dialkylamino inferior, con preferencia dimetilamino, o un grupo N-alkilforamylamino inferior, con preferencia N-metilfor-

- 25.
- 30.



280583 -10-

- milamino, son adecuadas para usarse en el control, por la aplicación antes o después de la aparición de hierbas perjudiciales tales como Wild Oats (avena fatua); Annual Meadow Grass (Poa annua), Porttail (Alopecurus pratensis), Couch Grass (Agropyron repens), Charlock (Sinapis arvensis), Mayweed (Matricaria inodora) y Polygonum sp., en cultivos tales como guisantes, judíos y lentejas, sin daño apreciable para las cosechas, a las dosis normales precisas para la destrucción de las hierbas perjudiciales. Las composiciones pueden usarse también para controlar hierbas perjudiciales tales como Couch Grass en surtechos o tierras insueltas, o sea en terrenos en los que no existe cosecha alguna sembrada. Las dosis precisas y el modo y período de aplicación, varían de acuerdo con la naturaleza de la planta o plantas a controlar, la cosecha o cultivo y el efecto deseado. En general, teniendo en cuenta estos factores, la dosis de material activo de 1 a 10 libras por acre, proporciona buenos resultados. Los compuestos de interés especial son los de la fórmula I en los que X representa un grupo metilamino, dimetilamino o N-metilformilamino, y R representa metilo o etilo y, en especial p-metilamino benzoesulfonilcarbamato de metilo, que es especialmente útil para el control después de la aparición del Couch Grass, y para el control de Wild Oats y Annual Meadow Grass por aplicación antes de la aparición, en cultivos tales como los guisantes.

280583

-11-



- Los esteres sulfonilcarbámicos no comprendidos dentro del grupo precedente antes citado, o sus derivados en los que el grupo R no es el único sustituyente, o, en el caso de que no se halla en la posición 4, pueden usarse para controlar
5. Charlock (*Sinapis arvensis*) en cosechas de cereales, por aplicación después de la aparición, sin daños apreciables para los cultivos, a las dosis normales precisas para controlar las hierbas perjudiciales.
10. Las composiciones que contienen esteres sulfonilcarbámicos de fórmula I, en los que R representa un grupo metilo o etilo, son de interés especial. Las composiciones de interés sobresaliente, son las que contienen 3,4-diclorobenceno-sulfonilcarbamato de etilo (preparado según Marshall y Bigal, J. Org. Chem. 1.1930, 23, 927), 2,3,4-triclorobencenosulfonilcarbamato de etilo, 2-nitrobencenosulfonilcarbamato de etilo (preparado según Raffa, Farm. sci. e tech. (Paris), 1.952, 7, 280; Chem. Abs. 1.953, 47, 3.252) y 3-clorobencenosulfonilcarbamato de metilo. Las composiciones que contienen
20. 3,4-diclorobencenosulfonilcarbamato de etilo o 2,3,4-triclorobencenosulfonilcarbamato de etilo, pueden usarse por aplicación, después de la aparición,
25. para controlar, además del Charlock, Fat Hen (*Chenopodium album*), Polygona sp., Wild Radish (*Raphanus raphanistrum*), Ragweed (*Lactuca inodora*), Corn Marigold (*Chrysanthemum segetum*) y Cleavers (*Galium aparine*) en cultivos de cereales
30. y "kale". Las composiciones que contienen 2-nitro-

280583 -12-



- bencenosulfonilcarbamato de etilo, pueden usarse para controlar *Polygonum* sp. (tal como Black Bindweed (*Polygonum convolvulus*) y Redshank (*Polygonum persicaria*)) además de Charlock en cosechas de cereales por aplicación después de la aparición. Las composiciones que contienen 3-clorobencenosulfonilcarbamato de etilo, además de utilizarse para el control después de la aparición, del Charlock en los cultivos de cereales, pueden usarse para el control del Charlock y Mayweed en el cultivos de judías, por aplicación antes de la aparición. Las dosis precisas y el período y modo de la aplicación, varían de acuerdo con la naturaleza de la planta o plantas a controlar, del cultivo y del efecto deseado. En general, teniendo en cuenta estos factores, las dosis de material activo de 2 a 10 libras por acre, proporcionan buenos resultados.
- 5.
- 10.
- 15.

Los esterios sulfonilcarbámicos de la fórmula general I pueden prepararse por métodos conocidos para la obtención de sulfonilcarbamatos. (Por la denominación "métodos conocidos" se indican métodos anteriormente empleados o descritos en la literatura).

20.

Los métodos clásicos por los cuales es posible obtener los esterios sulfonilcarbámicos, se resumen: continuación. En las fórmulas siguientes, R, X, Y, Z, m, n y p tienen los significados que antes se les han asignado; Y' representa un grupo nitro, mono-acilamino inferior, N-alkilo-acilamino inferiores, di-alkilamino inferior o mono-alcocicar-

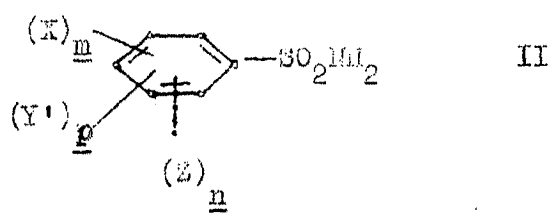
25.

30.



bonilamino inferior, o Y'' representa un grupo nitro, alquilformilamino inferior, o di-alkilamino inferior, y la suma de n, m y p es por lo menos igual a la unidad. Cuando Y o Y' representa un grupo acilamino o N-alkil-acilamino inferiores, si se desea, puede hidrolizarse para dar un grupo amino o alquilamino inferior, después de realizarse la reacción deseada (como se describirán más detalladamente a continuación en (g)); dicha hidrólisis es, desde luego, necesaria cuando Y' representa un grupo N-alkilacilamino-inferiores, distinto del grupo N-alkil-formilamino-inferior. Los métodos en cuestión, son:

(a) la reacción de un derivado de sulfamida de la fórmula general



con un clorocarbonato derivado de la fórmula general

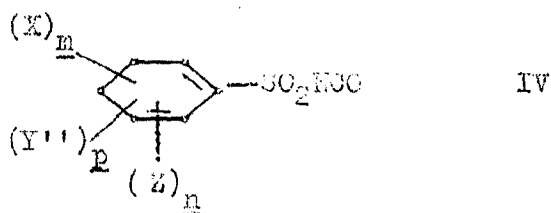


en un medio acuoso u orgánico en presencia de un agente básico de condensación, con preferencia a una temperatura de 10-20°C en medios acuosos, y a la temperatura de reflujo en medios orgánicos.

(b) la reacción de un isocianato de la fórmula general

280583

-4/-



con un alcohol de la fórmula general

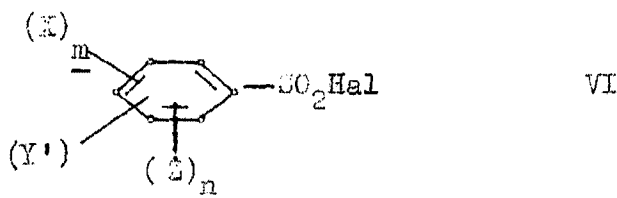


la reacción, que es exotérmica, se lleva a cabo, con preferencia, a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C, en un disolvente tal como un hidrocarburo aromático clorado de elevado punto de ebullición, por ejemplo triclorobenceno, en presencia de un ligero exceso del alcohol de fórmula V.

5.

10.

(c) la reacción de un sulfonilhaluro de fórmula general



en la que Hal representa un átomo de halógeno, con preferencia un átomo de cloro, con un carbamato de la fórmula general



15.

realizándose la reacción en un disolvente orgánico, a la temperatura de reflujo, en presencia de un agente básico de condensación tal como una amina terciaria, con preferencia piridina, o un derivado de metal alcalino, por ejemplo carbonato de potasio o alternativamente con preferencia el car-

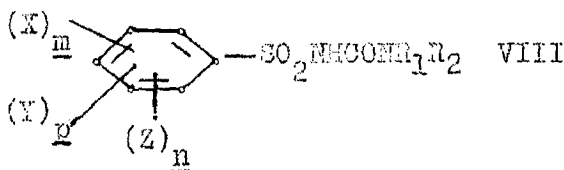
280583 -15-



banato material de partida de la fórmula VII en forma de derivado de un metal alcalino, especialmente el sodio;

5. (d) transesterificación, o sea inserción de un grupo R deseado en el compuesto de fórmula I, por tratamiento con el alcohol apropiado, del compuesto correspondiente que contenga en lugar del grupo R deseado el residuo de un alcohol esterificante (que desde luego puede ser otro grupo dentro de la definición de R); por ejemplo, los compuestos de la fórmula I, en los que R representa un grupo metilo o etilo, pueden convertirse en los compuestos correspondientes, en los que R representa un grupo alilo o 2-acetoxietilo, por adición de alcohol alílico o 2-acetoxietanol y, si se desea, destilación del metanol o etanol formado;
- 10.
- 15.

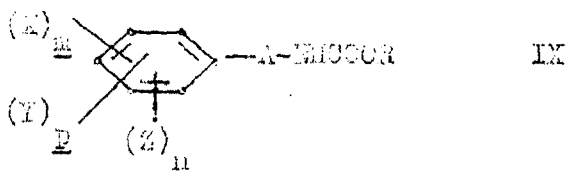
(e) la reacción de un derivado de urca de la fórmula general



20. (en la que R_1 y R_2 son iguales o distintos, y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo inferiores) con un alcohol de fórmula V a temperatura elevada, con preferencia en un exceso del alcohol como disolvente, si se desea bajo presión
25. y en presencia de un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico;

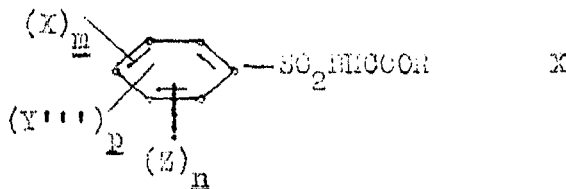


(f) la oxidación de un compuesto sulfenilo o sulfinilo de fórmula general



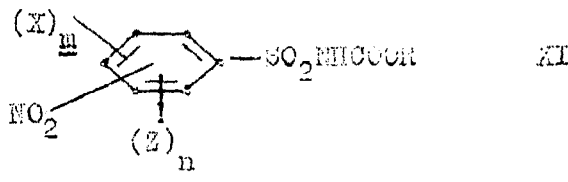
5. en la que A representa un enlace -S- o -SO- con, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, en un disolvente tal como acetona, ácido acético, o una mezcla de ácido acético y anhídrido acético, si se deseca a una temperatura elevada, por ejemplo alrededor de 100°C.

10. (g) cuando Y representa un grupo amino primario o monoalquilamino inferior, la hidrólisis de un compuesto de fórmula general



15. en la que Y' representa un grupo acilamino o N-alkil-acilamino inferiores, con preferencia un grupo N-alkilacetamido inferior, con preferencia por tratamiento con un exceso de solución acuosa de hidróxido sódico, a la temperatura ambiente;

20. (h) cuando Y representa un grupo amino primario, hidrogenando catalíticamente un compuesto de la fórmula general



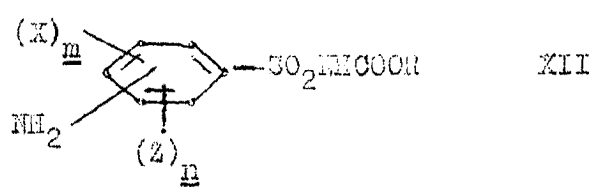


280583 -17-

en un disolvente tal como etanol absoluto utilizando níquel Raney o platino Adams como catalizador.

5. (i) cuando Y representa un grupo acilamino inferior, acilando el compuesto correspondiente en el que Y represente un grupo amino primario, por métodos conocidos, por ejemplo por tratamiento con un haluro acílico inferior o un anhídrido de ácido inferior.

10. (j) cuando Y represente un grupo alcoxycarbonylamino inferior, haciendo reaccionar un éster carbámico de la fórmula general



con un clorocarbonato de la fórmula general



15. (en la que R₃ representa un grupo alquilo que contenga de 1 a 3 átomos de carbono) en un medio acuoso u orgánico, en presencia de un agente básico de condensación, preferentemente a una temperatura de 10 a 20°C en medios acuosos, y a la temperatura de reflujo en medios orgánicos.

20. (k) cuando Y represente un grupo N-alkil-formilamino inferiores, por formilación del compuesto correspondiente de la fórmula I, en el

280583



-18-

que Y, representa un grupo monoalkilamino inferior, con preferencia usando ácido fórmico o fluoruro de formilo.

5. (l) cuando n representa 1, 2, 3 o 4, átomos de halógeno, especialmente cloro, halogenando los compuestos no-halogenados de la fórmula I, por métodos conocidos, tales como la halogenación directa con, por ejemplo, clorato sódico en ácido clorhídrico, cloruro de sulfurilo o bromo o cloro en ácido acético.
- 10.

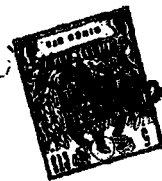
- (m) cuando el ester sulfonilcarbámico de la fórmula I presenta la forma de un derivado de metal alcalino, tratando el compuesto de la fórmula I con una cantidad estequiométrica de un metal alcalino o un alcóxido o hidróxido de metal alcalino en un disolvente adecuado; con preferencia, la reacción se realiza tratando el ester de fórmula I con un metal alcalino, con preferencia el sodio, disuelto en un exceso de un alcohol alifático inferior, tal como metanol, y evaporando a sequedad;
- 15.
- 20.

- (n) cuando el ester sulfonilcarbámico de la fórmula I es en forma de una sal de amina, tratando el compuesto de la fórmula I con una cantidad estequiométrica de la amina, que, por ejemplo, puede ser dietanolamina, trietanolamina, octilamina o morfolina.
- 25.

- (o) cuando el ester sulfonilcarbámico de fórmula I presenta la forma de una sal de amonio, tratando una solución del compuesto de fórmula I en un disolvente tal como etanol, con amoniaco
- 30.

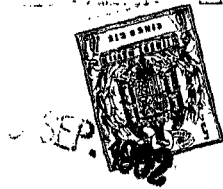
280583

-19-



gaseoso.

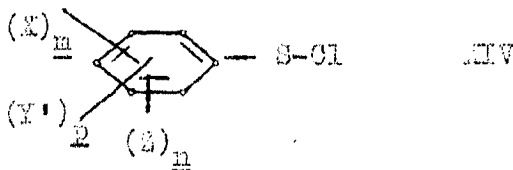
- Los materiales de partida de sulfamida de la fórmula II, pueden prepararse, por ejemplo, por el tratamiento con amoníaco del sulfonilcloruro correspondiente que, a su vez, puede prepararse, por ejemplo, por tratamiento del compuesto bencénico correspondiente con ácido clorosulfónico o por la diazotización de la anilina apropiada y la descomposición del compuesto de diazonio con cloruro cuproso, en presencia de dióxido de azufre. Los clorocarbonatos de la fórmula III, pueden prepararse por métodos conocidos, tales como la reacción de fosgeno con el alcohol correspondiente.
- 5.
- 10.
15. Los materiales de partida de isocianato de la fórmula IV pueden prepararse, por ejemplo, por la reacción del bencenosulfonilcloruro correspondiente con cianato de plata en triclorobenceno, a la temperatura de reflujo del disolvente, o por el tratamiento de la bencenosulfamida correspondiente con fosgeno, calentando en un disolvente tal como un hidrocarburo aromático sustituido, de punto de ebullición elevado, por ejemplo nitrobenceno o triclorobenceno.
- 20.
25. Los derivados de urea de la fórmula VIII pueden prepararse, por ejemplo, por la reacción de una amina de la fórmula $H_2N-R_1-R_2-NH_2$, en la que R_1 y R_2 son como antes se ha definido, con un bencenosulfonilisocianato de fórmula IV o, cuando
30. R_1 y R_2 son ambos átomos de hidrógeno, por trata-



280583 -20-

- niente con un derivado de sulfenilo de fórmula II en la que Y' representa un grupo Y'' como se ha definido anteriormente, con cianato sódico acuoso y ácido acético; cuando uno de R₁ y R₂ representa un átomo de hidrógeno y el otro representa un grupo alquilo inferior, los derivados de urea de la fórmula VIII pueden prepararse haciendo reaccionar una sulfamida de fórmula II en la que Y' representa un grupo Y'' como antes se definió, con un isocianato de alquilo. Cuando Y' o Y'' en los compuestos de fórmula II o IV representa un grupo N-alkil-formilamino inferior, si se desea, puede hidrolizarse después de la preparación del intermedio de fórmula VIII, pero antes de la reacción con alcohol de la fórmula V.

- Los compuestos de fórmula III en los que R representa -S- pueden prepararse por la reacción de un metal alcalino, con preferencia sodio, derivado de un carbonato de la fórmula VII, con un cloruro de sulfenilo de fórmula general

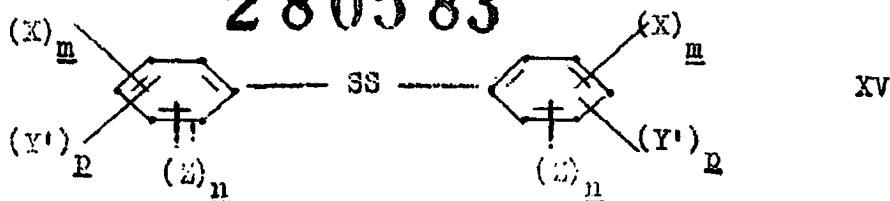


- con preferencia en éter dietílico, a la temperatura de reflujo. Los cloruros de sulfenilo de fórmula XIV, pueden prepararse por la cloración en condiciones anhidras, de disulfuros de la fórmula general

25.

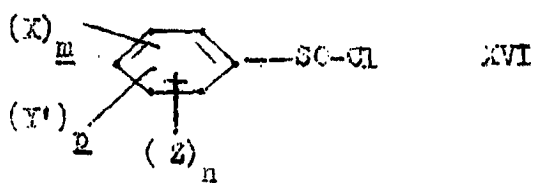


280583



Los compuestos de la fórmula IX en los que A representa -SO- pueden prepararse haciendo reaccionar un metal alcalino, preferiblemente sodio, derivado de un carbonato de fórmula VII con un sulfenilcloruro de la fórmula general

5.



en un disolvente, con preferencia éter dietílico, a la temperatura de reflujo. Los cloruros de sulfinilo de la fórmula XVI pueden prepararse haciendo reaccionar el derivado correspondiente de ácido sulfínico con cloruro de tionilo, sin disolvente o en presencia de un disolvente tal como éter dietílico o cloroformo. Cuando Y' en el compuesto de la fórmula XIV o XVI representa un monoacilamino inferior, o N-alkil-acilamino inferiores, si se desea, puede hidrolizarse después de la preparación del compuesto, de fórmula IX, pero antes de la oxidación del mismo.

10.

15.

Los compuestos de la fórmula I en los que R representa un grupo alilo o 2-metoxietilo, y aquellos en los que R representa un grupo metilo o etilo, m y n representan cero, e Y representa un grupo

20.



5. mono-alkilamino inferior, un grupo di-alkilamino inferior o un grupo N-alkilformilamino inferior en la posición 4, son compuestos nuevos lá mismo que el 2,3,4-triclorobencenosulfonilcarbamato de etilo, el 3-clorobencenosulfonilcarbamato de metilo, y el p-metoxicarbonilaminosulfonilcarbamato de metilo.

Los ejemplos siguientes aclaran este invento.

EJEMPLO 1 -

10. Una mezcla de 48 g de verniculita, 50 g de p-aminobencenosulfonilcarbamato de metilo y 2 g de un producto de condensación de óxido de etileno (10 moles) y octilfenol (1 mol) se muele finamente. El polvo fino y susceptible de mojarse obtenido después de suspenderse en agua, se aplica a razón de
15. 4 libras de material activo por acre, y proporciona el control satisfactorio de Foxtail y Wild Oats en cultivos de remolacha azucarera.

EJEMPLO 2 -

20. Se vierte a gotas una solución acetónica (20%; 100 cc) de p-nitrobencenosulfonilcarbamato de metilo, sobre gránulos Attaclay (80 g) cuyo diámetro varía de 2 a 5 mm, en un mezclador de cinta. El disolvente se evapora inmediatamente que se añade la solución, manteniendo la mezcla a 30-40°C y
25. barriendo el interior del aparato con una corriente de aire. Los gránulos se secan finalmente a presión reducida, a 40-50°C.

30. Los gránulos obtenidos se utilizan antes de la aparición a razón de 20 libras de los mig

280583

-23-



mos por acre y proporcionan un control satisfactorio de Annual Meadow Grass Foxtail, Fat Hen, Mayweed y Wild Oats en cultivos de judías. Los gránulos pueden dispersarse en toda la superficie del terreno, o en parte de ella.

5.

EJEMPLO 3 - Se prepara un polvo susceptible de mojarse, mezclando intimamente 50 g de p-nitrobencenosulfonilcarbamato de etilo, 40 g de caolin y 10 g de Pentrone T (agente aniónico del tipo de alcohol sulfonado). Este polvo se utiliza a razón de 4 libras de material activo por acre, después de suspenderse en agua a concentración adecuada, por ejemplo 8 libras de polvo susceptible de mojarse en 100 gallo-

10. torio, de Black Bindweed, Redshank, Mayweed y Charlock en cultivos de guisantes.

15.

EJEMPLO 4 -

Se forma un concentrado emulsionable de 20 g de p-aminobencenosulfonilcarbamato de metilo, 10 g de Tween 80 (monooleato de polioxietileno sorbitan), y hasta 100 cc de acetofenona.

20.

El concentrado se usa a razón de 3 libras de material activo por acre, después de diluirse adecuadamente con agua, por ejemplo 1 parte de concentrado para 16 partes de agua, y proporciona un control satisfactorio de Wild Oat, Mayweed Redshank y Couch Grass en cultivos de remolacha azucarera.

25.

EJEMPLO 5 -

30.

Se mezclan 100 g de p-aminobencenosul-

280583 -24-



5. fonilcarbamato de metilo, con 3 g de Texofor FX85 (condensado de polioxietileno-alkil fenol). Se añade agua destilada para dar un volumen total de 500 cc que luego se muele durante 2 horas en un molino de bolas. La suspensión resultante se diluye con agua para dar una suspensión que se pulveriza a razón de 2 libras de material activo por acre, en cultivos de algodón infestados con Goose Grass y Echinochlos, y proporciona un control satisfactorio de estas hierbas perjudiciales.
- 10.

EJEMPLO 6 -

- 151 Se prepara una suspensión pulverizable, en aceite, de p-metoxicarbonilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo, disolviendo el material activo en isoforona, para dar una solución al 20% en la que se incorporan el 5% peso/volumen de Tween 80. Se mezclan 2 partes de este concentrado con 18 partes de aceite de vaporización de tractor, para dar una suspensión en aceite que se rocía a razón de 4 libras de material activo por acre y proporciona un control satisfactorio de hierbas perjudiciales, tales como Couch Grass y Creeping Bent.
- 20.

EJEMPLO 7 -

25. Se prepara un concentrado emulsionable con 20 g de p-aminobencenosulfonilcarbamato de metilo, 8 g de ácido 2,4-diclorofenoxibutírico (éster butílico) 10 g de Tween 80 y hasta 100 cc de acetofenona. Este concentrado se utiliza a razón de 4,2 libras de material activo (3 libras de carbamato, 1,2 libras de ácido 2,4-diclorofenoxibutílico, ester
- 30.

280583

-25-



- butílico por acre, después de dilución adecuada en agua, por ejemplo 30 galloones de soluciones por acre, para obtener un control satisfactorio de Wild Oats, Setaria, Annual Sow Thistle, Creeping, Thistle, Fat Hen, Amaranthus sp. y Charlock en cultivos de alfalfa.
- 5.

EJEMPLO 8 -

- Se muele finamente una mezcla de 48 g de vermiculita, 50 g de p-aminobencenosulfonilcarbamato de etilo y 2 g de un producto de condensación de 10 moles de óxido de etileno y 1 mol de octilfenol. El polvo fino obtenido se utiliza después de suspenderse en agua, a razón de 4 libras de material activo por acre, para dar un control satisfactorio de Mayweed.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 9 -

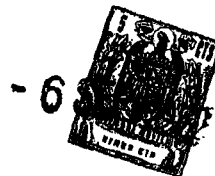
- Se mezclan 100 g de p-etilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo con 3 g de Texofor FX85 (condensado de polioxietileno/alkilfenol). Se añade agua destilada para dar un volumen total de 500 cc que luego se muele en un molino de bolas, durante 2 horas. La suspensión resultante se diluye con agua para dar una suspensión que se rocía a razón de 4 libras de material activo por acre, y proporciona un control satisfactorio del Couch Grass.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 10 -

- Se preparan una suspensión rociable, en aceite, de p-metileminobencenosulfonilcarbamato de metilo, disolviendo el material activo en isoforona, para dar una solución al 20% peso/volumen en la que
- 30.

280583

-26-



5. se incorporan el 5% peso/volumen de Tween 80 (mono-oleato de polioxietileno sorbitan). Este concentrado (2 partes) se mezclan con 18 partes de aceite de vaporización para tractor, con objeto de obtener una suspensión en aceite que se rocía a razón de 4 libras de material activo por acre, y proporciona un control satisfactorio del Couch Grass.

EJEMPLO 11 -

10. Se prepara un concentrado emulsionable, con 20 g de p-metilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo, 10 g de Tween 80 y hasta 100 cc de acetofenona. El concentrado se utiliza a razón de 4 libras de material activo por acre, después de dilución adecuada con agua, por ejemplo una parte de concentrado para 20 partes de agua, y proporciona un control satisfactorio de Charlock, Mayweed, Wild Oats y Foxtail en cultivos de guisantes, mediante aplicaciones antes de la aparición.
- 15.

EJEMPLO 12 -

20. Se prepara un polvo susceptible de mojarse, mezclando íntimamente 50 g de p-N-metilformilamino bencenosulfonilcarbamato de metilo, 40 g de caolin y 10 g de Pentrone T (agente de mojadura aniónico del tipo de alcohol sulfonado). Este polvo
25. se utiliza a razón de 4 libras de material activo por acre, después de suspenderse en agua a una concentración adecuada, por ejemplo 8 libras de polvo susceptible de mojarse, por 100 galloes de agua, y proporciona un control satisfactorio de Charlock, Wild Oats, y Foxtail en cultivos de guisantes, por
- 30.

280583 -27-



aplicación antes de la aparición.

EjemPlo 13 -

5. Se vierte a gotas una solución acetóni
ca de p-h-metilfenilamino benzoceno sulfonilcarbamato
de etilo (20%; 100 cc) en 30 g de gránulos de
Attacolay cuyo diámetro varía de 2 a 5 mm, en un mez
clador de cervecas, el disolvente se evapora inmedia
tamente de la adición de la solución carbonatando la
masa a unos 30-40°C y barriendo el interior del
10. aparato con una corriente de aire. Los gránulos se
secan finalmente a presión reducida, a 40-50°C.

Los gránulos o semillas se usan, antes de
la aparición, a razón de 20 libras de los mismos por
acero, y proporciona un control satisfactorio de Wild
15. Oats, Foxtail y Charlock en cultivos de guisantes.

EjemPlo 14 -

Se prepara un concentrado emulsionable con
20 g de 2,3,4-triclorobencenosulfonilcarbamato de eti
lo, 10 g de Tween 30 (monocoleato de polietileno sor
bitan) y hasta 100 cc de isoforona. El concentrado
20. se utiliza a razón de 4 libras de material activo
por acero, después de dilución adecuada, por ejemplo
4 libras de material activo en 30 galones de agua,
y proporciona un control satisfactorio de Charlock,
25. Fat Hen, Polygonum Species, Wild Radish, Corn Mari
gold, Mayweed y Cleavers en cultivos de cereales,
por aplicación después de la aparición.

EjemPlo 15 -

30. Se vierte a gotas una solución acetónica
(20%; 100 cc) de 3-clorobencenosulfonilcarbamato de

280583 -28-



5. metilo, sobre gránulos de Attaclay (80 g), de un diámetro variable entre 2 y 5 mm, en un mezclador de correa. El disolvente se evapora inmediatamente después de añadir la solución manteniendo la mezcla a unos 30 a 40°C y barriendo el interior del aparato con una corriente de aire. Los gránulos se secan finalmente a presión reducida, a 40-50°C.

10. Los gránulos obtenidos se usan antes de la aparición, a razón de 40 libras de gránulos (8 libras de material activo) por acre, y proporciona un control satisfactorio de Charlock y Corn Marigold, en cultivo de judías.

EJEMPLO 16 -

15. Se prepara un polvo susceptible de mojarse, mezclando intimamente 50 g de 3,4-diclorobencenosulfonilcarbamato de etilo, 40 g de caolin y 10 g de Pentrone T (agente de mojadura aniónico del tipo de alcohol sulfonado). Este polvo se utiliza, a razón de 4 libras de material activo por acre, después de suspenderse en agua a una concentración apropiada, por ejemplo 8 libras de polvo susceptible de mojarse, para 100 gallons de agua, y proporciona control satisfactorio de Charlock Fat Hen, Polygonum Species y Wild Radish y Corn Marigold en "kale" por aplicación después de la aparición.

EJEMPLO 17 -

30. Se prepara un polvo susceptible de mojarse, como se describe en el Ejemplo 16, pero sustituyendo el 3,4-diclorobencenosulfonilcarbamato de

280583 -29-



- etilo por 2-nitrobenzenosulfonicarbamato de etilo (50 g). Este polvo se utiliza, a razón de 8 libras de material activo por acre, después de la suspensión en agua, a una concentración adecuada, por ejemplo 16 libras de polvo susceptible de mojarse, para 100 galloes de agua, y proporciona control satisfactorio de Charlock y Polygonum species en cultivos de cereales, por aplicación después de la aparición.
- 5.
10. Por vía de ulterior ilustración de los métodos por los cuales pueden prepararse los compuestos activos, se facilitan los procedimientos específicos siguientes.
- PROCEDIMIENTO A -
15. Se añade rápidamente, en corriente reducida, una solución de 55 g de cloruro de p-nitrobenzenosulfonilo en 175 cc de triclorobenceno seco, a una suspensión agitada y en reflujo, de 75 g de cianato de plata en 175 cc de triclorobenceno seco.
20. Cuando se ha terminado la adición, se somete a reflujo y se agita durante 15 minutos más y la mezcla se deja enfriar a continuación a unos 100°C y se filtra. Luego se agregan 20 g de 2-metoxietanol seco en porciones, al filtrado y al reducirse la reacción
25. exotérmica, la mezcla se calienta en un baño de vapor, durante una hora. La mezcla enfriada se extrae con un exceso de solución acuosa de bicarbonato sódico y los extractos se sacuden con éter (para eliminar todas las trazas de triclorobenceno), se sacude con carbón vegetal, y se filtran. La acidifica-
- 30.

280583 -30-

ción del filtrado con ácido clorhídrico, proporciona un sólido que se recoge, se lava con agua y se seca. Por cristalización en 2-metoxietanol, se obtienen 19 g de p-nitrobenzenosulfonilcarbamato de 2-metoxietilo, en forma de sólido color crema, punto de fusión 193 a 195°C.

PROCEDIMIENTO B -

- Una solución de 25 g de p-nitrobenzenosulfonilcarbamato de 2-metoxi-etilo, en 300 cc de
10. 2-metoxietanol, se sacude con hidrógeno a 27°C y a la presión de 3,5 kg/cm², en presencia de catalizador de óxido de platino Adams (3%) hasta que se haya absorbido la cantidad calculada de hidrógeno (75 minutos). El catalizador se separa por filtración y el
15. disolvente se retira por destilación a presión reducida. El jarabe residual se disuelve en un exceso de ácido clorhídrico 2N y la solución se diluye con agua hasta que no se separa más aceite. La solución acuosa se decanta del aceite, se sacude con
20. carbón vegetal, y se filtra. El pH del filtrado se ajusta a 6 por adición de solución acuosa de hidróxido sódico al 50%. El aceite que se separa se recibe en éter (en el que es poco soluble) y la solución etérea se lava con agua y se seca sobre sulfato magnésico. La evaporación del éter proporciona un residuo
25. semisólido amarillo, que se disuelve en un exceso de ácido clorhídrico 2N. La solución obtenida se sacude con carbón vegetal y se filtra. El filtrado se alcaliniza por adición de solución de hidróxido sódico
30. 2N y se sacude nuevamente con carbón vegetal. Después



280583-31-

de la filtración, el pH del filtrado se ajusta a 6, por adición de ácido clorhídrico 2N. Se separan 8 g de p-aminobencenosulfonilcarbamato de 2-metoxietilo, en forma de aceite que se solidifica gradualmente.

5. El sólido color crema se tritura con agua y se seca dando un producto de punto de fusión 97-98°C.

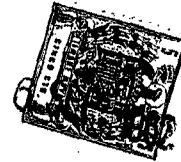
PROCEDIMIENTO C -

- Se añaden en porciones, 40 cc de alcohol alílico seco a una solución de isocianato de p-nitro bencenosulfonilo (preparada partiendo de 33 g de cloruro de 4-nitrobencenosulfonilo tratado con cianato de plata del modo descrito en el Procedimiento A) en 125 cc de tridlorobenceno. Cuando se calma la reacción exotérmica, la mezcla se calienta en un baño de vapor durante 1 hora y luego se trata del modo descrito en el procedimiento A, proporcionando 7,5 g de p-nitrobencenosulfonilcarbamato de alilo bruto, de los que se obtienen 5,8 g de compuesto puro en forma de sólido color crema, punto de fusión 138-139°C, por cristalización en benceno.
- 10.
- 15.
- 20.

PROCEDIMIENTO D -

- Se añaden lentamente 47,7 g de cloroformiato de alilo (obtenido por el método descrito por Strain y otros, J. Anex, Chem. Soc. 1950, 72, 1.254) a una mezcla agitada de 64,2 g de N⁴-acetulfanilamida, 52,5 g de carbonato de potasio anhidro y 480 cc de acetona. La mezcla se agita a continuación y se somete a reflujo durante 18 horas, y la mezcla enfriada se filtra a continuación. El sólido se recoge en agua. La acidificación de la solución con ácido
- 25.
- 30.

280583 -22-



5. clorhídrico, seguida por tratamiento del precipitado con solución de bicarbonato sódico acuoso y acidificación de la solución filtrada, con ácido clorhídrico, proporcionando 55 g de p-acetamidobencenosulfonilcarbarnato de alilo en forma de sólido blanco, punto de fusión 153-154°C. Este sólido se disuelve en 350 cc de solución acuosa 2N de hidróxido sódico y luego se mantiene a la temperatura del laboratorio durante 2 días; la solución se solidifica con ácido clorhídrico concentrado. El sólido precipitado se separa por filtración y al filtrado se añaden los líquidos obtenidos por extracción del sólido con ácido clorhídrico 2N (3 veces con 150 cc) hasta que no se disuelva nueva cantidad (el material que es insoluble en ácido clorhídrico, es p-acetamido benzenosulfonilcarbarnato de alilo, inalterado). El pH de la solución se ajusta entonces a 4, por la adición de solución de hidróxido sódico acuoso al 50% proporcionando 32 g de p-aminobencenosulfonilcarbarnato de alilo, en forma de sólido blanco, punto de fusión 128-129°C.
- 10.
- 15.
- 20.

PROCEDIMIENTO E -

- Se disuelven 303 g de p-nitrobencenosulfanida en 1,2 litros de solución acuosa de hidróxido sódico al 5%. La solución agitada se mantiene a 15-20°C por refrigeración exterior, mientras se introducen 486 g de cloroforniato de metilo, gota a gota, con adición gota a gota simultánea de solución acuosa al 10% de hidróxido sódico.
- 25.
- 30.



280583 -33-

10. cico, para mantener el pH de la mezcla a 10-11. Cuando la adición es completa, se continúa la agitación durante otros 15 minutos. Luego se agrega ácido clorhídrico hasta que el pH de la mezcla es 3, y se separa por filtración la p-nitrobenzenosulfamida inalterada. El filtrado se hace a continuación energicamente ácido con ácido clorhídrico, y se obtienen 295 g de p-nitrobenzenosulfonilcarbamato de metilo, en forma de sólido blanco, punto de fusión 145-148°C.

PROCEDIMIENTO F -

15. Se añaden lentamente 1,14 kg de cloroformiato de metilo, a una mezcla agitada de 2,14 kg de N⁴-acetsulfanilamida, 1,75 kg de carbonato potásico anhidro y 16 litros de acetona. La mezcla se agita y se somete a reflujo durante 18 horas, y la mezcla enfriada se filtra. El sólido se recoge en agua y la acidificación de la solución con ácido clorhídrico proporciona p-acetamidobencenosulfonilcarbamato de metilo, crudo, que se purifica por disolución en una solución acuosa de bicarbonato sódico, seguida por acidificación de la solución filtrada con ácido clorhídrico, dando 1,25 kg de p-acetamido bencenosulfonilcarbamato de metilo, puro, en forma de un sólido blanco, punto de fusión 235-237°C.

30. Los 572 g de p-acetamidobencenosulfonilcarbamato de metilo obtenidos anteriormente, se disuelven en solución acuosa de hidróxido sódico 2N, y después de reposar a la temperatura



280583 -34-

ambiente durante 2 días la solución se acidifica con ácido clorhídrico concentrado. El sólido precipitado se separa por filtración y al filtrado se le añaden los líquidos obtenidos por la extracción del sólido con ácido clorhídrico 2N hasta que no se disuelva nueva cantidad (el material insoluble en ácido clorhídrico, es *p*-acetamidobencenosulfonilcarbamato de metilo inalterado (218 g)). El pH de la solución se ajusta a continuación a 4 por adición de solución acuosa de hidróxido sódico al 50%, proporcionando 289 g de *p*-aminobencenosulfonilcarbamato de metilo, en forma de sólido blanco, punto de fusión 145-146°C.

PROCEDIMIENTO C -

15. Se añaden lentamente y a gotas 81 g de *N*-metilformanilida a 600 cc de ácido clorosulfónico agitado, mantenido a -5°C por refrigeración exterior. Cuando la adición es completa, la mezcla se mantiene a 60°C durante 2 horas y luego se añade a 1,2 kg. de hielo machacado. El material insoluble se recoge en cloroformo y la solución se seca sobre cloruro cálcico. La eliminación del disolvente proporciona 119 g de cloruro de *p*-*N*-metilformilamino bencenosulfonilo, en forma de sólido amarillo, punto de fusión 59-60°C, que se disuelve en 600 cc de benceno. Se hace pasar amoníaco gaseoso por el interior de la solución enfriada en hielo, durante 2 horas. La solución se filtra a continuación y el producto sólido se tritura con agua para separar el cloruro amónico,



280583-35-

obteniéndose 96,5 g de p-H-metilformilaminobencenosulfamida, punto de fusión 139-141°C.

5. Se añade lentamente 23 cc de cloroformiato de metilo a una mezcla agitada de 42,8 g de p-H-metilformilaminobencenosulfamida, 35 g de carbonato potásico anhidro y 390 cc de acetona. La mezcla se agita a continuación y se somete a reflujo durante 18 horas. La mezcla enfriada se filtra, y el sólido se recoge en agua. La
10. acidificación de la solución con ácido clorhídrico, proporciona p-H-metilformilaminobencenosulfonilcarbarnato de metilo bruto, y una solución de éste en bicarbonato sódico acuoso, se filtra y luego se acidifica con ácido clorhídrico para dar
15. 25,5 g de p-H-metilformilamino bencenosulfonilcarbarnato de metilo, en forma de sólido blanco, punto de fusión 203-205°C.

PROCEDIMIENTO H -

20. Procediendo como en el procedimiento G pero partiendo de 53,5 g de p-H-metilformilaminobencenosulfamida (preparado como se describe en el procedimiento G) 38,4 cc de cloroformiato de etilo, 43,7 g de carbonato potásico anhidro y 350 cc de acetona, se obtienen 48 g de p-H-metilformilaminobencenosulfonilcarbarnato de etilo en
25. forma de sólido blanco, punto de fusión 152-153°C.

PROCEDIMIENTO I -

30. Se disuelven 13,4 g de p-H-metilformilaminobencenosulfonilcarbarnato de metilo (preparado como se describe en el procedimiento G) en

280583 --3--



- 50 cc de solución acuosa 2N de hidróxido sódico. Después de permanecer 2 días a la temperatura de laboratorio, la solución se acidifica con ácido clorhídrico concentrado. El sólido precipitado se separa por filtración, y al filtrado se le añaden los líquidos obtenidos por la extracción del sólido con ácido clorhídrico 2N hasta que no se disuelvan nuevas cantidades (el material insoluble en ácido clorhídrico es p-N-metilformilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo inalterado).
10. El pH de la solución se ajusta a 4 por adición de solución acuosa de hidróxido sódico al 50%, que proporciona 10,9 g de p-metilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo, en forma de sólido blanco, punto de fusión 132-134°C.
15. PROCEDIMIENTO J - Procedimiento como en el procedimiento G pero partiendo de 10 g de p-N-metilacetilaminobencenosulfonilcarbamato (preparado de acuerdo con Hassan y Srivivasta, Curr, Sci. 1945, 14, 107, 10 cc de cloroformato de metilo, 15 g de carbonato potásico anhidro y 150 cc de acetona, se obtienen 10 g de p-N-metilacetilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo, en forma de sólido blanco, punto de fusión 104-105°C.
20. Se tratan 0,7 g de p-N-metilacetilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo, con 4 cc de solución acuosa 2N de hidróxido sódico, del modo descrito en el procedimiento I, dando 0,4 g de p-metilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo, en forma de sólido blanco, punto de fusión
- 25.
- 30.



132-134°C.

280583

PROCEDIMIENTO K -

5. Por tratamiento de 31,5 g de p-H-metilformilaminobencenosulfonilcarbamato de etilo (obtenido de acuerdo con el procedimiento H) con 150 cc de solución acuosa 2M de hidróxido sódico, del modo descrito en el procedimiento I, se obtiene p-metilaminobencenosulfonilcarbamato de etilo, en forma de sólido blanco, punto de fusión 73-80°C.

10. PROCEDIMIENTO I -

15. Procediendo como en el procedimiento G, pero partiendo de 11 g de p-dimetilaminobencenosulfamida (preparada según Blank y otros, J. Org. Chem. 1.951, 26, 1551), 8 cc de cloroformato de etilo, 18 g de carbonato potásico anhidro y 250 cc de acetona, se obtienen 5,4 g de p-dimetilaminobencenosulfonilcarbamato de etilo, en forma de sólido blanco, punto de fusión 132-134°C.

PROCEDIMIENTO M -

20. Se disuelven 23,5 g de 3-clorobencenosulfamida (preparada según Paul Ber, 1.901, 34, 2755) en solución acuosa de hidróxido sódico al 5%. La solución agitada se mantiene 15-20°C; por enfriamiento exterior, mientras se introducen a
25. gotas 42,3 g de cloroformato de metilo, con adición simultánea, a gotas, de solución de hidróxido sódico acuoso al 10%, para mantener el pH de la mezcla a 10-11. Cuando la adición es completa, se continúa la agitación durante otros 15 minutos
30. y luego se agrega ácido clorhídrico para ajustar



280583 -38-

5. el pH de la mezcla a 6. Se separa por filtración la 3-clorobencenosulfamida inalterada, y el filtrado se hace enérgicamente ácido mediante ácido clorhídrico, proporcionando 30 g de 3-clorobencenosulfonilcarbamato de metilo, en forma de sólido blanco, punto de fusión 115-117°C.

PROCEDIMIENTO II -

10. Se añaden lentamente 23,9 g de cloroformiato de alilo a una mezcla agitada de 30 g de 2-nitrobencenosulfamida (preparada según Himprich Annalen, 1875, 177, 72) 25,2 g de carbonato potásico anhidro y 240 cc de acetona. La mezcla se agita a continuación y se somete a reflujo durante 16 horas. Después de enfriarse, la mezcla se filtra, el sólido se desecha y el filtrado se evapora a sequedad. El residuo se disuelve en agua y, después de tratamiento con carbón animal, la solución se acidifica enérgicamente por adición de ácido clorhídrico, proporcionando 2-nitrobencenosulfonilcarbamato de alilo, que se purifica por disolución en solución acuosa de bicarbonato sódico, filtrando y acidificando la solución filtrada con ácido clorhídrico. Así se obtienen 29,7 g de 2-nitrobencenosulfonilcarbamato de alilo en forma de sólido blanco, punto de fusión 106-108°C.
- 15.
- 20.
- 25.

PROCEDIMIENTO O -

30. En 2,1 litros de benceno se disuelven 214 g de cloruro de 2,3,4-triclorobencenosulfonilo (preparado según Luskashevich, Doklady

280583 -35-



5. Akad. Nauk.S.S.S.R., 1.954, 22, 955; Chem. Abs. 1.956, 50, 213) y se hace pasar amoníaco gaseoso por el interior de la solución enfriada con hielo, durante 2 horas. La solución se filtra luego y el producto sólido se tritura con agua (para eliminar el cloruro amónico) proporcionando 214 g de 2,3,4-triclorobencenosulfamida, en forma de sólido blanco, punto de fusión 219-221°C.

10. Se añaden lentamente 94 cc de cloroforniato de etilo, a una mezcla agitada de 198 g de 2,3,4-triclorobencenosulfamida, 237 g de carbonato potásico anhidro y 790 cc de acetona. La mezcla se agita a continuación y se somete a reflujo durante 18 horas. La mezcla de reacción enfriada, se filtra y el sólido se agita durante 2 horas con 8 litros de agua. La mezcla se filtra y el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico, proporcionando 130 g de 2,3,4-triclorobencenosulfonilcarbonato de etilo, en forma de sólido blanco, punto de fusión 153-155°C.

PROCEDIMIENTO P -

25. Se añaden lentamente 15 g de una mezcla agitada de 25 g de 2,3,4-triclorobencenosulfamida (preparada como se describe en el procedimiento 0), 10,5 g de carbonato potásico anhidro y 150 cc de acetona. La mezcla se agita y somete a reflujo durante 18 horas. La mezcla de reacción enfriada se filtra y el filtrado se evapora a sequedad. El residuo de la evaporación del filtrado se trata con un exceso de solución acuosa de bi-

30.

280583 -40-



5. carbonato sódico saturada, y 2 litros de agua. La mezcla resultante se agita con carbón vegetal, se filtra, y el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico, para proporcionar 5 g de 2,3,4-clorobencenosulfonilcarbato de alilo, en forma de un polvo blanco, punto de fusión 121-123°.

N O T A

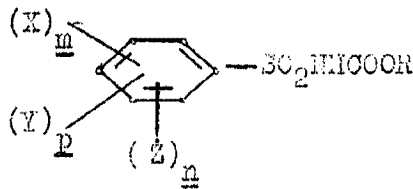
10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en la Patencia con fecha 8 de septiembre de 1961, # 31.407/61 acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES HERBICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1º - Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas, caracterizado porque estas contienen por lo menos una sustancia herbicida homogéneamente dispersada en uno o más diluyentes compatibles, adecuados para usarse en composiciones de esta naturaleza y, además, porque la sustancia herbicida está constituida,
- 30.

280583 -41-



total o parcialmente, por un ester sulfonilcarbónico de fórmula general



5. -en la que X representa un átomo halógeno; Y representa un grupo nitró, amino primario, mono- o dialquilamino inferior, amino-acetamido inferior;

10. N-alkilformilamino inferior o mono-alcoylcarbonilamino inferior; Z representa un grupo metilo; R

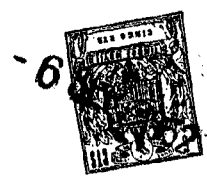
representa un grupo metilo, etilo, n-hilo o 2-metoxietilo; m-representa 0, 1, 2, 3 o 4; n representa 0 ó 1, y p representa 0 ó 1, siendo por lo menos igual a la unidad la suma de m, n y p o una sal de metal alcalino, de amonio o de amina del mismo.

15. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la composición se presenta en la forma de un polvo susceptible de mojarse, gránulos, un concentrado emulsionable, o una suspensión en aceite.

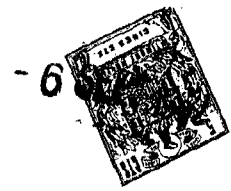
20. 3ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque la composición herbicida contiene un éster sulfonilcarbónico según se define en la reivindicación 1ª, en el que m y n representan 0, y el sustituyente Y está en la posición 4.

25. 4ª - Procedimiento, según reivindi-

280583 -4-



- cación 3ª, caracterizado porque el representa un grupo metilo o etilo .
5. 5ª - Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque el ester sulfonil carbámico, es: p-aminobencenosulfonilcarbamato de metilo, p-nitrobencenosulfonilcarbamato de metilo, p-acetilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo, o p-metoxicarbonilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo.
10. 6ª - Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque X representa un grupo metilamino, un grupo dimetilamino, o un grupo N-metilformilamino, y R representa un grupo metilo o etilo.
15. 7ª - Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque el ester sulfonilcarbámico es p-metilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo, p-N-metilformilaminobencenosulfonilcarbamato de metilo, o p-N-metilformilaminobencenosulfonilcarbamato de etilo.
20. 8ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque el ester sulfonilcarbámico es, 3,4-diclorobencenosulfonilcarbamato de etilo, 2,3,4-triclorobencenosulfonilcarbamato de etilo, 2-nitrobencenosulfonilcarbamato de etilo, o 3-clorobencenosulfonilcarbamato de metilo.
25. 9ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición contiene, además del es-
- 30.



280583 -43-

ter sulfonilcarbénico o de la sal del mismo , uno o más MCPB, 2,4-DB, MCPA, 2,4-D, 2,4,5-T, "propham", "cloroproham" o "dalapon" (sodio).

5. 10ª - Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

[Handwritten signature]

Madrid 6 SEP. 1962

MAYOR CALERA SILLERO,

A. GÓMEZ ACEBO Y MODER.