

333122



PATENTE DE INVENCION

Your ref. N° 4152

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar una composición herbicida"

Solicitante: FMC CORPORATION,
entidad norteamericana, residente en
633 Third Avenue, New York, New York,
EE. UU. de A.

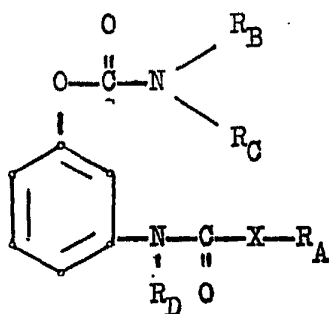
Este invento se refiere a compuestos herbicidas de novedad y a un nuevo procedimiento para el control del desarrollo de plantas perjudiciales, antes de nacer y después de salir a la superficie, mediante la aplicación de dichas nuevas

5.

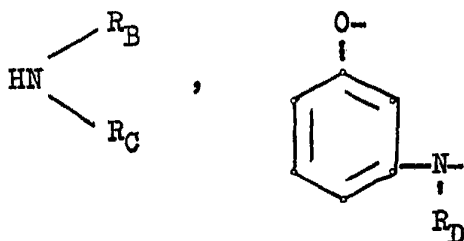


y útiles composiciones herbicidas.

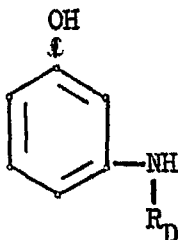
Los nuevos compuestos de este invento son m-(carbamoiloxi) carbanilatos de la siguiente estructura:



5. en la que R_A es el radical de un alcohol o fenol de fórmula R_AOH ; $-\text{N} \begin{array}{l} / \text{R}_B \\ \backslash \text{R}_C \end{array}$ es el radical de una amina primaria o secundaria de la fórmula



es el radical de un m-aminofenol de la fórmula



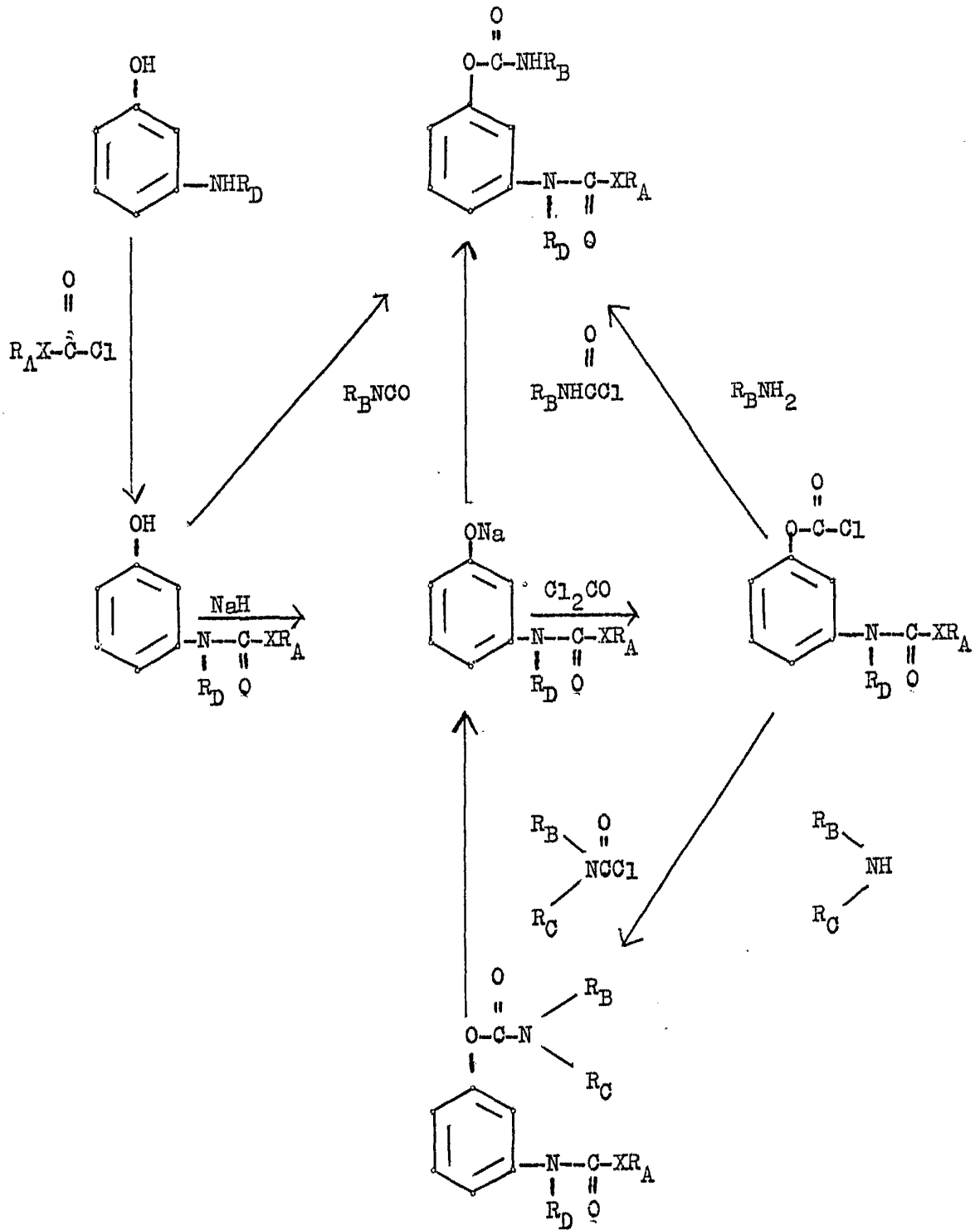
10. y X es oxígeno o azufre. Los sustituyentes R_B y R_C pueden formar juntos también un anillo heterocíclico con el nitrógeno al que se hallan unidos, v.g., un compuesto de morfolina o piperidina.



- En una clase de compuestos de utilidad, R_A es un radical hidrocarburo alifático, que puede ser un radical alquilo, alquenilo, o alquinilo como es el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, sec-butilo, pentilo, 1-etilpropilo, alilo, 2-metilalilo, 2-butenilo, propinilo o 1-metil-2-propinilo. Los compuestos que tienen un grupo R_A cíclico, v.g., ciclohexilo, ciclopropilo, fenilo, o un grupo que contenga átomos distintos al carbono y al hidrógeno, v.g., un grupo metoxietilo, pueden usarse asimismo. De preferencia, R_A es un radical alquilo o alquenilo de peso molecular relativamente bajo; así, cuando X es oxígeno, se obtienen los mejores resultados cuando R_A tiene menos de seis átomos de carbono, preferiblemente menos de cinco átomos de carbono, mientras que cuando X es azufre habrá, preferiblemente, menos de tres átomos de carbono, de modo que en una de las clases preferidas $R_A X$ tiene un peso molecular inferior a 74.
5. En los tipos preferidos de los compuestos de este invento, R_B es un radical hidrocarburo y R_C es hidrógeno o un radical hidrocarburo. Se dan como ejemplos de dichos radicales hidrocarburos los radicales alquilo, como son el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, sec-butilo, pentilo, neopentilo, 1-metilbutilo, isopentilo, hexilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo; radicales alquenilo como son alilo, 2-metilalilo, 2-butenilo, 1-etilalilo; radicales cicloalifáticos como son el ciclohexilo o ciclopropilo
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- y los radicales aromáticos como son el fenilo o to-
lilo. También se hallan comprendidos dentro del am-
plio alcance de este invento los compuestos en los
que haya elementos adicionales (v.g., cloro u oxígeno,
5. como es el caso del 2-cloroetilo o 2-metoxietilo)
además de carbono e hidrógeno en los radicales R_B
o R_C . En una clase particularmente preferida debido
a su alta eficacia herbicida, los sustituyentes
 R_B y R_C son relativamente cortos, v.g, la suma de
10. las longitudes de la cadena más larga lineal (o car-
bono simple) del sustituyente R_B , y la cadena más
larga lineal (o carbono simple) del sustituyente
 R_C es aproximadamente de 4 carbonos o menos.
- R_D es preferiblemente hidrógeno o un
15. grupo metilo.
- Los compuestos nuevos de este inven-
to pueden prepararse por métodos empleados mediante
la síntesis de ésteres de ácido carbámico y car-
banílico. Por ejemplo, se cita a continuación una
20. serie muy útil de reacciones:





- Los ésteres de ácido m-hidroxicarbanílico intermedios pueden prepararse por el tratamiento de m-aminofenol o N-monosustituído-m-aminofenol con el cloroformato apropiado o clorotioformato éster en presencia de un aceptador apropiado de ácido.
- 5.

- La reacción de un isocianato con un éster de ácido m-hidroxicarbanílico para dar el correspondiente éster de carbamato monosustituído puede catalizarse con materiales tales como trietilamina, 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, diacetato de dibutilo, dicloruro de dimetilo y dibutilbis(dodeciltio) estaño.
- 10.

- La reacción de la sal de sodio de un éster de ácido m-hidroxicarbanílico con un N-monosustituído- o un N,N-disustituído-carbamoil haluro producirá el correspondiente éster de ácido m-((N-monosustituído-, o N,N-disustituído-carbamoil)oxi) carbanílico con fosgeno para formar el cloroformato éster, y la reacción de este compuesto con una amina primaria o secundaria. La sal de sodio intermedia del éster de ácido m-hidroxicarbanílico se forma en un disolvente no acuoso, usando un reactivo como puede ser el hidruro de sodio, para evitar la hidrólisis del enlace de éster.
- 15.
- 20.
- 25.

Otra serie de reacciones útiles para la preparación de estos compuestos es la siguiente:



- Los m-nitrofenil carbamatos intermedios se obtienen mediante la reacción de m-nitrofenol con un isocianato apropiado, o mediante la reacción de la sal sódica de m-nitrofenol con un haluro de
5. N-monosustituído- o N,N-disustituído. También pueden prepararse por la conversión de m-nitrofenol a su éster de cloroformato con fosgeno y la reacción de este éster con una amina primaria o secundaria. Estos m-nitrofenil carbamatos se reducen fácilmente
10. a los correspondientes m-aminofenil carbamatos.

- El tratamiento del m-aminofenil N-monosustituído o N,N-disustituído-carbamato con un cloroformato apropiado o clorotioformato éster, en presencia de un aceptador apropiado de ácido, dará el
15. éster de m-/(N-monosustituído- o N,N-disustituído-carbamoil)oxi/ carbanilato. La formación del posible subproducto, un urilenodifenileno biscarbamato, se reduce al mínimo añadiendo lentamente el m-aminofenil carbamato a una solución del cloroformato éster, de
20. modo que éste se halle siempre presente en un gran exceso.

- Otros métodos útiles para la preparación de ésteres de ácido m-/(N-sustituído-carbamoil)oxi/ carbanílico comprenden la reacción de un éster
25. de ácido m-hidroxicarbanílico con un alquil N-sustituído-carbamato o una N-sustituída-urea. La reacción puede completarse separando el alcohol volátil o amoníaco formados. De una forma similar, la reacción
30. de un carbonato de alquilo del m-hidroxicarbanilato con una amina primaria o secundaria producirá el car-



bamato deseado y un alcohol. La extracción de este alcohol hará que se complete la reacción.

- Estas reacciones de aminas con ésteres y fenoles de cloroformato con fosgeno, isocianatos, haluros de carbamoilo y otros reactivos descritos anteriormente son bien conocidas en la profesión. Por ejemplo, se describen procedimientos útiles para la preparación de ésteres de ácido carbámico y ácido carbanílico por R.B. Wagner y H.D. Zook, "Synthetic Organic Chemistry" (Química Orgánica Sintética), Capítulo 23, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1953.

- Es evidente que la elección de los reactivos dependerá del producto final que se desee obtener, así como la elección del procedimiento sintético a seguir. Los ésteres de m-(carbamoiiloxi) carbanilato así producidos son compuestos de novedad y se caracterizan por sus excelentes propiedades herbicidas.

- Para aplicaciones herbicidas, los ésteres de m-(carbamoiiloxi) carbanilato como los definidos anteriormente se formulan en composiciones herbicidas mezclándolos, en cantidades eficaces como herbicidas, con los adyuvantes y vehículos empleados normalmente para facilitar la dispersión de los ingredientes activos con fines de aplicación agrícola, reconociéndose el hecho de que la formulación y modo de aplicación de un herbicida puede afectar a la actividad del material en una aplicación dada. Así, estos compuestos herbicidas



- activos pueden formularse como gránulos de un tamaño de partícula relativamente grande, como polvos humectables, como concentrados emulsionables, como polvos, como soluciones o como cualquiera de los diversos tipos conocidos de formulaciones, dependiendo del modo de aplicación que se desee emplear. Las formulaciones preferidas para aplicaciones herbicidas para antes y después del nacimiento de las hierbas son los polvos humectables, concentrados emulsionables y gránulos. Estas formulaciones pueden contener tan solo un 0,5% hasta un 95% o más, en peso, de ingrediente activo.
- 5.
- 10.

- Los polvos humectables se hallan en forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua o cualquier otro dispersante. El polvo humectable se aplica finalmente sobre el terreno o bien como un polvo seco o en dispersión en agua u otro líquido. Los vehículos apropiados para los polvos humectables comprenden la arcilla esméctica, arcilla de caolín, sílices y otros diluyentes orgánicos o inorgánicos fácilmente humectables. Los polvos humectables se preparan normalmente de modo que contengan aproximadamente de un 5 a un 95% en peso de ingrediente activo y normalmente contienen también una pequeña cantidad de agente humectante, dispersante o emulsificante para facilitar la humectación y dispersión. Por ejemplo, una formulación de polvo humectable de utilidad contiene 80,8 partes en peso del éster de m-(carbamoiloxi) carbanilato, 17,9 partes en
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



peso de arcilla de palmito y 1,0 parte en peso de lignosulfonato sódico y 0,3 parte en peso de poliéster alifático sulfonado como agentes humectantes.

5. Los concentrados emulsionables son compuestos líquidos homogéneos que se dispersan en agua u otro dispersante y pueden consistir enteramente en el éster de m-(carbamoiloxi) carbanilato con un agente emulsor líquido o sólido o también puede contener un vehículo líquido como es el xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforono y otros disolventes orgánicos no volátiles. Para aplicación herbicida estos concentrados se dispersan en agua u otro vehículo líquido y se aplican normalmente pulverizados en el área que se vá a someter al tratamiento. El porcentaje en peso del ingrediente activo esencial puede variar de acuerdo con la manera como se vaya a aplicar la composición pero, en general, comprende de un 0,5 a un 95% de ingrediente activo del peso de la composición herbicida. Por ejemplo, una formulación de concentrado emulsionable de utilidad contiene 11,6 partes en peso del éster de m-(carbamoiloxi) carbanilato, 57,7 partes en peso de cresol y 30,7 partes en peso de nonilfenol etoxilado sulfatado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Las formulaciones granulares en las que el tóxico se encuentra en partículas relativamente gruesas, se aplican normalmente sin diluir en el área en la que se desea la supresión de vida vegetal. Se pueden citar como vehículos típicos pa-
- 30.



- ra formulaciones granulares la arena, arcilla esmética, arcillas de bentonita, vermiculita, perlita y otros materiales orgánicos o inorgánicos que absorban el tóxico o puedan quedar recubiertos
5. con él. Las formulaciones granulares se preparan normalmente de forma que contengan aproximadamente de un 5 a un 25% de ingrediente activo y pueden contener también pequeñas cantidades de otros ingredientes que pueden incluir agentes activos de superficie como son los agentes humectantes, dispersantes o emulsores; aceites como las naftas aromáticas pesadas, petróleo lampante o queroseno y otras fracciones del petróleo, o aceites vegetales; y/o espesadores como las dextrinas, cola o resinas sintéticas.
10. El tamaño por término medio de partícula de los granos se halla comprendido normalmente entre 150 y 2400 micrones. Por ejemplo, una formulación granular de utilidad contiene 5,05 partes en peso de éster de m-(carbamoiloxi) carbanilato, 5,00 partes en peso de aceite de maíz y 89,95 partes en peso de mazorca de maíz triturada.
15. 20.

- Los agentes típicos humectantes, dispersantes o emulsores usados en formulaciones agrícolas comprenden, por ejemplo, los alquil y alquilaril sulfonatos y sulfatos y sus sales sódicas; alcoholes polihídricos; y otros tipos de agentes de superficie activa, muchos de los cuales se hallan disponibles en el comercio. El agente de superficie activa, cuando se emplea, comprende normalmente del
25. 30. 0,1% al 15% del peso de la composición herbicida.



- Los polvos, que son mezclas de fluencia suave del ingrediente activo con sólidos finamente divididos como son el talco, arcillas, harinas y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como dispersantes y vehículos para el tóxico, son formulaciones útiles para aplicación sobre el terreno; los sólidos finamente divididos tienen un tamaño medio de partícula inferior a unas 50 micras.
5. Para fines específicos se emplean pastas que son suspensiones homogéneas de un tóxico sólido finamente dividido en un vehículo líquido como es el agua o aceite. Estas formulaciones contienen normalmente de un 5 a un 95% en peso de ingrediente activo y pueden contener también pequeñas cantidades de agente humectante, dispersante o emulsor para facilitar la dispersión. Para su aplicación, las pastas se diluyen normalmente y se aplican pulverizadas en el área que se vá a someter al tratamiento.
10. Otras formulaciones útiles para aplicaciones herbicidas comprenden las soluciones simples de ingrediente activo en un dispersante en el que sea completamente soluble en la concentración deseada, como es la acetona, naftalenos alquilados, xileno u otros disolventes orgánicos. También se pueden usar pulverizaciones comprimidas, típicamente aerosoles, en las que el ingrediente activo se dispersa en forma finamente dividida como resultado de la vaporización de un vehículo disolvente dispersante de baja temperatura de ebullición como es el
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



diclorodifluormetano o freón.

- Con el fin de ilustrar adicionalmente este invento, se exponen a continuación algunos ejemplos en los que todas las temperaturas se dan en grados centígrados. Para ahorrar espacio los métodos de preparación de la mayoría de los compuestos incluidos en los ejemplos se dan haciendo referencia a procedimientos típicos detallados. Como es lógico, los expertos en la materia comprenderán que por cada método se deberá hacer el cambio apropiado en los materiales de partida o iniciadores con el fin de obtener el compuesto deseado; así, en la preparación del compuesto m-propilcarbamoil del Ejemplo 3 por el procedimiento del ejemplo 2, se usará isocianato de propilo en lugar del isocianato de etilo del ejemplo 2.
- 5.
 - 10.
 - 15.



<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Temperatura de fusión</u>	<u>Procedimiento de síntesis</u>
1.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (metilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	131 ^o	Vease debajo
2.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (etilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	156-7 ^o	Vease debajo
3.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (propilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	148,5-9,5 ^o	Como en el ej.2 pero usando 1,4-diazabicyclo (2.2.2) octano como catalizador de amina.
4.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (isopropilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	167-8 ^o	Como en el ej. 3
5.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (butilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	117-8 ^o	Como en el ej. 3
6.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (terc-butilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	162-3 ^o	Como en el ej. 3
7.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (isobutilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	142-3 ^o	Como en el ej. 3.
8.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (<u>sec</u> -butilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	144,5-5,5 ^o	Como en el ej. 3.
9.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (alilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	147-8 ^o	Vease debajo
10.	metil <u>N</u> -metil- <u>m</u> - <u>∧</u> (metilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	hierve a 85 ^o (a 5x10 ⁻⁵ mm de Hg A)	Vease debajo
11.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (dimetilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	145,0-5,5 ^o	Vease debajo
12.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (dietilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	94-5 ^o	Vease debajo
13.	metil <u>m</u> - <u>∧</u> (2-metilalil)carbamoil/ <u>∧</u> carbanilato	127,5-8,5 ^o	Vease debajo
14.	<u>sec</u> -butil <u>m</u> - <u>∧</u> (dimetilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	92,5-4,0 ^o	Vease debajo
15.	<u>S</u> -metil <u>m</u> - <u>∧</u> (metilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> tio carbanilato	153,5-4,5 ^o	Vease debajo
16.	isopropil <u>m</u> - <u>∧</u> (metilcarbamoil)oxi/ <u>∧</u> carbanilato	158,0-9,5 ^o	Como en el ej. 1.



<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Temperatura de fusión</u>	<u>Procedimiento de síntesis</u>
17.	metil <u>m</u> -/(ciclohexilcarbamoil)oxi/ carbanilato	166-7 ^o	· Vease debajo
18.	metil <u>m</u> -/(fenilcarbamoil)oxi/ carbanilato	154-5 ^o	Como en el ej. 3
19.	alil <u>m</u> -/(metilcarbamoil)oxi/ carbanilato	124,5-5,5 ^o	Crudo intermedio elaborado como en el ej. 1, disuelto en éter, extraído con ácido clorhídrico diluido y con agua; la solución de éter concentrada a sequedad y el sólido recristalizado partiendo de una mezcla de benceno-éter de petróleo. El compuesto intermedio reacciona entonces como en el ej. 2.
20.	alil <u>m</u> -/(terc-butilcarbamoil)oxi/ carbanilato	155-6 ^o C	Como en el ej.3.
21.	etil <u>m</u> -/(metilcarbamoil)oxi/ carbanilato	136-7 ^o	Intermedio como en el ej. 1, reaccionado como en el ej. 17.
22.	propil <u>m</u> -/(metilcarbamoil)oxi/ carbanilato	128,5-30,0 ^o	Como en el ej. 21
23.	butil <u>m</u> -/(metilcarbamoil)oxi/ carbanilato	113,5-4,5 ^o	Como en el ej. 21
24.	isobutil <u>m</u> -/(metilcarbamoil)oxi/ carbanilato	133-4 ^o	Como en el ej. 23
25.	sec-butil <u>m</u> -/(metilcarbamoil)oxi/ carbanilato	126,5-7,5 ^o	Como en el ej. 23
26.	terc-butil <u>m</u> -/(metilcarbamoil)oxi/ carbanilato	157-8 ^o	Vease debajo
27.	sec-butil <u>m</u> -/(terc-butilcarbamoil)oxi/ carbanilato	140,0-40,5 ^o	Como en el ej. 2
28.	metil <u>m</u> -/(hexilcarbamoil)oxi/ carbanilato	115,5-6,5 ^o	Vease debajo



<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Temperatura de fusión</u>	<u>Procedimiento de síntesis</u>
29.	metil <u>m</u> -[<u>1,1,3,3-tetrametilbutil</u>]carbamoil/oxi/ carbanilato	152,0-2,5 ^o	Vease debajo
30.	alil <u>m</u> -[alilcarbamoil]oxi/ carbanilato	105,5-6,0	Como en el ej. 28
31.	<u>sec</u> -butil <u>m</u> -[isopropilcarbamoil]oxi/ carbanilato	151,5-2,0	Como en el ej. 17
32.	pentil <u>m</u> -[metilcarbamoil]oxi/ carbanilato	106,5-7,5 ^o	Vease debajo
33.	1-metilbutil <u>m</u> -[metilcarbamoil]oxi/ carbanilato	115,5-6,0	Como en el ej. 32
34.	1-etilpropil <u>m</u> -[metilcarbamoil]oxi/ carbanilato	129-30 ^o	Intermedio como en el ej. 1, reaccionado como en el ej. 32.
35.	1,2-dimetilpropil <u>m</u> -[metilcarbamoil]oxi/ carbanilato	143-4 ^o	Como en el ej. 34
36.	2-metilalil <u>m</u> -[metilcarbamoil]oxi/ carbanilato	126-7 ^o	Vease debajo
37.	2-propinil <u>m</u> -[metilcarbamoil]oxi/ carbanilato	128-9 ^o	Como en el ej. 36
38.	metil <u>m</u> -[dimetilcarbamoil]oxi/ -N-metilcarbanilato	71-3 ^o (78-9 ^o después de la sublimación)	Vease debajo
39.	metil <u>m</u> -[diisopropilcarbamoil]oxi/ carbanilato	113-4 ^o	Como en el ej. 38
40.	metil <u>m</u> -[butilmetilcarbamoil]oxi/ carbanilato	86-8 ^o	Como en el ej. 38
41.	<u>sec</u> -butil <u>m</u> -[diethylcarbamoil]oxi/ carbanilato	58-60 ^o	Como en el ej. 38
42.	S-etil <u>m</u> -[metilcarbamoil]oxi/ tiocarbanilato	154-5 ^o	Como en el ej. 15
43.	metil <u>m</u> -[<u>m</u> -clorofenil]carbamoil/oxi/ carbanilato	159-61 ^o	Como en el ej. 17
44.	ciclohexil <u>m</u> -[metilcarbamoil]oxi/ carbanilato		Vease debajo



<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Temperatura de fusión</u>	<u>Procedimiento de síntesis</u>
45.	fenil <u>m</u> -/(metilcarbamoil)oxi/ carbanilato	163,0-3,5 ^o	Intermedio elaborado como en el ej. 44, reaccionado como en el ej. 17.
46.	2-metoxietil <u>m</u> -/(metilcarbamoil)oxi/ carbanilato	84-5 ^o	Como en el ej.36
47.	bencil <u>m</u> -/(metilcarbamoil)oxi/ carbanilato	120,0-20,5 ^o	Vease debajo

Ejemplo 1 -

- A una solución de 43,6 gms de m-aminofenol en 250 ml de acrilonitrilo seco se añadieron 18,9 gms de clorofornato de metilo a una velocidad que mantuvo la temperatura de la solución por debajo de 40^o. Se agitó la mezcla resultante durante una hora a temperatura ambiente y durante dos horas a temperatura de reflujo, enfriándose después. Se extrajo por filtración el precipitado de m-aminofenol hidrocioruro y se evaporó el filtrado hasta sequedad. Se recrystalizó el producto crudo partiendo de agua hasta un rendimiento de 11,0 gms del producto intermedio, metil m-hidroxicarbanilato que fundía a 94-6^o.
- 5.
- 10.
15. Se añadieron gota a gota 2,3 gms de isocianato de metilo a una solución agitada de 5,5 gms de m-hidroxicarbanilato de metilo y dos gotas de trietilamina en 75 ml de éter. Se agitó y reflujo la mezcla durante 18 horas y se enfrió. El producto
20. blanco cristalino se aisló por filtración. Se obtu-



vo un rendimiento de 4,5 gms de metil m-[(metilcarbamoil)oxi] carbanilato, que fundía a 130-2°. Al recristalizarlo partiendo de tolueno, este éster fundía a 131°C.

5. Análisis:

Calculado para $C_{10}H_{12}N_2O_4$: C 53,56, H 5,39, N 12,49;

Hallado: C 53,80, H 5,57, N 12,45

Ejemplo 2 -

10. Se calentó una mezcla de 25,0 gms de m-hidroxicarbanilato de metilo, 11,2 gms de isocianato de etilo y cinco gotas de trietilamina en un matraz tapado a 60° durante 3 horas; se dejó enfriar y el producto crudo se recristalizó partiendo de acetato de etilo para obtener un producto de 24,3 gms de sólido que fundía a 146-50°. La recristalización partiendo de tolueno dió metil m-[(etilcarbamoil)oxi] carbanilato que fundía a 156-7°.
- 15.

Análisis:

Calculado para $C_{11}H_{14}N_2O_4$: C 55,45, H 5,92, N 11,76

20. Hallado : C 55,57, H 5,98, N 11,52

Ejemplo 9 -

25. Se añadió gota a gota isocianato de alilo (16,4 gms) a una solución de 30,0 gms de m-hidroxicarbanilato de metilo y 2,1 gms de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano en 300 ml de acetato de etilo. La mezcla de la reacción se calentó a 60°C durante 3 horas, se enfrió, y se filtró para obtener 35,7 gms de producto crudo. La recristalización partiendo de acetato de etilo o de metanol dió m-[(alilcarbamoil)oxi] carbanilato de metilo, que fundía
- 30.



a 147-8°.

Análisis:

Calculado para $C_{12}H_{14}N_2O_4$: C 57,59, H 5,64, N 11,20;

Hallado: C 57,61, H 5,74, N 10,91

5. Ejemplo 10 -

El compuesto intermedio m-hidroxi-N-metilcarbanilato de metilo se preparó como sigue: se añadió gota a gota cloroformato de metilo (14,2 gms) a una solución de 36,9 gms de m-(metilamino)fenol en 300 ml de acetonitrilo, manteniendo la temperatura a 25°. Cuando se terminó de añadir, se calentó la mezcla a 55°C, agitándola a esta temperatura por espacio de 2,5 horas y se enfrió a temperatura ambiente. Se extrajo el acetonitrilo bajo presión reducida y se disolvió el aceite residual añadiendo 500 ml de agua y 500 ml de éter. Se extrajo la capa acuosa con éter y se lavaron las capas de éter combinadas con una solución de ácido clorhídrico al 5% y con agua. Después de secar la solución de éter mediante sulfato de magnesio, se evaporó el éter para obtener 20 gms de un aceite amarillo claro. Se destiló una pequeña porción de este m-hidroxi-N-metilcarbanilato de metilo crudo para obtener una muestra analítica que hervía a 80° (5 x 10⁻⁵ mm).

25. Análisis:

Calculado para $C_9H_{11}NO_3$: C 59,66, H 6,12, N 7,73

Hallado: C 59,76, H 6,24, N 7,92

30. Se añadió gota a gota isocianato de metilo (5,0 gms) a una solución del m-hidroxi-N-metilcarbanilato de metilo crudo y 20 gotas de



- trietilamina en 150 ml de benceno. Se agitó la mezcla de la reacción a temperatura ambiente durante 1,5 hora y se calentó a 57° durante tres horas. Se separó el disolvente para obtener 18,9 gms de N-metil-
5. m-[(metilcarbamoil)oxi] carbanilato de metilo, un aceite amarillo. Se destiló una pequeña porción de este aceite para obtener una muestra analítica que hervía a 85° (5 x 10⁻⁵ mm).
- Análisis:
10. Calculado para C₁₁H₁₄N₂O₄: C 55,45, H 5,92, N 11,76
Hallado: C 55,35, H 6,09, N 11,81
- Ejemplo 11 -
- Se añadió en porciones m-nitrofenol (100,0 gms) a una solución de 38,8 gms de metóxido sódico en 300 ml de metanol; se calentó la solución a 60-65°C durante 1,5 hora y después se evaporó hasta sequedad. Esta sal sódica de m-nitrofenol (111,0 gms) se disolvió en 700 ml de dioxano y se añadieron 67,3 gms de cloruro de dimetilcarbamoil gota a gota a lo largo de un período de media hora. Se calentó la mezcla de la reacción a 60-65°C durante dos horas, se agitó hasta el día siguiente a temperatura ambiente y después se vertió en 3300 ml de agua. Después de agitar la mezcla durante una hora, se aisló el dimetilcarbamato de m-nitrofenilo (107,0 gms, p.f. 48-55°) por filtración y se disolvió en 600 ml de acetato de etilo. Se añadió óxido de platino (0,4 gms) y se hidrogenó la mezcla en un aparato Parr de hidrogenación hasta que se hubo absorbido la cantidad teórica de hidrógeno. Se extrajo el cataliza-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



dor por filtración y se concentró el filtrado hasta sequedad. El aceite amarillo residual solidificó al dejarlo reposar y se cristalizó partiendo de una mezcla de benceno-éter de petróleo para producir

5. 80,0 gms de dimetilcarbamato de m-aminofenilo que fundía a 80-6°.

Se añadió gota a gota una solución de 18,0 gms del dimetilcarbamato de m-aminofenilo y 10,1 gms de trietilamina en 175 ml de benceno a una

10. solución de 9,9 gms de cloroformato de metilo en 50 ml de benceno, manteniendo la temperatura de la reacción a 25-30°. Después de completar la adición, se agitó la mezcla durante una hora a 40° y, durante una hora a temperatura ambiente y después se vir-

15. tió en 250 ml de éter. Se recogió el sólido por filtración, se lavó con agua para eliminar el hidrocloreuro de amina, obteniéndose 11,9 gms de m-[dimetilcarbamoil)oxi] carbanilato de metilo que fundía a 144-5°. Se obtuvieron 3,5 gms más del producto por

20. concentración del filtrado. La recristalización partiendo de una mezcla de benceno-hexano elevó la temperatura de fusión a 145,0-5,5°.

Análisis:

Calculado para $C_{11}H_{14}N_2O_4$: C 55,45, H 5,92, N 11,76

25. Hallado: C 55,57, H 6,03, N 11,79

Ejemplo 12 -

Se añadió lentamente una suspensión de 4,6 gms de hidruro sódico en aceite a una solución de 16,7 gms de m-hidroxicarbanilato de metilo en

30. 50 ml de N,N-dimetilformamida y 200 ml de xileno,



- manteniendo la temperatura a 30-35°. Se agitó la mezcla durante una hora, después se añadieron 13,6 gms de cloruro de dietilcarbamoilo gota a gota, manteniendo la temperatura a 30-35°C. Cuando se terminó de añadir, se calentó la mezcla de la reacción durante una hora a 55-60°, se enfrió, y se separó el precipitado de cloruro sódico por filtración.
5. Se concentró el filtrado hasta sequedad, se lavó el residuo con pentano, y se trituroó con agua para obtener un producto sólido crudo. Después de filtrar y recristalizar partiendo de metanol acuoso, se obtuvo una producción de 16,2 gms de m-[(dietilcarbamoil)oxi] carbanilato de metilo. Se destiló una pequeña porción a 120° (0,015 mm) para obtener una muestra analítica que fundía a 94-5°.
- 10.
- 15.

Análisis:

Calculado para $C_{13}H_{18}N_2O_4$: C 58,63, H 6,81, N 10,52;
Hallado: C 58,58, H 6,74, N 10,76

Ejemplo 13 -

20. Se convirtió m-hidroxicarbanilato de metilo (33,4 gms) a la sal sódica con hidruro sódico según se describe en el Ejemplo 12. Esta sal sódica se añadió en porciones a una solución de 19,8 gms de fosgeno en 300 ml de acetato de etilo, manteniendo la temperatura a -5 a 0°. Se agitó la mezcla durante una hora mientras adquiría la temperatura ambiente y después se filtró para obtener 44 gms de clorofornato de metil m-hidroxicarbanilato.
- 25.
30. Se añadió gota a gota 2-metilalilamina (28,4 gms) a una solución de 45,9 gms de clorofor-



- mato de metil m-hidroxicarbanilato en 300 ml de acetato de etilo, manteniendo la temperatura a 25-30°. Se agitó la mezcla durante una hora y se dejó reposar hasta el día siguiente. Se extrajo el precipitado de hidrocioruro de amina por filtración y se concentró el filtrado hasta sequedad. El m-77(2-metilalil)carbamoi17oxi7 carbanilato de metilo se recristalizó varias veces partiendo de una mezcla de benceno-hexano para obtener una mezcla que fundía a 127,5-8,5°.
10. Análisis:
Calculado para $C_{13}H_{16}N_2O_4$: C 59,08, H 6,10, N 10,60
Hallado: C 59,29, H 6,27, N 10,78
- Ejemplo 14 - .
15. Se añadió una solución de 18,0 gms de m-aminofenil dimetil carbamato (véase el Ejemplo 11) y 10,1 gms de trietilamina en 200 ml de benceno a una solución de 14,3 gms de cloroformato de sec-butilo en 50 ml de benceno, manteniendo la temperatura a 25-30°. Se agitó la mezcla durante una hora a 45-50°C y se dejó reposar durante el fin de semana. Se extrajo el hidrocioruro de amina por filtración y se concentró el filtrado hasta sequedad. El aceite residual se disolvió en éter y se lavó la capa etérea con una solución fría al 5% de ácido clorhídrico y con agua. Después de secar la solución mediante sulfato de magnesio, se extrajo el éter para obtener un aceite rojo que cristalizó al dejarlo reposar. Después de la recristalización partiendo de una mezcla de benceno-hexano, se obtuvo un rendimiento de 13,5
- 20.
- 25.
- 30.



gms de m-[(dimetilcarbamoil)oxi] carbanilato de sec-butilo, que fundía a 92,5-4,0°.

Análisis:

Calculado para $C_{14}H_{20}N_2O_4$: C 59,98, H 7,19, N 9,99

5. Hallado: C 59,94, H 7,06, N 10,13

Ejemplo 15 -

10. Se calentó una solución de 43,6 gms de m-aminofenol en 300 ml de acetonitrilo a 35°, y se añadieron gota a gota 22,0 gms de clorotioformato de S-metilo. Se elevó la temperatura de la mezcla a 55°. Se agitó la mezcla durante dos horas a 70°, se enfrió a temperatura ambiente, y se separó el precipitado (m-aminofenol hidrocioruro) por filtración.

15. La concentración del filtrado dió 36,1 gms de m-hidroxitiocarbanilato de S-metilo crudo que fundía a 135-9°. Dos recristalizaciones partiendo de metanol acuoso elevó la temperatura de fusión a 139-40°.

Análisis:

20. Calculado para $C_8H_9NO_2S$: C 52,44, H 4,95, N 7,65;

Hallado: C 52,31, H 5,07, N 7,52

25. Se añadió isocianato de metilo (4,85 gms) gota a gota a una suspensión agitada de 15,5 gms de m-hidroxitiocarbanilato de S-metilo y 25 gotas de trietilamina en 150 ml de benceno. Cuando se terminó de añadir, se calentó la mezcla a 70° durante dos horas y después se enfrió. El producto crudo se aisló por filtración y se recristalizó partiendo de metanol acuoso para obtener 13,4 gms de cristales blancos que fundían a 153-8°. Una segunda recrista-

30.



lización del m-[(metilcarbamoil)oxi] tiocarbanilato de S-metilo produjo una muestra que fundía a 153,5-4,5°C.

Análisis:

5. Calculado para $C_{10}H_{12}N_2O_3S$: C 49,98, H 5,03, N 11,66
Hallado: C 49,71, H 4,77, N 11,79

Ejemplo 17 -

10. Se añadió gota a gota isocianato de ciclohexilo (11,8 gms) a una solución de 15,0 gms de metil m-hidroxicarbanilato y 1,1 gm de 1,4-diazabicyclo[2,2,2] octano en 150 ml de benceno. Se reflujo la mezcla durante una hora, se enfrió y se filtró. Se recristalizó varias veces el sólido blanco partiendo de metanol acuoso para obtener 14,0 gms de
15. m-[(ciclohexilcarbamoil)oxi] carbanilato de metilo que fundía a 156-7°C.

Análisis:

- Calculado para $C_{15}H_{20}N_2O_4$: C 61,63, H 6,90, N 9,58
Hallado: C 61,83, H 7,13, N 9,83

20. Ejemplo 26 -

25. Se añadió gota a gota una solución de m-aminofenol en 450 ml de acetonitrilo a una solución agitada de 54,6 gms de cloroformato de terc-butilo en 200 ml de acetonitrilo, manteniendo la temperatura de la mezcla de la reacción por debajo de 0°C. Cuando se terminó de añadir, se dejó que la mezcla se calentara a la temperatura ambiente, se agitó durante tres horas y se dejó reposar durante 48 horas. Se filtró la mezcla para separar el hidroc
30. cloruro de m-aminofenol y se concentró el filtrado



hasta la aridez. El residuo se extrajo con éter, se separó el m-aminofenol insoluble y la solución de éter se extrajo con una solución de ácido clorhídrico frío al 5% y con agua. La capa de éter se secó mediante sulfato de magnesio, se evaporó hasta sequedad y se recristalizó el residuo sólido partiendo de metanol acuoso para obtener 13,5 gms de m-hidroxicarbanilato de terc-butilo que fundía a 135,0-5,5°.

10. Análisis:

Calculado para $C_{11}H_{15}NO_3$: C 63,14, H 7,23, N 6,69;

Hallado: C 62,99, H 7,48, N 6,90

Este compuesto intermedio se hizo reaccionar con isocianato de metilo, seguido del procedimiento descrito en el Ejemplo 17, para obtener m-/(metilcarbamoil)oxi/ carbanilato de terc-butilo, que fundía a 157-8°.

Análisis:

Calculado para $C_{13}H_{18}N_2O_4$: C. 58,63, H 6,81, N 10,52

20. Hallado: C 58,65, H 6,70, N 10,76

Ejemplo 28 -

Se añadió gota a gota isocianato de hexilo (13,4 gms) a una solución agitada de 16,7 gms de m-hidroxicarbanilato de metilo y 25 gotas de trietilamina en 200 ml de benceno y se agitó la mezcla de la reacción durante nueve horas a temperatura ambiente. El m-/(hexilcarbamoil)oxi/ carbanilato de metilo crudo se aisló por filtración y se recristalizó partiendo de metanol acuoso para producir 24,2 gms de producto puro que fundía a

30.



115,5-6,5².

Análisis:

Calculado para $C_{15}H_{22}N_2O_4$: C 61,20, H 7,53, N 9,52;

Hallado: C 61,19, H 7,40, N 9,27

5. Ejemplo 29 -

Se mezclaron a mano los reactivos: 12,5 gms de m-hidroxicarbanilato de metilo, 1,0 gms de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano y 12,3 gms de isocianato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo y se calentó la mezcla en un matraz con tapa a 60² durante ocho horas. Se añadió hexano (100 ml), se filtró la mezcla y el producto sólido crudo se disolvió en 500 ml de etilacetato y 100 ml de éter. Se lavó la solución con una solución fría al 5% de hidróxido de sodio y con agua, se secó mediante sulfato de magnesio y se concentró hasta sequedad. Se recristalizó el residuo partiendo de metanol acuoso para obtener 10,0 gms de m-[1,1,3,3-tetrametilbutil)carbamoil]oxi carbanilato de metilo, que fundía a 150-1². Una segunda recristalización partiendo de metanol acuoso elevó la temperatura de fusión a 152,0-2,5².

Análisis:

Calculado para $C_{17}H_{26}N_2O_4$: C 63,33, H 8,13, N 8,69

Hallado: C 63,57, H 7,89, N 8,73

25. Ejemplo 32 -

Se añadió gota a gota cloroformato de pentilo (30,1 gm) a una solución de 43,6 gms de m-aminofenol en 300 ml de acetonitrilo. La reacción fué exotérmica y la temperatura se elevó a 42² al final de la adición. Se calentó la mezcla de la reac-



- ción a 76°, se mantuvo a esa temperatura durante una hora, después se dejó enfriar a la temperatura ambiente. Se vertió la mezcla en agua de hielo y se extrajo el agua con éter. Se lavó la solución
5. de éter con ácido clorhídrico al 10% y con agua, se secó mediante sulfato de magnesio y se concentró hasta sequedad. Se recristalizó el sólido residual partiendo de una mezcla de benceno-hexano para obtener 28,7 gms de m-hidroxicarbanilato de pentilo que fundía a 80,0-81,5°. Una recristalización adicional a partir de benceno elevó la temperatura de fusión a 82,5-3,0°.
- 10.

Análisis:

- Calculado para $C_{12}H_{17}NO_3$: C 64,55, H 7,68, N 6,27;
15. Hallado: C 64,66, H 7,38, N 6,50
- Se añadió isocianato de metilo (4,9 gms)

- gota a gota a una mezcla agitada de 16,7 gms de m-hidroxicarbanilato de pentilo y 25 gotas de trietilamina en 200 ml de benceno. Cuando se terminó de añadir, se calentó la solución a 65° y se mantuvo a esa temperatura durante dos horas, dejándose enfriar después. Se recogió el sólido blanco por filtración y se recristalizó partiendo de metanol acuoso para obtener 17,3 gms de m-[metilcarbamoil)
20. oxil carbanilato de pentilo que fundía a 106,5-7,5°.
- 25.

Análisis:

- Calculado para $C_{14}H_{20}N_2O_4$: C 59,98, H 7,19, N 9,99
- Hallado: C 60,19, H 7,09, N 10,19

Ejemplo 36 -

30. Se añadió gota a gota cloroformato de



-30-

- 2-metilalilo (26,8 gms) a una solución de 43,6 gms de m-aminofenol en 300 ml de acetonitrilo. Se elevó la temperatura a 62° durante la adición y se sedimentó un sólido desprendiéndose de la solución. Se calentó la lechada a 70° durante dos horas, se enfrió a la temperatura ambiente y se filtró. Se concentró el filtrado hasta sequedad, se disolvió el aceite residual en benceno y se lavó la solución de benceno con una solución de ácido clorhídrico y con agua. Después de secar la solución mediante sulfato de magnesio, se separó el benceno a presión reducida para obtener un aceite pardo que cristalizó al dejarlo reposar. La recristalización partiendo de una mezcla de benceno-éter de petróleo produjo 17,3 gms de m-hidroxicarbanilato de 2-metil-alilo que fundía a 66-7°. Una segunda recristalización partiendo del mismo disolvente elevó la temperatura de fusión a 68-9°.

Análisis:

- Calculado para $C_{11}H_{13}NO_3$: C 63,75, H 6,32, N 6,76;
Hallado: C 64,04, H 6,49, N 7,03

- Este compuesto intermedio se reaccionó con metil isocianato, seguido del procedimiento descrito en el Ejemplo 32, para producir m-[metilcarbamoyl]oxi carbanilato de 2-metilalilo que fundía a 126-7° después de la recristalización a partir de metanol acuoso.

Análisis:

- Calculado para $C_{13}H_{16}N_2O_4$: C 59,08, H 6,10, N 10,60;
Hallado: C 58,83, H 6,34, N 10,83



Ejemplo 38 -

- Se añadió en porciones una suspensión de 4,0 gms de hidruro sódico en aceite a una solución de 15,5 gms de m-hidroxi-N-metilcarbanilato de metilo en 40 ml de N,N-dimetilformamida y 160 ml de xileno.
5. Se agitó la mezcla a 55-60° durante una hora, se enfrió a 22°, y se añadieron 9,3 gms de cloruro de dimetilcarbamoilo gota a gota en un período de 15 minutos. Se agitó la mezcla de la reacción a temperatura ambiente hasta el día siguiente y después se filtró para separar el precipitado del cloruro de sodio. Se evaporó el filtrado hasta sequedad, se disolvió en éter el aceite residual y la solución de éter se lavó con una solución fría al 5% de hidróxido de sodio y
10. con agua. Después de secado mediante sulfato de magnesio se separó el éter y el semisólido residual se lavó completamente con pentano para separar el aceite. El producto crudo se recristalizó partiendo de una mezcla de benceno-hexano para obtener m- \int (dimetilcarbamoil)oxi \int -N-metilcarbanilato de metilo que fundía a 71,3°. Se sublimó una pequeña porción a 80° (0,01 mm) para obtener una muestra analítica que fundía a 78-9°.
15. 20.

Análisis:

25. Calculado para $C_{12}H_{16}N_2O_4$: C 57,13, H 6,39, N 11,11;
Hallado : C 57,22, H 6,63, N 11,28

Ejemplo 44 -

- Se añadió gota a gota cloroformato de ciclohexilo (60,2 gms) a una solución de 87,3 gms de m-aminofenol en 700 ml de acetonitrilo, manteniendo
- 30.



- la temperatura por debajo de 32°. Cuando se acabó de añadir, se reflujo la mezcla durante dos horas, se enfrió y se filtró. Se lavó el sólido con agua para eliminar el hidrocloruro de amina, dejando 61,4
5. gms de producto crudo. Se obtuvieron 17,1 gms más del producto por evaporación del filtrado. Las muestras combinadas se recristalizaron partiendo de metanol acuoso y de una mezcla de acetato de etilo-tolueno para obtener 52,6 gms de m-hidroxicarbanilato de ciclohexilo que fundía a 179-80°.
- 10.

Análisis:

Calculado para $C_{13}H_{17}NO_3$: C 66,36, H 7,28, N 5,95

Hallado: C 66,43, H 7,32, N 6,16

- Se añadió gota a gota isocianato de metilo (9,0 gms) a una solución de 35,3 gms de m-hidroxicarbanilato de ciclohexilo y seis gotas de trietilamina en 300 ml de acetato de etilo. Se reflujo la mezcla durante una hora y después se concentró hasta sequedad. Se obtuvo una producción de 20,9 gms de m-[(metilcarbamoil)oxi] carbanilato de ciclohexilo por recristalización del producto crudo partiendo de metanol acuoso y de acetato de etilo.
- 15.
- 20.

Análisis:

Calculado para $C_{15}H_{20}N_2O_4$: C 61,63, H 6,90, N 9,58;

Hallado: C 61,74, H 7,17, N 9,46

25.

Ejemplo 47 -

- Se añadió gota a gota cloroformato (34,1 gms) a una solución agitada de 43,6 gms de m-aminofenol en 300 ml de acetonitrilo. La temperatura, que se había elevado a 40°C durante la adición
- 30.



- se aumentó a 55-60° y se mantuvo a esa temperatura durante dos horas. Después de enfriarse, se vertió la mezcla en 1200 ml de agua de hielo, se agitó la mezcla durante una hora y se recogió el producto crudo por filtración y se recristalizó a partir de benceno-hexano mezclados. Se obtuvo una producción de 37,1 gms de m-hidroxicarbanilato de bencilo, que fundía a 126-7°. Una segunda recristalización a partir de benceno elevó la temperatura de fusión a 127,5-8,0°.
- 5.
10. **Análisis:**
Calculado para $C_{14}H_{13}NO_3$: C 69,12, H 5,39, N 5,76;
Hallado: C 68,90, H 5,09, N 6,02
Este compuesto intermedio se hizo reaccionar con isocianato de metilo, seguido de los procedimientos descritos en el Ejemplo 32, para obtener bencil m-[(metilcarbamoil)oxi] carbanilato que fundía a 120,0-20,5° después de su recristalización a partir de metanol acuoso.
15. **Análisis:**
Calculado para $C_{16}H_{16}N_2O_4$: C 63,99, H 5,37, N 9,33;
Hallado: C 64,20, H 5,12, N 9,20
Todos los compuestos de los Ejemplos 1 a 47 se sometieron a ensayo para probar su eficacia antes y después del nacimiento de las plantas con una variedad de éstas en dosis de 2,72 kgs por cada 4.046 m².
25. Todos ellos demostraron poseer notables propiedades herbicidas. Típicamente la actividad herbicida antes del nacimiento de las plantas se demostró de la manera siguiente:
30. Se colocó en semilleros de cajón, a una



- profundidad de 75 mm, una mezcla 1:1 de tierra de limo y tierra arenosa. Se plantaron en la tierra semillas de garranchuelo (digitaria sanguinalis), mijo de heno aleman (Setaria itálica), rabo de zorra amarillo (Setaria glauca), lino (Linum usitatisimum), mostaza (Brasica juncea), y lechuga (Lactuca sativa), a una profundidad de 12 mm. Tan pronto como se plantaron las semillas y se regó la tierra, se pulverizó el tóxico sobre la tierra en forma de solución de acetona-agua, en una proporción equivalente a 2,72 kgs por cada 4.046 m². Tanto los semilleros tratados como los de contras- tación se mantuvieron en el invernadero durante tres semanas aproximadamente, después de cuyo período se midió el comportamiento del tóxico en términos de por- centaje de esterilización con respecto a la contrasta- ción no sometida al tratamiento.

La actividad del tóxico después del na- cimiento de las plantas se demostró de la manera si- guiente:

20. En semilleros de cajón se puso a una pro- fundidad de 75 mm una mezcla 1:1 de tierra de limo y tierra arenosa. Se plantaron en esta tierra semillas de maiz (Zea mays), guisantes (Pisum sativum), caca- huete (Araquis hipogaea), algodón (Gosipium hirsutum), y soja (Glicine max), a una profundidad de aproxima- damente 25,4 mm y semillas de avena (Avena sativa), lino (Linum usitatisimum), mostaza (Brasica juncea), lechuga (Lactuca sativa), tomate (Lycopersicum escu- lentum Mill.), quenopodio (Amarantus retroflexus), garranchuelo (Digitaria sanguinalis), hierba de corral



- (Equinocloa crussgalli), zanahoria (Daucus carota), pepino (Cucumis sativus), alazor (Cartamus tinctorius), a una profundidad de 6 a 12 mm . Se regaron los semilleros y se dejaron crecer las plantas en el invernadero durante dos semanas. Manteniendo unas muestras de contrastación sin tratamiento, se rociaron las demás plantas con una solución del toxico en acetona acuosa en una proporción equivalente a 2,72 kgs por cada 4.046 m². Tanto las plantas sometidas al tratamiento como las de contrastación se mantuvieron en el invernadero durante un período de dos a tres semanas, después del cual se contó el número de plantas supervivientes y se determinó el porcentaje con respecto a las plantas de contrastación.
- 5.
- 10.
15. Otros ejemplos de compuestos comprendidos en las fórmulas genéricas expuestas anteriormente que pueden ser formulados en composiciones herbicidas y aplicadas según se ilustra en la presente memoria son:
20. \underline{m} -[(ciclopropilcarbamoil)oxi] carbanilato de metilo
 \underline{m} -[(terc-butylcarbamoil)oxi] carbanilato de etilo
 \underline{m} -[(isopropilcarbamoil)oxi] carbanilato de ciclopropilo
 \underline{m} -[(terc-butylcarbamoil)oxi] carbanilato de propilo
 \underline{m} -[(terc-butylcarbamoil)oxi] carbanilato de butilo
25. \underline{m} -[(neopentilcarbamoil)oxi] carbanilato de metilo
 \underline{m} -[(terc-butylcarbamoil)oxi]-N-metilcarbanilato de metilo
 \underline{m} -[(piperidinocarbamil)oxi] carbanilato de metilo
 \underline{m} -[(terc-butylmetilcarbamoil)oxi] carbanilato de metilo
 \underline{m} -[(etilisopropilcarbamoil)oxi] carbanilato de etilo
30. \underline{m} -[(terc-butylcarbamoil)oxi] tiocarbanilato de S-metilo



N-etil-m-[(metilcarbamoil)oxi] carbanilato de metilo
m-[(isopropilcarbamoil)oxi] tiocarbanilato de S-metilo
m-[(2-metilalil)carbamoil]oxi] carbanilato de etilo

- Es claro que las clases de ésteres de
5. m-(carbamoil)carbanilato descritas e ilustradas en esta memoria se caracterizan por su actividad herbicida y que el grado de esa actividad varía entre los compuestos específicos dentro de esas clases y hasta un cierto punto entre las especies de la planta a la que se vayan a aplicar los compuestos. Así, se puede elegir
10. un compuesto herbicida específico para controlar el desarrollo de especies indeseables de plantas sin daño a las especies deseadas.

- Los compuestos herbicidas activos de este
15. invento pueden formularse y/o aplicarse con insecticidas, plaguicidas, nematocidas, reguladores del desarrollo vegetal, fertilizantes y otros productos químicos agrícolas y pueden utilizarse como aplicaciones eficaces de esterilizantes del terreno así como herbicidas. Al aplicar un compuesto activo de este invento, tanto si se ha formulado solo o con otros productos químicos agrícolas, se empleará como es lógico una cantidad y concentración efectivas del éster de
20. m-[(N-sustituído-carbamoil)oxi] carbanilato.

25. N O T A

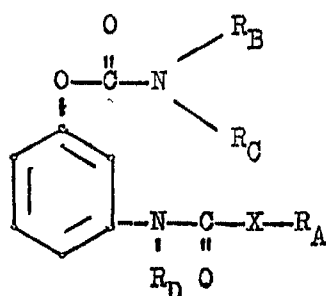
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio
- 30.



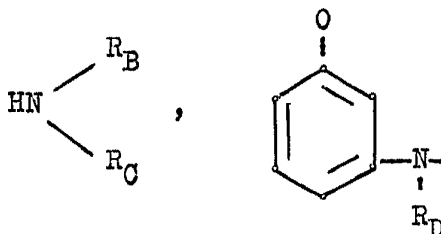
fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser Nº 507.713 de 15 de noviembre de 1965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que

5. conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION HERBICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.

1ª - Procedimiento para preparar una composición herbicida caracterizado porque se mezcla un m-(carbamoiloxi) carbanilato de fórmula

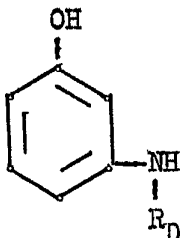


15. en la que RA es el radical de un alcohol o fenol de fórmula RAOH, -N $\begin{matrix} \text{RB} \\ \text{RC} \end{matrix}$ es el radical de una amina primaria o secundaria de fórmula:





es el radical de m-aminofenol de fórmula



y X es oxígeno o azufre, con adyuvantes y vehículos sólidos o líquidos.

5. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_A es un radical hidrocarburo alifático.

3 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_A , R_B , R_C y R_D contiene solamente carbono e hidrógeno.

10. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_B es un radical de hidrocarburo y R_C es hidrógeno o un radical de hidrocarburo y R_D es hidrógeno o metilo.

15. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la suma de las longitudes de la cadena lineal más larga, o carbono simple, del sustituyente R_B y la cadena lineal más larga, o carbono simple, de cualquier sustituyente R_C tiene un máximo de cuatro átomos de carbono.

20. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque R_A es un radical hidrocarburo alifático con uno a cuatro átomos de carbono y X es oxígeno.



7ª - Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque R_A es un radical hidrocarburo alifático con menos de tres átomos de carbono y X es azufre.

5. 8ª - Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque R_A es alquil con una a cuatro átomos de carbono y X es oxígeno.

10. 9ª - Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque R_A es alquilo con menos de tres átomos de carbono y X es azufre.

10ª - Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque R_A es alquilo.

11ª - Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque R_A es metilo.

15. 12ª - Procedimiento para preparar una composición herbicida, tal y como queda subsancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

7 NOV. 1968

FMC CORPORATION,

J. GOMEZ AC BO Y MODET

n. p. Firmado: F. Hernández Ruiz