

310664

P.-28.843

Case Nº
S - 53616

22 MAR 1965



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 17 de Marzo de 1965, con el Núm. 310.664

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

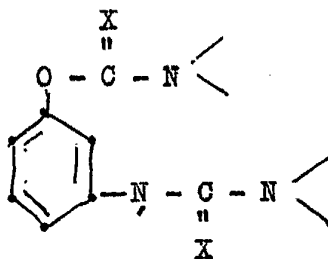
a nombre de EMC CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 633 Third Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS HERBICIDAS"

La presente solicitud es una Solicitud serie nº 354.153, presentada el 23 de Marzo de 1964.

La presente invención se refiere a nuevos compuestos herbicidas, a nuevas composiciones herbicidas, y a un método nuevo para controlar o reprimir el desarrollo indeseable de plantas, tanto antes de la emergencia como después de la emergencia, por aplicación de dichas nuevas y útiles composiciones herbicidas.

Los nuevos compuestos herbicidas de la presente invención son los carbamatos de m-ureidofenilo de la siguiente estructura:

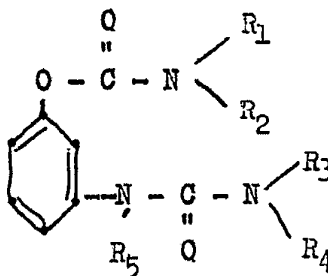


5

donde X es oxígeno o azufre. Las valencias libres del compuesto anterior pueden estar sustituidas de formas diversas, siendo la unidad importante el núcleo de carbamato de m-ureidofenilo, que se muestra anteriormente.

10

Un grupo particularmente útil de compuestos de la presente invención es el constituido por los carbamatos de m-ureidofenilo N-sustituídos representados por la fórmula general:



15

donde R_1 y R_3 son, cada uno, un radical alifático de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, el cual radical alifático puede ser de cadena cíclica, rectilínea o ramificada, saturada o no saturada; R_2 y R_4 son, cada uno, hidrógeno o un radical alifático de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, de cadena cíclica, rectilínea o ramificada, saturado o no saturado; y R_5 es hidrógeno o metilo. Los sustituyentes R_1 y R_2 pueden formar también un anillo heterocíclico con el nitrógeno del carbamato, el cual anillo heterocíclico puede contener también oxígeno.

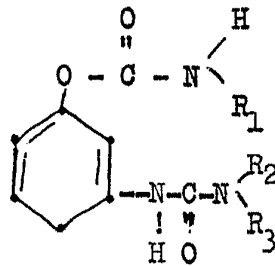
25

Ciertas composiciones herbicidas preferidas de la presente invención están representadas por la fórmula general:

30



310864



5

donde R_1 es un radical alifático de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, el cual radical alifático puede ser de cadena cíclica, rectilínea o ramificada, y saturado o no saturado; R_2 es un radical alifático de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, de cadena cíclica, rectilínea o ramificada, saturado o no saturado; y R_3 es hidrógeno, metilo o etilo.

Los nuevos compuestos de la presente invención se pueden preparar por métodos empleados para la síntesis de carbamatos y de derivados de urea. Por ejemplo, se pueden preparar ésteres N-monosustituídos del ácido carbámico, haciendo reaccionar un m-ureidofenol adecuado con un isocianato de alcohol. Esta reacción se puede catalizar con materiales tales como trietilamina, 1,4-diaza-biciclo(2,2,2)octano, diacetato de dibutil-estaño, dicloruro de dimetil-estaño, y dibutil-bis(deciltilio)-estaño. Los ésteres N,N-disustituído y N-monosustituído del ácido carbámico se pueden preparar tratando la sal sódica de un m-ureidofenol adecuado con un haluro N-monosustituído o N,N-disustituído de carbamoilo. Los m-ureidofenoles intermedios se pueden preparar por tratamiento de m-aminofenol, o de un m-aminofenol N-monosustituído, con una cantidad equimolar de un isocianato de alcohol, para producir un m-(3-monosustituído-ureido)fenol o un m-(1,3-disustituído-ureido)fenol, o por tratamiento de un m-aminofenol con un haluro N-monosustituído o N,N-disustituído de carbamoilo en presencia de un aceptor de ácidos adecuado.

30



También se pueden preparar carbamatos N-sustituídos de m-ureidofenilo convirtiendo primero un m-ureidofenol adecuado en su éster de ácido clorofórmico, por tratamiento con fosgeno, dejando después que el cloroformato reaccione con una amina primaria o secundaria, incluyendo aminas heterocíclicas tales como piperidina y morfolina.

Otro método útil para la preparación de carbamatos N-sustituídos de m-ureidofenilo implica el tratamiento de un carbamato N-sustituído de m-aminofenilo con un isocianato de alcohol, o con un haluro N-monosustituído o N,N-disustituído de carbamoilo. Los carbamatos N-sustituídos o N,N-disustituídos de m-aminofenilo intermedios se pueden obtener por reducción de los carbamatos de m-nitrofenilo correspondientes que, a su vez, se pueden obtener por tratamiento de m-nitrofenol con un isocianato de alcohol o con un haluro N-monosustituído o N,N-disustituído de carbamoilo. También se pueden preparar carbamatos N-sustituídos de m-nitrofenilo útiles por conversión de m-nitrofenol a su éster de ácido clorofórmico, con fosgeno, y reacción del cloroformato de m-nitrofenilo con una amina primaria o secundaria. Estos métodos son particularmente útiles para la preparación de carbamatos de m-ureidofenilo que tengan sustituyentes de elevado peso molecular en el nitrógeno de la urea.

Entre otros métodos útiles para preparar carbamatos de N-sustituídos de m-ureidofenilo se incluye la reacción de un m-ureidofenol con un carbamato N-sustituído de alcohol o una urea N-sustituída, para producir un carbamato N-sustituído de m-ureidofenilo y un alcohol o amoníaco, como se describe en la Patente U.S. nº 2.871.259. En estos casos se puede desplazar la reacción hasta su terminación, por eliminación del producto secundario volátil. Análogamente, la reacción de intercambio entre

3 1 0 6 6 4



un éster de ácido alifático con m-ureidofenol y un carbamato N-sustituído de alcohol produce un carbamato N-sustituído de m-ureidofenilo y un éster de ácido alifático; de nuevo, se puede desplazar la reacción hasta su terminación, por eliminación
5 del éster volátil del ácido alifático.

El tratamiento de un carbamato N-sustituído de m-isocianatofenilo con una amina primaria o secundaria adecuada se puede usar también para producir carbamatos N-sustituídos de m-ureidofenilo. El carbamato N-sustituído de m-isocianatofenilo intermedio se
10 puede obtener por tratamiento de un carbamato N-sustituído de m-aminofenilo con fosgeno.

El cloroformato de m-isocianatofenilo es otro compuesto intermedio útil para preparar carbamatos N-sustituídos de m-ureidofenilo. Este compuesto intermedio se puede preparar por reacción
15 de m-aminofenol con 2 moles de fosgeno. El cloroformato de m-isocianatofenilo produce carbamatos N-sustituídos de m-ureidofenilo por reacción con aminas primarias o secundarias.

Desde luego, la selección de los reaccionantes y condiciones para la síntesis de cualquier compuesto específico de la presente invención dependerá de la estructura del compuesto final deseado. Son bien conocidas en el ramo las reacciones de aminas y fenoles con fosgeno, cloroformatos, haluros de carbamoilo y otros reaccionantes anteriormente descritos. Por ejemplo, un método para la reacción de m-aminofenol con isocianato ha sido descrito por
20 M.J. Kolbezen, R.L. Metcalf y T.R. Fukuto, J. Agr. and Food Chem., 2, 864-870 (1954). La acilación del m-aminofenol se puede efectuar por métodos para la preparación de amidas a partir de haluros de acilo, tales como los descritos por L.C. Raiford y K. Alexander, J. Org. Chem., 5, 300-312 (1940).

30 Evidentemente, los reaccionantes seleccionados dependerán



22 MAY 1954

del producto final deseado, así como la elección del método de síntesis usado. Los carbamatos de m-ureidofenilo así producidos son compuestos nuevos, y se caracterizan por tener excelentes propiedades herbicidas.

5 Para aplicaciones como herbicidas, los carbamatos de m-ureidofenilo activos, anteriormente definidos, se formulan en composiciones herbicidas, por mezcla, en cantidades herbicidas, con los coadyuvantes y vehículos que normalmente se emplean para facilitar la dispersión de ingredientes activos para aplicaciones agrícolas, reconociendo el hecho de que la formulación y modo de aplicación de un compuesto tóxico puede afectar a la actividad del material en una aplicación dada. Así, estos compuestos herbicidas activos se pueden formular como gránulos de tamaño de partícula relativamente grande; como polvos secos; como polvos humedecibles; como concentrados emulsificables; como soluciones; o como cualquiera de varios otros tipos de formulaciones conocidos, dependiendo de la forma de aplicación deseada.

10

15

Para su aplicación antes de la emergencia, estas composiciones herbicidas se aplican generalmente como pulverización, polvos o gránulos, en el área en que se desea suprimir la vegetación. Para el control, después de la emergencia, del desarrollo de plantas ya establecido, se usan más corrientemente pulverizaciones o polvos. Estas formulaciones pueden contener desde tan poco como 0,5% hasta tanto como 95%, o más, en peso, de ingrediente activo.

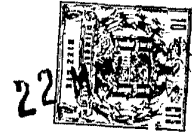
20

25

Los polvos son mezclas, que fluyen libremente, del ingrediente activo con sólidos finamente divididos, tales como talco, arcillas naturales, tierra de infusorios, harinas tales como harinas de cáscara de nuez y de semilla de algodón, y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como dispersantes y vehí-

30

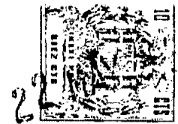
3 1 0 8 6 4



culos del compuesto tóxico; estos sólidos finamente divididos tienen un tamaño medio de partícula menor que aproximadamente 50 micras. Una formulación típica de polvos, útil para los presentes fines, es aquella que contiene 1,0 partes del carbamato de m-ureidofenilo y 99,0 partes de talco.

Los polvos humedecibles, formulaciones que también son útiles para herbicidas tanto de pre-emergencia como de post-emergencia, están en forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua u otro dispersante. El polvo humedecible se aplica finalmente al terreno, ya sea como polvo seco o como emulsión en agua u otro líquido. Entre los vehículos típicos para polvos humedecibles se incluyen la tierra de batán, arcillas de caolín, sílices y otros diluyentes inorgánicos muy absorbentes, que se humedecen fácilmente. Los polvos humedecibles se preparan normalmente de forma que contengan aproximadamente de 5 a 80% de ingrediente activo, según la capacidad de absorción del vehículo, y también contienen generalmente una pequeña cantidad de un agente humectante, dispersante o emulsificante, para facilitar la dispersión. Por ejemplo, una formulación útil de polvo humedecible contiene 80,8 partes del carbamato de m-ureidofenilo, 17,9 partes de arcilla Palmetto, y 1,0 partes de lignosulfonato sódico y 0,3 partes de poliéster alifático sulfonado, como agentes humectantes.

Otras formulaciones útiles para aplicaciones como herbicida son los concentrados emulsificables, que son composiciones homogéneas líquidas o pastosas que son dispersables en agua u otros dispersantes, y pueden consistir enteramente en carbamato de m-ureidofenilo con un agente emulsificante líquido o sólidos, o pueden también contener un vehículo líquido, tal como xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona y otros disolventes orgáni-



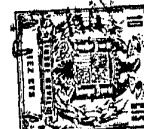
cos no volátiles. Para aplicación como herbicidas, estos concentrados se dispersan en agua u otro vehículo líquido, y se aplican normalmente como pulverización al área que se ha de tratar. El tanto por ciento en peso del ingrediente activo esencial puede variar, según la forma en que se haya de aplicar la composición, pero en general comprende de 0,5 a 95% de ingrediente activo, sobre el peso de la composición herbicida.

Entre los agentes humectantes, dispersantes o emulsificantes típicos usados en formulaciones agrícolas se incluyen, por ejemplo, los alcohol- y alcoholarilsulfonatos y -sulfatos, y sus sales sódicas; alcoholes polivalentes; y otros tipos de agentes tensoactivos, de muchos de los cuales se dispone en el comercio. Cuando se usa, el agente tensoactivo comprende normalmente de 1 a 15% en peso, sobre la composición herbicida.

Entre otras formulaciones útiles para aplicaciones como herbicida se incluyen las simples soluciones del ingrediente activo en un dispersante en el que sea completamente soluble a la concentración deseada, tal como acetona, naftalenos alcoholados, xileno, y otros disolventes orgánicos. Las formulaciones granulares, en las que el compuesto tóxico tiene como vehículo unas partículas relativamente bastas, son de particular utilidad para la distribución aérea o para penetración de cobertizos de cubierta de cosechas. También se pueden usar pulverizaciones a presión, típicamente aerosoles, en los que el ingrediente activo se dispersa en forma finamente dividida, como resultado de la vaporización de un vehículo disolvente dispersante de bajo punto de ebullición, tal como los freones.

La preparación, propiedades y actividad herbicida de compuestos herbicidas representativos de la presente invención se ilustra más en los siguientes ejemplos. Todas las partes y tantos

310664



por ciento son en peso, a no ser que se indique otra cosa, y todas las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

5 Preparación y propiedades herbicidas del N-metilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo

El compuesto intermedio, 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea, se preparó de la siguiente forma; se dejó reposar a temperatura ambiente, durante la noche, una solución de 22,9 partes
10 de m-aminofenol y 11,8 partes de cloruro de dimetilcarbamoilo, en 200 partes de 1,2-dimetoxietano. La masa semisólida se diluyó con 100 partes de agua, se filtró, y se lavó el sólido con agua. Después de secar bajo vacío se obtuvieron 12,0 partes de
15 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea cruda, punto de fusión de 198,5-200°C. La recristalización con acetonitrilo produjo cubos blancos puros que fundían a 200-201°C.

Análisis: Calc. para $C_9H_{12}N_2O_2$: C, 60,0; H, 6,7; N, 15,5

Hallado: C, 60,1; H, 6,6; N, 15,4

Este producto se hizo reaccionar con isocianato de metilo,
20 de la forma siguiente: se añadieron 2 o 3 gotas de trietilamina a una solución de 18,0 partes de 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea en 190 partes de N,N-dimetilformamida. Se añadió isocianato de metilo (8,0 partes), gota a gota y con agitación, se agitó la mezcla durante 2 horas, y se dejó reposar durante la noche
25 a temperatura ambiente. Se eliminó bajo vacío el disolvente y el exceso de isocianato de metilo, se lavó el residuo con agua, se filtró y se secó, produciendo 20,1 partes de N-metilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo crudo, punto de fusión de 154-157°C. La recristalización con etanol dio un producto que fundía a
30 157,5-158,5°C.

310664



Análisis: Calc. para $C_{11}H_{15}N_3O_3$: C, 55,68; H, 6,37; N, 17,71.

Hallado: C, 55,33; H, 6,36; N, 17,49.

La actividad herbicida de pre-emergencia del N-metilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo se demostró de la forma siguiente: se dispuso en bandejas planas, hasta una profundidad de 7,6 cm, una mezcla 1:1 de tierra de mantillo de cieno y mantillo arenoso. Después se sembraron en la tierra semillas de chual (*Amaranthus retroflexus*), mostaza (*Brassica juncea*), cizaña (*Digitaria sanguinalis*), mijo alemán (*Setaria italica*), lino (*Linum usitatissimum*), pamplina (*Cerastium vulgatum*), y lechuga (*Lactuca sativa*), a una profundidad de 6,5 a 13 mm. Estas especies de plantas son representativas de un amplio espectro de especies de plantas. Tan pronto como se sembraron las semillas y se regaron las bandejas, se pulverizó el compuesto tóxico sobre la tierra, en forma de solución en acetona, en cantidades equivalentes a dosis variables de compuesto tóxico por Ha, tal como se muestra en la siguiente Tabla I. Tanto las bandejas tratadas como los controles no tratados se mantuvieron en el invernadero durante 2 o 3 semanas, después del cual periodo se determinó el comportamiento del compuesto tóxico, en función del tanto por ciento de destrucción respecto al control no tratado. Los resultados se exponen en la tabla siguiente:

310864



TABLA I

Actividad herbicida de pre-emergencia del N-metilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo

Especies de plantas ensayadas	Tanto por ciento de destrucción	
	1,68 kg/Ha	6,7 kg/Ha
5 Cizaña	100	100
Lino	100	100
Mijo alemán	100	100
Mostaza	100	100
10 Pamplina	100	100
Chual	100	100
Lechuga	100	100

15 La sorprendente eficacia observada para la dosis, sustancialmente reducida, de 1,68 kg/Ha, indica una eficacia de pre-emergencia poco corriente del herbicida en cuestión.

La actividad herbicida de post-emergencia del N-metilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo se demostró de la forma siguiente: se sembraron en tierra de mantillo estéril semillas
 20 de maíz (*Zea mays*), algodón (*Gossypium hirsutum*), cacahuet (*Arachis hypogaea*), soja (*Glycine max*) y avena (*Avena Sativa*), a una profundidad de aproximadamente 25 mm, y semillas de lino (*Linum usitatissimum*), zanahoria (*Daucus carota*), lechuga (*Lactuca sativa*), mostaza (*Brassica juncea*), cizaña (*Digitaria sanguinalis*), chual (*Amaranthus retroflexus*), y hierba de granja
 25 (*Echinochloa crusgalli*), a una profundidad de 6,5 a 13 mm. Se regaron las bandejas y se dejaron crecer las semillas en el invernadero, durante 2 semanas. Manteniendo unos controles sin
 30 tratar, se pulverizó sobre el soporte de las plantas una solución de N-metilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo en ace-



tona acuosa, en un volumen de acetona/agua equivalente a 380 litros/Ha, en cantidades equivalentes a dosis diversas de compuesto tóxico por Ha. Después de un periodo de 16 días se contó el número de plantas supervivientes, y se determinó el tanto por ciento de destrucción respecto a los controles no tratados. Los resultados se presentan en la siguiente Tabla II, para dosis de 1,68 y 6,7 kg/Ha.

TABLA II

10 Actividad herbicida de post-emergencia del N-metilcarbamato de
m-(3,3-dimetilureido)fenilo

	Especies de plantas ensayadas	Tanto por ciento de destrucción	
		1,68 kg/Ha	6,7 kg/Ha
	Gizaña	95	100
15	Mostaza	100	100
	Lechuga	100	100
	Lino	100	100
	Chual	100	100
	Maiz	0 ⁺⁺	0 ⁺
20	Avena	100	100
	Cacahuet	80 ⁺	100
	Algodón	100	100
	Soja	100	100
	Hierba de granja	90	100
25	Zenahorias	100	100

+ Plantas dañadas que probablemente no se recuperarán.

++ Plantas dañadas que probablemente se recuperarán.

30 La extraordinaria eficacia de este herbicida en aplicaciones de

310364



post-emergencia, incluso en dosis pequeñas, muestra una actividad poco corriente en el control del desarrollo de plantas.

El siguiente grupo de ejemplos, ejemplos 2 a 8, ilustra nuevos compuestos que incorporan variaciones en la unidad carbamato de los carbamatos de m-ureidofenilo aquí descritos. Las propiedades de estos compuestos como herbicidas, determinadas siguiendo los métodos generales descritos en el Ejemplo I, se exponen en las Tablas III y IV.

Ejemplo 2

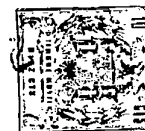
10

Preparación y propiedades herbicidas del N,N-dimetilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo

Se preparó la sal sódica de la 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea, de la forma siguiente: se añadió una suspensión de 180 g de 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea en 900 ml de metanol a 54 g de metóxido sódico en 900 ml de metanol. El metanol se destiló bajo vacío, y el sólido se lavó 2 veces con benceno.

Este producto se hizo reaccionar con cloruro de dimetilcarbamoilo, de la forma siguiente: se añadió cloruro de dimetilcarbamoilo (12,9 g) a una suspensión agitada de 20,2 g de la sal sódica de la 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea en 150 ml de acetonitrilo anhidro. La mezcla de reacción se dejó reposar a temperatura ambiente durante varios días. El cloruro sódico que precipitó se eliminó por filtración, y el filtrado se concentró hasta sequedad bajo vacío. El residuo sólido crudo se lavó con agua, se secó y se recrystalizó con tolueno, produciendo N,N-dimetilcarbamato de m-(3-3-dimetilureido)fenilo, que funde a 122,5-123,5°C.

30

Ejemplo 3N-etilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo

Una mezcla de 9,0 g de 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea, 4,0 g de isocianato de etilo y 5 gotas de trietilamina se agitó y calentó durante 3 horas en un baño de agua a 70°C. El material crudo, que solidificó al enfriar, se recristalizó con etanol, produciendo N-etilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo, que funde a 143-144°C.

Análisis: Calc. para $C_{12}H_{17}N_3O_3$: C, 57,35; H, 6,82; N, 16,72.

Hallado: C, 57,35; H, 6,91; N, 17,00.

Ejemplo 4N-isopropilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo

Siguiendo el método del Ejemplo 1, se hizo reaccionar 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea con isocianato de isopropilo, produciendo N-isopropilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo, que, por recristalización con etanol acuoso, fundió a 164-164,5°C.

Análisis: Calc. para $C_{13}H_{19}N_3O_3$: C, 58,85; H, 7,22; N, 15,84.

Hallado: C, 58,78; H, 6,96; N, 15,74.

Ejemplo 5N-isobutilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo

Se añadió gota a gota una solución de 6,8 g de isobutylamina en 50 ml de acetato de etilo a una solución agitada de 11,4 g de clorofomato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo crudo en 200 ml de acetato de etilo, a temperatura ambiente. Poco después de haberse añadido las primeras pocas gotas comenzó la precipitación de un sólido. Cuando se terminó la adición de amina, la suspensión se agitó durante de 2 a 3 horas. El precipitado,

310864



que consistía en el producto deseado y el clorhidrato de la amina, se separó por filtración. El sólido se lavó con agua, para eliminar el clorhidrato de la amina, y después se secó. Se obtuvo un rendimiento de 3,1 g de material, que fundía a 177-178°C.

5 La recrystalización con etanol produjo el N-isobutilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo puro, que fundía a 184-185°C.

Análisis: Calc. para $C_{14}H_{21}N_3O_3$: C, 60,19; H, 7,58; N, 15,04.
Hallado: C, 59,89; H, 7,46; N, 14,89.

Ejemplo 6

10

N-terc-butylcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo

En un matraz Erlenmeyer pequeño se dispusieron 9,0 g de 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea, 5,35 g de isocianato de terc-butilo, y 1,7 g de diacetato de dibutil-estaño. Se agitaron los reaccionantes, y se tapó el matraz y se calentó durante 24 horas en un baño de agua caliente, a 60-70°C. La mezcla se lavó con hexano, se filtró, y se recrystalizó el sólido con acetato de etilo, produciendo 7,1 g de N-terc-butylcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo, que fundía a 163-164°C. Otras dos recrystalizaciones elevaron el punto de fusión a 169-169,5°C.

15
20

Análisis: Calc. para C H N O: C, 60,19; H, 7,58; N, 15,04.
14 21 3 3
Hallado : C, 60,43; H, 7,73; N, 14,86.

Ejemplo 7

25

N-alilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo

Si guiendo el método del Ejemplo 3, se hizo reaccionar 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea con isocianato de alilo, produciendo N-alilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo, que, por recrystalización con etanol acuoso, fundió a 164-165°C.

30



Análisis: Calc. para $C_{13}H_{17}N_3O_3$: C, 59,29; H, 6,50; N, 15,96.

Hallado : C, 59,04; H, 6,19; N, 15,89.

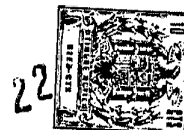
Ejemplo 8

5 N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)carbamato de m-(3,3-dimetilureido)
fenilo

El compuesto intermedio, cloroformato de m-(3,3-dimetilurei-
do)fenilo, se preparó de la forma siguiente: se añadió una sus-
pensión de 180 g de 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea en 900 ml
10 de metanol a 54 g de metóxido sódico en 900 ml de metanol. El
metanol se destiló bajo vacío, y el sólido se lavó 2 veces con
benceno. Esta sal sódica de la 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilu-
rea (20,2 g) se suspendió en 300 ml de acetato de etilo. La mez-
15 cla se enfrió a 0°C y se agitó energicamente a medida que se ha-
cía burbujear fosgeno, en cantidad de 0,1 litros/min, durante 26
min, manteniéndose la temperatura entre 0 y 5°C. La mezcla de
reacción se agitó durante media hora, después de haberse termina-
do la adición de fosgeno, y después se filtró para eliminar la
20 sal de fenol que no había reaccionado y el cloruro sódico forma-
do. El filtrado se concentró a sequedad bajo vacío, produciendo
12,8 g de cloroformato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo, que fun-
de a 93-95°C.

Este producto se hizo reaccionar con 1,1,3,3,-tetrametil-
butilamina, de la forma siguiente: el cloroformato de m-(3,3-
25 dimetilureido)fenilo (12,8 g) se disolvió en 200 ml de acetato
de etilo, y se añadió gota a gota, a la solución agitada, una so-
lución de 14,2 g de 1,1,3,3-tetrametilbutilamina en 50 ml de ace-
tato de etilo. La mezcla se agitó durante la noche, y el clorhi-
drato de amina que había precipitado se eliminó por filtración.
30 El filtrado se concentró a sequedad bajo vacío, y el sólido acei-
toso se recristalizó 3 veces con etanol, produciendo N-(1,1,3,3-
tetrametilbutil)carbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo, que

310364



funde a 125-126°C.

Análisis: Calc. para $C_{18}H_{29}N_3O_3$: C, 64,45; H, 8,72; N, 12,53

Hallado: C, 64,42; H, 8,95; N, 12,38

TABLA III

5

Actividad herbicida de pre-emergencia de los carbamatos N-sustituidos y N,N-disustituidos de m-(3,3-dialcoholureido)fenilo

Especies de plantas ensayadas	Tanto por ciento de destrucción, a 6,7 kg/Ha						
	Ejem- plo 2	Ejem- plo 3	Ejem- plo 4	Ejem- plo 5	Ejem- plo 6	Ejem- plo 7	Ejem- plo 8
10 Cizaña	100	100	100	100	100	100	90
Lino	100	100	—	—	—	100	100
Mijo alemán	100	100	100	100	100	100	25
Mostaza	100	100	100	100	100	100	—
15 Pamplina	100	100	100	100	100	—	100
Chual	100	—	100	100	100	—	100
Lechuga	—	—	100	100	100	100	100

TABLA IV

20 Actividad herbicida de post-emergencia de los carbamatos N-sustituidos y N,N-disustituidos de m-(3,3-dialcoholureido)fenilo

Especies de plantas ensayadas	Tanto por ciento de destrucción					
	Ejemplo 2; 1,68 kg/Ha	Ejemplo 4; 0,56 kg/Ha	Ejemplo 5; 0,56 kg/Ha	Ejemplo 6; 0,56 kg/Ha	Ejemplo 7; 1,68 kg/Ha	Ejemplo 8; 1,68 kg/Ha
Cizaña	95	100	50	100	100	0
Mostaza	95	100	100	100	100	100
Mijo alemán	100	100	70	100	—	0
Lechuga	100	100	100	100	100	—
Lino	100	30	0	90	0	100
Chual	—	100	100	100	100	100
Pamplina	—	100	100	100	—	100
Hierba de granja	—	100	10	100	100	—



El siguiente grupo de ejemplos, Ejemplos 9 a 15, ilustra la síntesis de otros nuevos compuestos de la presente invención, particularmente carbamatos N-mono- y N,N-disustituídos de monoalcoholureidofenilo y monoalcohol tioureidofenilo. Sus propiedades como herbicidas se exponen en las Tablas V y VI, obtenidas siguiendo los métodos generales descritos en el Ejemplo 1.

Ejemplo 9

N-metilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo

10 Se añadió isocianato de metilo (12,5 g), gota a gota, a una solución agitada de 10,9 g de m-aminofenol y 3 gotas de trietilamina en 75 ml de dioxano. La temperatura se mantuvo a 40°C durante la adición, mediante un baño de agua de hielo. Poco después de haberse terminado la adición del isocianato, precipitó de la
15 solución una gran cantidad de un sólido céreo blanco. Este precipitado se recogió en un filtro, se pulverizó y se lavó con hexano, produciendo 21,0 g de sólido de color tostado, que fundía a 157-160°C. El N-metilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo crudo se recrystalizó 2 veces con etanol, dando un producto que fundía
20 a 160-162°C.

Ejemplo 10

N-sec-butilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo

25 El compuesto intermedio, 1-(m-hidroxifenil)-3-metilurea, se prepara de la forma siguiente: se añadió isocianato de metilo (14,25 g), gota a gota, a una solución de 22,25 g de m-aminofenol en 200 ml de dioxano. El precipitado que se formó se recogió y se secó, produciendo 36,0 g de 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea, que fundía a 140-141°C. Una muestra recrystalizada con acetato de etilo, para su análisis, fundió a 141°C.
30

310864



Análisis: Calc. para $C_8H_{10}N_2O_2$: C, 57,83; H, 6,07; N, 16,86.

Hallado: C, 57,81, H, 6,30; N, 16,65.

Este producto se hizo reaccionar con isocianato de sec-butilo, de la forma siguiente: se calentó a 60°C durante 2 horas una mezcla de 16,6 g de 1-(m-hidroxifenil)-3-metilurea, 9,9 g de isocianato de sec-butilo, y 5 gotas de trietilamina. Después de enfriar se aisló el producto por filtración, y se recristalizó con etanol, fundiendo a 194-195°C.

Análisis: Calc. para $C_{13}H_{19}N_3O_3$: C, 58,85; H, 7,22; N, 15,84.

Hallado: C, 58,70; H, 7,21; N, 15,58.

Ejemplo 11

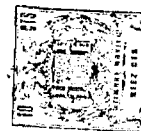
N-etilcarbamato de m-(3-etilureido)fenilo

Se preparó 1-etil-3-(m-hidroxifenil)urea de la forma siguiente: se añadieron 18 g de isocianato de etilo a una solución de 27,3 g de m-aminofenol en 100 ml de dioxano, y la mezcla se trató a reflujo durante 1 hora. El producto se separó por cristalización, al enfriar. Después de filtrar y secar, se obtuvo un rendimiento de 45,5 g de 1-etil-3-(m-hidroxifenil)urea cruda, que fundía a 103-106°C. Este producto se hizo reaccionar con isocianato de etilo, produciendo N-etilcarbamato de m-(3-etilureido)fenilo. Por recristalización con una mezcla de tetracloruro de carbono(acetato de etilo, fundió a 142,5-144,0°C.

Ejemplo 12

N,N-dimetilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo

Seguendo el método del Ejemplo 2, se preparó la sal sódica de 1-(m-hidroxifenil)-3-metilurea, a partir de 1-(m-hidroxifenil)-3-metilurea y etóxido sódico, y se hizo reaccionar con cloruro de dimetilcarbamoilo, produciendo N,N-dimetilcarbamato de



m-(3-metilureido)fenilo. Por recristalización con benceno, fundió a 11,5-120°C.

Análisis: Calc. para $C_{11}H_{15}N_3O_3$: C, 55,73; H, 6,37; N, 17,70.

Hallado: C, 56,10; H, 6,20; N, 17,45.

5

Ejemplo 13

N-metilcarbamato de m-(3-metil-2-tioureido)fenilo

Siguiendo el método del Ejemplo 10, se preparó 1-(m-hidroxifenil)-3-metil-2-tiourea a partir de m-aminofenol e isotiocianato de metilo. Se calentó a 60°C en un baño de agua una solución de 7,0 g de 1-(m-hidroxifenil)-3-metil-2-tiourea, 3,0 g de isocianato de metilo, y 3 gotas de trietilamina, en 200 ml de dioxano. Se eliminó el disolvente, y el aceite residual cristalizó por trituración en cloroformo. El N-metilcarbamato de m-(3-metil-2-tioureido)fenilo crudo se recristalizó con acetato de etilo, fundiendo a 145,5-146,5°C.

10

15

Ejemplo 14

N-metilcarbamato de m-(3-propilureido)fenilo

Siguiendo el método del Ejemplo 10, se preparó 1-(m-hidroxifenil)-3-propilurea a partir de m-aminofenol e isocianato de propilo, y se hizo reaccionar con isocianato de metilo para producir N-metilcarbamato de m-(3-propilureido)fenilo, que, por recristalización con acetato de etilo fundió a 140-142°C.

20

25

Ejemplo 15

N-metilcarbamato de m-(3-butilureido)fenilo

Siguiendo el método del Ejemplo 10, se preparó 1-butil-3-(m-hidroxifenil)urea a partir de m-aminofenol e isocianato de butilo, y se hizo reaccionar con isocianato de metilo, produciendo

30

310864



do N-metilcarbamato de m-(3-butilureido)fenilo, que fundía a 133-138°C.

TABLA V

5 Actividad herbicida de pre-emergencia de los carbamatos N-sustituidos y N,N-disustituidos de m-(3-alcoholureido)- y de m-(3-alcoholtioureido)fenolo.

		<u>Tanto por ciento de destrucción, a 6,8 kg/Ha</u>						
	<u>Especies de plantas ensayadas</u>	<u>Ejem- plo 9</u>	<u>Ejem- plo 10</u>	<u>Ejemplo 11</u>	<u>Ejem- plo 12</u>	<u>Ejem- plo 13</u>	<u>Ejem- plo14</u>	<u>Ejem- plo15</u>
10	Cizaña	100	-	90	50	80	25	100
	Lino	100	100	100	100	100	95	30
	Mijo alemán	100	100	100	95	20	20	100
	Mostaza	100	100	100	100	100	100	100
15	Pamplina	100	100	100	100	100	100	100
	Chual	100	100	100	100	-	100	50



TABLA VI

Actividad herbicida de post-emergencia de los carbamatos N-sustituidos y N,N-disustituidos de m-(3-alcoholureido)- y m-(3-alcoholtioureido) fenilo

5	Especies	Tanto por ciento de destrucción						
		Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
	de -	4,5 kg/Ha	3,36kg/Ha	4,5kg/Ha	4,5 kg/Ha	4,5 kg/Ha	4,5 kg/Ha	4,5 kg/Ha
	plan- tas en saya- das							
	Cizaña	95	100	20	75	25	0	0
10	Mostaza	100	100	100	100	100	100	100
	Mijo alemán	100	100	10	95	-	0	20
	Lechuga	-	-	-	-	100	-	-
	Chual	-	100	-	-	90	-	-
	Pamplina	100	100	100	100	-	95	100
15	Carricera amarilla	100	-	90	100	-	0	50

El siguiente grupo de ejemplos, Ejemplos 16 a 22, ilustra la síntesis de otros nuevos compuestos de la presente invención, incluyendo carbamatos de alcoholureidofenilo que están sustituidos con alcoholo en las 20 posiciones 1,3-urea, así como otros compuestos nuevos y útiles. Las propiedades de este grupo como herbicidas se presentan en las Tablas VII y VIII, tal como se obtienen por los métodos generales de ensayo descritos en el Ejemplo 1.

Ejemplo 16

25

N-metilcarbamato de m-(1,3-dimetilureido)fenilo

20 Siguiendo el método del Ejemplo 9, se hizo reaccionar m-(metilamino)fenol con isocianato de metilo, produciendo N-metilcarbamato de m-(1,3-dimetilureido)fenilo, que, por recristalización 30 con agua, fundió a 162-164°C.

310364



Ejemplo 17

Ciclohexanocarbamato de m-(3-metilureido)fenilo

Se calentó a 60°C, durante 1 hora, una mezcla de 16,6 g de
 l-(m-hidroxifenil)-3-metilurea, 12,5 g de isocianato de ciclohexilo
 5 y 5 gotas de trietilamina. Después de enfriar se aisló el produc-
 to por filtración, y se recristalizó con etanol acuoso, produ-
 ciendo ciclohexanocarbamato de m-(3-metilureido)fenilo, que funde
 a 187-188°C.

Análisis: Calc. para C₁₅H₂₁N₃O : C, 61,84; H, 7,26; N, 14,42.

10 Hallado : C, 62,04; H, 7,16; N, 14,23 .

Ejemplo 18

N-terc-butilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo

15 Siguiendo el método del Ejemplo 10, se hizo reaccionar
 l-(m-hidroxifenil)-3-metilurea con isocianato de terc-butilo,
 produciendo N-terc-butilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo,
 que, por recristalización con metanol, fundió a 172-172°C.

Análisis: Calc. para C₁₃H₁₉N₃O : C, 58,85; H, 7,22; N, 15,84.

20 Hallado : C. 58,74; H, 7,31; N, 15,78.

Ejemplo 19

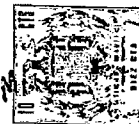
N-hexilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo

25 Se calentó a 60°C, durante 2 horas, una mezcla de 16,6 g
 de l-(m-hidroxifenil)-3-metilurea, 12,7 g de isocianato de hexilo,
 y 5 gotas de trietilamina. Después de enfriar, se aisló el produc-
 to por filtración y se recristalizó con etanol acuoso. El producto
 fue N-hexilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo, que fundía a
 136,0-136,5°C.

30

316664

22



Análisis: Calc. para C H N O : C, 61,41; H, 7,90; N, 14,33.
15 23 3 3

Hallado : C, 61,62; H, 7,92; N, 14,22.

Ejemplo 20

5

N-(2-metoxietil)carbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo

10 Siguiendo el método del Ejemplo 8, se hizo reaccionar cloroformato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo con 2-metoxietilamina, produciendo N-(2-metoxietil)carbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo, que, por recristalización con acetato de etilo, fundió a 129-130°C.

Análisis: Calc. para C H N O : C, 55,50; H, 6,81.

13 19 3 4

Hallado: C, 55,79; H, 6,67.

Ejemplo 21

15

N-alilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo

20 Siguiendo el método del Ejemplo 10, se hizo reaccionar 1-(m-hidroxifenil)-3-metilurea con isocianato de alilo, produciendo N-alilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo, que, por recristalización con etanol acuoso, fundió a 148-149°C.

Análisis: Calc. para C H N O : C, 57,81; H, 6,06; N, 16,85.

12 15 3 3

Hallado : C, 57,97; H, 5,94; N, 16,87.

Ejemplo 22

25

N-sec-butilcarbamato de un (3,3-dimetilureido)fenilo

30 Se calentó a 60°C, durante 2 horas, una mezcla de 18,0 g de 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea, 9,9 g de isocianato de sec-butilo, y 5 gotas de trietilamina. Después de enfriar, se aisló el producto por filtración, produciendo N-sec-butilcarbamato de

316364



m-(3,3-dimetilureido)fenilo, que, por recristalización con etanol acuoso, fundió a 175-176°C.

Análisis: Calc. para C H N O : C, 60,19; H, 7,58; N, 15,04.
14 21 3 3

Hallado: C, 60,26; H, 8,11; N, 14,84.

5

TABLA VII

Actividad herbicida de pre-emergencia de los carbamatos de m-ureidofenilo

10	Especies de plantas ensayadas	Tanto por ciento de destrucción a 6,8 kg/Ha						
		Ejem- plo 16	Ejem- plo 17	Ejem- plo 18	Ejem- plo 19	Ejem- plo 20	Ejem- plo 21	Ejem- plo 22
	Cizaña	100	0	100	-	100	100	100
	Lino	100	40	100	75	100	100	100
	Mijo alemán	80	25	100	60	100	100	100
15	Mostaza	100	100	100	100	1-	100	100
	Pamplina	100	-	100	100	100	-	100
	Chual	100	-	-	100	100	-	100
	Lampazo rizado	-	100	-	-	-	-	-

20

TABLA VIII

Actividad herbicida de post-emergencia de los carbamatos de m-ureidofenilo

25	Especies de plantas ensayadas	Tanto por ciento de destrucción a 6,8 kg/Ha					
		Ejem- plo 16	Ejem- plo 17	Ejem- plo 18	Ejem- plo 20	Ejem- plo 21	Ejem- plo 22
	Cizaña	70	-	100	0	100	100
	Mostaza	100	100	100	100	100	100
	Mijo alemán	100	60	-	10	100	-
	Lechuga	-	100	100	-	-	100
	Lino	100	-	100	60	40	100
	Chual	100	100	100	100	100	-
	Pamplina	100	100	-	20	100	100
30	Hierba de granja	-	95	100	-	-	-



Empleando los métodos anteriormente descritos e ilustrados, se pueden sintetizar otros muchos compuestos de la clase descrita. Los ejemplos específicos que se relacionan a continuación son representativos de tales compuestos. Estos compuestos, y otros
 5 que caen dentro de las fórmulas genéricas anteriormente presentadas, se pueden formular en composiciones herbicidas y aplicar como aquí se ilustra.

Ejemplo 23. N-butilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo

Ejemplo 24. N-propilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo.

10 Ejemplo 25. N-hexilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.

Ejemplo 26. N-neopentilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.

Ejemplo 27. N,N-diisopropilcarbamato de m-(3-isopropil-1-metilureido)fenilo.

Ejemplo 28. N-metilcarbamato de m-(3-etilureido)fenilo.

Ejemplo 29. N-2-propinilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo.

15 Ejemplo 30. N-2-propinilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.

Ejemplo 31. N-butilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.

Ejemplo 32. N-isopropilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo.

Ejemplo 33. N-octilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.

Ejemplo 34. N-etilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo.

20 Ejemplo 35. N-propilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.

Ejemplo 36. N-(2-metilalil)carbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.

Ejemplo 37. N-terc-butilcarbamato de m-(1,3,3-trimetilureido)fenilo.

25 Ejemplo 38. N-2-propinilcarbamato de m-(3,3-dimetil-2-tioureido)fenilo.

Ejemplo 39. 4-morfolinocarboxilato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.

Ejemplo 40. N-etilcarbamato de m- $\left[\text{piperidinocarbonil} \right] \text{amino}$ fenilo.

Ejemplo 41. 1-piperidinocarboxilato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.

30 Ejemplo 42. N-terc-butilcarbamato de m-(3-terc-butilureido)fenilo.

310664



- Ejemplo 43. N,N-dimetilcarbamato de m-(3,3-dietilureido)fenilo.
- Ejemplo 44. N-metilcarbamato de m-(3,3-dietil-2-tioureido)fenilo.
- Ejemplo 45. Ciclohexanocarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.
- Ejemplo 46. N,N-dioctilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.
- 5 Ejemplo 47. Ciclopropanocarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.
- Ejemplo 48. N-isopropilcarbamato de m-(1,3-dimetilureido)fenilo.
- Ejemplo 49. N-terc-butilcarbamato de m-(3-butil-3-metilureido)fenilo.
- Ejemplo 50. N-terc-butilcarbamato de m-(3-isopropilureido)fenilo.
- 10 Ejemplo 51. N-terc-butilcarbamato de m-(3,3-dietilureido)fenilo.
- Ejemplo 52. N-terc-butilcarbamato de m-(3-alilureido)fenilo.
- Ejemplo 53. N,N-di-sec-butilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.
- Ejemplo 54. N-metilcarbamato de m-(3-alil-3-metilureido)fenilo.
- Ejemplo 55. N-isopentilcarbamato de m-(3-etil-3-metilureido)fenilo.
- 15 Ejemplo 56. N-isopropilcarbamato de m-(3-ciclohexil-3-metilureido)fenilo.
- Ejemplo 57. N-2-propinilcarbamato de m-(3,3-dietilureido)fenilo.

Para ilustrar las propiedades herbicidas de los compuestos de los ejemplos 23 a 57, la Tabla IX muestra la excelente actividad de pre-emergencia y de post-emergencia de un grupo representativo de estos compuestos.

20

TABLA IX

Actividad herbicida de los carbamatos de m-ureidofenilo

25	Especies de plantas ensayadas	Ejem- plo 30	Ejem- plo 39	Ejem- plo 43	Ejem- plo 51	Ejem- plo 26	Ejem- plo 36	Ejem- plo 46
	Cizaña	100	100	100	100	-	-	95
	Lino	-	100	100	100	-	-	100
	Mijo alemán	100	100	100	100	100	100	100
	Mostaza	100	100	100	100	100	100	100
	Pamplina	100	100	-	-	100	100	-
	Chual	100	100	-	-	100	100	-
	Lechuga	100	-	100	100	100	100	100
30	Hierba de granja	-	-	-	-	100	100	-



Está claro que la clase genérica de carbamatos de m-ureido-
fenilo aquí descrita e ilustrada se caracteriza por tener activi-
dad herbicida, y que el grado de esta actividad varía entre los
compuestos específicos dentro de esta clase, y, en cierta medida,
5 entre las especies de planta a la que se pueden aplicar estos com-
puestos. Así, la selección de un compuesto herbicida específico,
para el control de una planta específica, se puede realizar fácil-
mente.

Los compuestos herbicidas activos de la presente invención
10 se pueden formular y/o aplicar con insecticidas, fungicidas, nema-
toidas, reguladores del desarrollo de las plantas, abonos, y
otros compuestos químicos agrícolas, y se pueden usar como esteri-
lizantes eficaces del terreno, igual que como herbicidas. Al apli-
car un compuesto activo de la presente invención, ya sea formulado
15 solo o con otros compuestos químicos agrícolas, se emplea, desde
luego, una cantidad y concentración eficaces del carbamato de m-
ureidofenilo.

Es evidente que se pueden hacer diversas modificaciones en
la formulación y aplicación de los nuevos compuestos de la presen-
20 te invención, sin salir de los conceptos de invención de la misma,
tal como se definen por las reivindicaciones siguientes.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en los Es-
tados Unidos de América el 23 de Marzo de 1964, bajo el Número
354.153 y el 16 de Febrero de 1965, bajo el Núm. 433.157, se aco-
25 ge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre
Propiedad Industrial.

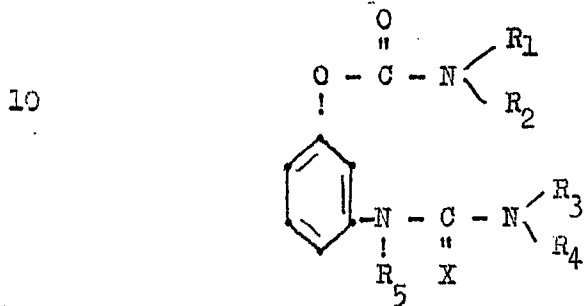
310664



- R O T A -

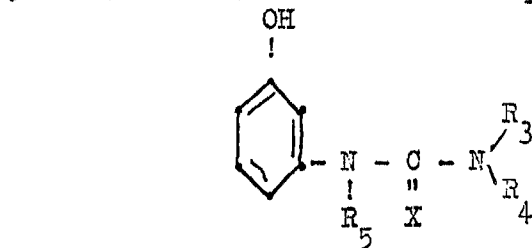
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan
 5 para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención
 en España, por VEINTI años, son los siguientes:

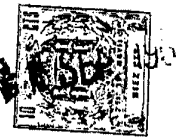
1ª.- Un procedimiento para la preparación de compues-
 tos herbicidas que tienen la fórmula



15 en la que R_1 y R_3 son cada uno un radical alifático; R_2 y R_4
 consisten cada uno en hidrógeno o en un radical alifático; R_5
 consiste en hidrógeno o metilo; X consiste en hidrógeno o azu-
 fre; y R_1 y R_2 pueden unirse para formar un anillo heterocícli-
 20 co, caracterizado por hacer reaccionar derivados aminofenóli-
 cos con compuestos de haluros de carbamilo o fosgenos seguidos
 por aminas primarias o secundarias, o compuestos de isocianato
 en presencia de un catalizador, utilizándose los reaccionantes
 como se define en la Memoria.

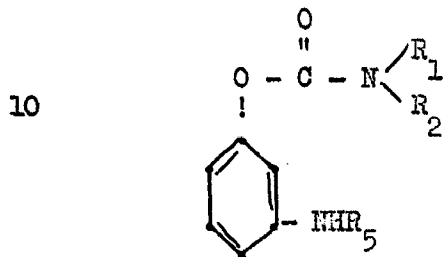
2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que
 25 el derivado aminofenólico que tiene la fórmula siguiente:





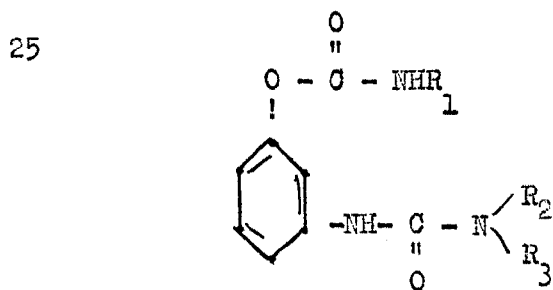
o su sal, es hecho reaccionar con el isocianato (R_1NCO) en presencia de un catalizador, o con el haluro de dialconilcarbamoilo (R_1R_2NCOCl) o con el haluro de monoalcoholcarbamoilo (R_1NCOCl) o fosgeno seguidos por una amina primaria (R_1NH_2) o fosgenos seguidos por una amina secundaria (R_1R_2NH).

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el derivado aminofenolico que tiene la fórmula siguiente



15 es hecho reaccionar con isocianato o isotiocianato (R_3NCK) en presencia de un catalizador, o con el haluro de dialcoholcarbamoilo o tiocarbamoilo (R_3R_4NCKCl) o con el haluro de monoalcoholcarbamoilo o tiocarbamoilo ($R_3NH-CXCl$) o fosgeno o tiofosgeno seguidos por una amina primaria (R_3NH_2) o fosgeno o tiofosgeno seguidos por una amina secundaria (R_3R_4NH).

4^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se prepara el compuesto herbicida que tiene la fórmula siguiente

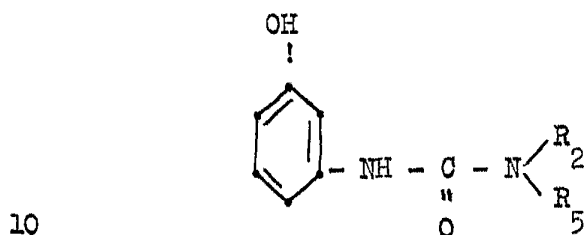


30

310664

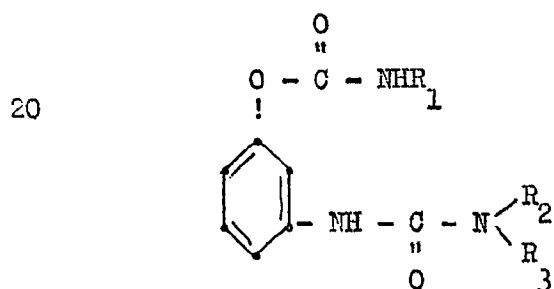


en la que R_1 y R_2 son cada uno un radical alifático de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y R_3 está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y de un radical alifático de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, haciendo reaccionar el compuesto de la fórmula

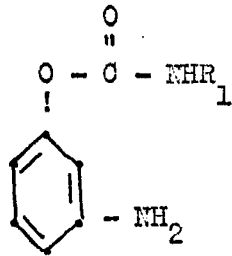


con el isocianato ($R_1\text{NCO}$) en presencia de un catalizador, o con el haluro de monocarbonilcarbamóilo ($R_1\text{NHCOC}_1$) o con fosgeno y una amina primaria ($R_1\text{NH}_2$).

15 5^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-3 en el que se prepara el compuesto herbicida que tiene la fórmula siguiente



25 en la que R_1 y R_2 son cada uno un radical alifático de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y R_3 está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y un radical alifático de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono haciendo reaccionar el compuesto de la fórmula



310664

5

10

15

con el isocianato (R_2NCO) en presencia de un catalizador, o con el haluro de dialcoholcarbamoilo, ($\text{R}_2\text{R}_3\text{NCOCl}$) o el haluro de monoalcoholcarbamoilo ($\text{R}_2\text{NHCOC1}$) o fosfeno y una amina primaria (R_2NH_2) o fosfeno y una amina secundaria ($\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}$).

6º.- Un procedimiento para la preparación de compuestos herbicidas.

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

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

SEP 1965

Madrid,

P.A.
 Por