

P.- 33.339

S-54375



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 7 de Octubre de 1.966, con el número 332.056

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS HERBI-
CIDAS"

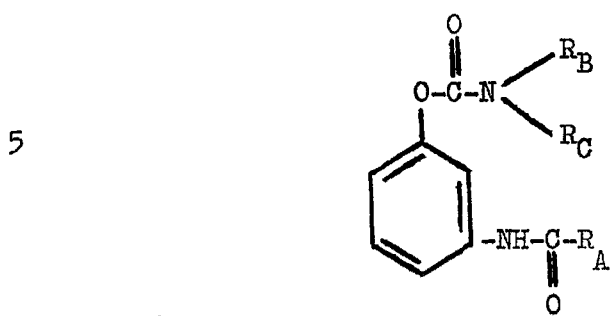
=====

5 La presente invención se refiere a nuevos com
puestos herbicidas, a nuevas composiciones herbicidas, y
a un nuevo método para la represión del crecimiento de
plantas indeseadas, tanto antes como después del brote,
por aplicación de dichas nuevas y útiles composiciones
herbicidas.

Los nuevos compuestos herbicidas de la inven-

16 NOV. 1954

ción son carbamatos N-sustituídos de m-amidofenilo, de la siguiente estructura:



10 donde $\begin{matrix} R_B \\ R_C \end{matrix} N-$ es un resto de una amina primaria o secundaria de fórmula $\begin{matrix} R_B \\ R_C \end{matrix} NH$, y $R_A-C(=O)-$ es un resto de un ácido carboxílico que tiene al menos dos átomos de carbono, de fórmula $R_A COOH$. Los sustituyentes R_B y R_C pueden

15 formar también un anillo heterocíclico con el nitrógeno del carbamato, por ejemplo un anillo de morfolina o piperidina.

En una clase útil de compuestos, R_A y R_B son, cada una, radicales alifáticos, teniendo más preferiblemente hasta aproximadamente 6 átomos de carbono en cadena, los cuales radicales alifáticos pueden ser cíclicos, de

20 cadena rectilínea o de cadena ramificada, saturados o insaturados; R_C es preferiblemente hidrógeno, pero puede ser un grupo alcoholo inferior (por ejemplo metilo).

25 Son ejemplos de radicales alifáticos R_A y R_B el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, isopentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, ciclohexilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclobutilo, hexilo, 1-metilpentilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1,2,2-tetrametilpropil

30



lo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1-dimetilpentilo, 1,1,3-trimetil
butilo, 1-etilbutilo, 1-etilpentilo, cloroetilo, 3-cloro-
propilo, 2-cloropropilo, 1-cloro-2-propilo, alilo, 1-meti
5 lalilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 2-propinilo, 1-metil-2-pro
pinilo, y, particularmente para R_A , vinilo, propenilo,
isopropenilo, 1-butenilo, 1-pentenilo, 1-metil-1-propeni-
lo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-1-butenilo, 1-metil-1-pen
tenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1-etilvinilo, 1-etil-1-bu
tenilo, etinilo, 1-propinilo, 1-butinilo, y 1-clorobutilo
10 y 1-cloro-1-metilbutilo.

Son ejemplos de radicales R_C , distintos del
hidrógeno, los radicales metilo, etilo, isopropilo, propi
lo y terc-butilo.

En una clase preferida de materiales herbici-
15 das particularmente activos, R_C es hidrógeno y R_A -C- es
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

un resto de un ácido carboxílico en el que el átomo de car
bono en alfa lleva un grupo metilo. Aquí R_A puede ser,
por ejemplo, etilo o 1-metilbutilo (que producen compues
20 tos especialmente activos) o terc-butilo, 1-metilpentilo
o 1,1-dimetilbutilo o isopropilo. En otra clase preferida,
dicho carbono en alfa es parte de un anillo de ciclopropi
lo. En aún otra clase preferida, R_A es un radical 1-prope
nilo.

25 Los nuevos compuestos de la invención se pue
den preparar por métodos empleados para la síntesis de
carbamatos y/o de amidas. Por ejemplo, los ésteres de áci
do carbámico N-monosustituído se pueden preparar haciendo
reaccionar un m-amidofenol apropiado con un isocianato
30 apropiado. Esta reacción puede ser catalizada por materia



les tales como trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, diacetato de dibutil-estaño, dicloruro de dimetil-estaño y dibutil-bis-(dodeciltio)-estaño. Los ésteres de ácido carbámico N,N-disustituido y N-monosustituido se pueden preparar tratando la sal sódica de un m-amidofenol apropiado con un haluro de carbamoilo N-monosustituido o N,N-disustituido; otro nombre del 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano es "trietiléndiamina".

5
10
15
Los m-amidofenoles intermedios se pueden preparar por tratamiento de m-aminofenol con un agente de acilación, tal como un haluro de acilo, o un anhídrido de ácido, o un ácido alifático, produciendo una 3'-hidroxianilida o una 3'-hidroxi-N-sustituida-anilida. Se usa un aceptor de ácido adecuado para eliminar el ácido formado como producto secundario en la reacción con un haluro de acilo o con un anhídrido de ácido, y se usa un agente secante adecuado para eliminar el agua formada en la reacción con un ácido alifático.

20
25
Los carbamatos N-sustituídos de m-amidofenilo se pueden preparar también convirtiendo primero un m-amidofenol apropiado en su éster con ácido clorofórmico, por tratamiento con fosgenos, y dejando luego que el clorofor^omate reaccione con una amina primaria o secundaria, incluyendo aminas heterocíclicas tales como piperidina o morf^olina.

30
Otro método útil para la preparación de carbamatos N-sustituídos de m-amidofenilo implica el tratamiento de un carbamato N-sustituído o N,N-disustituido de m-aminofenilo con un haluro de acilo o un anhídrido, en presencia de un aceptor de ácido adecuado. Análogamente,



el tratamiento del carbamato de m-aminofenilo apropiado con un ácido alifático, producirá un carbamato N-sustituido o N,N-disustituido de m-amidofenilo; esta reacción se puede llevar a su terminación eliminando el producto secundario volátil, o agua. Los carbamatos N-sustituídos o N,N-disustituídos de m-aminofenilo intermedios se pueden obtener por reducción de los correspondientes carbamatos de m-nitrofenilo, que, a su vez, se pueden obtener por tratamiento de m-nitrofenol con un isocianato apropiado, o con un haluro de carbamoilo N-monosustituido o N,N-disustituido. 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.

Entre otros métodos útiles para preparar carbamatos N-sustituídos de m-amidofenilo se incluyen la reacción de un m-amidofenol con un carbamato N-sustituido de alcoholo o una urea N-sustituída, produciendo un carbamato N-sustituido de m-amidofenilo, y un alcohol, o amoníaco, como se describe en la Patente EE.UU. nº 2.871.259. En estos casos, la reacción se puede llevar a su terminación por eliminación del producto secundario volátil. Análogamente, la reacción de intercambio entre un éster de ácido alifático de un m-amidofenol y un carbamato N-sustituido de alcoholo, produce un carbamato N-sustituido de m-amidofenilo y un éster de ácido alifático; de nuevo, la reacción se puede llevar a su terminación por eliminación del éster volátil de ácido alifático.

Estas reacciones de aminas con haluros de aci



lo, anhídridos de ácido, ácidos y amidas, o de fenoles con fosgeno, isocianatos, haluros de carbamoilo, y otros reactivos descritos anteriormente, son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, unos métodos útiles para la preparación de ésteres de ácido carbámico han sido descritos por R.B. Wagner y H.D. Zook en "Synthetic Organic Chemistry" (Química orgánica de síntesis), capítulo 23, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1953. La acilación de m-aminofenol con anhídridos de ácido ha sido descrita por E. Felder y D. Petre, Farmaco (Pavia) Ed. Sci., 15, 609-631 (1960).

Evidentemente, los reaccionantes elegidos dependerán del producto final deseado, igual que la elección del método de síntesis usado. Los carbamatos de m-amidofenilo así producidos son compuestos nuevos, y se caracterizan por sus excelentes propiedades herbicidas.

Para aplicaciones como herbicidas, los carbamatos de m-amidofenilo activos, tal como se han definido antes, se formulan en composiciones herbicidas, por mezcla, en cantidades eficaces como herbicida, con los coadyuvantes y vehículos normalmente empleados para facilitar la dispersión de los ingredientes activos, para aplicaciones agrícolas, reconociendo el hecho de que la formulación y forma de aplicación de un producto 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 humedecibles, como concentrados emulsificables, como polvos pulverulentos, como soluciones, o como cualquiera de varios otros tipos conocidos de formulaciones, según la forma de aplicación deseada. Las formu



laciones preferidas, para aplicaciones herbicidas tanto para antes del brote como para después del brote, son los polvos humedecibles, concentrados emulsificables, y gránulos. Estas formulaciones pueden contener desde tan poco como 0,5% hasta tanto como 95%, o más, en peso, de ingrediente activo.

Los polvos humedecibles están en forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua u otro dispersante. El polvo humedecible se aplica finalmente al suelo o follaje como polvo seco, o como dispersión 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 orgánicos o inorgánicos que se mojan fácilmente. Los polvos humedecibles se preparan normalmente de forma que contengan aproximadamente de 5 a 95% en peso de ingrediente activo, y generalmente contienen también una pequeña cantidad de un agente humectante, dispersante o emulsificante, para facilitar la humectación y dispersión. Por ejemplo, una formulación útil de polvo humedecible contiene 80,8 partes en peso del carbamato de m-amidofenilo, 17,9 partes en peso de arcilla de caolín, y 1,0 parte en peso de lignosulfonato sódico y 0,3 partes en peso de un poliéster alifático sulfonado, como agentes humectantes.

Los concentrados emulsificables son composiciones líquidas homogéneas que son dispersables en agua u otros dispersantes, y pueden consistir enteramente en el carbamato de m-amidofenilo, con un agente emulsificante líquido o sólido, o pueden contener también un vehículo líquido tal como xileno, naftas aromáticas pesadas, iso



forona, y otros disolventes orgánicos no volátiles. Para aplicación como herbicida, estos concentrados se dispersan en agua u otro vehículo líquido, y se aplican normalmente como pulverización al área a 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, en peso, sobre la composición herbicida. Por ejemplo, una formulación útil de concentrado emulsificable contiene 11,6 partes en peso del carbamato de m-amidofenilo, 57,7 partes en peso de cresol, y 30,7 partes en peso de nonilfenol etoxilado sulfatado.

Las formulaciones granulares, en las que el producto tóxico está soportado en partículas relativamente bastas, se aplican usualmente sin dilución, al área en la que se desea la supresión de la vegetación. Entre los vehículos típicos para formulaciones granulares se incluyen la arena, tierra de batán, arcillas de bentonita, vermiculita, perlita y otros materiales orgánicos o inorgánicos que absorben, o que se pueden revestir de, producto tóxico. Las formulaciones granulares se preparan normalmente de forma que contengan aproximadamente de 5 a 25% de ingrediente activo, y también pueden contener pequeñas cantidades de otros ingredientes, entre los que se pueden incluir agentes tensoactivos tales como agentes humectantes, agentes dispersantes o emulsificantes; aceites tales como naftas aromáticas pesadas, queroseno u otras fracciones de petróleo, aceites vegetales, y/o agentes para dar pegajosidad tales como dextrinas, cola o resinas sintéticas. El tamaño medio de partícula de los gránulos está compen



dido generalmente entre 150 y 2400 micras. Por ejemplo, una formulación granular útil contiene 5,05 partes en peso del carbamato de m-amidofenilo, 5,00 partes en peso de aceite de maíz, y 89,95 partes en peso de mazorcas de maíz machacadas.

5

Entre los agentes humectantes, dispersantes o emulsificantes típicos usados en formulaciones agrícolas se incluyen, por ejemplo, los alcohol- y alcohilaril-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. El agente tensoactivo, cuando se usa, constituye normalmente de 0,1 a 15% en peso de la composición herbicida.

10

15

Los polvos, que son mezclas que fluyen libremente de los ingredientes activos con sólidos finamente divididos, tales como talco, arcillas, harinas, y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como dispersantes y vehículos o soportes del producto tóxico, son formulaciones útiles para aplicaciones de incorporación al terreno; los sólidos finamente divididos tienen un tamaño medio de partícula menor de aproximadamente 50 micras.

20

25

Las pastas, que son suspensiones homogéneas de un producto tóxico, en estado sólido finamente dividido, en un vehículo líquido tal como agua o aceite, se emplean para fines específicos. Estas formulaciones contienen normalmente aproximadamente de 5 a 95% en peso de ingrediente activo, y también pueden contener pequeñas cantidades de un agente humectante, dispersante o emulsificante, para facilitar la dispersión. Para su aplicación, las pastas son normalmente diluídas y aplicadas como pulverización al

30



área que se ha de tratar.

Entre otras formulaciones útiles para aplicaciones herbicidas, 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 alcohilados, xileno, u otros disolventes orgánicos. También se pueden usar las pulverizaciones a presión típicamente aerosoles, donde el ingrediente activo está dispersado 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 invención se ilustran más en los ejemplos siguientes, en los que todas las temperaturas están en grados centígrados.

En los siguientes ejemplos específicos, que se presentan para ilustrar más la invención, se harán referencias a ensayos de actividad herbicida para antes del brote y para después del brote, en diversas especies de plantas. Las especies de plantas usadas para los ensayos se escogieron como representativas de un amplio espectro de tipos de plantas. Para efectuar los ensayos, se usaron bandejas planas que contenían, hasta una profundidad de 7,7 cm, una mezcla 1:1 de tierras de mantillo cenagoso y tierras de mantillo arenoso, y las semillas se plantaron a la profundidad indicada para la planta apropiada, según la lista siguiente:



	<u>Nombre común</u>	<u>Nombre científico</u>	<u>Profundidad de plantado, mm</u>
	Hierba de granja	Echinochloa crusgalli	6,4 - 12,7
	Zanahoria	Daucus carota	6,4 - 12,7
	Pamplina	Cerastium vulgatum	6,4 - 12,7
5	Maiz	Zea mays	25,4
	Neguilla	Agrostema Githago	6,4 - 12,7
	Algodón	Gossypium hirsutum	25,4
	Cizaña	Digitaria sanguinalis	6,4 - 12,7
	Pepino	Cucumis sativus	6,4 - 12,7
10	Lampazo rizado	Rumex crispus	6,4 - 12,7
	Lino	Linum usitatissimum	6,4 - 12,7
	Mijo alemán	Setaria italica	6,4 - 12,7
	Carricera gigante	Setaria magna	6,4 - 12,7
	Chual	Chenopodium album	6,4 - 12,7
15	Lechuga	Lactuca sativa	6,4 - 12,7
	Judía de lima	Phaseolus limensis	25,4
	Cañuela de los prados	Festuca elatior	6,4 - 12,7
	Mostaza	Brassica juncea	6,4 - 12,7
20	Avena	Avena sativa	6,4 - 12,7
	Guisante	Pisum sativum	25,4
	Cacahuete	Arachis hypogaea	25,4
	Quenopodio común	Amaranthus retroflexus	6,4 - 12,7
	Arroz	Oryza sativa	6,4 - 12,7
25	Alazor	Carthamus tinctorius	6,4 - 12,7
	Soja	Glycine max	25,4
	Remolacha azucarera	Beta vulgaris	6,4 - 12,7
	Tomate	Lycopersicum esculentum	6,4 - 12,7
	Hoja de terciopelo	Abutilon theophrasti Medic.	6,4 - 12,7
30	Carricera amarilla	Setaria glauca	6,4 - 12,7



Para los ensayos de antes del brote, tan pronto como se sembraron las semillas y se regaron las bandejas, se pulverizó el producto tóxico sobre el terreno, como solución en acetona-agua, en la cantidad indicada. Tanto las bandejas tratadas como los controles no tratados se mantuvieron en el invernadero durante aproximadamente 2 semanas, tras el cual tiempo se determinó el comportamiento del producto tóxico, en función del tanto por ciento de destrucción, respecto a los controles no tratados.

Para los ensayos de después del brote, se regaron las bandejas y se dejaron crecer las semillas en el invernadero durante aproximadamente 2 semanas. Manteniendo unos controles no tratados, se pulverizó después sobre las plantas una solución en acetona acuosa del producto tóxico, en la cantidad indicada. Después de un período de aproximadamente 2 semanas se observó el número de plantas supervivientes, y se estimó el tanto por ciento de destrucción respecto a los controles no tratados.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar más la invención. Para ahorrar espacio, los métodos de preparación de la mayoría de los compuestos tabulados se indican por referencia a ciertos métodos detallados típicos. Desde luego, las personas versadas en la materia entenderán que en cada método se debe hacer el cambio apropiado de materiales de partida, para obtener el compuesto deseado.



<u>Ejem- plo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Punto de fusión, °C</u>	<u>Método de sinte sis</u>
1	Metilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo	144,5	Véase más adelante
2	Metilcarbamato de m-propionamidofenilo	156,5-158,5	Véase más adelante
3	Metilcarbamato de m-isobutiramidofenilo	162,0-164,5	Como en el Ej. 2
4	Metilcarbamato de m-(2-metilbutiramido)-fenilo	161-163	Como en el Ej. 2
5	Metilcarbamato de m-pivalamidofenilo	179,0-180,5	Como en el Ej. 2
6	Metilcarbamato de m-crotonamidofenilo	142,0-144,5	Como en el Ej. 2
7	Etilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo	167-169	Véase más adelante
8	Propilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo	164,0-165,5	Como en el Ej. 3
9	Butilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo	154-156	Como en el Ej. 3
10	Isopropilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo	184-186	Como en el Ej. 3
11	Metilcarbamato de m-(2-cloropropionamido)-fenilo	169,5-170,5	Como en el Ej. 3
12	Metilcarbamato de m-(2,2-dimetilvaleramido)-fenilo	148,5-150,5	Como en el Ej. 3
13	Metilcarbamato de m-metacrilamidofenilo	179-182	Véase más adelante la preparación de la anilida intermedia; luego se prepara el producto final como en el Ej. 3
14	Metilcarbamato de m-(2-metil-2-pentenamido)-fenilo	166-169	Como en el Ej. 3, a partir de anilida intermedia preparada como en el Ej. 1
15	Dimetilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo	84,5-87,0	Véase más adelante



<u>Ejem- plo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Punto de fusión, °C</u>	<u>Método de síntesis</u>
16	Terc-butilcarbamato de m-(2-metilvaleramido) -fenilo	153-154	Véase más adelante
17	Metilcarbamato de m-ace- tamidofenilo	157,0-158,5	Como en el Ej. 1, usando dioxano en vez de éter, como disolvente de reac- ción
18	Terc-butilcarbamato de m-propionamidofenilo	177-178	Véase más adelante
19	Isopropilcarbamato de m-propionamidofenilo	173,5	Como en el Ej. 3
20	Isobutilcarbamato de m- propionamidofenilo	171,5-172,5	Como en el Ej. 7
21	Sec-butilcarbamato de m-propionamidofenilo	174-176	Como en el Ej. 7
22	Alilcarbamato de m-pro- pionamidofenilo	145-146	Como en el Ej. 7
23	(2-cloroetil)-carbamato de m-propionamidofenilo	165-166	Como en el Ej. 3
24	Ciclohexilcarbamato de m-propionamidofenilo	181-182,5	Como en el Ej. 7
25	N,N-dimetilcarbamato de m-propionamidofenilo	99-100	Véase más adelante
26	Etilcarbamato de m-pro- pionamidofenilo	168-169	Como en el Ej. 3
27	Propilcarbamato de m-pro- pionamidofenilo	157-158	Como en el Ej. 3
28	Hexilcarbamato de m-pro- pionamidofenilo	140-140,5	Como en el Ej. 3
29	1,1,3,3-tetrametilbutil- carbamato de m-propiona- midofenilo	135-136	Como en el Ej. 7
30	Diisopropilcarbamato de m-propionamidofenilo	125-127,0	Como en el Ej. 8
31	Dietilcarbamato de m-pro- pionamidofenilo	85,6	Como en el Ej. 8
32	Isopropilcarbamato de m- isobutiramidofenilo	179-180	



<u>Ejem- plo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Punto de fusión, °C</u>	<u>Método de síntesis</u>
33	Terc-butilcarbamato de m-isobutiramidofenilo	178-179	Véase más adelante
34	Isopropilcarbamato de m-crotonamidofenilo	173-174	Como en el Ej. 7, partiendo de anilida intermedia preparada como en el Ej. 1
35	Terc-butilcarbamato de m-crotonamidofenilo	207-208	Como en el Ej. 7
36	Etilcarbamato de m-crotonamidofenilo	147-148	Como en el Ej. 3
37	Propilcarbamato de m-crotonamidofenilo	167-168	Como en el Ej. 3
38	Alilcarbamato de m-crotonamidofenilo	150-151	Como en el Ej. 3
39	Sec-butilcarbamato de m-crotonamidofenilo	198-199	Como en el Ej. 7
40	Dimetilcarbamato de m-crotonamidofenilo	90-91	Véase más adelante
41	Metilcarbamato de m-butiramidofenilo	148-149	
42	Metilcarbamato de m-valeramidofenilo	140-141	
43	Metilcarbamato de m-hexamidofenilo	138-139	
44	Metilcarbamato de m-(2,2-dimetilbutiramido)-fenilo	150-151	
45	Metilcarbamato de m-(2-metilcrotonamido)-fenilo	155-156,5	
46	Metilcarbamato de m-(2-cloro-2-metilvaleramido)-fenilo	145-146	Véase más adelante
47	Isobutilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo	156-157	
48	Alilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo	149,0-149,5	Como en el Ej. 3
49	Diisopropilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo	p.eb., 133°C a 5×10^{-5} mm Hg	Véase más adelante



<u>Ejem- plo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Punto de fusión, °C</u>	<u>Método de síntesis</u>
50	Terc-butilcarbamato de m-(2-ciclopropilacetamido)-fenilo	213,0-213,5	Véase más adelante
51	Sec-butilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo	172-174	Como en el Ej. 7
52	Metilcarbamato de m-(2-clorovaleramido)-fenilo	143,0-144,5	
53	Isopropilcarbamato de m-(2,2-dimetilvaleramido)-fenilo	140-141	Como en el Ej. 11
54	Terc-butilcarbamato de m-(2,2-dimetilvaleramido)-fenilo	124-125	Como en el Ej. 7
55	Metilcarbamato de m-(2-metilhexanamido)-fenilo	159-160	
56	Metilcarbamato de m-(3-metil-2-butenamido)-fenilo	168-172	
57	Metilcarbamato de m-acrilamidofenilo	177-178	
58	Etilcarbamato de m-acrilamidofenilo	164-165	
59	Isopropilcarbamato de m-acrilamidofenilo	200-201	
60	Terc-butilcarbamato de m-acrilamidofenilo	204-205	
61	Metilcarbamato de m-(ciclopropilcarbonilamino)-fenilo	191-192	
62	Dimetilcarbamato de m-(2-metilpropionamido)-fenilo	119-120	Véase más adelante

Los métodos de síntesis mencionados en la anterior tabla son los siguientes:

Ejemplo 1

Se preparó la 3'-hidroxi-2-metilvaleramilida in



5 termedia, como sigue: se añadió gota a gota cloruro de 2-metilvalerilo (13,5 g) a una solución de m-aminofenol (21,8 g) en 200 ml de acetonitrilo seco, manteniendo la temperatura a 35-40°C. La mezcla se agitó durante 2 horas, se dejó reposar durante la noche, y se separó por filtración el clorhidrato de m-aminofenol. Se concentró el filtrado a sequedad, bajo presión reducida, produciendo 18 g de 3'-hidroxi-2-metilvalerianilida, que fundía a 137,0-138,5°C. Este producto se puede recristalizar con tolueno o metanol acuoso.

10

Análisis.- Calc. para $C_{12}H_{17}NO_2$: C, 69,54; H, 8,27; N, 6,76.

Hallado: C, 69,49; H, 8,39; N, 6,61

15 Este producto se hizo reaccionar con isocianato de metilo, como sigue: a una suspensión agitada de 3'-hidroxi-2-metilvalerianilida (18,3 g) en 250 ml de éter anhidro, se añadieron de 2 a 3 gotas de trietilamina. Se añadió isocianato de metilo (7,1 g) gota a gota, y la mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Luego, la suspensión se trató a reflujo durante 20 6 horas, se enfrió y se filtró. El sólido se lavó con éter y se secó, produciendo 13,3 g de metilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo, que fundía a 144-145°C. La evaporación del filtrado dió 7,0 g adicionales de producto crudo.

20

Análisis.- Calc. para $C_{14}H_{20}N_2O_3$: C, 63,61; H, 7,63;

25

N, 10,60

Hallado: C, 63,59; H, 7,40; N, 10,47.

Ejemplo 2

30 El metilcarbamato de m-aminofenilo intermedio se preparó como sigue: se añadió isocianato de metilo



(57 g), gota a gota, a una solución agitada de m-nitrofe-
nol (125 g) y trietilamina (10 gotas) en 750 ml de éter,
y la solución se trató a reflujo durante 2 horas. El pro-
ducto, que se separó por precipitación al enfriar, se re-
cogió en un filtro y se lavó concienzudamente con éter.
5 El metilcarbamato de m-nitrofenilo crudo se recristalizó
con metanol, produciendo 67 g de un sólido que fundía a
133-135°C. A una solución de metilcarbamato de m-nitrofe-
nilo (156,8 g) en 800 ml de acetato de etilo se añadieron
10 0,8 g de catalizador de óxido de platino. La solución se
hidrógeno en un hidrogenador Parr. Una vez absorbida la
cantidad teórica de hidrógeno, se filtró la mezcla para
separar el catalizador, y el acetato de etilo se separó a
presión reducida. El aceite residual solidificó, produ-
ciendo 118 g de sólido amarillo. El metilcarbamato de
15 m-aminofenilo crudo se recristalizó con benceno, fundien-
do a 92,5-94,5°C.

El producto se hizo reaccionar con cloruro de
propionilo como sigue: se añadió gota a gota cloruro de
20 propionilo (7,0 g) a una solución de metilcarbamato de
m-aminofenilo (12,5 g) y trietilamina (7,0 g) en 150 ml
de benceno. La mezcla se trató a reflujo durante 1 hora,
se enfrió y se filtró. El sólido se lavó concienzudamente
con agua, para separar el clorhidrato de trietilamina. El
25 aceite residual se recristalizó con metanol acuoso, produ-
ciendo 6,7 g de metilcarbamato de m-propionamidofenilo,
que fundía a 156,5-158,0°C.

Ejemplo 3

30 Se añadió gota a gota isocianato de etilo



(15 ml) a una mezcla agitada de 3'-hidroxi-2-metilvalerani-
nilida (20,7 g) y trietilamina (15 gotas). La mezcla de
reacción se agitó a temperatura ambiente durante 15 min,
se diluyó con 100 ml de hexano, y se filtró. El producto
5 sólido se recristalizó con metanol acuoso, produciendo
22,1 g de etilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo,
que fundía a 167-169°C.

Ejemplo 4

10 Se preparó la 3'-hidroximetacrilanilida inter-
media, como sigue: se añadió gota a gota cloruro de meta-
criloilo (15,7 g) a una solución de m-aminofenol (32,7 g)
en 150 ml de acetonitrilo, manteniendo la temperatura a
35-40°C. La mezcla se agitó durante 2 horas, se dejó repo-
15 sar durante la noche, y se filtró. El sólido se lavó con-
cienzudamente con agua, para separar el clorhidrato de
m-aminofenol, y se recristalizó con metanol acuoso, produ-
ciendo 17,5 g 3'-hidroximetacrilanilida, que fundía a
178-180°C.

20

Ejemplo 5

A una suspensión agitada de hidruro sódico
(2,7 g) en 100 ml de 1,2-dimetoxietano, se añadió gota a
gota una solución de 3'-hidroxi-2-metilvalerani-
25 nilida (20,7 g) en 50 ml de 1,2-dimetoxietano. Cuando se completó la
adición y cesó el desprendimiento de hidrógeno, la suspen-
sión se agitó a temperatura ambiente durante media hora.
Luego se añadió gota a gota cloruro de dimetilcarbamoilo
(11,9 g), y se dejó reposar la mezcla durante la noche.
30 El cloruro sódico precipitado se separó por filtración, y



5 el filtrado se concentró bajo presión reducida, formando un aceite amarillo que cristalizó por trituración con hexano, fundiendo a 83,5-86,5°C. La recristalización con benceno-hexano dió 17,5 g de dimetilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo, que fundía a 84,5-87,0°C.

Ejemplo 6

10 Se añadió isocianato de terc-butilo (5,1 g) a una mezcla de 3'-hidroxi-2-metilvaleranolida (10,0 g) y trietilamina (5 gotas). Los reaccionantes se mezclaron concienzudamente a mano, y el matraz se tapó, y se calentó en un baño de agua a 50°C durante 2 horas. El producto crudo se recristalizó con etanol acuoso, produciendo 6,2 g de terc-butilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo, 15 que fundía a 152-154°C. Una segunda recristalización con etanol acuoso elevó el punto de fusión a 153-154°C.

Análisis.- Calc. para $C_{16}H_{24}N_2O_3$: C, 65,72; H, 8,27;
N, 9,58

Hallado: C, 65,61; H, 8,05; N, 9,25.

20 El mismo producto se puede obtener usando 1,4-diazobicyclo-[2,2,2]-octano o diacetato de dibutil-estaño, como catalizador, en vez de la trietilamina.

Ejemplo 7

25 La 3'-hidroxipropionanilida intermedia (p.f., 180-181°C) se preparó a partir de m-aminofenol y cloruro de propionilo, siguiendo el método descrito en el Ejemplo 1 para la preparación de 3'-hidroxi-2-metilvaleranolida.

30 Se puso N-(3-hidroxifenil)-propionanilida (16,5 g) en un matraz con trietiléndiamina (1,12 g), y se



trató con 9,9 g de isocianato de terc-butilo. La reacción se agitó bien, y se calentó durante 2 horas. La recristalización con etanol dió 10,4 g de terc-butilcarbamato de m-propionamidofenilo, que fundía a 177-178°C.

5 Análisis.- Calc. para $C_{14}H_{20}N_2O_3$: C, 63,61; H, 7,63;
N, 10,60

Hallado: C, 63,34; H, 7,71; N, 10,40

Ejemplo 8

10 Se preparó la sal sódica intermedia de 3'-hidroxipropionanilida, haciendo reaccionar 3'-hidroxipropionanilida (165 g) con metóxido sódico metanólico (obtenido disolviendo sodio metálico, 23 g, en 1800 ml de metanol). La solución se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. La evaporación del metanol dejó un sólido pegajoso que se lavó dos veces con benceno. La evaporación del benceno dejó 123,4 g del producto intermedio deseado, que fundía a 67-69°C.

20 Se añadió gota a gota cloruro de dimetilcarbamóilo (10,8 g, 0,1 moles) a una suspensión de la sal sódica de N-(3-hidroxifenil)-propanamida (18,7 g, 0,1 moles) en 150 ml de acetonitrilo. La mezcla se agitó durante 12 horas, y luego se filtró, recuperándose 5,1 g (87%) de cloruro sódico. El disolvente se separó del filtrado a vacío, dando 21,7 g de un aceite oscuro que cristalizó por reposo; p.f., 90-95°C. La recristalización con etanol-agua dió un sólido blanco; p. f., 99-100°C.

25 Análisis.- Calc. para $C_{12}H_{16}N_2O_3$: C, 61,00; H, 6,83;
N, 11,86

30 Hallado: C, 60,87; H, 6,71; N, 11,96.



Ejemplo 9

Se mezcló bien 3'-hidroxiisobutiranilida (17,9 g) con 1,12 g de trietiléndiamina, y se añadió isocianato de terc-butilo (9,9 g), con precaución, mientras se agitaba. La reacción se calentó a 50-60°C durante 2 ho
5 ras. La recristalización de la mezcla con etanol dió 8,5 g de terc-butilcarbamato de m-isobutiramidofenilo, que fundía a 178-179°C.

Análisis.- Calc. para $C_{15}H_{22}N_2O_3$: C, 64,72; H, 7,97;
10 N, 10,07

Hallado: C, 64,83; H, 7,70; N, 9,83.

Ejemplo 10

Una mezcla de trietilamina (7,3 g), 125 ml de benceno, y dimetilcarbamato de m-aminofenilo (13,0 g), se trató, con precaución, con cloruro de crotonilo (7,5 g), manteniendo la temperatura a aproximadamente 60°C. La reacción se agitó a 60°C durante 3 horas, se enfrió y se filtró. El filtrado se enfrió a 6°C, se lavó con HCl al
15 5% y agua, en frío, y luego se secó sobre $MgSO_4$. La solución en benceno, seca, se trató dos veces con carbón orgánico activado, se separó el benceno por evaporación, y el aceite crudo se recristalizó con agua, produciendo dime-
20 tilcarbamato de m-crotonamidofenilo; punto de fusión, 90-91°C.

Análisis.- Calc. para $C_{13}H_{16}N_2O_3$: C, 62,80; H, 6,50;
25 N, 11,28

Hallado: C, 63,01; H, 6,57; N, 11,19

Ejemplo 11

El fenol intermedio se preparó como sigue: se
30



disolvieron 65,5 g de m-aminofenol en 400 ml de acetoni-
trilo a 40°C. A esta solución se añadieron gota a gota
50,7 g de cloruro de 2-cloro-2-metilvaleroilo, mientras se
mantenia la temperatura por debajo de 55°C. La mezcla se
5 vertió en 2 litros de hielo machacado. El aceite que se
separó se lavó con solución de bicarbonato sódico al 10%,
ácido clorhídrico al 10%, y finalmente con agua. El aceite
lavado se disolvió en hexano caliente, la solución se tra-
tó 3 veces con carbón orgánico activado, y el hexano se
10 separó bajo presión reducida, dejando 2-cloro-3'-hidroxi-
2-metilvaleranolida, que no cristalizó.

Siguiendo el método descrito en el Ejemplo 3,
la 2-cloro-3'-hidroxi-2-metilvaleranolida se hizo reaccio-
nar con isocianato de metilo y trietilamina, produciendo
15 metilcarbamato de m-(2-cloro-2-metilvaleramido)-fenilo,
que fundió a 145-146°C cuando se recristalizó con etanol.

Ejemplo 12

Se añadió gota a gota cloruro de diisopropil-
20 carbamoilo (16,4 g) a una suspensión de la sal sódica de
3'-hidroxivaleranolida (22,9 g) preparada por el método
del Ejemplo 8, en 250 ml de acetonitrilo. La mezcla se
agitó durante 21 horas y se filtró, recuperando 5,2 g de
cloruro sódico. El disolvente se separó del filtrado a va-
25 cío, dando 23,4 g de un aceite amarillo claro, cuyo análi-
sis confirmó que era diisopropilcarbamato de m-(2-metilva-
leramido)-fenilo; p. eb., 133°C/5 x 10⁻⁵ mm.

Análisis.- Calc. para C₁₉H₃₀N₂O₃: C, 68,23; H, 9,04;
N, 8,38

30 Hallado: C, 68,36; H, 8,94; N, 8,20.



Ejemplo 13

Una mezcla de 3'-hidroxi-2-(ciclopropil)-acetanilida (10,7 g), trietilamina (9 g) e isocianato de terc-butilo (6 g) en 50 ml de dimetilformamida, se calentó a 70°C durante 24 horas. La solución se enfrió hasta la temperatura ambiente, se filtró, y se vertió en 400 ml de agua fría. El sólido que se separó se aisló, y se halló que era idéntico al separado inicialmente. La recristalización de los sólidos combinados, con etanol acuoso, dió 8,6 g de terc-butilcarbamato de m-(2-ciclopropilacetamido)-fenilo; p.f., 213,0-213,5°C.

Análisis.- Calc. para $C_{15}H_{20}N_2O_3$: C, 65,19; H, 7,30;
N, 10,14

Hallado: C, 65,15; H, 7,06; N, 10,19.

15

Ejemplo 14

El dimetilcarbamato de m-aminofenilo intermedio se preparó como sigue:

Se añadió gradualmente m-nitrofenol (100 g) a una mezcla de metóxido sódico (38,8 g) y metanol (300 cc). Luego se calentó la mezcla a 60°C durante 2 horas, y se evaporó el metanol, obteniendo 120,9 g de la sal sódica del m-nitrofenol.

Se añadió gota a gota cloruro de dimetilcarbamilo (79,0 g) a una suspensión de la sal sódica de m-nitrofenol (120 g) en dioxano (600 cc). La mezcla de reacción se calentó a 60-65°C durante 2 horas, y se dejó agitar a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se diluyó con varios volúmenes de agua, y el aceite se lavó varias veces con H_2O , obteniendo 110,5 g de dimetilcarba-

30



mato de m-nitrofenilo, que funde a 55-57°C.

Este carbamato se disolvió en acetato de etilo (150 cc), se añadió 1 g de óxido de platino, y se redujo la mezcla en un hidrogenador Parr, hasta que cesó la absorción de hidrógeno. El óxido de platino se separó por filtración, y se evaporó acetato de etilo bajo presión reducida, dando dimetilcarbamato de 3-aminofenilo, que fundió a 89-90,5°C.

Se añadió cloruro de isobutirilo (9,0 g) a una solución de dimetilcarbamato de m-aminofenilo (15,0 g) y trietilamina (8,6 g) en 125 ml de benceno, mantenida a 60°C. La solución se agitó durante 3 horas a 60°C, luego se enfrió y filtró. El filtrado se enfrió a 6°C y se lavó con ácido clorhídrico al 10%, y con agua. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, y el disolvente se separó a vacío, dando 16,4 g de un sólido color crema. La recristalización con benceno-hexano dió 14,2 g (68%) de dimetilcarbamato de m-(2-metilpropionamido)-fenilo; p.f., 119-120°C.

Análisis.- Calc. para $C_{13}H_{18}N_2O_3$: C, 62,38; H, 7,25; N, 11,19

Hallado: C, 62,67; H, 7,45; N, 11,15.

Todos los compuestos de los Ejemplos 1 a 14 se sometieron a ensayo para determinar la eficacia antes del brote y después del brote con una variedad de plantas, a dosis de 6,7 ó 9,0 kg/Ha, o menos. Se halló que todos tienen significativas propiedades herbicidas.

Otros ejemplos de compuestos que caen dentro de las fórmulas genéricas aquí presentadas, y que se pueden formular en composiciones herbicidas y aplicar tal co



mo aquí se ilustra, son el metilcarbamato de m-(2-metilhexanamido)-fenilo, metilcarbamato de m-(2,2,4-trimetilvaleramido)-fenilo, metilcarbamato de m-2-pentenamidofenilo, metilcarbamato de m-propionamidofenilo, dietilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo, isopropilcarbamato de m-metacrilamidofenilo, terc-butilcarbamato de m-metacrilamidofenilo, metilcarbamato de m-ciclohexanocarboxamidofenilo, metilcarbamato de m-(4-metilvaleramido)-fenilo, 2-buten-1-ilcarbamato de m-propionamidofenilo, metil terc-butilcarbamato de m-propionamidofenilo, 1-cloro-2-propilcarbamato de m-propionamidofenilo, isobutilcarbamato de m-butiramidofenilo, isopropilcarbamato de m-butiramidofenilo, terc-butilcarbamato de m-butiramidofenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-butiramidofenilo, dietilcarbamato de m-butiramidofenilo, metil terc-butilcarbamato de m-butiramidofenilo, etilcarbamato de m-isobutiramidofenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-isobutiramidofenilo, 2-buten-1-ilcarbamato de m-isobutiramidofenilo, dietilcarbamato de m-isobutiramidofenilo, propilcarbamato de m-valeramidofenilo, terc-butilcarbamato de m-valeramidofenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-valeramidofenilo, propilcarbamato de m-(2-metilbutiramido)-fenilo, butilcarbamato de m-(2-metilbutiramido)-fenilo, terc-butilcarbamato de m-(2-metilbutiramido)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-(ciclopropilcarbonilamino)-fenilo, 2-buten-1-ilcarbamato de m-(ciclopropilcarbonilamino)-fenilo, metil terc-butilcarbamato de m-(ciclopropilcarbonilamino)-fenilo, 1-cloro-2-propilcarbamato de m-(ciclopropilcarbonilamino)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo, 2-buten-1-ilcarbamato de m-(2-metilvaleramido)-fenilo, 1-cloro-2-propilcarbamato de m-(2-



metilvaleramido)-fenilo, terc-butylcarbamato de m-pivala-
midofenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-crotonamidofenilo,
diethylcarbamato de m-crotonamidofenilo, 1-cloro-2-propil-
carbamato de m-crotonamidofenilo, etylcarbamato de m-(2-
5 cloropropionamido)-fenilo, isopropylcarbamato de m-(2-clo
ropropionamido)-fenilo, terc-butylcarbamato de m-(2-cloro
propionamido)-fenilo, isopentylcarbamato de m-(2-cloropro
pionamido)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-(2-cloropro
pionamido)-fenilo, 2-buten-1-ilcarbamato de m-(2-cloropro
10 pionamido)-fenilo, diethylcarbamato de m-(2-cloropropiona
mido)-fenilo, sec-pentylcarbamato de m-(2,2-dimetilvalera
mido)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-(2,2-dimetilvale
ramido)-fenilo, 2-buten-1-ilcarbamato de m-(2,2-dimetilva
leramido)-fenilo, dimethylcarbamato de m-(2,2-dimetilvale
15 ramido)-fenilo, isopropylcarbamato de m-metacrilamidofeni
lo, terc-butylcarbamato de m-metacrilamidofenilo, 2,2-di
metilpropylcarbamato de m-metacrilamidofenilo, alilcarba
mato de m-metacrilamidofenilo, 2-cloroetilcarbamato de
m-metacrilamidofenilo, diethylcarbamato de m-metacrilamido
20 fenilo, isopropylcarbamato de m-(2-metil-2-pentenamido)-
fenilo, terc-butylcarbamato de m-(2-metil-2-pentenamido)-
fenilo, alilcarbamato de m-(2-metil-2-pentenamido)-fenilo,
2-cloroetilcarbamato de m-(2-metil-2-pentenamido)-fenilo,
2-buten-1-ilcarbamato de m-(2-metil-2-pentenamido)-fenilo,
25 dimethylcarbamato de m-(2-metil-2-pentenamido)-fenilo, iso
propylcarbamato de m-acetamidofenilo, terc-butylcarbamato
de m-acetamidofenilo, hexylcarbamato de m-acetamidofenilo,
2-cloroetilcarbamato de m-acetamidofenilo, dimethylcarbama
to de m-acetamidofenilo, isopropylcarbamato de m-hexanami
30 dofenilo, terc-butylcarbamato de m-hexanamidofenilo, 2-clo



roetilcarbamato de m-hexanamidofenilo, dietilcarbamato de
m-hexanamidofenilo, isopropilcarbamato de m-(2,2-dimetilbu
tiramido)-fenilo, terc-butilcarbamato de m-(2,2-dimetilbu
tiramido)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-(2,2-dimetil-
5 butiramido)-fenilo, isopropilcarbamato de m-(2-metilcroto
namido)-fenilo, terc-butilcarbamato de m-(2-metilcrotona-
mido)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-(2-metilcrotonami
do)-fenilo, isopropilcarbamato de m-(2-cloro-2-metilvale-
ramido)-fenilo, terc-butilcarbamato de m-(2-cloro-2-metil
10 valeramido)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-(2-cloro-2-
metilvaleramido)-fenilo, dietilcarbamato de m-(2-cloro-2-
metilvaleramido)-fenilo, isopropilcarbamato de m-(2-cloro
valeramido)-fenilo, terc-butilcarbamato de m-(2-clorovale
ramido)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-(2-clorovalera-
15 mido)-fenilo, isopropilcarbamato de m-(2-metilhexanamido)
-fenilo, dietilcarbamato de m-(2-metilhexanamido)-fenilo,
terc-butilcarbamato de m-(2-metilhexanamido)-fenilo, 2-clo
roetilcarbamato de m-(2-metilhexanamido)-fenilo, etilcar-
bamato de m-(3,3-dimetilacrilamido)-fenilo, dimetilcarbama
20 to de m-(3,3-dimetilacrilamido)-fenilo, isopropilcarbamato
de m-(3,3-dimetilacrilamido)-fenilo, terc-butilcarbamato
de m-(3,3-dimetilacrilamido)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato
de m-(3,3-dimetilacrilamido)-fenilo, dimetilcarbamato de
m-acrilamidofenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-acrilamido-
25 fenilo, metilcarbamato de m-(2-clorobutiramido)-fenilo,
terc-butilcarbamato de m-(2-clorobutiramido)-fenilo, dime
tilcarbamato de m-(2-clorobutiramido)-fenilo, dimetilcar-
bamato de m-(2-clorobutiramido)-fenilo, metilcarbamato de
m-(2-cloro-2-metilpropionamido)-fenilo, etilcarbamato de
30 m-(2-cloro-2-metilpropionamido)-fenilo, isopropilcarbamato



de m-(2-cloro-2-metilpropionamido)-fenilo, terc-butilcarbamato de m-(2-cloro-2-metilpropionamido)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-(2-cloro-2-metilpropionamido)-fenilo, metilcarbamato de m-(3-metilbutiramido)-fenilo, dietilcarbamato de m-(3-metilbutiramido)-fenilo, terc-butilcarbamato de m-(3-metilbutiramido)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-(3-metilbutiramido)-fenilo, metilcarbamato de m-(2,2-dietilacetamido)-fenilo, isopropilcarbamato de m-(2,2-dietilacetamido)-fenilo, terc-butilcarbamato de m-(2,2-dietilacetamido)-fenilo, 2-cloroetilcarbamato de m-(2,2-dietilacetamido)-fenilo, metilcarbamato de m-heptanamidofenilo, terc-butilcarbamato de m-heptanamidofenilo, y terc-butilcarbamato de m-(2-pentenamido)-fenilo.

Está claro que las clases de carbamatos de m-amidofenilo aquí descritas e ilustradas se caracterizan por su actividad herbicida, y que el grado de esta actividad varía entre compuestos específicos dentro de estas clases, y en cierta medida entre las especies de plantas a las que se pueden aplicar estos compuestos. Por tanto, se puede hacer fácilmente la elección de un compuesto herbicida específico, para controlar las especies indeseables de plantas sin daño a las especies deseadas de las cosechas.

Se han obtenido resultados especialmente buenos usando 2-cloroetilcarbamato de m-propionamidofenilo como herbicida para después del brote, para su uso en el control de malas hierbas herbáceas (hierba de granja, cizaña), y malas hierbas de hoja ancha (mostaza, chual, que nopodio común y pamplina) en leguminosas (alfalfa, trébol, lespedeza, etc) en dosis de, por ejemplo, 1,12 kg/Ha.



Los compuestos herbicidas de la invención se pueden formular y/o aplicar con insecticidas, fungicidas, nematocidas, reguladores del crecimiento de plantas, abonos, y otros productos químicos agrícolas, y se pueden
5 usar como esterilizadores eficaces del terreno, así como en aplicaciones herbicidas. Al aplicar un compuesto activo de la invención, ya esté formulado solo o con otros pro
10 ductos químicos agrícolas, se emplea, desde luego, una can
10 tidad y concentración eficaz del carbamato N-sustituido de m-amidofenilo.

Es evidente que se pueden hacer diversas modi
15 ficaciones en la formulación y aplicación de los nuevos compuestos de la invención, sin salir de los conceptos de la invención, tal como se definen en las reivindicaciones
15 siguientes.

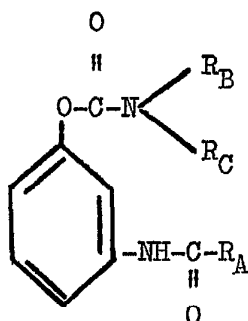
La presente solicitud que corresponde a la
20 presentada en los Estados Unidos de América, el 14 de Octubre de 1.965, bajo el número 496.159, se acoge a los be
20 neficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro
20 piedad Industrial.

N O T A

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



1.- Un procedimiento para la preparación de compuestos herbicidas de carbamatos N-sustituídos de m-ami
 dofenilo, por reacción de aminas con haluros de acilo, an
 hidridos de ácido, ácidos y amidas, y de fenoles con fos-
 5 geno, isocianatos haluros de carbamoilo, y otros reacti-
 vos descritos en la Memoria, caracterizados dichos carba-
 matos por la fórmula:



donde $\begin{array}{l} \text{R}_B \\ \text{R}_C \end{array} \text{N}$ es un resto de una amina primaria o secun-
 16 daria de fórmula $\begin{array}{l} \text{R}_B \\ \text{R}_C \end{array} \text{NH}$, y $\text{R}_A-\text{C}-$ es un resto de un áci-
 \parallel
 O

do carboxílico, de fórmula R_ACOOH , que tiene al menos 2
 átomos de carbono.

2.- Un procedimiento según el punto 1, donde
 R_B y R_C forman un anillo heterocíclico con el carbamato.

3.- Un procedimiento según el punto 1, donde
 15 R_A y R_B son, cada una, un radical alifático, y R_C es hi-
 drógeno o alcoholo inferior.

4.- Un procedimiento según el punto 1, donde
 R_A y R_B son, cada una, un radical hidrocarbonado alifático
 de hasta aproximadamente 6 átomos de carbono en cadena.

5.- Un procedimiento según cualquiera de los
 20 puntos 1 a 4, donde R_C es hidrógeno o metilo.



6.- Un procedimiento según el punto 5, donde

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_A-\text{C}- \end{array}$$
 es un resto de un ácido carboxílico en el que el carbono en alfa lleva un grupo metilo, o es parte de un anillo de ciclopropilo.

5 7.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6, donde R_A es alquenilo, radical 1-propenilo, etilo o 2-metilbutilo.

10 8.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6, donde R_C es hidrógeno, y R_B es isopropilo, sec-butilo, 2-cloroetilo, etilo o propilo.

9.- Un procedimiento según el punto 5, donde R_C es hidrógeno, R_A es ciclopropilo, y R_B es terc-butilo.

15 10.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5, donde R_C es hidrógeno, R_A es metilo, propilo, terc-butilo o 1-metilbutilo, y R_B es un metilo, terc-butilo o isopropilo.

11.- Un procedimiento según el punto 5, donde R_C es hidrógeno, R_A es isopropenilo y R_B es metilo.

20 12.- Un procedimiento según el punto 5, donde R_C es hidrógeno, R_A es 1-metil-1-butenilo, y R_B es metilo.

13.- Un procedimiento para la preparación de compuestos herbicidas.

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

23.6.67.

30



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

Madrid,

30 JUN 1967

P. A.

Alberto de Ezabur
Por Poder

G.D.S.
23.6.67.