

676874



24
SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE 100 / A01
SUBCLASE C / M

376874

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en l Berlin
65, Müllerstrasse 170-172 y 4619 Bergka-
men, Waldstrasse 14 (ALEMANIA); por:PRO-
CEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS
FENILCARBAMATOS SUSTITUIDOS".

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a nuevos fenilcarbamatos sus-
tituidos, a su utilización en calidad de agentes herbicidas
especialmente con efecto herbicida selectivo, así como a pro-
cedimientos para la preparación de estos compuestos.

5

El efecto herbicida de fenilcarbamatos sustituidos
ya es conocido. Representantes de ellos están descritos por
ejemplo en la memoria de patente belga nº 679.283, tales co-
mo los 3-(alcoxicarbonil-aminofenil)-N-arilcarbamatos.

10

En efecto, estos carbamatos tienen predominantemen-
te un pronunciado efecto contra especies de plantas dicotile-
doneas, pero sólo desarrollan una pequeña selectividad fren-

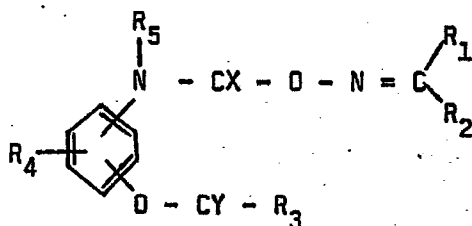


376874

te a hierbas de cultivo.

Se ha encontrado ahora que los compuestos de la fórmula general

5

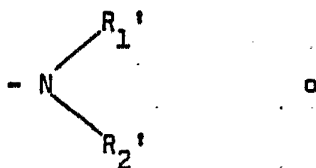


10

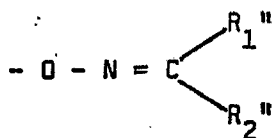
en que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y representan un radical hidrocarbonado aromático, alifático, cicloalifático o aralifático eventualmente sustituido una o varias veces; R_1 , además de los significados antes citados representa hidrógeno;

15

R_1 y R_2 conjuntamente con el átomo de carbono representan un radical hidrocarbonado cicloalifático eventualmente sustituido una o varias veces; R_3 representa un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático eventualmente sustituido una o dos veces, un radical alcoxi o un radical ariloxi o los grupos



20



teniendo R_1' , R_1'' , R_2' y R_2'' el significado de R_1 y/o R_2 , representando R_1' y R_2' además, conjuntamente con el átomo de -

376874



1970

5 nitrógeno, un anillo heterocíclico que contiene eventualmen-
te otros átomos de nitrógeno y/o de oxígeno, y R'_1 y R''_1 re-
presentan en cada caso solos un radical heterocíclico y R'_1 ,
además, representa un radical hidrocarbonado alifático susti-
tuido por un radical heterocíclico; R_4 y R_5 son iguales o di-
ferentes y representan hidrógeno o un radical hidrocarbonado
alifático y X e Y son iguales o diferentes y representan oxí-
geno o azufre, son activos como herbicidas y pueden ser uti-
lizados especialmente para combatir malas hierbas en hierbas
de cultivo.

10

 El efecto de los fenilcarbamatos según el invento,
designados en lo que sigue anilidas de ácido O-carboxílico,
se extiende a un gran número de sus representantes así como a
la utilización en proceso de antes del brote como también en
proceso de después del brote. Con una serie de los compuestos
el efecto de después del brote es especialmente pronunciado.
Estos agentes desarrollan un intenso efecto de contacto sobre
las hojas de malas hierbas establecidas.

15

 Además, se ha mostrado que los compuestos poseen en
general un efecto herbicida selectivo y pueden ser empleados
por ejemplo después del brote en cacahuetes y en hierbas de -
cultivo importantes tales como por ejemplo en arroz de siem-
bra y arroz de planta, en maiz y en otros tipos de cereales.
En este caso es posible destruir con algunos de los compues-
tos malas hierbas desde especies de hierbas de cultivo, lo -
cual ya es posible con una cantidad utilizada a partir de apro-
ximadamente 0,5 kg de sustancia activa por hectárea.

20

25

376874

24



En la fórmula general antes caracterizada los símbolos pueden tener los siguientes significados.

Para R_1 y/o R_2 , como radicales hidrocarbonados aromáticos, por ejemplo fenilo, α -naftilo, β -naftilo, etc.,

5 como radicales hidrocarbonados alifáticos, por ejemplo los de 1 a 12 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, etc., hasta dodecilo, isopropilo, isooctilo, ter-butilo, 2,2-dimetilpropilo, alilo, etc.,

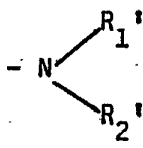
10 como radicales hidrocarbonados cicloalifáticos, por ejemplo los desde 3 hasta 8 átomos de carbono, tales como ciclopropilo, etc. hasta ciclooctilo, como radicales hidrocarbonados aralifáticos, por ejemplo bencilo, feniletilo, fenilpropilo, etc.

15 Sustituyentes para estos radicales son eventualmente, por ejemplo, radicales alcohilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, etc., átomos de halógeno tales como flúor, cloro, bromo y yodo, radicales alcoxi inferior, tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi, etc., radicales alcohilo inferior-mercapto tales como metilmercapto y etilmercapto, etc. y el grupo nitro, pudiendo estar sustituidos los radicales eventualmente una o varias veces de igual modo o de modo diferente.

25 R_1 y R_2 pueden formar conjuntamente con el átomo de carbono un anillo alifático de 4 hasta 12 miembros, tal como por ejemplo ciclobutilo, etc., hasta ciclododecilo, que eventualmente puede estar sustituido una o varias veces por radicales alcohilo inferior, tales como metilo, etilo, etc.



R₃ puede significar un grupo de la fórmula general



5 en que los radicales son iguales o diferentes y tienen los siguientes significados:

Hidrógeno, radicales hidrocarbonados alifáticos con 1 hasta 18 átomos de carbono, tales como metilo, etc. hasta octadecilo, isopropilo, isobutilo, pentilo-(2), pentilo-

10 (3), 2,2-dimetil-propilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, hexilo-(2), hexilo-(3), 2-etilhexilo, 4-metilpentilo-(2), ter. octilo, alilo, etc., radicales hidrocarbonados cicloalifáticos con 3 hasta 12 átomos de carbono, tales como ciclopropilo, etc., hasta ciclododecilo, radicales hidrocarbonados aromáticos, tales como fenilo, α-naftilo, β-naftilo, etc.

15

Estos radicales pueden estar sustituidos eventualmente una o varias veces de igual modo o de modo diferente, por ejemplo por átomos de halógeno, tales como flúor, cloro, bromo, yodo, el grupo nitro, el grupo trifluorometilo, radicales alcoholo, alcoxi o alcoholmercapto, cada vez con 1 hasta

20 ta 5 átomos de carbono.

R₁' y R₂' pueden formar además, conjuntamente con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico que contiene eventualmente otros átomos de nitrógeno y/o de oxígeno, tales como los anillos morfolino, piperidino o pirrolidino, etc., o en cada caso pueden representar solos un radical heterocíclico, tal como el radical piridilo, etc., y R₁' puede

25

376874

24 F



representar además un radical hidrocarbonado alifático sustituido por un radical heterocíclico, tal como por ejemplo furfurilo, etc.

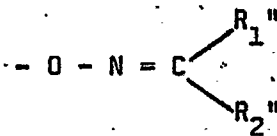
5 R_3 puede significar además un radical hidrocarbonado alifático, tal como fenilo, α -naftilo, β -naftilo, etc., un radical hidrocarbonado alifático con 1 hasta 18 átomos de carbono, tal como metilo, etc., hasta octadecilo, isopropilo, isobutilo, pentilo-(2), hexilo-(2), ter. octilo alilo, etc., un radical hidrocarbonado cicloalifático con 4 hasta

10 10 átomos de carbono, tal como ciclobutilo, etc., hasta clodécilo, etc. un radical hidrocarbonado aralifático, tal como por ejemplo bencilo, feniletilo, etc., un grupo alcoxi con 1 hasta 18 átomos de carbono, tal como metoxi, etoxi, etc., un grupo ariloxi, tal como fenoxi, naftoxi, etc. pudiendo

15 estar los radicales hidrocarbonados sustituidos eventualmente una o varias veces de igual modo o de modo diferente, por ejemplo por átomos de halógeno, tales como flúor, cloro, bromo, yodo, radicales alcohol inferior, tales como metilo, etilo, etc., radicales alcoxi inferior tales como metoxi, etoxi, etc., radicales alcohol inferior-mercapto tales como

20 metilmercapto, etc., y el grupo nitro, entre otros.

Además, R_3 puede representar el radical



en que R_1'' y R_2'' son iguales o diferentes y tienen los mismos significados que se describen en R_1 y/o R_2 .

25



376874

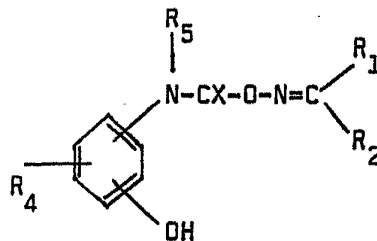
Para R_4 y R_5 se consideran hidrógeno y radicales hidrocarbonados alifáticos con 1 hasta 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, etc.

5 Como sustancias activas especialmente apropiadas se pueden citar los derivados carbamoiloxi sustituidos de las anilidas de ácido oximinoalcan-O-carboxílico.

Los compuestos hasta ahora no conocidos pueden ser preparados por ejemplo según el siguiente procedimiento:

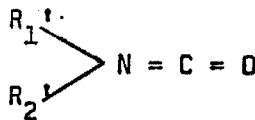
Por reacción de compuestos de la fórmula general:

10



o eventualmente de sus sales

a) con isocianatos de la fórmula general



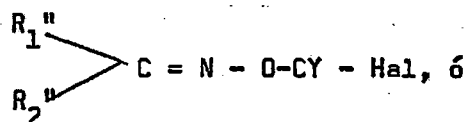
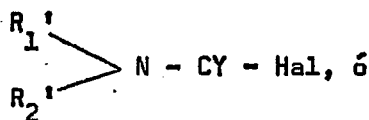
15

convenientemente en un disolvente orgánico, tal como por ejemplo acetona, metilisobutilcetona, tetrahidrofurano o diglaxano, y eventualmente con adición de un catalizador, convenientemente una base orgánica terciaria, por ejemplo trietilamina, o un compuesto de estaño orgánico, por ejemplo dilaurato de di-n-butil-estaño; o

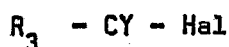
20

b) con halogenuros de las fórmulas generales

376874.24



5



10

preferiblemente con adición de una base inorgánica, por ejemplo Na_2CO_3 ó K_2CO_3 , o de una base orgánica terciaria, por ejemplo trietilamina, piridina, dimetilanelina o dietilanelina, siendo posible en cada caso también preparar en primer lugar las correspondientes sales de bases fuertes, y hacer reaccionar estas a continuación, preferiblemente en un disolvente orgánico, por ejemplo acetonitrilo o metilisobutilcetona, con el correspondiente halogenuro; ó

15

c) con fosgeno o difosgeno, convenientemente utilizando un disolvente orgánico, por ejemplo acetato de etilo, tetrahydrofurano, cloruro de metileno, cloruro de etileno o tetracloruro de carbono, con adición de un agente fijador de ácido, por ejemplo las bases citadas en b), y por subsiguiente

20

reacción con una amina de la fórmula general $HN \begin{array}{l} \diagup R_1' \\ \diagdown R_2' \end{array}$ o con un alcohol o un fenol de la fórmula general $HO-R_3$, o con una oxima de la fórmula general $HO-N=C \begin{array}{l} \diagup R''_1 \\ \diagdown R''_2 \end{array}$, eventualmente con adición de una de las bases citadas en b), teniendo $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R'_1, R'_2, R''_1, R''_2$ y X los significados antes indicados y representando Hal un átomo de halógeno, especialmente un átomo de cloro.

25

376874



A continuación se explica la preparación de los nuevos fenilcarbamatos.

a) 3^l-(N-metilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico.

5 20,8 g (0,1 moles) de 3^l-hidroxianilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico son recogidos en 100 ml de tetrahidrofurano y son mezclados con 0,5 ml de trietilamina y 6,2 ml de isocianato de metilo. Después de 15 horas a la temperatura ambiente se precipita el carbamato formado por -
10 adición de pentano.

Rendimiento: 25,5 g = 96,3% de la teoría. P. de F. 133-134°C.

b) 3^l-(N-N-pentametilencarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico.

15 La sal de sodio, preparada a partir de 16,7 g (0,08 moles) de 3^l-hidroxianilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico con NaOH en metanol, es recogida después de secado en 50 ml de acetonitrilo. Bajo agitación, se añaden gota a gota, a aproximadamente 15°C, 13,0 g (0,88 moles) de cloruro de ácido piperidin-N-carboxílico. Se sigue agitando du-
20 rante una hora a la temperatura ambiente, después se filtra, se concentra por evaporación en vacío, se mezcla el residuo con 200 ml de éter y se filtra con succión el carbamato.

Rendimiento: 15,1 g = 59,4% de la teoría. P. de F. = 118-119°C.

25 c) 3^l-(etoxicarboniloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico.

23,6 g (0,1 moles) de 3^l-hidroxianilida de ácido 3-oximino-

376874



pentan-0-carboxílico son recogidos en 50 ml de piridina y, después de añadir 13,0 g de éster etílico de ácido clorofórmico, son calentados sobre baño de vapor de agua durante 1 hora. Después se concentra por evaporación en vacío, se recoge el residuo en éter/agua helada y se lava la fase orgánica de modo sucesivo con ácido clorhídrico diluido, con agua helada, con solución fría de K_2CO_3 y con agua helada. Después del secado con $MgSO_4$ se concentra por evaporación y se seca en vacío.

10 Rendimiento: 23 g = 75% de la teoría $n_D^{20} = 1,5332$.

En la siguiente tabla se enumeran compuestos según el invento.

| Com- puesto Nº | Nombre del compuesto | Constante física |
|----------------------|--|----------------------|
| 15 | 1 4'-(N-metilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 109-110°C |
| | 2 4'-(N-etilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 113-115°C |
| | 3 4'-(N-propilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 103-105°C |
| 20 | 4 4'-(N-isopropilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 142-145°C |
| | 5 4'-(N-N-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 90-91°C |
| 25 | 6 4'-(N-ter-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 135-136°C |
| | 7 4'-(N-(2"-metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 137-138°C |
| | 8 3'-(N-metilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 133-134°C |
| 30 | 9 3'-(N-etilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 129-130°C |



376874

| Com- puesto Nº | Nombre del compuesto | Constante física |
|----------------------|---|----------------------|
| 10 | 3 ^o -(N-fenilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 137-138°C |
| 5 | 11 3 ^o -(N-isopropilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 134-135°C |
| | 12 3 ^o -(N-ter-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 133-134°C |
| | 13 3 ^o -(N-n-octilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 101-102°C |
| 10 | 14 3 ^o -(N-alilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 121-122°C |
| | 15 3 ^o -(N-(3"-metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 152-153°C |
| 15 | 16 3 ^o -(N-(4"-metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 140-141°C |
| | 17 3 ^o -(N-(3"-clorofenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 148-149°C |
| | 18 3 ^o -(N-(4"-clorofenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 129-130°C |
| 20 | 19 3 ^o -(N-(3"-cloro-4"-metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 145-146°C |
| | 20 3 ^o -(N-(3"-trifluorometilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 159-160°C |
| 25 | 21 3 ^o -(N-metil-N-fenilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5760$ |
| | 22 3 ^o -(N-furfurilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 88-89°C |
| | 23 3 ^o -(morfolino-N-carboniloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 160-161°C |
| 30 | 24 3 ^o -(N-sec-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 125-126°C |
| | 25 3 ^o -(N-metilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 115-116°C |
| 35 | 26 3 ^o -(N-etilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 81-82°C |

376874



| Com- puesto Nº | Nombre del compuesto | Constante física |
|----------------------|--|----------------------|
| 27 | 3 ^t -(N-n-propilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 78-80°C |
| 5 28 | 3 ^t -(N-isopropilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 113-114°C |
| 29 | 3 ^t -(N-n-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 71-72°C |
| 30 | 3 ^t -(N-sec-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 109-111°C |
| 10 31 | 3 ^t -(N-ter-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 79-80°C |
| 32 | 3 ^t -(N-n-octilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 47-48°C |
| 15 33 | 3 ^t -(N-2",2"-dimetilpropilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 93-94°C |
| 34 | 3 ^t -(N-(2"-etilhexil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5210$ |
| 35 | 3 ^t -(N-alilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 82-83°C |
| 20 36 | 3 ^t -(N,N-dietilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5410$ |
| 37 | 3 ^t -(N-ciclohexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 128-129°C |
| 25 38 | 3 ^t -(N-fenilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 127-128°C |
| 39 | 3 ^t -(N-(3"-metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 110-111°C |
| 40 | 3 ^t -(N-(4"-metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 133-134°C |
| 30 41 | 3 ^t -(N-(2",4"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 132-133°C |
| 42 | 3 ^t -(N-(3",4"-diclorofenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 138-139°C |
| 35 43 | 3 ^t -(N-(2",6"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 124-126°C |



376874

| Com- puesto Nº | Nombre del compuesto | Constante física |
|----------------------|--|----------------------|
| 44 | 3'-(N-(3"-clorofenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 115-116°C |
| 5 | 45 3'-(N-(4"-clorofenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 107-108°C |
| 46 | 3'-(N-(3"-cloro-4"-metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 120-121°C |
| 47 | 3'-(N,N-pentametilencarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5466$ |
| 10 | 48 3'-(N-metil-N-fenilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5760$ |
| 49 | 3'-(N-metilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 4-oximino-2-metilpentan-0-carboxílico | P. de F. = 114-115°C |
| 15 | 50 3'-(N-n-propilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximino-n-undecan-0-carboxílico | Resina |
| 51 | 3'-(N-alilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximino-undecan-0-carboxílico | P. de F. = 61-62°C |
| 52 | 3'-(N-n-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 1-oximino-3,3,5-trimetilciclohexen-(5)-0-carboxílico | P. de F. = 145°C |
| 20 | 53 3'-(N-ciclohexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 1-oximino-3,3,5-trimetilciclohexen-(5)-0-carboxílico | P. de F. = 139°C |
| 54 | 3'-(N-n-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximino-n-undecan-0-carboxílico | P. de F. = 78-79°C |
| 25 | 55 3'-(N-n-nexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 97-98°C |
| 56 | 3'-(N-isobutilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 116-117°C |
| 30 | 57 3'-(N-(3"-metoxifenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 108-110°C |
| 58 | 3'-(N,N-pentametilencarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 118-119°C |
| 59 | 3'-(N-etilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximino-n-undecan-0-carboxílico | P. de F. = 76-77°C |



1970

376874

| Com- puesto Nº | Nombre del compuesto | Constante física |
|----------------------|---|----------------------|
| 60 | 3'-(N-n-propilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 109-110°C |
| 5 61 | 3'-(N-ciclohexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 129-130°C |
| 62 | 3'-(N-(3",4"-diclorofenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 164-165°C |
| 63 | 3'-(2",5"-diclorofenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 136-137°C |
| 10 64 | 3'-(N-neopentilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 94-95°C |
| 65 | 3'-(N-n-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 109-110°C |
| 15 66 | 3'-(N-α-naftilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 107-108°C |
| 67 | 3'-(N-pentil-(2)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 107-108°C |
| 68 | 3'-(N, N-dimetilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5435$ |
| 20 69 | 3'-(N-(3"-metoxifenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 133-134°C |
| 70 | 3'-isopropilidenamino-oxicarboniloxi-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5277$ |
| 25 71 | 3'-(N-(2",5"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 90-92°C |
| 72 | 3'-(N-n-hexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 48-50°C |
| 73 | 3'-(N-etilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 114-116°C |
| 30 74 | 3'-(N-(3"-clorofenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 125-127°C |
| 75 | 3'-(N-(para-clorofenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 128-130°C |
| 35 76 | 3'-(N-ciclohexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 114°C |
| 77 | 3'-(N-(3"-metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 116°C |



376874

| Com- puesto Nº | Nombre del compuesto | Constante física |
|----------------------|--|----------------------|
| 78 | 3 ^l -(N-fenilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 129°C |
| 5 | 79 3 ^l -(N-n-propilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 93°C |
| | 80 3 ^l -(N-(3 ^o -trifluorometilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 122°C |
| 10 | 81 3 ^l -(N ^o -isopropilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 104-106°C |
| | 82 3 ^l -(N-metilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 127-128°C |
| | 83 3 ^l -(N-sec-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 88-89°C |
| 15 | 84 3 ^l -(N-β-cloroetilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 115-117°C |
| | 85 3 ^l -(N-alilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 94°C |
| 20 | 86 3 ^l -(N-β-cloroetilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 126-129°C |
| | 87 3 ^l -(pivaliloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5190$ |
| | 88 3 ^l -(pivaliloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5215$ |
| 25 | 89 3 ^l -(etoxicarboniloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5332$ |
| | 90 3 ^l -(N-metilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 155-158°C |
| 30 | 91 3 ^l -(N ^o -α-naftilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 136-138°C |
| | 92 3 ^l -(N-(3 ^o ,4 ^o -dimetilfeniloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 176-177°C |
| | 93 3 ^l -(N-(2 ^o ,3 ^o -dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 158-160°C |
| 35 | 94 3 ^l -(N-(2 ^o -metil-4 ^o -clorofenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 117-122°C |



376874

| Com- puesto Nº | Nombre del compuesto | Constante física |
|----------------------|--|------------------------|
| 95 | 3 ^t -(N-etilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 140-142°C |
| 5 96 | 3 ^t -(N-n-propilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 123-124°C |
| 97 | 3 ^t -(N ⁱ -isopropilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | Resina |
| 98 | 3 ^t -(N ⁱ -n-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 91-94°C |
| 10 99 | 3 ^t -(N ⁱ -n-hexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | Resina |
| 100 | 3 ^t -(N ⁱ -furfurilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | Resina |
| 15 101 | 3 ^t -(N ⁱ -n-octilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 78-81°C |
| 102 | 3 ^t -(N-isobutilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 77-79°C |
| 103 | 3 ^t -(N-n-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 80-82°C |
| 20 104 | 3 ^t -(N-fenilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 133-136°C |
| 105 | 3 ^t -(N-ciclohexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 104-108°C |
| 25 106 | 3 ^t -(N-(2 ^o -metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 113-116°C |
| 107 | 3 ^t -(N-(4 ^o -metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 159-161,5°C |
| 108 | 3 ^t -(N-(3 ^o -metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 131-134°C |
| 30 109 | 3 ^t -(N-n-hexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 99-102°C |
| 110 | 3 ^t -(N,N-dimetilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5561$ |
| 35 111 | 3 ^t -(N,N-dietilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5200$ |



376874

| Com- puesto Nº | Nombre del compuesto | Constante física |
|----------------------|--|------------------------|
| 112 | 3'-(N-metil-N-fenilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5690$ |
| 5 | 113 3'-(N-ter-butylcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 125-128°C |
| | 114 3'-(N-(2",4"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 140-142°C |
| | 115 3'-(N-(3"-metoxifenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 139-141,5°C |
| 10 | 116 3'-(N-(3"-clorofenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 146-149°C |
| | 117 3'-(N-2"-etilhexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,5188$ |
| 15 | 118 3'-(N-(2",4"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 156-158°C |
| | 119 3'-(N-(3"-metoxifenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 134-135°C |
| | 120 3'-(N-(4"-etilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 164-165°C |
| 20 | 121 3'-(N-metilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 131-133°C |
| | 122 3'-(N-etilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 143-145°C |
| 25 | 123 3'-(N-n-propilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 131-132°C |
| | 124 3'-(N-isopropilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 134-135°C |
| | 125 3'-(N-fenilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 146-148°C |
| 30 | 126 3'-(N-n-butylcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 107-109°C |
| | 127 3'-(N-sec-butylcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 119-122°C |
| 35 | 128 3'-(N-ter-butylcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 98-101°C |

376874



B. 1970

| Com- puesto Nº | Nombre del compuesto | Constante física |
|----------------------|---|------------------------|
| | 129 3 ^t -(N-n-hexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 100-101°C |
| 5' | 130 3 ^t -(N-alilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 127-129°C |
| | 131 3 ^t -(N-ciclohexilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 128-131°C |
| | 132 3 ^t -(N-(2"-metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 135-138°C |
| 10 | 133 3 ^t -(N-(3"-metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 140-141°C |
| | 134 3 ^t -(N-(4"-metilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 144-146°C |
| 15 | 135 3 ^t -(N-isopropilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 110-112°C |
| | 136 3 ^t -(N-2",2"-dimetilpropilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 123-124°C |
| | 137 3 ^t -(N-sec-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 124-125°C |
| 20 | 138 3 ^t -(N-ter-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximino-2-metilbutan-0-carboxílico | P. de F. = 97-98°C |
| | 139 3 ^t -(N-isobutilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 92-93°C |
| 25 | 140 3 ^t -(N-(2-etilhexil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 52-57°C |
| | 141 3 ^t -(N-metilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 1-oximino-1-feniletan-0-carboxílico | P. de F. = 118-122°C |
| | 142 3 ^t -(N-etilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 1-oximino-1-feniletan-0-carboxílico | P. de F. = 134-136°C |
| 30 | 143 3 ^t -(N-n-butilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 1-oximino-1-feniletan-0-carboxílico | P. de F. = 104-105°C |
| | 144 3 ^t -(N-(2"-cloroetil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 118,5-121°C |
| 35 | 145 3 ^t -(N-(2",5"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 146-148°C |



| Com- puesto Nº | Nombre del compuesto | Constante física |
|----------------------|---|-----------------------|
| 146 | 3'-(N-(3",4"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 163-164°C |
| 5 147 | 3'-(N-(2",3"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 128-129°C |
| 148 | 3'-(N-(3",5"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 166-168°C |
| 149 | 3'-(N-(2",6"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 180-181°C |
| 10 150 | 3'-(N-(2",4"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F. = 148-149°C |
| 151 | 3'-(morfolinocarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 102-103°C |
| 15 152 | 3'-(N-metil-N-fenil-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | $n_D^{20} = 1,557$ |
| 153 | 3'-(N-(2"-cloroetil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F. = 105-107°C |
| 154 | 3'-(N-2-naftilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 113-115°C |
| 20 155 | 3'-(N-neopentilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 114-116°C |
| 156 | 3'-(N-pentil(2)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 104-106°C |
| 25 157 | 3'-(N-β-cloroetilcarbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 133-134°C |
| 158 | 3'-(N-(2",3"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 125-127°C |
| 159 | 3'-(N-(2",5"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 115-117°C |
| 30 160 | 3'-(N-(3",4"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 150-151°C |
| 161 | 3'-(N-(3",5"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 153-154°C. |
| 35 162 | 3'-(N-(3",6"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 136-138°C |
| 163 | 3'-(N-(2",4"-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-anilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F. = 130-132°C |

376874



Los nuevos fenilcarbamatos son solubles en disolven-
tes orgánicos, tales como por ejemplo acetona, isoforona, clg
roformo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, tetrahydrofurano,
dioxano, acetato de etilo, ciclohexanona, etc.

5 Las hidroxianilidas de ácido oxim-O-(tio)-carboxíli-
co necesarias para la preparación, en calidad de productos de
partida, pueden ser preparadas a partir de los ésteres de áci-
do clorofórmico de oximas y aminofenoles tanto en agua como -
también en un disolvente orgánico, por ejemplo acetonitrilo,
10 tetrahydrofurano, dioxano o acetato de etilo, pudiéndose aña-
dir convenientemente un agente fijador de ácido tal como
Na₂CO₃, K₂CO₃, NaOH, KOH, MgO o trietilamina.

En lo que sigue se describe la preparación de uno
de los productos de partida.

15 3'-hidroxianilida de ácido 2-oximinopropan-O-carboxílico.

206 g (1,88 moles) de meta-aminofenol y 38 g de MgO
son recogidos en 1 litro de acetato de etilo y 600 ml de agua.
Bajo agitación se añaden gota a gota 255 g de cloroformilace-
ton-oxima, manteniéndose la temperatura de reacción, por en-
20 friamiento, en aproximadamente 15°C. Durante 20 minutos se si-
gue agitando a esta temperatura, después se acidifica con ácido
clorhídrico al 10% y a continuación se filtra con succión el
producto de reacción que se ha separado por cristalización y
se seca en aire.

25 Rendimiento: 323 g = 83% de la teoría; P. de F. = 153-154°C.

Análogamente, se obtienen los siguientes productos
de partida:

376874

24 F



| | | |
|----|---|---|
| | 3'-hidroxianilida de ácido 2-oximinobutan-0-carboxílico | P. de F.= 136-137°C |
| | 3'-hidroxianilida de ácido 2-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F.= 138-139°C |
| 5 | 3'-hidroxianilida de ácido 2-oximino-3-metilbutan-0-carboxílico | P. de F.= 85-87°C |
| | 3'-hidroxianilida de ácido 3-oximinopentan-0-carboxílico | P. de F.= 119-120°C |
| 10 | 3'-hidroxianilida de ácido 1-oximino-1-feniletan-0-carboxílico | P. de F.= 134-136,5°C |
| | 3'-hidroxianilida de ácido 2-oximino-4-metilpentan-0-carboxílico | P. de F.= 121-123°C |
| | 3'-hidroxianilida de ácido 2-oximino-n-undecan-0-carboxílico | P. de F.= 75-76°C |
| 15 | 3'-hidroxianilida de ácido 1-oximino-3.3.5-trimetilciclohexan-(5)-0-carboxílico | P. de F.= 166-168°C (con descomposición) |
| | 4'-hidroxianilida de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico | P. de F.= 177-178°C |

Los nuevos fenilcarbamatos pueden ser utilizados para la represión de malas hierbas solos o en forma de mezclas entre si y/o con otros herbicidas y/o con sustancias de otro tipo, por ejemplo fertilizantes.

La aplicación tiene lugar convenientemente de un modo usual para una represión de malas hierbas, en forma de preparados, tales como por ejemplo polvos, agentes para espolvorear, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, con adición de vehículos o agentes de dilución líquidos y/o sólidos y eventualmente agentes humectantes, agentes adherentes, agentes emulgentes y/o agentes auxiliares de dispersión.

La preparación de las diferentes formas de preparados tiene lugar en una de las formas usuales para agentes de

376874



1970

protección de plantas con utilización de vehículos o agentes de dilución líquidos o sólidos inertes, y eventualmente con adición de sustancias tensioactivas.

5 Vehículos líquidos apropiados son, por ejemplo, di-
solventes orgánicos tales como isoforona, dimetilformamida,
dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, ciclohexanona, etc.

Como vehículos sólidos se consideran, por ejemplo,
cal, caolín, talco, ácido silícico natural o sintético, arcilla de atapulgita y otras arcillas.

10 En calidad de sustancias tensioactivas son apropiadas,
por ejemplo, sales del ácido ligninsulfónico, sales de
ácidos bencenosulfónicos alcoholados, amidas de ácido sulfonadas y sus sales, poliglicoles, aminas, alcoholes y fenoles polietoxilados.

15 La composición de uno de tales preparados es por ejemplo la siguiente:

Aproximadamente 8% en peso de sustancia activa; aproximadamente 23% en peso de sustancias tensioactivas; y aproximadamente 69% en peso de disolventes.

20 El efecto herbicida de los compuestos según el invento y su utilización en calidad de agentes herbicidas selectivos se desprende de los siguientes ejemplos de ensayo.

EJEMPLO 1

25 Los compuestos enumerados en la tabla fueron suspendidos en una cantidad de utilización de 5 kg de sustancia activa por hectárea, suspendidos en 600 litros/ha, sobre plantas de mostaza y tomates en calidad de plantas de ensayo. A diferencia del agente comparativo isopropil-N-(3-clorofenil)-carbama-



376874

to, que fué pulverizado emulsionado en 600 litros de agua/ha, se alcanzó una erradicación de las plantas de ensayo.

TABLA

| | <u>Compuesto N°</u> | <u>Mostaza</u> | <u>Tomates</u> |
|----|---------------------|----------------|----------------|
| 5 | 1 | 5 | 3 |
| | 2 | 3 | - |
| | 3 | 0 | - |
| | 4 | 3 | - |
| | 5 | 0 | 2 |
| 10 | 6 | 0 | 1 |
| | 7 | 0 | - |
| | 8 | 0 | 0 |
| | 9 | 0 | 0 |
| | 10 | 0 | 0 |
| 15 | 11 | 0 | 0 |
| | 12 | 0 | 0 |
| | 13 | 3 | 5 |
| | 14 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 1 |
| 20 | 16 | 0 | 2 |
| | 17 | 0 | 5 |
| | 18 | 0 | 3 |
| | 19 | 3 | 3 |
| | 20 | 5 | 5 |
| 25 | 21 | 0 | 0 |
| | 22 | 7 | 8 |
| | 23 | 3 | 3 |
| | 24 | 0 | 0 |
| | 25 | 0 | 0 |
| 30 | 26 | 0 | 0 |
| | 27 | 0 | 0 |
| | 28 | 0 | 2 |
| | 29 | 0 | 0 |

376874



FEB. 1970

| | <u>Compuesto N°</u> | <u>Mostaza</u> | <u>Tomates</u> |
|----|---------------------|----------------|----------------|
| | 30 | 0 | - |
| | 31 | 0 | 0 |
| | 32 | 1 | 5 |
| 5 | 33 | 0 | 0 |
| | 34 | 0 | 3 |
| | 35 | 0 | 1 |
| | 36 | 0 | 0 |
| | 37 | 0 | - |
| 10 | 38 | 0 | 0 |
| | 39 | 0 | 4 |
| | 40 | 0 | 6 |
| | 41 | 1 | - |
| | 42 | 0 | 0 |
| 15 | 43 | 5 | - |
| | 44 | 0 | - |
| | 45 | 0 | - |
| | 46 | 0 | - |
| | 47 | 0 | 0 |
| 20 | 48 | 0 | 0 |
| | 49 | 5 | 5 |
| | 50 | - | 6 |
| | 51 | 3 | - |
| | 52 | 0 | - |
| 25 | 53 | 3 | - |
| | 54 | 0 | - |
| | 55 | 0 | 0 |
| | 56 | 0 | 0 |
| | 57 | 1 | 3 |
| 30 | 58 | 0 | 0 |
| | 59 | 3 | - |
| | 60 | 0 | 0 |
| | 61 | 0 | 0 |
| | 62 | 0 | 5 |
| 35 | 63 | 0 | 5 |
| | 64 | 0 | 0 |
| | 65 | 0 | 0 |

376874

24 F



| | Compuesto Nº | Mostaza | Tomates |
|----|--------------|---------|---------|
| | 66 | 0 | 0 |
| | 67 | 0 | 0 |
| | 68 | 0 | 1 |
| 5 | 69 | 0 | 1 |
| | 70 | 3 | 5 |
| | 71 | 0 | 0 |
| | 72 | 0 | 0 |
| | 73 | 0 | 0 |
| 10 | 74 | 1 | 3 |
| | 75 | 1 | 3 |
| | 76 | 0 | 0 |
| | 77 | 0 | 0 |
| | 78 | 0 | 0 |
| 15 | 79 | 0 | 0 |
| | 80 | 0 | 2 |
| | 81 | 0 | 3 |
| | 82 | 2 | 5 |
| | 83 | 3 | - |
| 20 | 84 | 1 | 3 |
| | 85 | 0 | 2 |
| | 86 | 2 | - |
| | 87 | 4 | 7 |
| | 88 | 1 | - |
| 25 | 89 | 1 | 5 |
| | 90 | 0 | 1 |
| | 91 | 4 | - |
| | 92 | 1 | 4 |
| | 93 | 0 | 5 |
| 30 | 94 | 0 | 6 |
| | 95 | 5 | - |
| | 96 | 0 | 0 |
| | 97 | 0 | 0 |
| | 98 | 0 | 0 |
| 35 | 99 | 0 | 2 |
| | 100 | 3 | - |
| | 101 | 3 | - |

376874



| | Compuesto N° | Mostaza | Tomates |
|----|--------------|---------|---------|
| | 102 | 1 | - |
| | 103 | 0 | 0 |
| | 104 | 0 | 3 |
| 5 | 105 | 1 | 7 |
| | 106 | 0 | 4 |
| | 107 | 5 | - |
| | 108 | 0 | 0 |
| | 109 | 0 | 2 |
| 10 | 110 | 1 | 5 |
| | 111 | 0 | 0 |
| | 112 | 0 | 0 |
| | 113 | 0 | 0 |
| | 114 | 0 | 0 |
| 15 | 115 | 0 | 0 |
| | 116 | 0 | 3 |
| | 117 | 0 | 0 |
| | 118 | 0 | 2 |
| | 119 | 0 | 0 |
| 20 | 120 | 0 | 0 |
| | 121 | 0 | 0 |
| | 122 | 0 | 0 |
| | 123 | 0 | 0 |
| | 124 | 0 | 0 |
| 25 | 125 | 0 | 0 |
| | 126 | 0 | 0 |
| | 127 | 0 | 0 |
| | 128 | 0 | 0 |
| | 129 | 0 | 0 |
| 30 | 130 | 0 | - |
| | 131 | 0 | 0 |
| | 132 | 0 | 0 |
| | 133 | 0 | - |
| | 134 | 0 | 0 |
| 35 | 135 | 0 | 3 |
| | 136 | 0 | 5 |
| | 137 | 0 | 4 |



376874

| | Compuesto N° | Mostaza | Tomates |
|----|---|---------|---------|
| | 138 | 3 | 7 |
| | 139 | 0 | 0 |
| | 140 | 3 | 3 |
| 5 | 141 | 3 | 5 |
| | 142 | 4 | - |
| | 143 | 3 | - |
| | 144 | 0 | 0 |
| | 145 | 0 | 0 |
| 10 | 146 | 0 | 0 |
| | 147 | 0 | 0 |
| | 148 | 0 | 0 |
| | 149 | 2 | 2 |
| | 150 | 0 | 0 |
| 15 | 151 | 0 | 2 |
| | 152 | 0 | 0 |
| | 153 | 0 | 0 |
| | 154 | 3 | 3 |
| | 155 | 0 | 0 |
| 20 | 156 | 0 | 0 |
| | 157 | 2 | 2 |
| | 158 | 1 | 1 |
| | 159 | 2 | 3 |
| | 160 | 1 | 1 |
| 25 | 161 | 0 | 0 |
| | 162 | 3 | 4 |
| | 163 | 2 | 2 |
| | Isopropil-N-(3-cloro-fenil)- carbamato | 8 | 8 |

30

10 = no dañado; 0 = totalmente erradicado

EJEMPLO 2

En tratamiento sobre tierra arenosa no poblada de plantas se pulverizaron antes del brote de las malas hierbas

376874 24



las sustancias activas enumeradas en una cantidad de utiliza-
 ción de 0,3 kg/ha. Las sustancias activas según el invento
 fueron aplicadas en estado suspendido, mientras que el agen-
 te comparativo, isopropil-N-(3-clorofenil)-carbamato, fué pul-
 verizado en estado emulsionado. Todos los preparados fueron
 aplicados en una cantidad de utilización de agua de 600 li-
 tros/ha. Tal como se observa en la tabla, los agentes según
 el invento lograron contra tipos de malas hierbas rebeldes o
 tenaces, tales como hierba gálica, hierba cana, manzanilla y
 ortiga, un buen efecto, mientras que el agente comparativo
 isopropil-N-(3-clorofenil)-carbamato carecía predominantemen-
 te de efecto contra estas malas hierbas.

TABLA

15

| Compues- to N° | Judias | Zana- horias | Algo dón | Mosta za | Alej na | hierba gálica | hierba cana | Manza nilla | Ortiga |
|--|--------|-----------------|-------------|-------------|------------|------------------|----------------|----------------|--------|
| 21 | 10 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 67 | 10 | 10 | 10 | - | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 65 | 10 | - | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| 64 | 10 | 10 | 10 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 |
| Isopropil- N-(3-cloro fenil)-car bamato | 10 | 10 | 10 | 10 | 0 | 10 | 10 | 10 | 7 |

20

10 = no dañado

0 = totalmente erradicado

EJEMPLO 3

Cuando se utilizan después del brote, los compuestos
 enumerados en la tabla fueron pulverizados en una cantidad de



376874

24

utilización de 1 kg de sustancia activa/ha sobre plantas de cultivo, y en una cantidad de utilización de 0,5 kg de sustancia activa/ha sobre malas hierbas, emulsionados en 600 litros de agua/ha. Los resultados muestran claramente la mejor compatibilidad de los agentes según el invento con relación a las plantas de cultivo, trigo, maiz y cacahuete, mientras que el agente comparativo dañaba intensamente a estas. Además de esto, se logró con los agentes según el invento, en parte, un mejor efecto sobre malas hierbas.

5

10

TABLA

| Compuesto Nº | Trigo | Maiz | Cacahuete | Mostaza | Alsina | Hierba cana | Manza nilla | Ortiga |
|--------------|---------------------------|------|-----------|---------|--------|----------------|----------------|--------|
| 8 | - | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | - | 10 | 10 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 10 | - | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 12 | - | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 15 | 10 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 10 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 38 | 10 | 10 | 10 | 0 | 5 | 0 | 3 | 0 |
| 39 | - | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 37 | 10 | 10 | 10 | 0 | 4 | 0 | 3 | 5 |
| 33 | 10 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 55 | 10 | 10 | 10 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 60 | - | 10 | 10 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 61 | - | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 25 64 | - | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 65 | 10 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 67 | - | 10 | 10 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 69 | - | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 56 | 10 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 | <u>Agente comparativo</u> | | | | | | | |

376874 24



| Compuesto Nº | Trigo | Maiz | Cacahuete | Mostaza | Alsina | Hierba cana | Manza nilla | Ortiga |
|--|-------|------|-----------|---------|--------|----------------|----------------|--------|
| Metil-N-(3-(N'-2',2'- dimetilpropilcarbamoiloxi)fenil-carbamato | 4 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Etil-N-(3-N'-(3'-clo- rofenil)carbamoiloxi)- fenil)carbamato | - | 7 | 9 | 4 | 5 | 2 | 9 | 6 |
| 2-cloro-4-etilamino- 6-isopropilamino-1,3, 5-triazina | 1 | 10 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

10 = no dañado

0 = totalmente erradicado

15

EJEMPLO 4

Cuando se utilizan después del brote sobre arroz y mijo, los compuestos enumerados en la tabla fueron pulverizados en una cantidad de utilización de 1 kg de sustancia activa/ha sobre las plantas de cultivo, y en una cantidad de utilización de 0,5 kg/ha sobre el mijo. A partir de los resultados se desprende la mejor compatibilidad o el mayor efecto de los compuestos según el invento en comparación con los herbicidas conocidos.

20

TABLA

25

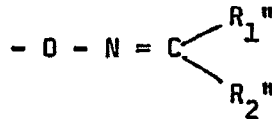
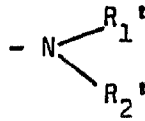
| Compuesto Nº | Arroz | Mijo |
|--------------|-------|------|
| 61 | 10 | 0 |
| 10 | 10 | 0 |
| 15 | 10 | 0 |
| 39 | 10 | 0 |

376874



radical hidrocarbonado cicloalifático eventualmente sustitui
 do una o varias veces; R_3 representa un radical hidrocarbona
 do alifático, cicloalifático, aromático o aralifático even -
 tualmente sustituido una o varias veces, un radical alcoxi o
 un radical ariloxi, o los grupos

5



10

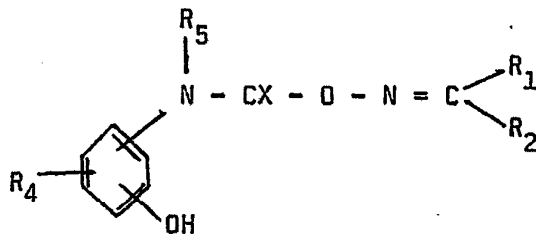
teniendo R_1^t , R_1'' , R_2^t y R_2'' los significados de R_1 y/o R_2 ,
 representando R_1^t y R_2^t además, conjuntamente con el átomo de
 nitrógeno, un anillo heterocíclico que contiene eventualmente
 otros átomos de nitrógeno y/o de oxígeno, y R_1'' y R_2'' signi-
 ficán en cada caso solos un radical heterocíclico y R_1'' repre-

15

senta además un radical hidrocarbonado alifático sustituido
 por un radical heterocíclico; R_4 y R_5 son iguales o diferen-
 tes, y representan hidrógeno o un radical hidrocarbonado ali-
 fático y X e Y son iguales o diferentes y representan oxígeno
 o azufre, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos

20

de la fórmula general

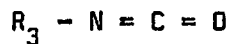


376874



en la que R₁, R₂, R₄ y R₅ tienen los significados antes citados, o eventualmente sus sales,

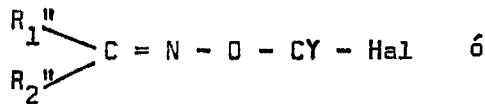
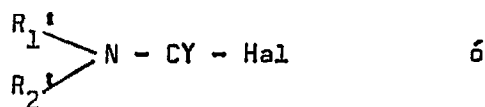
a) con isocianatos de la fórmula general



5 convenientemente en un disolvente orgánico y eventualmente con adición de un catalizador, convenientemente una base orgánica terciaria o un compuesto de estaño orgánico, o

b) se hace reaccionar con halogenuros de la fórmula general

10

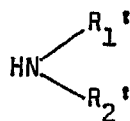


15

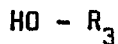
preferiblemente con adición de una base inorgánica o de una base orgánica terciaria y disueltos preferiblemente en un disolvente orgánico, o

c) se hace reaccionar con fosgeno, convenientemente con utilización de un disolvente orgánico, con adición de un agente fijador de ácido, con una amina de la fórmula general

20

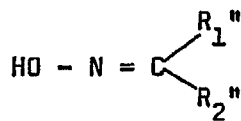


o con un alcohol o un fenol de la fórmula general



o con una oxima de la fórmula general

25





eventualmente con adición de una base inorgánica o una base orgánica terciaria, poseyendo en las fórmulas generales R'_1 , R''_1 , R^t_2 y R''_2 los significados antes citados de R_1 y/o R_2 , R_3 y X también tienen los significados antes citados y Hal representa un átomo de halógeno.

5

2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS FENILCARBAMATOS SUSTITUIDOS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 24 FEB. 1970

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Juarez", written over a horizontal line.