

24 SEP. 1965

317013

P- 30.085

Case Nº S. 53616 Div.



317013

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

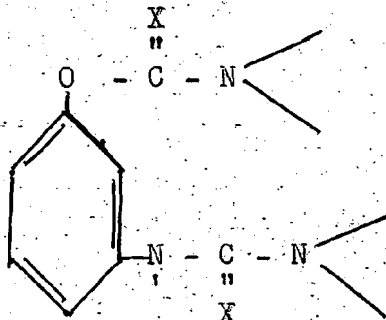
por VEINTE años

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE MEZCLAS HERBICIDAS"

La presente invención se refiere a nuevos compuestos utilizables como herbicidas 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.

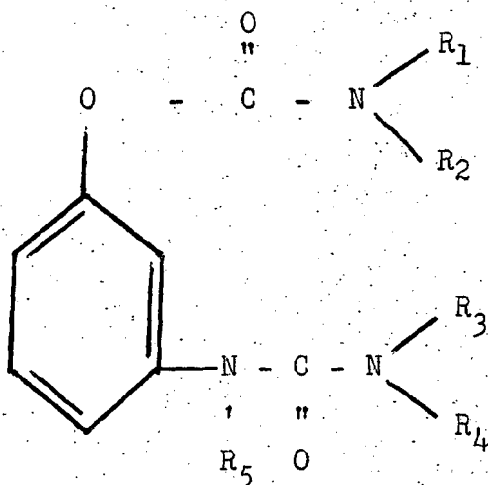
Los nuevos compuestos herbicidas de la presente invención son los carbamatos de m-ureidofenilo de la siguiente estructura:





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.

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:



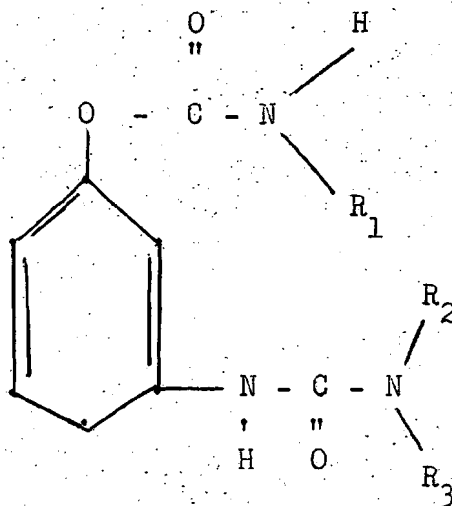
donde  $R_1$  y  $R_3$  son, cada uno, un radical alifático de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, el cual radical alifático puede ser de cadena cíclica, rectilínea o ramificada, saturada o no saturada;  $R_2$  y  $R_4$  son, cada uno, hidrógeno o un radical alifático de 1 a aproximadamente 6 átomos 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.

Ciertas composiciones herbicidas preferidas de los compuestos de la presente invención están

317013



representadas por la fórmula general:



15 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.

20 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 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(deciltio)-estaño. Los N,N-disustituídos y N-monosustituído del ácido carbámico se pueden preparar tratando la sal sódico de un m-ureidofenol adecuado con un haluro N-monosustituído o N,N-disustituído de carbamoilo. Los m-ureidofenoles intermedios se

25

30

317013



pueden preparar por tratamiento de m-aminofenol, o de un m-aminofenol N-monosustituído, con una cantidad equimolar de un isocianato de alcoholo, 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.

También se pueden preparar carbamatos N-sustituídos de m-ureidofenilo convirtiendo primero un m-ureido fenol 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 alcoholo, o con un haluro N-monosustituído o N,N-disustituído de carbamoilo. Los carbamatos N-sustituídos o N,N-disustituídos 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 alcoholo 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

317013



urea.

Entre otros métodos útiles para preparar carbamatos 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 amoniaco, 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 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 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 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 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 reaccionan-

317013

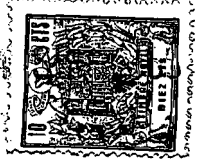


tes y condiciones para la síntesis de cualquier compuesto específico de la presente invención dependerá de la estructura del compuesto final deseado. Son bien conocidas en el ramo las reacciones de aminas y fenoles con: fosgeno, cloroformatos, haluros de carbamoilo y otros reaccionantes anteriormente descritos. Por ejemplo, un método para la reacción de m-aminofenol, con isocianato ha sido descrito por 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 ácido, tales como los descritos por L.C. Raiford y K. Alexander, J. Org. Chem. 5, 300-312 (1940).

Evidentemente, los reaccionantes seleccionados dependerán 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.

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

317013



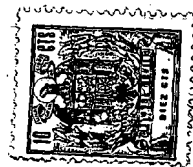
polvos secos; como polvos humedecibles; como concentrados emulsificables; como soluciones; o como cualquiera de varios otros tipos de formulaciones conocidos, dependiendo de la forma de aplicación deseada.

5                    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, 10 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.

15                    Los polvos son mezclas, que fluyen libremente del ingrediente activo con sólidos finamente divididos, tales como talco, arcillas naturales, tierra de infusorios, 20 harinas tales como harinas de cáscara de nuez y de semilla de algodón, y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como dispersantes y vehículos del compuesto tóxico; estos sólidos finamente divididos tienen un tamaño medio de partícula menor que aproximadamente 50 micras. Una 25 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.

30                    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

317013



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  
5 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  
10 humedecible contiene 80,8 partes del carbamato de m-ureido fenilo, 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  
15 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 sólido, o pueden contener  
20 también un vehículo líquido, tal como xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona y otros disolventes orgánicos 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  
25 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.

30 Entre los agentes humectantes, dispersantes

317013



o emulsificantes típicos usados en formulaciones agrícolas se incluyen, por ejemplo, los alcohol- y alcoholaril-sulfonatos 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 por ciento son en peso, a no ser que se indique otra cosa, y todas las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

#### Ejemplo 1

Preparación y propiedades herbicidas del N-metilcarba-

317013



mato 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 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 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

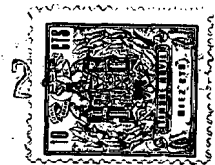
Este producto se hizo reaccionar con isocianato de metilo, de la forma siguiente: se añadieron 2 ó 3 gotas de trietilamina a una solución de 18,0 partes de 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea en 190 partes de N,N-dimetilformamida. Se añadió isocianato de metilo (8,0 partes), gota a gota y con agitación, se agitó la mezcla durante 2 horas, y se dejó reposar durante la noche 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 dió un producto que fundía a 157,5-158,5°C.

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

317013



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 ó 3 semanas, después del cual período 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:

TABLA I

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

Especies de plantas ensayadas	Tanto por ciento de destrucción	
	1,68 kg/Ha	6,7 kg/Ha
Cizaña	100	100
Lino	100	100

# 317013

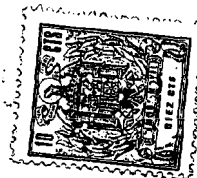


TABLA I (cont.)

	Especies de plantas <u>ensayadas</u>	Tanto por ciento de des- trucción	
		<u>1,68 kg/Ha</u>	<u>6,7 kg/Ha</u>
5	Mijo alemán	100	100
	Mostaza	100	100
	Pamplina	100	100
	Chual	100	100
	Lechuga	100	100
10	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.		
15	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 de maíz ( <i>Zea mays</i> ), algodón ( <i>Gossypium hirsutum</i> ), cacahuet ( <i>Arachis hypogaea</i> ), soja ( <i>Glycine max</i> ) y avena ( <i>Avena sativa</i> ), a una profundidad		
20	de aproximadamente 25 mm., y semillas de lino ( <i>linum usitatissimum</i> ), zanahoria ( <i>Daucus carota</i> ), lechuga ( <i>Lactuca sativa</i> ), mostaza ( <i>Brassica juncea</i> ), cizaña ( <i>Digitaria sanguinalis</i> ), chual ( <i>Amaranthus retroflexus</i> ), y hierba de granja ( <i>Echinochloa crusgalli</i> ), a una profundidad de		
25	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 tratar, se pulverizó sobre el soporte de las plantas una solución de N-metilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo en acetona acuosa,		
30	en un volumen de acetona/agua equivalente a 380 litros/Ha,		

317013



en cantidades equivalentes a dosis diversas de compuesto tóxico por Ha. Después de un período 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

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
Cizaña	95	100
Mostaza	100	100
Lechuga	100	100
Lino	100	100
Chual	100	100
Maiiz	0**	0*
Avena	100	100
Cacahuet	80*	100
Algodón	100	100
Soja	100	100
Hierba de granja	90	100
Zanahorias	100	100

\* Plantas dañadas que probablemente no se recuperarán.

\*\* Plantas dañadas que probablemente se recuperarán.

La extraordinaria eficacia de este herbicida en aplicaciones de post-emergencia, incluso en dosis pequeñas, muestra una

317013



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-ureido-fenilo aquí descritos. Las propiedades de estos compuestos como herbicidas, determinadas siguiendo los métodos generales descritos en el Ejemplo 1, se exponen en las Tablas III y IV.

Ejemplo 2

Preparación y propiedades herbicidas del N,N-dimetil-carbamato 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 recristalizó con tolueno, produciendo N,N-dimetilcarbamato de m-(3,3-di-

317013



metilureido)fenilo, que funde a 122,5-123,5°C.

Ejemplo 3

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

5 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 recrystalizó con etanol, produciendo N-etil-  
10 carbamato 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 4

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

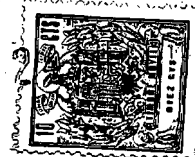
15 Siguiendo el método del Ejemplo 1, se hizo  
reaccionar 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea con isocia-  
nato de isopropilo, produciendo N-isopropilcarbamato de  
m-(3,3-dimetilureido)fenilo, que, por recrystalización  
20 con etanol acuoso, fundió a 164-164,5°C.

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 5

N-isobutilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fe-  
nilo

25 Se añadió gota a gota una solución de 6,8 g.  
de isobutilamina en 50 ml. de acetato de etilo a una so-  
lución agitada de 11,4 g. de cloroformato de m-(3,3-di-  
30 metilureido)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, 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. La recristalización 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

#### 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 recristalizó 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 recristalizaciones elevaron el punto de fusión a 169-169,5°C.

Análisis: Calc. para  $C_{14}H_{21}N_3O_3$ : C, 60,19; H, 7,58; N, 15,04  
Hallado: C, 60,43; H, 7,73; N, 14,86

#### Ejemplo 7

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



fenilo

Siguiendo 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 recristalización con etanol acuoso, fundió a 164,-165°C.

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

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

El compuesto intermedio, cloroformato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo, se preparó 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. Esta sal sódica de la 3-(m-hidroxifenil-1,1-dimetilurea (20,2 g) se suspendió en 300 ml de acetato de etilo. La mezcla se enfrió a 0°C. y se agitó energicamente a medida que se hacía 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 terminado la adición de fosgeno, y después se filtró para eliminar la sal de fenol que no había reaccionado y el cloruro sódico formado. El filtrado se concentró a sequedad bajo vacío, produciendo 12,8 g. de cloroformato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo, que funde a 93,95°C.

317013



Este producto se hizo reaccionar con  
1,1,3,3-tetrametilbutilamina, de la forma siguiente:  
el cloroformato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo (12,8 g)  
se disolvió en 200 ml de acetato de etilo, y se añadió  
5 gota a gota, a la solución agitada, una solución de 14,2  
g de 1,1,3,3-tetrametilbutilamina en 50 ml de acetato  
de etilo. La mezcla se agitó durante la noche, y el  
clorhidrato de amina que había precipitado se eliminó  
por filtración. El filtrado se concentró a sequedad ba-  
10 jo vacío, y el sólido aceitoso se recrystalizó 3 veces  
con etanol, produciendo N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)car-  
bamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo, que funde a 125-  
126°C.

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

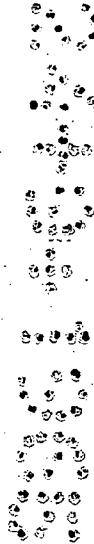
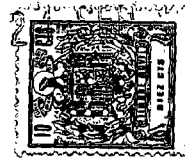
Hallado: C, 64,42; H, 8,95; N, 12,38

TABLA III

Actividad herbicida de pre-emergencia de los carbamatos N-sustituídos y N,N-disustituídos de m-(3,3-dialcohilureido)fenilo

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

317013



317013

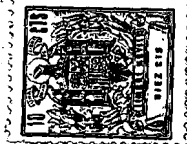
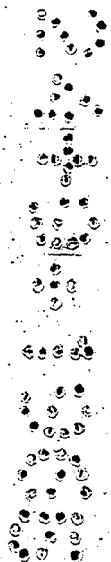


TABLA IV

Actividad herbicida de post-emergencia de los carbamatos N-sustituídos y N,N-disustituídos de m-(3,3-dialcoholureido)fenilo

Especies de plantas ensayadas	Tanto por ciento de destrucción							
	Ejemplo 2	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8		
	1,68 kg/Ha	0,56 kg/Ha	0,56 kg/Ha	0,56 kg/Ha	1,68 kg/Ha	1,68 kg/Ha	1,68 kg/Ha	
Cizaña	95	100	50	100	100	0		
Mostaza	95	100	100	100	100	100		
Mijo alemán	100	100	70	100	-	100		
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	-		



317013



5 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 monoalcoholureido fenilo 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

10

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

15

20

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 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 a 160-162°C.

Ejemplo 10

25

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

30

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, produ-

317013



ciendo 36,0 g de 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea, que fundía a 140-141°C. Una muestra recristalizada con acetato de etilo, para su análisis, fundió a 141°C.

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.

317013



Ejemplo 12

N,N-dimetilcarbamato de m-(3-metilureido)fe-  
nilo

5 Siguiendo 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)fe-  
10 nilo. Por recristalización con benceno, fundió a 119,5-120°C.

Análisis: Calc. para  $C_{11}H_{15}N_3O_3$ : C, 55,73; H, 5,37; N, 17,70  
Hallado: C, 56,10; H, 5,20; N, 17,45

Ejemplo 13

15 N-metilcarbamato de m-(3-metil-2-tioureido)fe-  
nilo

20 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-metil-  
25 carbamato de m-(3-metil-2-tioureido)fenilo crudo se cristalizó con acetato de etilo, fundiendo a 145,5-146,5°C.

Ejemplo 14

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

30 Siguiendo el método del Ejemplo 10, se preparó 1-(m-hidroxifenil)-3-propilurea a partir de m-amino-

317013



fenol 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.

5

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 N-metilcarbamato de m-(3-butilureido)fenilo, que fundía a 133-136°C.

10

TABLA V

Actividad herbicida de pre-emergencia de los carbamatos N-sustituídos y N,N-disustituídos de m-(3-alcoholureido)-yde m-(3-alcoholitioureido)fenilo

Especies de plantas ensayadas	Tanto por ciento de destrucción, a 6,8 kg/Ha						
	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
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
Pamplina	100	100	100	100	100	100	100
Chual	100	100	100	100	-	100	50

317013



AGENCIAS

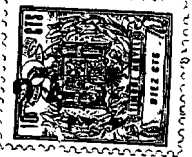
TABLA VI

Actividad herbicida de post-emergencia de los carbamatos N-sustituídos y N,N-disustituídos de m-(3-alcoholilureido)- y m-(3-alcoholiltioureido)fenilo

Especies de plantas ensayadas	Tanto por ciento de destrucción						
	Ejemplo 9 4,5 kg/Ha	Ejemplo 10 3,36 kg/Ha	Ejemplo 11 4,5 kg/Ha	Ejemplo 12 4,5 kg/Ha	Ejemplo 13 4,5 kg/Ha	Ejemplo 14 4,5 kg/Ha	Ejemplo 15 4,5 kg/Ha
Cizaña	95	100	20	75	25	0	0
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
Carricera amarilla	100	-	90	100	-	0	50

1  
2  
0  
1

317013



317013



El siguiente grupo de ejemplos, Ejemplos 16 a 22, ilustra la síntesis de otros nuevos compuestos de la presente invención, incluyendo carbamatos de alcohilureidofenilo que están sustituidos con alcohol en las 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

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

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 con agua, fundió a 162-164°C.

Ejemplo 17

Ciclohexanocarbamato de m-(3-metilureido)fenilo

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

Análisis: Calc. para  $C_{15}H_{21}N_3O_3$ : C, 61,84; H, 7,26; N, 14,42  
Hallado: C, 62,04; H, 7,16; N, 14,23



Ejemplo 18

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

5 Siguiendo el método del Ejemplo 10, se hizo reaccionar 1-(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  $C_{13}H_{19}N_3O_3$ : C, 58,85; H, 7,22; N, 15,84

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

10 Ejemplo 19

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

15 Se calentó a 60°C, durante 2 horas, una mezcla de 16,6 g de 1-(m-hidroxifenil)-3-metilurea, 12,7 g de isocianato de hexilo, y 5 gotas de trietilamina. Después de enfriar, se aisló el producto 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.

Análisis Calc. para  $C_{15}H_{23}N_3O_3$ : C, 61,41; H, 7,90; N, 14,33

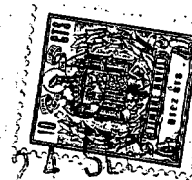
Hallado: C, 61,62; H, 7,92; N, 14,22

20 Ejemplo 20

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

30 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-

317013



130°C.

Análisis: Calc. para  $C_{13}H_{19}N_3O_4$ : C, 55,50; H, 6,81

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

Ejemplo 21

5

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

Seguendo 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.

10

Análisis: Calc. para  $C_{12}H_{15}N_3O_3$ : C, 57,81; H, 6,06; N, 16,85

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

Ejemplo 22

15

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

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

20

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

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

25

TABLA VII

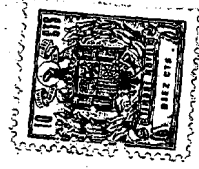
Actividad herbicida de pre-emergencia de los carbamatos de m-ureidofenilo

Especies de plantas ensayadas Tanto por ciento de destrucción a 6,8 kg/Ha

Ejemplo 16 Ejemplo 17 Ejemplo 18 Ejemplo 19 Ejemplo 20 Ejemplo 21 Ejemplo 22

Cizaña	100	0	100	-	100	100	100	100
Lino	100	40	100	75	100	100	100	100
Mijo alemán	80	25	100	60	100	100	100	100
Mostaza	100	100	100	100	-	100	100	100
Famplina	100	-	100	100	100	-	100	100
Chual	100	-	-	100	100	-	100	100
Lampazo rizado	-	100	-	-	-	-	-	-

317013



317013

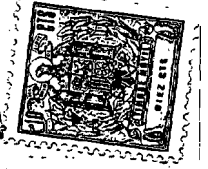


TABLA VIII

Actividad herbicida de post-emergencia de los carbamatos de

m-ureidofenilo

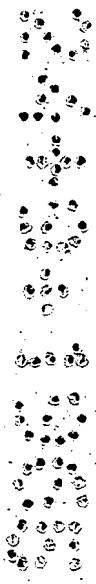
Tanto por ciento de destrucción a 6,8 kg/Ha

Ejemplo 16 Ejemplo 17 Ejemplo 18 Ejemplo 20 Ejemplo 21 Ejemplo 22

Especies de plan-

tas ensayadas

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
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 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

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.

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

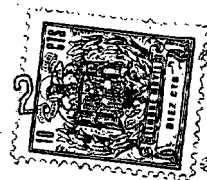
Ejemplo 31. N-butilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.

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

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

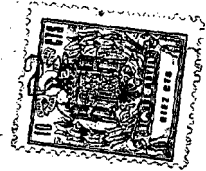
Ejemplo 34. N-etilcarbamato de m-(3-metilureido)fenilo.

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.
- 5 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-[(piperidinocarbonil)amino] fenilo.
- 10 Ejemplo 41. 1-piperidinocarboxilato de m-(3,3-dimetilureido) fenilo.
- Ejemplo 42. N-terc-butilcarbamato de m-(3-terc-butilureido)fenilo.
- 15 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
- 20 Ejemplo 46. N,N-dioctilcarbamato de m-(3,3-dimetilureido) fenilo.
- Ejemplo 47. Ciclopropanocarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.
- 25 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-ter-butilcarbamato de m-(3-isopropilureido) fenilo.
- 30

317013



Ejemplo 51. N-terc-butylcarbamato de m-(3,3-dietilureido) fenilo.

Ejemplo 52. N-terc-butylcarbamato de m-(3-alilureido) fenilo.

5 Ejemplo 53. N,N-di-sec-butylcarbamato de m-(3,3-dimetilureido)fenilo.

Ejemplo 54. N-metilcarbamato de m-(3-alil-3-metilureido) fenilo.

10 Ejemplo 55. N-isopentylcarbamato de m-(3-etil-3-metilureido) fenilo.

Ejemplo 56. N-isopropylcarbamato de m-(3-ciclohexil-3-metilureido)fenilo.

Ejemplo 57. N-2-propinylcarbamato de m-(3,3-dietilureido) fenilo.

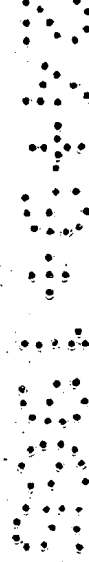
15 Para ilustrar las propiedades herbicidas de los compuestos de los ejemplos 23 a 57, la Tabla IX muestra la excelente actividad de pre-emergencia y de post-emergencia de un grupo representativo de estos compuestos.

TABLA IX

Actividad herbicida de los carbamatos de m-ureidofenilo

Especies de plantas en- sayadas	Tanto por ciento de destrucción, a 6,8 kg/Ha						
	Pre-emergencia		Post-emergencia				
	Ejemplo 30	Ejemplo 39	Ejemplo 43	Ejemplo 51	Ejemplo 26	Ejemplo 36	Ejemplo 46
Eizaña	100	100	100	100	-	-	95
Linó	-	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
Hierba de granja	-	-	-	-	100	100	-

317013



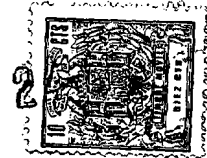


Está claro que la clase genérica de carbamatos de m-ureidofenilo aquí descrita e ilustrada se caracteriza por tener actividad herbicida, y que el grado de esta actividad varía entre los compuestos específicos dentro de esta clase, y, en cierta medida, entre las especies de planta a la que se pueden aplicar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

Los compuestos herbicidas activos de la presente invención se pueden formular y/o aplicar con insecticidas, fungicidas, nematocidas, reguladores del desarrollo de las plantas, abonos, y otros compuestos químicos agrícolas, y se pueden usar como esterilizantes eficaces del terreno, igual que como herbicidas. Al aplicar un compuesto activo de la presente invención, ya sea formulado o 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 presente invención, sin salir de los conceptos de invención de la misma, tal como se definen por las reivindicaciones siguientes:

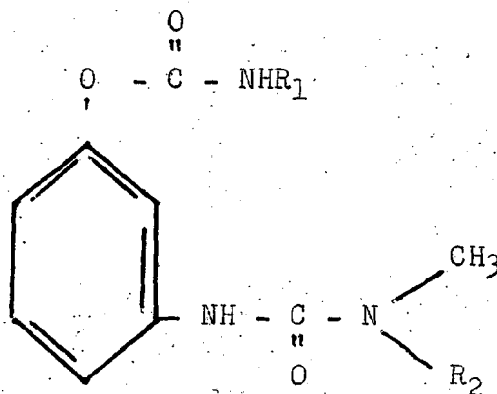
Esta solicitud que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, el día 23 de marzo de 1964, bajo el n<sup>o</sup> 354.153 y el día 16 de febrero de 1965, bajo el n<sup>o</sup> 433.157, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



## - N O T A -

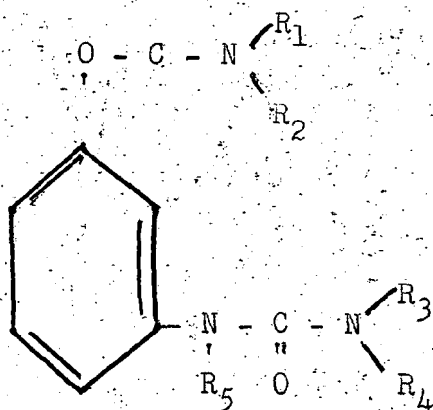
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Mejoras introducidas en la preparación de mezclas herbicidas, caracterizadas porque las mismas comprenden como ingrediente activo esencial una cantidad eficaz herbicida de un compuesto que tiene la fórmula siguiente:



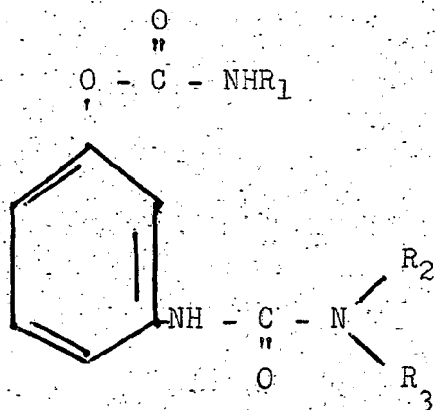
25 en la que  $R_1$  es un radical alifático de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y  $R_2$  consiste en hidrógeno o metilo en combinación con los coadyugantes y vehículos normalmente empleados para la dispersión del ingrediente activo.

30 2.- Mejoras introducidas en la preparación de mezclas herbicidas caracterizadas porque las mismas comprenden como ingrediente activo esencial una cantidad herbicida eficaz de un compuesto que tiene la fórmula siguiente

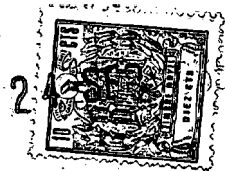


en la que  $R_1$  y  $R_3$  son cada uno un radical alifático de 1 a  
 aproximadamente 6 átomos de carbono,  $R_2$  y  $R_4$  consisten en  
 hidrógeno en un radical alifático de 1 a aproximadamente 6  
 átomos de carbono,  $R_5$  consiste en hidrógeno o metilo; y  $R_1$   
 y  $R_2$  pueden unirse para formar un anillo heterocíclico en  
 combinación con los coadyuvantes y vehículos normalmente em-  
 pleados para la dispersión del ingrediente activo.

3.- Mejoras introducidas en la pre-  
 paración de mezclas herbicidas, caracterizadas porque las mismas  
 comprenden como ingrediente activo esencial una cantidad herbi-  
 cida eficaz de un compuesto que tiene la fórmula siguiente:

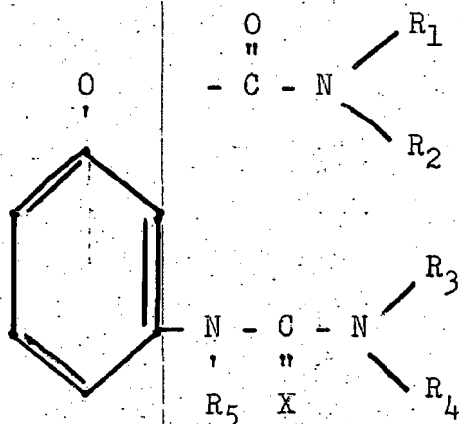


en la que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno un radical alifático de 1 a  
 aproximadamente 6 átomos de carbono, y  $R_3$  consiste en hi-  
 drógeno o en un radical alifático de 1 a aproximadamente 6



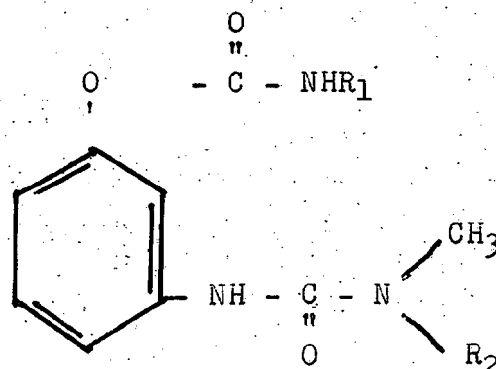
átomos de carbono en combinación con los coadyuvantes y vehículos normalmente empleados para la dispersión del ingrediente activo.

4.- Mejoras introducidas en la preparación de mezclas herbicidas, caracterizadas porque las mismas comprenden como ingrediente activo esencial una cantidad herbicida eficaz de un compuesto que tiene la fórmula siguiente:



15 en la que  $R_1$  y  $R_3$  son cada uno un radical alifático,  $R_2$  y  $R_4$  consisten cada una en hidrógeno o en un radical alifático,  $R_5$  consiste en hidrógeno o metilo, X consiste en oxígeno o azufre; y  $R_1$  y  $R_2$  pueden unirse para formar un anillo heterocíclico en combinación con los coadyuvantes y vehículos normalmente empleados para la dispersión del ingrediente activo.

20 5.- Mejoras introducidas en la preparación de mezclas herbicidas, caracterizadas porque las mismas comprenden como ingrediente activo esencial una cantidad herbicida eficaz de un compuesto que tiene la fórmula siguiente:



317013



25 AGO

5 en la que  $R_1$  es un radical alifático de hasta 6 átomos de carbono, que tiene una cadena ramificada, y  $R_2$  está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y metilo en combinación con los coadyuvantes y vehículos normalmente empleados para la dispersión del ingrediente activo.

10 6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque las formulaciones tienen como mínimo un 0,5% del compuesto herbicida.

7.- Mejoras introducidas en la preparación de mezclas herbicidas.

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

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

Madrid,

25 AGO

P.A.

Alberto de Elzaburg  
Per. P. 10/11