

342712

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24 330  
=====

342712

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para combatir el crecimiento de malas hierbas".

-----

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, -  
República Federal Alemana.

-----

Es conocida la obtención de ureta  
nos por medio de la reacción de isocianatos o bien -  
halogenuros de ácido carbámico con alcoholes. Los -  
grupos hidroxilo de carácter ácido, como los de los  
5. fenoles, por ejemplo, no entran en reacción con los

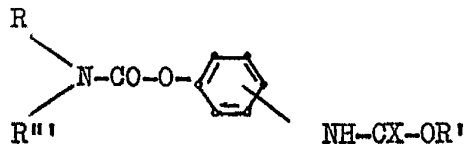
342712



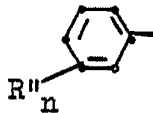
isocianatos sino a temperaturas elevadas, siendo un ejemplo, para ello, la reacción del alfa-naftol con el isocianato de metilo.

Encontróse que se obtienen biscar

5. bamaños (diuretanos) valiosos de fórmula general,



en la que X significa oxígeno o azufre, R' representa un radical alifático substituído eventualmente - por cloro, bromo o grupos metoxi o etoxi, y R es un radical alifático eventualmente substituído por cloro, bromo o grupos metoxi o etoxi, el radical nafti-  
 10. lo, el radical bencilo o el radical



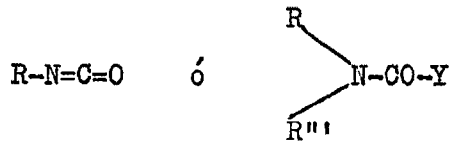
en la que n es el número 0, 1, 2 ó 3, R'' representa halógeno o un grupo alquilo inferior, el grupo tri-  
 15. flúormetilo, un grupo alcoxi inferior, el grupo metilsulfonilo, nitro, dialquilamino, cianógeno, carboxilo, carbalcoxilo o carboxilamida, o un radical - cicloalifático eventualmente substituído por alquilo inferior o un radical cicloalifático dí ó tricíclico, y R''' representa hidrógeno o un radical alquilo inferior, si se hace reaccionar, de manera en princi-  
 20. pio conocida, un hidroxifenilcarbamato o hidroxife-

342712

niltiocarbamato de fórmula,



en la que X y R' tienen los significados arriba indi  
cados, con un isocianato o halogenuro de ácido carbá  
 mico de fórmula,

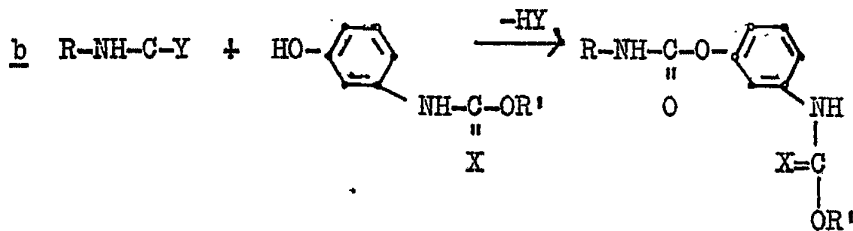
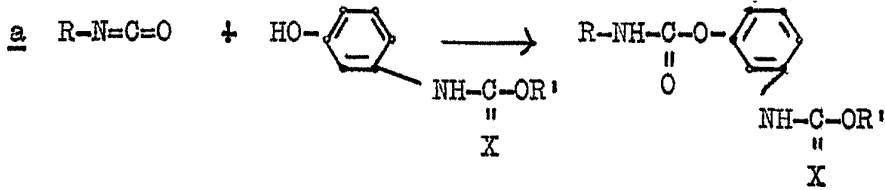


5. en la que Y representa cloro o bromo y R y R'' tienen los significados arriba señalados, operando, en el caso de utilizar halogenuro de ácido carbámico para la reacción, en presencia de un agente fijador de ácidos.
10. La gran mayoría de los nuevos com  
puestos objeto de la presente invención cristalizan fácilmente y tienen todos una buena acción herbicida, pudiendo emplearse para la destrucción tanto selecti  
 va como total de plantas. Mezclando las sustancias  
 15. activas con las cargas usuales, sólidas o líquidas, se obtienen los correspondientes productos herbicidas.

El proceso de obtención de los nue  
vos compuestos obedece a las ecuaciones generales de  
 reacción a ó b;

342712

5 JUL. 1957



en donde X, R, R' e Y tienen los significados arriba señalados.

- Como productos de partida para el procedimiento de la presente invención, entran, por ejemplo, en consideración los m-hidroxifenilcarbamatos, los cuales, a su vez, se obtienen haciendo reaccionar clorocarbonato de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, isoamilo, alilo, metililo, buten-(1)-il-(3), butin-(1)-il-(3), o bien de tiometilo, tioetilo, tiopropilo, tiobutilo, tioisobutilo, con m-aminofenol. El proceso de su producción puede tener lugar en presencia de agentes fijadores de ácido clorhídrico, por ejemplo aminas terciarias o carbonatos alcalinos.
15. Entre los isocianatos apropiados como productos de partida para el procedimiento de producción de los compuestos objeto de la presente invención, figuran el isocianato de β-cloroetilo, isopropilo, 3-metil-ciclohexilo, ciclooctilo, ciclo-dodecilo, 2,4-dimetil-ciclohexilo, ciclohexilo, o-,

342712



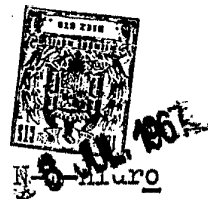
- m-, p-clorofenilo, o-, m-, p-metilfenilo, xilidilo, o,m,p-anisidilo, m,p-flúorfenilo, m,p-bromofenilo, - p-yodofenilo, 3,4-diclorofenilo, 3-cloro-4-bromofenilo, o bien 4-cloro-3-bromofenilo, 4-cloro-3-metilfenilo, 3-cloro-4-metilfenilo, 2-cloro-3-metilfenilo, 5. m-, p-triflúor-metilfenilo, 4-cloro- ó 4-bromo-3-triflúormetil-fenilo, 3-nitrofenilo, 4-cloro-3-nitrofenilo, m-ciano-fenilo, o-carbometoxifenilo, m-carboamidofenilo, m-carboetoxifenilo, p-metilsulfonilfenilo. 10. No hay tampoco inconveniente en hacer uso, en lugar de los isocianatos, de los halogenuros de ácido carbámico correspondientes.

- La reacción entre los dos productos de partida tiene lugar, conforme a la presente - 15. invención, en disolución, empleándose disolventes inertes, por ejemplo dioxano, tetrahidrofurano, éteres, hidrocarburos, clorobenceno y similares. Se lleva a efecto la reacción a temperaturas comprendidas entre 15 y 150°C, ventajosamente entre 30 y 80°C, 20. operando con cantidades aproximadamente equivalentes de los productos de partida. En el caso de utilizar halogenuro de ácido carbámico para la reacción, se trabaja en presencia de un agente fijador de ácidos, por ejemplo una amina terciaria, un aminoalcohol, un alcoholato alcalino, carbonato alcalino o hidróxido alcalino. 25.

Los siguientes ejemplos contienen detalles acerca de las reacciones conforme a la presente invención.

30. Ejemplo 1:

342712

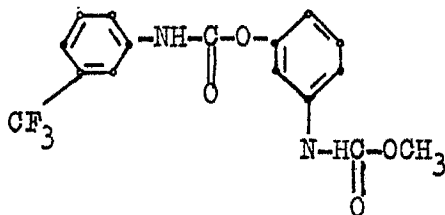


A 16,7 partes en peso de N-m-hidro

- xifenilcarbamato de metilo disuelto en 50 partes en volúmen de tetrahidrofurano y una pequeña cantidad de trietilamina se añaden gota a gota, agitando el conjunto a 40-50°C, 18,7 partes en peso de isocianato de m-trifluórmetilfenilo, para luego continuar la reacción durante 3 horas a 60-70°C. Parte del disolvente es evaporado en el vacío; el producto de reacción se mantiene cristalino mediante la adición de éter de petróleo.

10.

Se obtienen 31 partes en peso de 3-(3'-trifluórmetilfenil)-(carbamoil)-oxifenil-metil carbamato; P.F. 157-158°C.



Ejemplo 2:

15. A 16,7 partes en peso de N-m-hidro xifenilcarbamato de metilo disuelto en 50 partes en volúmen de dioxano y una pequeña cantidad de metilato sódico se añaden bajo agitación, a 30-40°C, 13,7 partes en peso de isocianato de p-flúorfenilo, produciéndose entonces una reacción parcial. Para completar la reacción, se calienta la mezcla por algunas horas a una temperatura comprendida entre 60 y 70°C. Parte del disolvente se elimina luego, por destilación, en el vacío, y se mantiene el 3-(4'-flúorfenil

20.

342712

26 JUL 6 1947

carbamoil)-oxifenil-metilcarbamato en estado cristalino, añadiéndole éter de petróleo. El rendimiento asciende a 29 partes en peso. El punto de fusión de la substancia obtenida está comprendido entre 161 y 163°C.

5. Ejemplo 3:

A 16,7 partes en peso de N-m-hidroxifenilcarbamato de metilo disuelto en 50 partes en volumen de tetrahidrofurano y una pequeña cantidad de piridina se añaden gota a gota, bajo agitación a 35-45°C, 14,9 partes en peso de isocianato de m-anisidilo. Se continúa agitando la mezcla de reacción durante algún tiempo a 60-70°C. Después de eliminada parte del disolvente en el vacío, se añade éter de petróleo, obteniendo entonces el 3-(3'-anisidil-carbamoil)-oxifenil-metil-carbamato en forma cristalina. El rendimiento asciende a 30 partes en peso de dicho producto, cuyo P.F. está comprendido entre 131 y 133°C.

En caso de emplear isocianato de m-toluido, en lugar del isocianato de m-anisidilo, y siendo las demás condiciones de trabajo las mismas - que en el caso que se acaba de describir, se obtiene el 3-(3'-toluid-carbamoil)-oxifenil-metil-carbamato, cuyo P.F. está comprendido entre 132 y 133°C.

Ejemplo 4:

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 3, empleando isocianato de 4-cloro-3-trifluórmetilfenilo, en lugar del isocianato de m-anisidilo, en cuyo caso se obtiene el 3-(4'-cloro-3'-trifluórmetilfenil-carbamoil)-oxifenil-metil-carbamato, cuyo P.F. está comprendido entre 184 y 186,5°C.

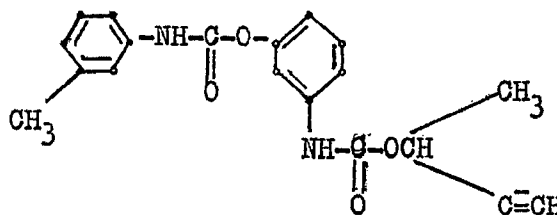


M

342712

Ejemplo 5:

5. A una disolución de 10,3 partes en peso de m-hidroxi-fenilcarbamato de isobutin-(1)-il-(3) y una gota de trietilamina en 20 partes en volúmen de tetrahidrofurano se añaden gota a gota y -  
 10. agitando primero a 30°C, 8,2 partes en peso de isocianato de m-toluido, para luego continuar la reacción durante algún tiempo a una temperatura de la mezcla comprendida entre 60 y 65°C. Después de evaporado el disolvente en el vacío, se recristaliza el residuo en cloruro de metileno. Se obtienen 17 partes en peso de 3-(3'-toluilcarbamoil)-oxifenil-isobutin-(1)-il-(3)-carbamato; P.F.: 136-138°C.



15. En caso de emplear isocianato de m-anisidilo, en lugar del isocianato de m-toluido, pero sin modificar las demás condiciones de trabajo, se obtiene el 3-(3'-anisidilcarbamoil)oxifenil-isobutin-(1)-il-(3)-carbamato; P.F.: 135-138°C.

20. Ejemplo 6:

A 8,35 partes en peso de N-m-hidroxifenilcarbamato de metilo disuelto en 50 partes en volúmen de dioxano se añaden 5 partes en peso de piridina y luego, gota a gota y agitando el conjunto a -  
 25. 25-30°C, 8,5 partes en peso de cloruro N-metil-N-fenil

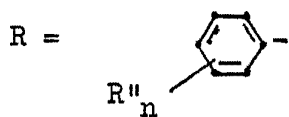
342712



carbámico disuelto en 30 partes en volumen de dioxano. A continuación, se calienta el conjunto durante 3 días bajo reflujo. Se deja enfriar para luego separar el clorhidrato por filtración y concentrar la

5. disolución. Se obtienen 13,5 partes en peso de 3-(N-metil-N-fenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato, cuyo punto de fusión está comprendido entre 124 y 126°C

La siguiente tabla contiene algunos ejemplos de los nuevos compuestos de la presente invención, caracterizados por sus puntos de fusión respectivos. R, X, R' y R'' representan los diferentes substituyentes de dichos compuestos, y R''' significa hidrógeno.



X	R''	R'''	n	R'	P.F.
0	3'-Cl-	-	1	-CH <sub>3</sub>	152 - 154°C
0	3'-CH <sub>3</sub>	5'-CH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	155 - 157°C
0	2'-Cl	-	1	-CH <sub>3</sub>	120 - 122°C
0	X'-Cl	3'-NO <sub>2</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	220 - 225°C
0	2'-COCH <sub>3</sub>    O	-	1	-CH <sub>3</sub>	189 - 191°C
0	2'-Cl	3'-CH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	141,5 - 143°C
0	3'-Cl	4'-CH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	171,5 - 172,5°C
0	4'-Cl	-	1	-CH <sub>3</sub>	177 - 178°C
0	3'-Cl	4'-Cl	1	-CH <sub>3</sub>	189 - 191°C
0	4'-J	-	1	-CH <sub>3</sub>	183- 184°C
0	4'-F	-	1	-C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	162 - 163°C

342712

X	R''	R'''	n	R'	P.F.
0	4'-F	-	1	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	158 - 160°C
0	3'-CH <sub>3</sub>	-	1	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	136 - 138°C
0	4'-Br	3'-Cl	2	-CH <sub>3</sub>	193 - 194°C
0	4'-CH <sub>3</sub>	2'-CH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	156 - 158°C
0	4'-OCH <sub>3</sub>	2'-OCH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	153 - 154°C
0	5'-Cl	2'-CH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	154 - 155°C
0	5'-NO <sub>2</sub>	-	1	-CH <sub>3</sub>	163 - 164°C
0	5'-NH <sub>2</sub>	-	1	-CH <sub>3</sub>	118 - 120°C
0	-	-	0	-CH <sub>3</sub>	144 - 145°C
0	4'-Br	3'-Br	2	-CH <sub>3</sub>	146 - 147°C
0	4'-Br	-	1	-CH <sub>3</sub>	177 - 178°C
0	4'-Cl	2'-CH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	170 - 171°C
0	4'-CH <sub>3</sub>	5'-OCH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	156 - 157°C
0	4'-Cl	5'-Br	2	-CH <sub>3</sub>	149 - 150°C
0	4'-CH <sub>3</sub>	5'-CH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	159 - 160°C
0	4'-Br	5'-CF <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	181 - 183°C
0	4'-Cl	5'-OCH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	115 - 116°C
0	5'-CF <sub>3</sub>	-	1	-CH <sub>3</sub>	157 - 158°C
0	5'-CH <sub>3</sub>	-	1	-CH <sub>3</sub>	133 - 134°C
0	3'-OCH <sub>3</sub>	5'-OCH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	114 - 115°C
0	4'-Cl	5'-CF <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	184 - 186°C
0	4'-CH <sub>3</sub>	3'-Cl	2	-CH <sub>3</sub>	171,5 - 172,5°C
0	4'-Cl	-	1	-CH <sub>3</sub>	177 - 178°C
0	4'-Cl	3'-Cl	2	-CH <sub>3</sub>	189 - 191°C
0	4'-F	-	1	-CH <sub>3</sub>	162 - 163°C
0	3'-OCH <sub>3</sub>	-	1	-CH <sub>3</sub>	132 - 133°C
0	3'-CH <sub>3</sub>	5'-CH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	156 - 157°C
0	2'-Cl	3'-CH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	141,5 - 142,5°C
0	2'-Iso-propilo	-	1	-CH <sub>3</sub>	115 - 116°C



# 342712


X	R''	R''	n	R'	P.F.
0	3'-Br	4'-F	2	-CH <sub>3</sub>	134 - 135°C
0	5'-Cl	-	1	-CH <sub>3</sub>	153 - 154°C
0	4'-F	-	1	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{cases}$	162 - 163°C
0	3'-OCH <sub>3</sub>	-	1	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{cases}$	135 - 137°C
0	3'-CH <sub>3</sub>	-	1	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{cases}$	136 - 138°C
0	4'-F	-	1	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	158 - 160°C
0	3'-CH <sub>3</sub>	-	1	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	137 - 138°C
0	4'-F	5'-Br	2	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	139 - 142°C
0	4'-F	5'-Br	2	-CH $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{O}\equiv\text{CH} \end{cases}$	115 - 117°C

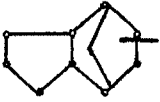


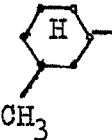


X	R''	R''	R''	n	R'	P.F.
0	2'-CH <sub>3</sub>	-	-	1	CH <sub>3</sub>	149 - 150°C
0	2'-OCH <sub>3</sub>	4'-Cl	5'-OCH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	151 - 152°C
0	4'-CH <sub>3</sub>	-	-	1	CH <sub>3</sub>	160 - 162°C
0	2'-Cl	3'-Cl	-	2	CH <sub>3</sub>	143 - 144°C
0	2'-CH <sub>3</sub>	5'-NO <sub>2</sub>	-	2	CH <sub>3</sub>	109 - 113°C
0	2'-CF <sub>3</sub>	4'-Cl	-	2	CH <sub>3</sub>	139 - 143°C
0	3'-F	-	-	1	CH <sub>3</sub>	155 - 158°C
0	2'-CH <sub>3</sub>	3'-Cl	-	2	CH <sub>3</sub>	175 - 178°C
0	3'-CH <sub>3</sub>	6'-Cl	-	2	CH <sub>3</sub>	140 - 143°C
0	3'-Cl	5'-Cl	-	2	CH <sub>3</sub>	175 - 177°C
0	2'-Cl	4'-NO <sub>2</sub>	-	2	CH <sub>3</sub>	159 - 160°C
0	3'-CF <sub>3</sub>	6'-Cl	-	2	CH <sub>3</sub>	128 - 129°C
0	2'-OCH <sub>3</sub>	4'-OCH <sub>3</sub>	5'-Cl	3	CH <sub>3</sub>	142 - 143°C

342712



X	R''	R''	R''	n	R'	P.F.
0	4'-O-  -Cl	-	-	1	CH <sub>3</sub>	172 - 176°C
0	3'-NH <sub>2</sub> .HCl	-	-	1	CH <sub>3</sub>	179 - 182°C
0	2'-OCH <sub>3</sub>	4'-Cl	-	2	CH <sub>3</sub>	113 - 116°C
0	3'-CH <sub>2</sub> -Cl	4'-Cl	-	2	CH <sub>3</sub>	158 - 159°C
0	2'-OCH <sub>3</sub>	5'-OCH <sub>3</sub>	-	2	CH <sub>3</sub>	112 - 116°C

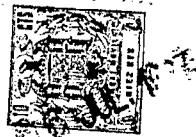
X	R	R'	P.F.
0	α-naftilo	-CH <sub>3</sub>	170 - 171°C
0	2-metilciclohexilo	-CH <sub>3</sub>	166 - 167°C
0	2-etilhexilo	-CH <sub>3</sub>	muy viscoso
0	ciclooctilo	-CH <sub>3</sub>	98 - 100°C
0	bencilo	-CH <sub>3</sub>	132,5 - 134°C
0	tetrahidrodiciclo- pentadienilo	-CH <sub>3</sub>	muy viscoso
0		-CH <sub>3</sub>	99 - 101°C
0		-CH <sub>3</sub>	153 - 155°C
0		-CH <sub>3</sub>	154 - 156°C
0		-CH <sub>3</sub>	166 - 167°C

342712



X	R	R'	P.F.
0		-CH <sub>3</sub>	159 - 161°C
0		-CH <sub>3</sub>	182 - 183°C
0		-CH <sub>3</sub>	104 - 105°C
0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-CH <sub>3</sub>	147 - 148°C
0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2-\text{CH}- \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	-CH <sub>3</sub>	145 - 146°C
0	CH <sub>3</sub> -	-CH <sub>3</sub>	129 - 130°C
0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-CH <sub>3</sub>	166 - 167°C
0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-CH <sub>3</sub>	110 - 111°C
0	Cl-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>	150 - 151°C
0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	-CH <sub>3</sub>	124 - 125°C
0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}- \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	-CH <sub>3</sub>	138 - 139°C
0		-CH <sub>3</sub>	Descomposición

342712






X	R	R'	P.F.
0		-CH <sub>3</sub>	Aceite de difícil cristalización
0		-CH <sub>3</sub>	Aceite de difícil cristalización
0		-CH <sub>3</sub>	Aceite de difícil cristalización
0		-CH <sub>3</sub>	135 - 138°C
0		-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{matrix}$	48 - 50°C
0		-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{matrix}$	166 - 168°C
0	R''' = CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	125 - 126°C

X	R	R'	R'''	P.F.
0	γ-cloropropilo	CH <sub>3</sub>	H	110 - 114°C
0	fenilo	CH <sub>3</sub>	H	144 - 146°C
0	pentaciclo-(3,2,1,1,0,0)-pentadecenilo	CH <sub>3</sub>	H	158 - 161°C
0	2-biciclo-(3,3,0)-octilo	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	H	Aceite no cristalizabile
0	biciclo-(2,2,1)-heptilo	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	H	164 - 170°C
0	4- ó bien 5-triciclo-(3,2,1,0)-decilo	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> iso	H	Aceite no cristalizabile

342712

P.F. 6 JUL. 1957

X	R	R'	R''	P.F.
0	2-etilhexilo	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-
0	2-etilhexilo	iso C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	H	-
0		C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	H	-
0	metilo	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> iso	H	-
0	isopropilo	CH <sub>3</sub>	H	166,5 - 168°C
0		CH <sub>3</sub>		-
0	metilo	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
0	isopropilo	CH <sub>3</sub>	iso C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	112 - 113°C
0	etilo	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91 - 92°C



Los experimentos siguientes demuestran la eficacia de los compuestos objeto de la presente invención.

Ensayo 1:

5. En el invernadero, las plantas beta vulgaris (remolachas), stellaria media (pamplina de canarios), chenopodium album (cenizo), urtica urens (ortiga menor), matricaria chamomilla (camomilla), sinapis arvensis (mostaza silvestre) y poa annua (espiguilla anual) se trataron en postemergencia (altura de crecimiento: entre 2 y 10 cm) con 2 kg/hectárea de 3-(4'-flúorfenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato (I) dispersado en 500 litros de agua; el mis-

342712



mo producto se aplicó en la misma dosis debajo de las hojas de gossypium sp. (algodón) y zea mays (maíz).

Una o dos semanas después, se mostró que las malas hierbas *stellaria media*, *chanopodium album*, *urtica*

5. *urens*, *matricaria chamomilla*, *sinapis arvensis* y *poa annua* habían sido destruidas casi completamente, mientras que las remolachas, el algodón y el maíz continuaban creciendo sin daño alguno.

Ensayo 2:

10. Sobre un terreno agrícola útil cubierto de *stellaria media* (pamplina de canarios), *chenopodium album* (cenizo), *urtica urens* (ortiga menor), *matricaria chamomilla* (camomila), *sinapis arvensis* (mostaza silvestre) y *poa annua* (espiguilla -
15. anual) se pulverizó, en el momento de haber alcanzado las malas hierbas una altura de entre 3 y 7 cm, el compuesto 3-(4'-flúorfenilcarbamoil)-oxifenil-metil-carbamato (I), ascendiendo la cantidad aplicada a 5
20. kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 litros de agua. Cinco a ocho días después, las malas hierbas *stellaria media*, *chenopodium album*, *urtica urens*, *matricaria chamomilla*, *sinapis arvensis* y *poa annua* resultaron casi completamente destruidas. Entonces se puede labrar de nuevo el campo sin correr
25. el menor riesgo de causar perjuicios a las plantas.

La misma eficacia biológica que el compuesto I de los ensayos 1 y 2 la poseen los productos siguientes:

30. 3-(3'-triflúormetil-fenil-carbamoil)-oxifenilmetil-carbamato

342712

6 JUL 1967

- 3-(fenil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 3-(3'-anisidil-carbamoil)-oxifenil-butin-(1)-il-(3)-  
carbamato
- 3-(3'-toluilcarbamoil)-oxifenil-butin-(1)-il-(3)-car  
bamato
5. 3-(2'-carbometoxifenilcarbamoil)-oxifenil-metil-car-  
bamato
- 3-(tetrahidrodiciclopentadienil-carbamoil)-oxifenil-  
metilcarbamato
10. 3-(2',3',6'-triclorobencil-carbamoil)-oxifenil-metil  
carbamato
- 3-(3',4'-diclorofenil-carbamoil)-oxifenil-metil-car-  
bamato
- 3-( $\beta$ -cloropropil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
15. 3-(terc.-octil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 3-(sec.-butil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 3-(2'-etilhexil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 3-(3'-aminofenil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 3-(iso-butil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
20. 3-(terc.-butil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 3-(isocamil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 3-( $\beta$ -metoxipropil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 3-( $\beta$ -etoxipropil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 3-(terc.-octil-carbamoil)-oxifeniletilcarbamato
25. 3-(terc.-octil-carbamoil)-oxifenil-( $\beta$ -metoxietil)-  
carbamato
- 3-( $\beta$ -bromopropil-carbamoil)-oxifenil-(2-etilhexil)-  
carbamato
- 3-(2'-metilciclohexil-carbamoil)-oxifenilmetil-carba  
mato
- 30.

342712



- 3-(2'-isopropilfenil-carbamoil)-oxifenilmetil-carbama  
to
- 3-(biciclo-[3,3,0]-octil-carbamoil)-oxifenilmetil-  
carbamato
- 5. 3-(2'-metilnorbornil-carbamoil)-oxifenilmetil-carbama  
to
- 3-(triciclo-[3,2,1,0]-decenil-carbamoil)-oxifenil-me  
tilcarbamato
- 3-(3'-clorofenil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 10. 3-(3'-flúorfenil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 3-(3'-clorometilfenil-carbamoil)-oxifenilmetil-car-  
bamato
- 3-(3'-metilciclohexil-carbamoil)-oxifenil-sec.butil-  
carbamato
- 15. 3-(3'-metilsulfonilfenil-carbamoil)-oxifenilmetil-  
carbamato
- 3-(3'-nitrofenil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 3-(3'-carbmetoxi-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamato
- 3-(3'-cianofenil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato
- 20. 3-(bencil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato.

Ensayo 3:

- En la arena arcillosa introduci-  
da en macetas de plástico de 8 cm de diámetro, colo-  
cadas en el invernadero, se sembraron semillas de -
- 25. oryza sativa (arroz), gossypium sp. (algodón), zea -  
mays (maíz), pisum sativum (guisantes), stellaria me  
dia (pamplina de canarios), chenopodium album (cenizo),  
urtica urens (ortiga menor), matricaria chamomilla -  
(camomila), sinapis arvensis (mostaza silvestre), -
  - 30. poa annua (espiguilla anual), alopecurus myosuroides

342712



(alopécuro), panicum crus galli (especie de mijo).

La tierra así preparada se trató, a continuación, con 3 kg/hectárea de 3-(iso-propil-carbamoil)-óxifenil-metilcarbamato (I) y, a título de comparación, con la misma cantidad por hectárea de -

5. N-3,4-dicloro-fenil-metilcarbamato (II), empleándose las sustancias activas en forma dispersada en 500 -

litros de agua. Cuatro a cinco semanas después, se pudo constatar que I había ejercido un efecto herbi-

10. cida más fuerte que el producto II. La acción herbi cida respectiva se indica en la siguiente tabla:

	Sustancia activa	
	I	II
<u>Plantas útiles:</u>		
Arroz	0	0
Algodón	0	0-10
Maíz	10	0
Guisantes	0-10	10
<u>Malas hierbas:</u>		
Pamplina de canarios	80	60-70
Genizo	100	70
Ortiga menor	100	70
Camomila	90-100	50
Mostaza silvestre	100	80
Espiguilla anual	90-100	70
Alopecuro	80	60
Esp. de mijo	80	30

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total



342712

Ensayo 4:

En el invernadero, las plantas oryza sativa (arroz), gossypium sp. (algodón), zea mays (maíz) recibieron un tratamiento herbicida por aplicación de los compuestos herbicidas abajo indicados

5. debajo de las hojas, mientras que las plantas pisum sativum (guisantes), stellaria media (pamplina de canarios), chenopodium album (cenizo), urtica urens (ortiga menor), matricaria chamomilla (camomila), sina

10. pis arvensis (mostaza silvestre), poa annua (espiguilla anual), alopecurus myosuroides (alopecuro) y panicum crus galli (esp. de mijo), de entre 2 y 10 cm de altura de crecimiento, se trataron como de costumbre con el compuesto 3-(isopropil-carbamoil)-oxifenilmetilcarbamato (I) y, comparativamente, con N-3,4-

15. diclorofenilmetilcarbamato (II), ascendiendo la cantidad de ambos productos aplicada en los dos casos - considerados, a 3 kg/hectárea de substancia activa - dispersada en 500 litros de agua. Al cabo de 3 a 4

20. semanas, se mostró que el producto I había producido un efecto herbicida más fuerte que el compuesto II. En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos:

342712

Substancia activa



	I	II
<u>Plantas útiles:</u>		
Arroz	0	0
Algodón	0-10	10-20
Maíz	10	0
Guisantes	10	10
<u>Malas hierbas:</u>		
Pamplina de canarios	90-100	60-70
Cenizo	100	70-80
Ortiga menor	100	90
Camomila	90-100	70
Mostaza silvestre	100	90
Espiguilla anual	80-90	70-80
Alopecuro	80	60
Esp. de mijo	80	50-60

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

Producen el mismo efecto biológico que el compuesto I de los ensayos 3, 4, 5 y 6:

3-(isopropilcarbamoil)-oxifenil-isopropilcarbamato

3-(metilcarbamoil)-oxifenil-isopropilcarbamato

5. 3-(metilcarbamoil)-oxifenil-butin-(1)-il-(3)-carbamato.

Ensayo 5:

Sobre un campo experimental en el que se había sembrado stellaria media (pamplina de canarios), chenopodium album (cenizo), urtica urens

342712

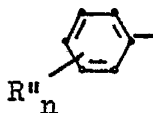


- (ortiga menor), matricaria chamomilla (camomila), si-  
naxis arvensis (mostaza silvestre), poa annua (espi-  
guilla anual), alopecurus myosuroides (alopecuro) y  
panicum crus galli (esp. de mijo) se pulverizó, el -  
5. mismo día de la siembra, el compuesto 3-(isopropilcar-  
bamoil)-oxifenil-metilcarbamato (I) y, comparativa-  
mentè, el producto 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-tria-  
cina (II), en dosis de 7,5 kgs/hectárea de substancia  
activa dispersada en 500 litros de agua. Tres a cua-  
10. tro semanas después, las malas hierbas de hojas an-  
chas y de hojas estrechas sobre las que se había a-  
plicado el compuesto I, resultaron completamente des-  
truidas, mientras que la substancia activa II había  
matado sólo parte de las plantas.
15. Ensayo 6:
- Sobre un terreno agrícola útil -  
cubierto de stellaria media (pamplina de canarios),  
chenopodium album (cenizo), urtica urens (ortiga me-  
nor), matricaria chamomilla (camomila), sinaxis ar-  
vensis (mostaza silvestre), poa annua (espiquilla -  
20. anual), alopecurus myosuroides (alopecuro) y panicum  
crus galli (esp. de mijo) se pulverizó, en el momen-  
to de haber alcanzado las malas hierbas una altura -  
de entre 3 y 8 cm, el producto 3-(isopropilcarbamoil)-  
25. oxifenilmetil-carbamato (I) y, comparativamente, el  
compuesto 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina (II),  
ascendiendo las cantidades en ambos casos aplicadas  
a 7,5 kg/hectárea de substancia activa dispersada en  
500 litros de agua. A los 8 días de efectuada la a-  
30. plicación, las malas hierbas de hojas anchas y de ho



342712

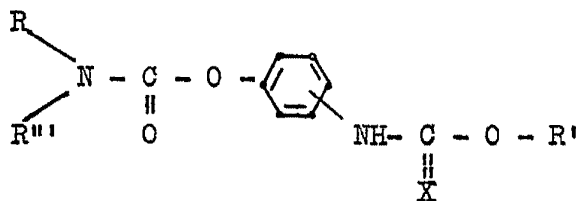
en la que X significa oxígeno o azufre, R' representa un radical alifático substituído eventualmente - por cloro, bromo o grupos metoxi o etoxi, R es un - radical alifático substituído eventualmente por clo-  
 5. ro, bromo o grupos metoxi o etoxi, el radical nafti- lo, el radical bencilo o el radical



en la que n representa los números 0, 1, 2 ó 3 y R'' significa halógeno o un grupo alquilo inferior, el - grupo trifluórmethyl, un grupo alcoxi inferior, el -  
 10. grupo metilsulfonilo, nitro, dialquilamino, ciano, - carboxilo, carbalcoxilo o carboxilamida, o un radi- cal cicloalifático substituído eventualmente por al- quilo inferior, o un radical cicloalifático di ó - tricíclico, y R''' significa hidrógeno o un radical -  
 15. alquilo inferior.

2ª.- Procedimiento, según la rei- vindicación 1, caracterizado porque la mezcla herbi- cida se obtiene por mezcla de una carga sólida o lí- quida con un biscarbamato de la fórmula general I.

20. 3ª.- Procedimiento, según la rei- vindicación 1, caracterizado porque los biscarbamatos de fórmula general I,

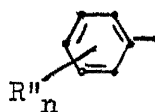


342712



en la que X significa oxígeno o azufre, R' representa un radical alifático substituído eventualmente por cloro, bromo o grupos metoxi o etoxi, R es un radical alifático substituído eventualmente por cloro, bromo o grupos metoxi o etoxi, el radical nafti-

5. lo, el radical bencilo o el radical



en la que n representa los números 0, 1, 2 ó 3 y R'' significa halógeno o un grupo alquilo inferior, el grupo trifluórmtilo, un grupo alcoxi inferior, el grupo metilsulfonilo, nitro, dialquilamino, ciano, -

10. carboxilo, carbalcoxilo o carboxilamida, o un radical cicloalifático substituído eventualmente por alquilo inferior, o un radical cicloalifático di ó tri cíclico, y R''' significa hidrógeno o un radical al-

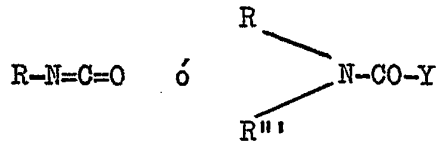
15. quilo inferior, se obtienen mediante reacción de un hidroxifenilcarbamato o hidroxifeniltiocarbamato de fórmula general II



en la que X y R' tienen los significados arriba indi-

20. cados, con un isocianato o halogenuro de ácido carbámico de fórmula general III,

342712



5. en la que Y representa cloro o bromo y R y R'' tienen los significados arriba señalados, operando, en el caso de utilizar halogenuro de ácido carbámico - para la reacción, en presencia de un agente fijador de ácidos.

4ª.- Procedimiento para combatir el crecimiento de males hierbas; tal y como queda - sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de veintiseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

6 JUL 1937

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
ARTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

