



379244

CLAS.	ACIC	NOI
SUBCLAS.	C	N

NUMERO 379.244.

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.

RESIDENCIA: No. 15,5-chome, Kitahama, Higashi-ku,
Osaka-shi, Osaka-fu, JAPON.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UN COMPUESTO DE N-FENILCARBAMATO".

Prioridad: Patents n.º del

ES

379244

3 U

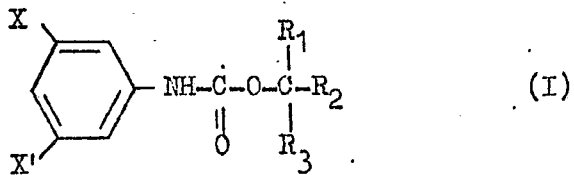


1

Este invento se refiere a nuevas composiciones anti-
microbianas y a los compuestos activos para las mismas.

5

Las citadas composiciones antimicrobianas contienen
como ingrediente activo por lo menos un compuesto de
N-fenilcarbamato de fórmula:



10

donde R_1 y R_2 son cada uno de ellos hidrógeno o alquilo inferior (v.g. metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo); R_3 es ciano, carboxilo o un grupo de fórmula $-\text{COOR}_4$ o $-\text{CON} \begin{matrix} \text{R}_5 \\ \text{R}_6 \end{matrix}$, donde R_4 es alquilo inferior (v.g. metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo) y R_5 y R_6 son cada uno de ellos hidrógeno o alquilo inferior (v.g. metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo) y X y X' son cada uno de ellos halógeno, con la condición de que R_1 y R_2 son ambos hidrógeno o grupos alquilo inferior iguales o diferentes cuando R_3 es ciano y que R_1 y R_2 son cada uno de ellos alquilo inferior cuando R_3 es carboxilo o el grupo de fórmula $-\text{COOR}_4$ donde R_4 es el definido anteriormente.

15

20

25

Ahora se ha encontrado que los citados N-fenilcarbamatos (I) presentan una intensa actividad antimicrobiana contra una amplia variedad de microorganismos incluidos los hongos fitopatógenos y los parásitos de los productos industriales. Este hallazgo constituye una inesperada y sorprendente propiedad, porque sus compuestos análogos, es decir los que contienen un solo átomo de halógeno o nin-

30

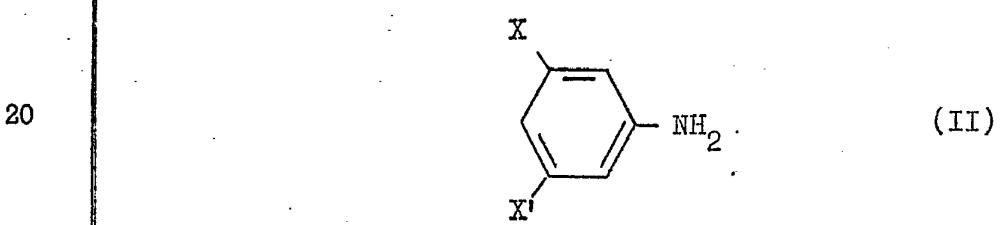
379244



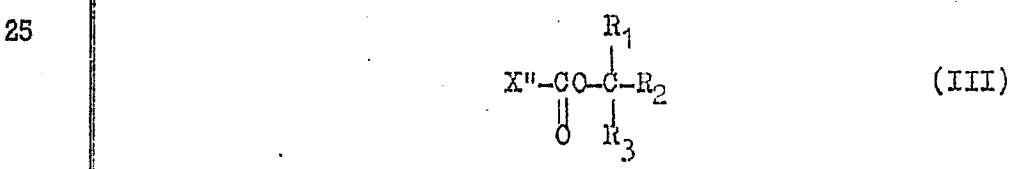
1 guño en el anillo bencénico o contienen 2 átomos de haló-
 geno pero no en las posiciones 3 y 5, no presentan activi-
 dad antimicrobiana apreciable. Además, es ventajoso que los
 N-fenilcarbamatos (I) no produzcan prácticamente ningún
 5 daño químico a las plantas ni ninguna toxicidad en los pe-
 ces, animales mamíferos y seres humanos.

10 Un objeto básico del presente invento es realizar
 las nuevas composiciones antimicrobianas. Otro objeto de
 este invento es realizar nuevos N-fenilcarbamatos con una
 marcada actividad anti-microbiana. Otro objeto de este in-
 vento es realizar un procedimiento para la preparación de
 los nuevos N-fenilcarbamatos. Estos y otros objetos se pon-
 drán en evidencia a los expertos en la técnica a la que per-
 tenece el presente invento en las descripciones que siguen.

15 De acuerdo con el presente invento, los N-fenilcar-
 bamatos (I) pueden ser preparados haciendo reaccionar una
 dihaloanilina de fórmula:



donde X y X' son los definidos anteriormente, con un halo-
 formiato de fórmula:



30 donde X'' es halógeno (v.g. cloro, bromo) y R1, R2 y R3 son
 los definidos anteriormente, en presencia de un agente eli-
 minador de ácido.

379244

30



1 Son ejemplos de la dihaloanilina (II) los siguientes:
2 3,5-difluoranilina, 3,5-dibromoanilina, 3,5-diiodo-
3 anilina, 3-cloro-5-bromoanilina, 3-cloro-5-yodoanilina,
4 etc. Como haloformiato (III) podemos citar el cloroformia-
5 to de carboximetilo, cloroformiato de metoxicarbonilmetilo,
6 cloroformiato de etoxicarbonilmetilo, cloroformiato de pro-
7 poxicarbonilmetilo, cloroformiato de carboxi-isopropilo,
8 cloroformiato de metoxicarbonilisopropilo, cloroformiato
9 de etoxicarbonilisopropilo, cloroformiato de propoxicarbo-
10 nilisopropilo, cloroformiato de butoxicarbonilisopropilo,
11 cloroformiato de α -carboxi- α -metilpropilo, cloroformiato
12 de α -metoxicarbonil- α -metilpropilo, cloroformiato de α -eto-
13 xicarbonil- α -metilpropilo, cloroformiato de α -propoxicar-
14 bonil- α -metilpropilo, cloroformiato de α -butoxicarbonil- α -
15 metilpropilo, cloroformiato de α -etoxicarbonil- α -metilbuti-
16 lo, cloroformiato de α -etoxicarbonil- α -metilamilo, cloroformi-
17 atio de α -etoxicarbonil- α -etilbutilo, cloroformiato de
18 cianometilo, cloroformiato de α -cianoetilo, cloroformiato
19 de α -cianoisopropilo, cloroformiato de α -ciano- α -metilpro-
20 pilo, cloroformiato de α -ciano- α -metilbutilo, cloroformiato
21 de carbamoilmetilo, cloroformiato de α -carbamoiletilo,
22 cloroformiato de α -carbamoilisopropilo, cloroformiato de
23 N-metilcarbamoilmetilo, cloroformiato de α -(N-metilcarba-
24 moil)etilo, cloroformiato de α -(N-metilcarbamoil)-isopro-
25 pilo, cloroformiato de N,N-dimetilcarbamoilmetilo, cloro-
26 formiato de α -(N,N-dimetilcarbamoil)etilo, cloroformiato
27 de α -(N,N-dimetilcarbamoil)isopropilo, etc.

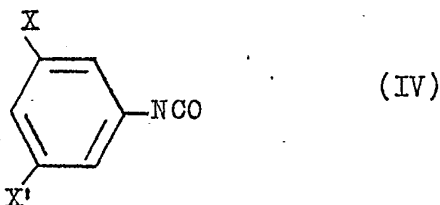
28 La reacción se lleva a cabo habitualmente tratando
29 la dihaloanilina (II) con una cantidad equimolecular del
30 haloformiato (III), en presencia de un agente eliminador



379244

1 de ácido como amina terciaria (v.g. piridina, trietilamina,
 5 dimetilanilina, dietilanilina, N-metilmorfolina) en un di-
 solvente inerte (v.g. benceno, tolueno, xileno, monocloro-
 benceno, dicloroetano, tetracloroetileno, tetracloruro de
 10 carbono, éter), a una temperatura comprendida entre 0° y
 50°C, con agitación. El producto puede ser recuperado fácil-
 mente de la mezcla de reacción lavando esta última con agua
 y evaporando el disolvente.

10 Alternativamente, el compuesto de N-fenilcarbamato
 (I) puede ser preparado haciendo reaccionar un isocianato
 de fenilo de fórmula:



15 donde X y X' son los definidos anteriormente, con un al-
 cohol de fórmula:



20 donde R₁, R₂ y R₃ son los definidos anteriormente.

25 Son ejemplos del isocianato de fenilo (IV) los si-
 guientes: isocianato de 3,5-difluorfenilo, isocianato de
 3,5-dibromofenilo, isocianato de 3,5-diiodofenilo, isocia-
 nato de 3-cloro-5-bromofenilo, isocianato de 3-fluor-5-
 30 clorofenilo, etc. Como alcohol (V) podemos citar el ácido
 glicólico, glicolato de metilo, glicolato de etilo, glico-
 lato de propilo, ácido α,α-dimetilglicólico, α,α-dimetil-
 glicolato de metilo, α,α-dimetilglicolato de etilo, α,α-
 dimetilglicolato de propilo, α,α-dimetilglicolato de butilo,

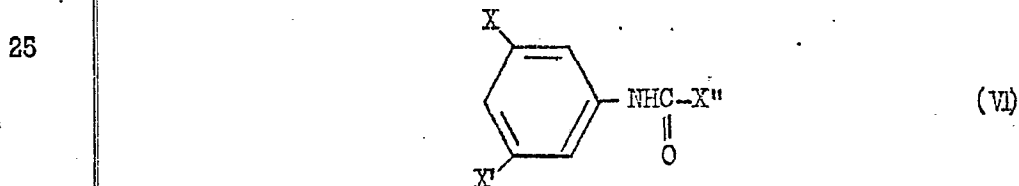


379244

1 ácido α -metil- α -etilglicólico, α -metil- α -etilglicolato de
metilo, α -metil- α -etilglicolato de etilo, α -metil- α -etil-
glicolato de propilo, α -metil- α -etilglicolato de butilo,
5 α -metil- α -propilglicolato de etilo, α -metil- α -butilglicola-
to de etilo, α -etil- α -propilglicolato de etilo, hidroxiace-
tonitrilo, lactonitrilo, cianohidrina de acetona, α -etil- α -
hidroxiaconitrilo, α -etil-lactonitrilo, α -propil-lactoni-
trilo, glicolamida, lactamida, α -hidroxi-isobutiramida,
N-metilglicolamida, N-metil-lactamida, N-metil- α -hidroxi-
10 isobutiramida, N,N-dimetilglicolamida, N,N-dimetil-lacta-
mida, N,N-dimetil- α -hidroxi-isobutiramida, etc.

La reacción se efectúa normalmente tratando el iso-
cianato de fenilo (IV) con una cantidad equimolecular del
alcohol (V) en un disolvente inerte (v.g. benceno, tolueno,
15 xileno, éter isopropílico, tetrahidrofurano, cloroformo,
tetracloruro de carbono), si es necesario en presencia de
una cantidad catalítica de una amina terciaria (v.g. trietil-
amina, piridina, dimetilanelina, dietilanelina, N-metilmor-
folina), a una temperatura comprendida entre la ambiente
20 y 100°C. El producto puede ser recuperado fácilmente de la
mezcla de reacción por evaporación del disolvente.

Alternativamente, el compuesto de N-fenilcarbamato
(I) puede prepararse haciendo reaccionar un haluro de N-
fenilcarbamoilo de fórmula:



donde X, X' y X'' son los definidos anteriormente, con el
alcohol (V), en presencia de un agente eliminador de ácido.

30 Son ejemplos de los haluros de N-fenilcarbamoilo (VI)



1 los siguientes: cloruro de N-(3,5-difluorfenil)carbamoilo,
cloruro de N-(3,5-dibromofenil)carbamoilo, cloruro de
N-(3,5-diiodofenil)carbamoilo, cloruro de N-(3-cloro-5-
5 bromofenil)carbamoilo, cloruro de N-(3-cloro-5-yodofenil)-
carbamoilo, etc. Los ejemplos del alcohol (V) son los des-
critos anteriormente.

La reacción se efectúa normalmente tratando el ha-
luro de N-fenilcarbamoilo (VI) con una cantidad equimole-
cular del alcohol (V), en presencia de un agente eliminador
10 de ácido como una amina terciaria (v.g. piridina, trietil-
amina, dimetilanimilina, dietilanimilina, N-metilmorfolina),
favorablemente en un disolvente inerte (v.g. benceno, tolu-
eno, xileno, monoclorobenceno, cloroformo, éter isopropílico,
éter, tetracloruro de carbono), a una temperatura compren-
15 dida entre 0 y 50°C, con agitación. El producto puede ser
recuperado de la mezcla de reacción lavando esta última
con agua y ácido clorhídrico al 5 %, secando la capa de
disolvente orgánico lavada y evaporando el disolvente.

Entre los compuestos de N-fenilcarbamato así obte-
nidos, son nuevos compuestos aquellos en los que R₁ y R₂
20 son cada uno de ellos hidrógeno o alquilo inferior, R₃ es
ciano, carboxilo o un grupo de fórmula $-\text{COOR}_4$ o $-\text{CON} \begin{matrix} \text{R}_5 \\ \text{R}_6 \end{matrix}$,
donde R₄ es alquilo inferior y R₅ y R₆ son cada uno de
ellos hidrógeno o alquilo inferior y X y X' son ambos haló-
25 geno, con la condición de que X y X' no son simultáneamente
cloro cuando R₃ es ciano, que R₁ y R₂ son cada uno de ellos
alquilo inferior y X y X' no son simultáneamente cloro
cuando R₃ es el grupo de fórmula $-\text{COOR}_4$ donde R₄ es el de-
finido anteriormente y que R₁ y R₂ son cada uno de ellos
30 alquilo inferior cuando R₃ es carboxilo.

379244

30 MAR 1970



1 Como se ha indicado anteriormente, los compuestos
de N-fenilcarbamato (I) del presente invento ejercen una
intensa actividad antimicrobiana contra varios microorganismos
5 incluidos los hongos fitopatógenos (v.g. Pyricularia
oryzae, Cochliobolus miyabeanus, Xanthomonas oryzae, Xantho-
monas citri, Sphaerotheca fuliginea, Pellicularia sasakii,
Pellicularia filamentosa, Fusarium oxysporum, Corticium
rolfssi, Botrytis cinerea, Sclerotinia sclerotiorum,
10 Alternaria kikuchiana, Alternaria mali, Glomerella cingu-
lata, Pythium aphanidermatum, Helminthosporium sigmoidium)
y los parásitos de los productos industriales (v.g. Asper-
gillus niger).

 Por lo tanto, los compuestos de N-fenilcarbamato (I)
son útiles como agentes antimicrobianos, especialmente en
15 el campo de los fungicidas agrícolas y de los fungicidas
industriales y además se espera que sean útiles como micro-
bicidas farmacéuticos. En otras palabras, pueden ser utili-
zados como productos químicos agrícolas para la prevención
o inhibición de las enfermedades de las plantas causadas
20 por los hongos y bacterias fitopatógenos. También pueden
ser utilizados como productos químicos industriales para
la prevención o inhibición de las manchas sobre los produc-
tos industriales. Los compuestos de N-fenilcarbamato de
fórmula (I) en los que R₃ es carboxilo pueden ser utiliza-
25 dos en forma de sal de un metal alcalino, así como en forma
de ácido libre.

 Para el citado uso, los compuestos de N-fenilcarba-
mato (I) pueden ser empleados como tales pero, en la mayor
parte de los casos prácticos, se diluyen con un vehículo o
vehículos adecuados para obtener una forma de preparación
30

379244

30



1 convencional tal como polvo fino, polvo mojable, atomiza-
ción oleosa, aerosol, tabletas, concentrado emulsionable,
gránulos esféricos o gránulos cilíndricos. Además de los
5 compuestos de N-fenilcarbamato (I), estas composiciones an-
timicrobianas pueden contener uno o más fungicidas (v.g.
Elasticidin S, Kasugamycin, Polyoxin, Cellocidin, 3-[2-(3,5-
dimetil-2-oxociclohexil)-2-hidroxietyl]glutarimida, estrept-
tomicina, griseofulvina, pentacloronitrobenzeno, pentacloro-
10 rofenol, hexaclorobenzeno, alcohol pentaclorobencílico,
pentaclorobenzaldoxima, 2,6-dicloro-4-nitroanilina, etilen-
bis(ditiocarbamato) de cinc, dimetiltiocarbamato de cinc,
etilen-bis(ditiocarbamato)manganoso, disulfuro de bis(dime-
tiltlocarbamoilo), 2,4,5,6-tetracloroisofaltonitrilo, 2,3-
15 dicloro-1,4-naftoquinona, tetracloro-p-benzoquinona, p-dime-
tilaminobenzodiazosulfonato sódico, crotonato de 2-(1-me-
tilheptil)-4,6-dinitrofenilo, acetato de 2-heptadecilimida-
zolina, 2,7-dicloro-6-(o-cloroanilina)-S-triazina, acetato
de dodecilguanidina, S,S-ditiocarbonato de 6-metil-2,3-
20 quinoxalinditiol cíclico, tritiocarbonato de 2,3-quinox-
alinditiol cíclico, N-triclorometiltio-4-ciclohexeno-1,2-
dicarboximida, N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-4-ciclohexen-
1,2-dicarboximida, N-(3,5-diclorofenil)maleimida, N-(3,5-
diclorofenil)succinimida, N-(3,5-diclorofenil)itaconimida,
3-(3,5-diclorofenil)-5,5-dimetiloxazolidin-2,4-diona, 2,3-
25 dihidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4,4-dióxido, 2,3-dihidro-
5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxazina, 1-(N-n-butylcarbamoil)-
2-metoxycarbonilaminobencimidazol, S-bencilfosforotioato
de O,O-dietilo, S,S-difenilfosforoditioato de O-etilo,
S-bencil-S-etilfosforoditioato de O-butilo, fosfato de
30 O-etil-O-fenil-O-(2,4,5-triclorofenilo), fosforotioato de

POOR
QUALITY



379244

1 0,0-dimetil-0-(3-metil-4-nitrofenilo), 0,0-dimetilfosforoditioato de S-[1,2-bis(etoxicarbonil)etilo], S-(N-metilcarbamoilmetil)fosforoditioato de 0,0-dimetilo, tiofosfato
5 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triazina, ácido 2,4-dicloro-
fenoxiacético y sus sales y ésteres, ácido 2-metil-4-cloro-
fenoxiacético y sus sales y ésteres, éter 2,4-diclorofenil-
4'-nitrofenílico, pentaclorofenolato sódico, N-(3,4-dicloro-
10 fenil)propionamida, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea,
 α,α,α -trifluor-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-p-toluidina,
2-cloro-2',6'-dietil-N-(metoximetil)acetamida, N-metilcarbamato de 1-naftilo, N-(3,4-diclorofenil)carbamato de metilo, N,N-dimetiltiolcarbamato de 4-clorobencilo, N,N-dialil-
15 2-cloroacetamida, β -(2,4-diclorofenoxi)acrilato de etilo,
 β -(2,4-diclorofenoxi)acrilato de ciclohexilo, etc. Las composiciones microbianas también pueden contener uno o más materiales conocidos por su actividad como insecticidas, nematocidas, acaricidas, herbicidas, fertilizantes, acondicionadores del terreno, desinfectantes del suelo o reguladores del crecimiento de las plantas.

Son ejemplos de composiciones microbianas típicas de acuerdo con este invento las siguientes:

25 (a) Polvos finos obtenidos por dispersión de uno por lo menos de los compuestos de N-fenilcarbamato (I) como ingrediente activo, a una concentración de 0,1 a 50 % en peso en un vehículo inerte (v.g. talco, tierra de diatomeas, serrín de madera, arcilla).

30 (b) Polvos mojables obtenidos por dispersión de uno por lo menos de los compuestos de N-fenilcarbamato (I) como

379244



1 ingrediente activo, a una concentración de 0,1 a 80 % en
peso en un vehículo adsorbente inerte (v.g. tierra de dia-
tomeas) junto con un agente humectante y/o dispersante,
5 por ejemplo una sal de metal alcalino de un sulfato alifá-
tico de cadena larga, un derivado de ácido sulfúrico par-
cialmente neutralizado de un aceite de petróleo o de un
glicérido natural o un producto de condensación de un óxido
de alquileo con un ácido orgánico.

10 (c) Concentrados emulsionables obtenidos por dis-
persión de uno por lo menos de los compuestos de N-fenil-
carbamato (I) como ingrediente activo, a una concentración
de 0,1 a 50 % en peso en un disolvente orgánico (v.g. dime-
tilsulfóxido) más un emulgente tal como la sal de metal al-
calino de un sulfato alifático de cadena larga, un derivado
15 de ácido sulfúrico parcialmente neutralizado de un aceite
de petróleo o de un glicérido natural o un producto de con-
densación de un óxido de alquileo con un ácido orgánico.

(d) Composiciones de los compuestos de N-fenilcar-
bamato (I) formuladas de la manera comúnmente empleada en
la técnica para la preparación de gránulos, polvos finos
20 y aerosoles microbicidas.

Las realizaciones prácticas y actualmente preferidas
del presente invento están mostradas ilustrativamente en
los siguientes ejemplos. En estos ejemplos, las partes y
porcentajes se dan en peso.
25

EJEMPLOS 1-8

A una solución de 0,1 moles de la dihaloanilina (II)
y 0,12 moles de piridina en 100 g de tolueno, se añaden en
porciones 0,1 moles del haloformiato (III), con agitación,
30 mientras se mantiene la temperatura entre 5° y 15° C. La

379244

30



1 mezcla resultante se agita a 20°C durante 1 hora. La mezcla
de reacción se lava con agua fría y ácido clorhídrico al
5 %, se seca sobre sulfato sódico anhidro y se concentra
bajo presión reducida dando el compuesto de N-fenilcarba-
5 mato (I).

Algunos de los compuestos de N-fenilcarbamato (I)
preparados por el procedimiento anterior se encuentran en
la Tabla I.

10

15

20

25

30

-13- Bm
30 ABR 1970
379244

30 ABR 1970
TABLA I

379244

Nº	Material de partida		Producto	Análisis elemental					
	Dihalooanilina (I)	Haloformiato (III)		Compuesto de N-fenilcarbamato (II)	p.f. (°C)	Rend. (%)	C (%)	H (%)	N (%)
5	1	<chem>Clc1ccc(N)cc1Cl</chem> <chem>ClC(=O)CC#N</chem>	<chem>Clc1ccc(NC(=O)OCC#N)cc1Cl</chem>	138,0 140,5	96	Calc. 44,11 Enc. 44,00	2,47 2,45	11,43 11,28	28,94 28,85
10	2	<chem>Clc1ccc(N)cc1Cl</chem> <chem>CC(C)C(=O)CC#N</chem>	<chem>Clc1ccc(NC(=O)OC(C)C)cc1Cl</chem>	144,5 146,5	99	Calc. 48,37 Enc. 48,43	3,69 3,56	10,26 10,10	25,96 25,92
15	3	<chem>BrC1=CC=C(N)C=C1Br</chem> <chem>CC(C)C(=O)CC#N</chem>	<chem>BrC1=CC=C(NC(=O)OC(C)C)C=C1Br</chem>	120,0 121,0	95	Calc. 36,49 Enc. 36,48	2,78 2,91	7,74 7,77	44,15 43,94
20	4	<chem>BrC1=CC=C(N)C=C1Br</chem> <chem>CC(C)C(=O)OCC#N</chem>	<chem>BrC1=CC=C(NC(=O)OCC(C)C)C=C1Br</chem>	90,0 91,0	80	Calc. 41,21 Enc. 41,25	4,38 4,23	3,20 3,49	36,56 36,36
25	5	<chem>Ic1ccc(N)cc1I</chem> <chem>CC(C)C(=O)CC#N</chem>	<chem>Ic1ccc(NC(=O)OC(C)C)cc1I</chem>	151,0 152,0	85	Calc. 28,97 Enc. 28,97	2,21 2,36	6,14 6,05	55,66 55,29
30	6	<chem>Ic1ccc(N)cc1I</chem> <chem>CC(C)C(=O)OCC#N</chem>	<chem>Ic1ccc(NC(=O)OCC(C)C)cc1I</chem>	116,0 117,0	83	Calc. 33,92 Enc. 34,01	3,61 3,48	2,64 2,66	47,79 47,83
35	7*)	<chem>Clc1ccc(N)cc1Cl</chem> <chem>CC(C)C(=O)OCC#N</chem>	<chem>Clc1ccc(NC(=O)OC(C)C)cc1Cl</chem>	172,5 173,0	89	Calc. 43,34 Enc. 43,20	3,64 3,53	10,11 10,08	25,59 25,71
40	8*)	<chem>BrC1=CC=C(N)C=C1Br</chem> <chem>CC(C)C(=O)OCC#N</chem>	<chem>BrC1=CC=C(NC(=O)OC(C)C)C=C1Br</chem>	135,5 136,5	98	Calc. 32,81 Enc. 32,58	2,75 2,80	7,65 7,56	43,67 42,98

*) En lugar de piridina se utiliza N,N-dietilpiridina.

30 ABR 1970

379244

3

TABLA I

Material de partida		Producto			
Nº	Dihaloanilina (I)	Haloformiato (III)	Compuesto de N-fenilcarbamato (I)	p.f. (°C)	Re. (%)
1		$\text{ClCO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CN}$		138,0 140,5	90
2		$\text{ClCO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CN}$		144,5 146,5	90
3		$\text{ClCO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CN}$		120,0 121,0	90
4		$\text{ClCO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$		90,0 91,0	80
5		$\text{ClCO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CN}$		151,0 152,0	80
6		$\text{ClCO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$		116,0 117,0	80
7*)		$\text{ClCO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CONH}_2$		172,5 173,0	80
8*)		$\text{ClCO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CONH}_2$		135,5 136,5	90

*) En lugar de piridina se utiliza N,N-di-etilanilina.

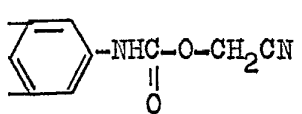
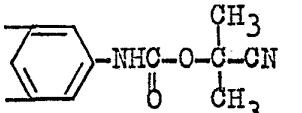
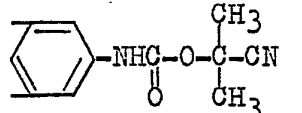
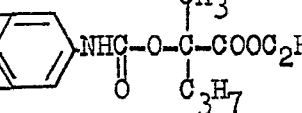
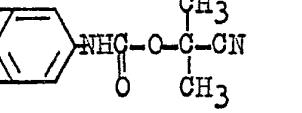
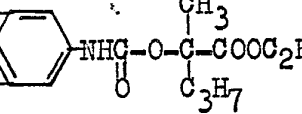
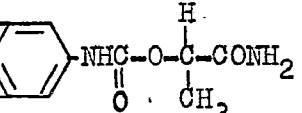
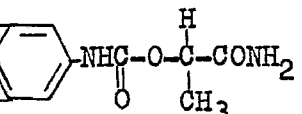
30 ABR 1970

-13- Bm

379244



TABLA I

		Producto		Análisis elemental			
to	Compuesto de N-fenilcarbamato (I)	p.f. (°C)	Rend. (%)	C (%)	H (%)	N (%)	halógeno (%)
	Cl  Cl	138,0 140,5	96	Calc. 44,11 Enc. 44,00	2,47 2,45	11,43 11,28	28,94 28,85
	Cl  Cl	144,5 146,5	99	Calc. 48,37 Enc. 48,43	3,69 3,56	10,26 10,10	25,96 25,92
	Br  Br	120,0 121,0	95	Calc. 36,49 Enc. 36,48	2,78 2,91	7,74 7,77	44,15 43,94
H ₅	Br  Br	90,0 91,0	80	Calc. 41,21 Enc. 41,25	4,38 4,23	3,20 3,49	36,56 36,36
	I  I	151,0 152,0	85	Calc. 28,97 Enc. 28,97	2,21 2,36	6,14 6,05	55,66 55,29
H ₅	I  I	116,0 117,0	83	Calc. 33,92 Enc. 34,01	3,61 3,48	2,64 2,66	47,79 47,83
	Cl  Cl	172,5 173,0	89	Calc. 43,34 Enc. 43,20	3,64 3,53	10,11 10,08	25,59 25,71
	Br  Br	135,5 136,5	98	Calc. 32,81 Enc. 32,58	2,75 2,80	7,65 7,56	43,67 42,98

liza N,N-dietilanilina.

379244

30



1

EJEMPLOS 9-13

Una solución de 0,1 moles de fenilisocianato (IV), 0,1 moles de alcohol (V) y trazas de piridina en 100 ml de éter isopropílico se deja en reposo a la temperatura ambiente durante 6 horas. La mezcla de reacción se concentra bajo presión reducida dando el compuesto de N-fenilcarbamato (I).

5

Algunos de los compuestos de N-fenilcarbamato (I) preparados por el procedimiento anterior se encuentran en la Tabla II.

10

15

20

25

30

379244

TABLE II

379244



Nº	Material de partida		Producto		Análisis elemental				
	Fenilsocianato (IV)	Alcohol (V)	Compuesto de N-fenilcarbamato (I)	P.f. (°C)	Rend. (%)	C (%)	H (%)	N (%)	halógeno (%)
9	<chem>BrC1=CC=C(C=C1)N=C=S</chem>	<chem>HO-CH2-CN</chem>	<chem>BrC1=CC=C(C=C1)NC(=O)OCC#N</chem>	124,5 128,0	82	Calc. 32,37 Enc. 32,47	1,81 1,84	8,39 8,45	47,85 47,44
10	<chem>BrC1=CC=C(C=C1)N=C=S</chem>	<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC2=CC=C(C=C2)N=C=S</chem>	<chem>BrC1=CC=C(C=C1)NC(=O)OC(C)C(=O)OC2=CC=C(C=C2)N</chem>	88,0 89,5	73	Calc. 41,21 Enc. 41,22	4,38 4,20	3,20 3,16	36,56 36,63
11	<chem>IC1=CC=C(C=C1)N=C=S</chem>	<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC2=CC=C(C=C2)N=C=S</chem>	<chem>IC1=CC=C(C=C1)NC(=O)OC(C)C(=O)OC2=CC=C(C=C2)N</chem>	116,0 117,0	86	Calc. 33,92 Enc. 33,98	3,61 3,52	2,64 2,64	47,79 47,57
12	<chem>ClC1=CC=C(C=C1)N=C=S</chem>	<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC2=CC=C(C=C2)N=C=S</chem>	<chem>ClC1=CC=C(C=C1)NC(=O)OC(C)C(=O)OC2=CC=C(C=C2)N</chem>	172,0 173,0	81	Calc. 43,34 Enc. 43,37	3,64 3,42	10,11 10,16	25,59 25,43
13	<chem>ClC1=CC=C(C=C1)N=C=S</chem>	<chem>CC(C)C(O)C(=O)OC2=CC=C(C=C2)N=C=S</chem>	<chem>ClC1=CC=C(C=C1)NC(=O)OC(C)C(=O)OC2=CC=C(C=C2)N</chem>	138,5 142,0	86	Calc. 47,23 Enc. 47,11	4,62 4,57	9,18 9,05	23,24 23,22

379244

TABLE II

Material de partida		Producto			
Nº	Fenilisocianato (IV)	Alcohol (V)	Compuesto de N-fenilcarbamato (I)	p.f. (°C)	Rend (%)
	9		HO-CH ₂ CN		124,5 128,0
10		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$		88,0 89,5	73
11		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$		116,0 117,0	86
12		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		172,0 173,0	81
13		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CON} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		138,5 142,0	86

79244

TABLA II

379244



Producto

1	Compuesto de N-fenilcarbamato (I)	p.f. (°C)	Rend. (%)	Análisis elemental				
				C (%)	H (%)	N (%)	halógeno (%)	
	<chem>BrC1=CC=C(NC(=O)OCC#N)C=C1</chem>	124,5 128,0	82	Calc. Enc.	32,37 32,47	1,81 1,84	8,39 8,45	47,85 47,44
$2H_5$	<chem>BrC1=CC=C(NC(=O)OC(C)C(=O)OCC)C=C1</chem>	88,0 89,5	73	Calc. Enc.	41,21 41,22	4,38 4,20	3,20 3,16	36,56 36,63
$2H_5$	<chem>IC1=CC=C(NC(=O)OC(C)C(=O)OCC)C=C1</chem>	116,0 117,0	86	Calc. Enc.	33,92 33,98	3,61 3,52	2,64 2,64	47,79 47,57
I_2	<chem>ClC1=CC=C(NC(=O)OC(C)C(=O)N)C=C1</chem>	172,0 173,0	81	Calc. Enc.	43,34 43,37	3,64 3,42	10,11 10,16	25,59 25,43
	<chem>CC1=C(Cl)C=C(NC(=O)OC(C)C(=O)N)C=C1</chem>	138,5 142,0	86	Calc. Enc.	47,23 47,11	4,62 4,57	9,18 9,05	23,24 23,22

379244

30



1

EJEMPLOS 14-18

5

A una solución de 0,1 moles del haluro de N-fenilcarbamoilo (VI) y 0,1 moles del alcohol (V) en 100 g de tolueno, se añaden gota a gota 0,12 moles de piridina, a 5-15°C, con agitación y después se continúa agitando a 20°C durante 1 hora. La mezcla de reacción se trata como en el Ejemplo 1 para dar el compuesto de N-fenilcarbamato (I).

10

Algunos de los compuestos de N-fenilcarbamato (I) preparados por el procedimiento anterior se encuentran en la Tabla III.

15

20

25

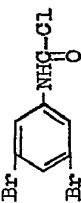
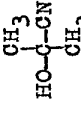
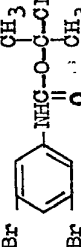

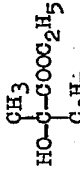
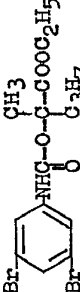
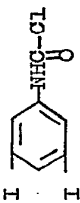
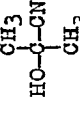
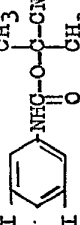

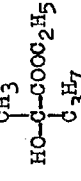
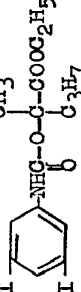

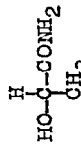
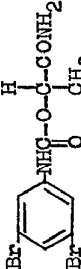
30

379244

TABLA III

379244

1

Nº	Material de partida		Compuesto de N-fenilicarbamato (I)		Producto		Análisis elemental			
	Haluro de N-fenilcarbamilo (VI)	Alcohol (V)	CH ₃ HO-C-CN CH ₃	Br	P.f. (°C)	Rend. (%)	C (%)	H (%)	N (%)	halógeno (%)
14				Br	118,0 121,0	95	Calc. 36,49 Enc. 36,35	2,78 2,74	7,74 7,73	44,15 44,01
15				Br	88,0 90,0	97	Calc. 41,21 Enc. 41,38	4,38 4,43	3,20 3,11	36,56 36,27
16				I	151,0 152,0	94	Calc. 28,97 Enc. 29,05	2,21 2,13	6,14 5,92	55,66 55,22
17				I	115,0 116,5	95	Calc. 33,92 Enc. 33,86	3,61 3,75	2,64 2,50	47,79 47,34
18				Br	134,0 136,0	94	Calc. 32,81 Enc. 32,76	2,75 2,93	7,65 7,74	43,67 43,22

5

10

15

20

25

30



379244

TABLA III

Nº	Material de partida		Producto	
	Haluro de N-fenil carbamoilo (VI)	Alcohol (V)	Compuesto de N-fenilcarbamato (I)	p.f. (°C) Re (%)
5				
14		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		118,0 121,0 9
10		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$		88,0 90,0 9
16		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		151,0 152,0 9
15		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$		115,0 116,5 9
20		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		134,0 136,0 9

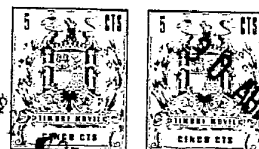
25

30

79244

TABLE III

3792



Alcohol (V)	Compuesto de N-Fenilcarbamato (I)	Producto		Análisis elemental				
		p.f. (°C)	Rend. (%)	C (%)	H (%)	N (%)	halógeno (%)	
CH ₃ -CN CH ₃		118,0	95	Calc.	36,49	2,78	7,74	44,15
		121,0		Enc.	36,35	2,74	7,73	44,01
CH ₃ -COOC ₂ H ₅ C ₃ H ₇		88,0	97	Calc.	41,21	4,38	3,20	36,56
		90,0		Enc.	41,38	4,43	3,11	36,27
CH ₃ -CN CH ₃		151,0	94	Calc.	28,97	2,21	6,14	55,66
		152,0		Enc.	29,05	2,13	5,92	55,22
CH ₃ -COOC ₂ H ₅ C ₃ H ₇		115,0	95	Calc.	33,92	3,61	2,64	47,79
		116,5		Enc.	33,86	3,75	2,50	47,34
-CONH ₂ CH ₃		134,0	94	Calc.	32,81	2,75	7,65	43,67
		136,0		Enc.	32,76	2,93	7,74	43,22

379244



EJEMPLO 19

(A) Preparación de un polvo fino:

Se trituran 2 partes del compuesto N-fenilcarbazato (I: $R_1 = CH_3$; $R_2 = n-C_3H_7$; $R_3 = COOC_2H_5$; $X = X' = I$) y 98 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 2 % de ingrediente activo. El polvo fino es aplicable como tal.

(B) Preparación de un polvo fino:

Se trituran 3 partes del compuesto de N-fenilcarbazato (I: $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = CN$; $X = X' = Cl$) y 97 partes de talco y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 3 % de ingrediente activo. El polvo fino es aplicable como tal.

(C) Preparación de un polvo fino:

Se trituran 2 partes del compuesto de N-fenilcarbazato (I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Cl$) y 98 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 2 % de ingrediente activo. El polvo fino es aplicable como tal.

(D) Preparación de un polvo fino:

Se trituran 2 partes de compuesto de N-fenilcarbazato (I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Br$) y 98 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 2 % de ingrediente activo. El polvo es aplicable como tal.

(E) Preparación de un polvo mojable:

Se trituran 50 partes de compuesto de N-fenilcarbazato (I: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CN$; $X = X' = Br$), 5 partes de un agente mojable (alquilbenceno-sulfonato) y 45 partes de tierra de diatomeas y se mezclan bien para formar un polvo



379244 3

1 mojable que contiene 50 % de ingrediente activo. El polvo
mojable se diluye con agua y después se aplica.

(F) Preparación de un polvo mojable:

5 Se trituran 50 partes del compuesto de N-fenilcarbamato
(I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CON(CH_3)_2$; $X = X' = Cl$) 5 partes de un agente moja-
ble (alquilbenzenosulfonato) y 45 partes de tierra de diatomas y se mezclan bien pa-
ra formar un polvo mojable que contiene 50 % de ingrediente activo.
El polvo mojable se diluye con agua y después se aplica.

(G) Preparación de un concentrado emulsionable:

10 Se mezclan bien 10 partes de compuesto de N-fenilcar-
bamato (I: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CN$; $X = X' = Cl$), 80 partes
de dimetilsulfóxido y 10 partes de un emulgente (éter poli-
oxietilenfenilfenólico) para formar un concentrado emulsio-
nable que contiene 10 % de ingrediente activo. El concen-
15 trado emulsionable se diluye con agua y después se aplica.

(H) Preparación de un concentrado emulsionable:

20 Se mezclan bien 10 partes de N-fenilcarbamato (I:
 $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CONHC_3H_7$; $X = X' = Cl$), 80 partes
de dimetilsulfóxido y 10 partes de un emulgente (éter po-
lioxietilenfenilfenólico) para formar un concentrado emul-
sionable que contiene 10 % de ingrediente activo. El con-
centrado emulsionable se diluye con agua y después se apli-
ca.

(I) Preparación de gránulos:

25 Se trituran 5 partes de compuesto de N-fenilcarbamato
(I: $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = CN$; $X = X' = Cl$), 93,5 partes de
arcilla y 1,5 partes de un agente aglutinante (alcohol po-
livinílico) y se mezcla bien. La mezcla se amasa con agua
y se granula para formar unos gránulos que contienen 5 %
30 de ingrediente activo. Los gránulos son aplicables como

379244



1 tales.

(J) Preparación de gránulos:

5 Se trituran 5 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 = H$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Cl$), 93,5 partes de arcilla y 1,5 partes de un agente aglutinante (alcohol polivinílico) y se granulan formando gránulos que contienen 5 % de ingrediente activo. Los gránulos son aplicables como tales.

(K) Preparación de un polvo fino complejo:

10 Se trituran 2 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_3H_7$; $R_3 = COOC_2H_5$; $X = X' = Br$), 1,5 partes de S-etil-S-bencilfosforoditiolato de O-n-butilo y 96,5 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 3,5 % de ingredientes activos. El polvo fino es aplicable como tal.

(L) Preparación de un polvo fino complejo:

15 Se trituran 1,4 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH$; $X = X' = Cl$), 0,1 partes de Kasugamycin, 2 partes de fosforotioato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo), 1,5 partes de N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo y 95 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 5 % de los ingredientes activos. El polvo fino es aplicable como tal.

(M) Preparación de un polvo fino complejo:

25 Se trituran 2 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = CH$; $X = X' = Cl$), 2 partes de N-(3',5'-diclorofenil)succinimida y 96 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 4 % de ingredientes activos. El polvo fino es aplicable como tal.

30



379244 30

1 (N) Preparación de un polvo fino complejo:

5 Se trituran 2 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = CN$; $X = X' = Br$), 1 parte de etilen-bis(ditiocarbamato) de cinc, 0,2 partes de Polyoxin y 96,8 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 3,2 % de ingredientes activos. El polvo fino es aplicable como tal.

(O) Preparación de un polvo fino complejo:

10 Se trituran 2 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Cl$), 1,5 partes de S-etil-S-bencilfosforoditioato de O-n-butilo y 96,5 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 3,5 % de ingredientes activos. El polvo fino es aplicable como tal.

15 (P) Preparación de un polvo fino complejo:

20 Se trituran 1,4 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Br$), 0,1 partes de Kasugamycin, 2 partes de fosforotioato de O,0-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo), 1,5 partes de N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo y 95 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 5 % de ingredientes activos. El polvo fino es aplicable como tal.

(Q) Preparación de un polvo fino complejo:

25 Se trituran 2 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Cl$), 2 partes de N-(3',5'-diclorofenil)succinimida y 96 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 4 % de ingredientes activos. El polvo fino es aplicable como tal.

30

379244



1970

1 (R) Preparación de un polvo fino complejo:

5 Se trituran 2 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CON(CH_3)_2$; $X = X' = Cl$), 1 parte de etilen-bis(ditiocarbamato) de cinc, 0,2 partes de Polyoxin PS y 96,8 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 3,2 % de ingredientes activos. El polvo fino es aplicable como tal.

(S) Preparación de un polvo mojable complejo:

10 Se trituran 15 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CN$; $X = X' = Cl$), 20 partes de pentacloronitrobenceno, 15 partes de N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida, 45 partes de tierra de diatomeas y 5 partes de un agente humectante (alquilbencenosulfonato) y se mezclan bien para formar un polvo mojable que contiene 50 % de ingredientes activos. El polvo mojable se diluye con agua y después se aplica.

(T) Preparación de un polvo mojable complejo:

20 Se trituran 30 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = CH_3$; $R_2 = n-C_3H_7$; $R_3 = COOC_2H_5$; $X = X' = I$), 10 partes de 1-(N-n-butylcarbamoil)-2-metoxicarbonilaminobencimidazol, 10 partes de S,S-ditiocarbonato de 6-metil-2,3-quinoxalinditiol cíclico, 5 partes de un agente humectante (alquilbencenosulfonato) y 45 partes de tierra de diatomeas y se mezclan bien para formar un polvo mojable que contiene 50 % de ingredientes activos. El polvo mojable se diluye con agua y después se aplica.

(U) Preparación de un polvo mojable complejo:

30 Se trituran 30 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Br$), 10 partes de pentacloronitrobenceno, 20 partes de N-(1,1,2,2-

379244

30



1 tetracloroetiltilio)-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida, 45 partes de tierra de diatomeas y 5 partes de un agente humectante (alquilbencenosulfonato) y se mezclan bien para formar un polvo mojable que contiene 50 % de ingredientes activos.

5 (V) Preparación de un polvo mojable complejo:

Se trituran 30 partes de compuesto de N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Cl$), 10 partes de 1-(N-n-butylcarbamoil)-2-metoxycarbonilaminobencimidazol, 10 partes de S,S-ditiocarbonato de 6-metil-2,3-quinoxalinditiol cíclico, 5 partes de un agente humectante (alquilbencenosulfonato) y 45 partes de tierra de diatomeas y se mezclan bien para formar un polvo mojable que contiene 50 % de ingredientes activos. El polvo mojable se diluye con agua y después se aplica.

15 A continuación se presentan algunos de los resultados de los ensayos que corroboran la actividad antimicrobiana de los compuestos de N-fenilcarbamato (I).

Ensayo 1

20 Un polvo fino que contiene una concentración determinada del compuesto o compuestos de ensayo se aplica a unas plantas de arroz cultivadas en el campo y desarrolladas hasta la fase de 3 ó 4 hojas, a razón de 3 kg por área. Transcurrido 1 día, se pulverizan las plantas para inocular una suspensión de esporas de Pyricularia oryzae. Diez días después, se cuenta el número de manchas enfermas. Los resultados se encuentran en la Tabla IV, de la que puede deducirse que los compuestos de N-fenilcarbamato (I) tienen una actividad antifúngica más intensa que los agentes antifúngicos conocidos y, cuando se aplica junto con agentes antifúngicos conocidos, produce un evidente efecto sinérgico.

25

30

379244

30



TABLA IV

	Compuesto de ensayo	Concentración (%)	Número de manchas enfermas por hoja
1	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CN$; $X = X' = Cl$)	2,0	14,2
5	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = CN$; $X = X' = Cl$)	2,0	16,3
	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = COOC_2H_5$; $X = X' = Cl$)	2,0	12,2
10	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = CH_3$; $R_2 = n-C_3H_7$; $R_3 = COOC_2H_5$; $X = X' = Br$)	2,0	19,5
15	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Cl$)	2,0	12,3
	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Cl$)	2,0	10,3
20	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Br$)	2,0	11,9
	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = CH_3$; $R_2 = n-C_3H_7$; $R_3 = COOC_2H_5$; $X = X' = Br$)	2,0	0,8
25	S-etil-S-bencilfosforoditiolato de O-n-butilo	1,5	

30

379244

30



TABLA IV. (continuación)

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración (%)</u>	<u>Número de manchas enfermas por hoja</u>
5	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = H; R ₃ = CN; X = X' = Cl)	1,4	
	+		
	Kasugamycin	0,1	
	+		1,3
10	fosforotiolato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo)	2,0	
	+		
	N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo	1,5	
15	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = Cl)	2,0	
	+		1,7
	N-(3',5'-diclorofenil)succinimida	2,0	
20	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H; R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Cl)	2,0	
	+		0,1
	S-etil-S-bencilfosforoditiolato de O-n-butilo	1,5	
25	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H; R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Cl)	2,0	
	+		0,4
	N-(3',5'-diclorofenil)succinimida	2,0	

30

379244

30



TABLA IV (continuación)

1	Compuesto de ensayo	Concentración (%)	Número de manchas enfermas por hoja
5	S-etil-S-bencilfosforoditolato de O-n-butilo*	1,5	33,4
	Kasugamycin*	0,1	38,2
	fosforotioato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo)*	2,0	101,2
10	N-metilcarbamato de 3,4-dimetilo*	1,5	106,6
	N-(3',5'-diclorofenil)succinimida*	2,0	40,2
15	No tratadas	-	83,2

* Compuesto de referencia.

Ensayo 2

20

Un polvo fino conteniendo una concentración determinada del compuesto de ensayo se aplica a unas plantas de arroz cultivadas en macetas de 9 cm de diámetro y desarrolladas hasta una fase de 4 hojas, a razón de 100 mg por maceta, mediante el uso de un espolvoreador. Transcurrido

25

1 día, las plantas son pulverizadas para inocular una suspensión de esporas de Cochliobolus miyabeanus. Tres días después se cuenta el número de manchas enfermas. Los resultados se encuentran en la Tabla V, de la que se deduce que los compuestos de N-fenilcarbamato (I) tienen una actividad antifúngica más intensa que los agentes antifúngicos conocidos.

30

379244

30



TABLA V

	Compuesto de ensayo	Concentración (%)	Número de manchas enfermas por hoja
1			
5	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = H; R ₃ = CN; X = X' = Cl)	3,0	0
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = Cl)	3,0	0
10	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = Br)	3,0	1,3
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = COOC ₂ H ₅ ; X = X' = Cl)	3,0	0,6
15	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = n-C ₃ H ₇ ; R ₃ = COOC ₂ H ₅ ; X = X' = Br)	3,0	2,6
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = I)	3,0	2,7
20	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = n-C ₃ H ₇ ; R ₃ = COOC ₂ H ₅ ; X = X' = I)	3,0	1,9
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = H; R ₃ = CN; X = X' = Br)	3,0	0,9
25	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = H; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Cl)	1,4	1,3
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H; R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Cl)	1,4	0,8
30			

379244

30



TABLA V (continuación)

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración (%)</u>	<u>Número de manchas enfermas por hoja</u>
5	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Cl)	1,4	2,3
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H; R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Br)	1,4	4,9
10	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H; R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CON(CH ₃) ₂ ; X = X' = Cl)	1,4	2,1
15	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONHC ₃ H ₇ ; X = X' = Cl)	1,4	0,8
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H; R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Br)	1,4	
20	Kasugamycin	0,1	
	fosforotioato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo)	2	0
25	N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo	1,5	
	Kasugamycin*	0,1	52,8

379244

30



TABLA V. (continuación)

Compuesto de ensayo	Concentración (%)	Número de manchas enfermas por hoja
fosforotioato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo)*	2,0	50,3
N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo*	1,5	51,2
No tratadas	-	72,3

* Compuesto de referencia.

Ensayo 3

Un polvo fino que contiene una concentración determinada del compuesto de ensayo se aplica a unas plantas de arroz cultivadas hasta 50-60 cm de altura en unas macetas de Wagner de 1/5000 áreas, a razón de 3 kg por cada 10 áreas, utilizando un espolvoreador. Transcurrido 1 día, se inocula en la vaina un inoculum de disco de micelio de Pellicularia sasakii. El estado infeccioso en la vaina se observa 5 días después y el grado de daño se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Grado de daño} = \frac{\sum \text{Indice de infección} \times \text{Número de tallos}}{\text{Número total de tallos} \times 3} \times 100$$

donde el índice de infección se determina según los siguientes criterios:

379244



	<u>Indice de infección</u>	<u>Estado infeccioso</u>
1	0	Ninguna mancha infecciosa sobre la vaina.
	1	Partes como manchas infecciosas.
5	2	Manchas infecciosas de un tamaño inferior a 3 cm.
	3	Manchas infecciosas de un tamaño no menor de 3 cm.

10 Los resultados se encuentran en la Tabla VI, de la que se deduce que los compuestos de N-fenilcarbamato (I) tienen una actividad antifúngica más intensa que los agentes antifúngicos conocidos y, cuando se aplica junto con los agentes antifúngicos conocidos, produce un efecto sinérgico.

15

TABLA VI

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración (%)</u>	<u>Grado de daño</u>	<u>Perjuicio químico</u>
20	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = H; R ₃ = CN; X = X' = Cl)	3,0	9,6	-
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = Cl)	3,0	9,4	-
25	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = Br)	3,0	10,3	-
30	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = COOC ₂ H ₅ ; X = X' = Cl)	3,0	9,1	-



379244

30

TABLA VI. (continuación)

1

Compuesto de ensayo	Concentración (%)	Grado de daño	Perjuicio químico
N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = Br)	2,0		
+			
etilen-bis(ditiocarbamato) de cinc	1,0	0	-
+			
Polyoxin	0,2		
Etilen-bis(ditiocarbamato) de cinc*	1,0	100	-
+			
Polyoxin*	0,2	39,7	-
N-(2,4,5-triclorofenil)-carbamato de α-cianoetilo*	3,0	100	±
No tratadas	-	100	-

5

10

15

20

* Compuesto de referencia.

Ensayo 4.

25

Un polvo mojable que contiene una concentración determinada del compuesto de ensayo se aplica a unas plantas de arroz cultivadas hasta una altura de 50-60 cm en macetas de Wagner de 1/5000 áreas a razón de 3 kg por cada 10 áreas empleando un espolvoreador. Transcurrido 1 día, se inocula en la vaina un inoculum de disco de micelio de Pellicularia sasakii. El estado infeccioso de la vaina se observa 5 días

30

379244



1970

1 después y el grado de daño se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Grado de daño} = \frac{\sum \text{Indice de infección} \times \text{Número de tallos}}{\text{Número total de tallos} \times 3} \times 100$$

5 donde el índice de infección se determina con los siguientes criterios:

Indice de infección	Estado infeccioso
0	Ninguna mancha infecciosa en la vaina.
1	Partes como manchas infecciosas.
2	Manchas infecciosas de un tamaño inferior a 3 cm.
3	Manchas infecciosas de un tamaño no menor de 3 cm.

15 Los resultados se encuentran en la Tabla VII, de la que se deduce que los compuestos de N-fenilcarbamato (I) tienen una actividad antifúngica más intensa que los agentes antifúngicos conocidos y, cuando se aplican junto con los agentes antifúngicos conocidos, producen un efecto sinérgico.

25

30

379244



APR. 1970

TABLA VII

1

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentra ción (%)</u>	<u>Grado de daño</u>
5	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = H; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Cl)	500	3,4
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H; R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Cl)	500	2,0
10	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Cl)	500	5,1
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H; R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Br)	500	4,8
15	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H; R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CON(CH ₃) ₂ ; X = X' = Cl)	500	5,2
20	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONHC ₃ H ₇ ; X = X' = Cl)	500	1,1
	N-(3,4-diclorofenil)carbama- to de α-carbamioiletilo*	500	100
	No tratado	-	100

25

* Compuesto de referencia.

Ensayo 5

30

Un polvo mojable que contiene el compuesto de en-
sayo se diluye con agua hasta una concentración determinada
y se aplica a unas plántulas de calabaza cultivadas en mace-



379244

1 tas de 12 cm de diámetro y desarrolladas hasta la fase de
 3 ó 4 hojas, a razón de 7 ml de la dilución por maceta.
 Transcurrido 1 día, las plantas se pulverizan para inocu-
 5 lar una suspensión de esporas de Sphaerotheca fuliginea.
 Diez días después, se observa el estado infeccioso sobre
 las cuatro hojas superiores y el grado de daño se calcula
 a partir de la superficie infecciosa de acuerdo con la
 siguiente ecuación:

10

$$\text{Grado de daño} = \frac{\sum \text{Índice de infección} \times \text{Número de hojas}}{\text{Número total de hojas} \times 5} \times 100$$

donde el índice de infección se determina con el siguiente
 criterio:

	<u>Índice de infección</u>	<u>Superficie infecciosa</u>
15	0	nula
	1	pequeña
	3	media
	5	grande

20 Los resultados se encuentran en la Tabla VIII, de
 la que se deduce que los compuestos de N-fenilcarbamato (I)
 tienen una actividad antifúngica más intensa que los agen-
 tes antifúngicos conocidos y, cuando se aplican junto con
 los agentes antimicrobianos conocidos, producen un evidente
 efecto sinérgico.

25

30

379244



1970

TABLA VIII

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentra- ción (ppm)</u>	<u>Grado de daño</u>
1	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ =		
5	H; R ₃ = CN; X = X' = Cl)	1000	10,3
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ =		
	CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = Br)	1000	15,6
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ =		
10	CH ₃ ; R ₃ = COOC ₂ H ₅ ; X = X' = Cl)	1000	13,8
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = CH ₃ ;		
	R ₂ = n-C ₃ H ₇ ; R ₃ = COOC ₂ H ₅ ;		
	X = X' = I)	1000	20,4
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H;		
15	R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Cl)	1000	6,8
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ =		
	CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Cl)	1000	7,3
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H;		
20	R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CONH ₂ ; X = X' = Br)	1000	6,0
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = H; R ₂ =		
	CH ₃ ; R ₃ = CON(CH ₃) ₂ ; X = X' = Cl)	1000	4,3
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = CH ₃ ;		
25	R ₂ = n-C ₃ H ₇ ; R ₃ = COOC ₂ H ₅ ;		
	X = X' = I)	600	
	+		
	1-(N-n-butylcarbamoil)-2-meto-		
30	xicarbonilaminobencimidazol	200	0
	+		



ABR. 1970

1

TABLA VIII (continuación)

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentra- ción (ppm)</u>	<u>Grado de daño</u>
5	S,S-ditiocarbonato de 6-metil- 2,3-quinoxalinditiol cíclico	200	
	N-(2,5-diclorofenil)carbamato de α -cianoetilo*	1000	53,6
10	1-(N-n-butylcarbamoil)-2-meto- xicarbonilaminobencimidazol*	333	38,4
	N-(3,4-diclorofenil)carbamato de α -carbamoiletilo*	1000	50,6
15	S,S-ditiocarbonato de 6-metil- 2,3-quinoxalinditiol cíclico*	333	25,6
	N-fenilcarbamato de α -carbamoil- etilo*	1000	50,6
	No tratadas	-	64,9

20

*
Compuesto de referencia.

Ensayo 6

25

En unas macetas de 9 cm de diámetro se introduce tierra del campo y sobre la superficie de cada maceta se dispersan 10 ml de tierra infectada con Pellicularia filamentosa. El compuesto de ensayo en forma de concentrado emulsionable se diluye con agua hasta una concentración de 500 ppm y la dilución se vierte sobre las citadas macetas a razón de 15 ml por maceta. Transcurridas 2 horas, se

30

379244



1 siembran 10 semillas de pepino. Cinco días más tarde, se observa el estado de infección de las plántulas desarrolladas y se calcula el porcentaje de herbaje a partir de la siguiente ecuación:

5

$$\text{Porcentaje de herbaje} = \frac{\text{Número de plántulas saludables en la maceta tratada}}{\text{Número de germinaciones en la maceta no tratada}} \times 100$$

10 Los resultados se encuentran en la Tabla IX, de la que se deduce que los compuestos de N-fenilcarbamato (I) tienen una actividad antifúngica más intensa que los agentes antifúngicos conocidos.

TABLA IX

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Porcentaje de herbaje</u>
15	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = H; R ₃ = CN; X = X' = Cl)	500	89,4
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = Cl)	500	92,3
20	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = Br)	500	83,2
	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = COOC ₂ H ₅ ; X = X' = Cl)	500	99,0
25	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = n-C ₃ H ₇ ; R ₃ = COOC ₂ H ₅ ; X = X' = Br)	500	74,8
30	N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = I)	500	88,6



1970

379244

TABLA IX (continuación)

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentra- ción (ppm)</u>	<u>Porcentaje de herbaje</u>
1			
5	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CN$; $X = X' = Br$)	500	90,4
	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Cl$)	500	98,6
10	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 =$ CH_3 ; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Cl$)	500	93,4
	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 =$ CH_3 ; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Cl$)	500	95,6
15	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = CONH_2$; $X = X' = Br$)	500	90,2
	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = H$; $R_2 =$ CH_3 ; $R_3 = CON(CH_3)_2$; $X = X' = Cl$)	500	91,4
20	N-fenilcarbamato (I: $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = CONHC_3H_7$; $X = X' = Cl$)	500	93,8
	N-fenilcarbamato de α -carbamoil- etilo*	500	0
25	N-(3,4-diclorofenil)carbamato de α -carbamoil-etilo*	500	43,2
	pentacloronitrobenceno*	500	83,4
	No tratadas (sin inocular)	-	100
	No tratadas (inoculadas)	-	0
30	* Compuesto de referencia.		



379244

Ensayo 7

Cuando se determinan por el método de dilución con agar, los compuestos de N-fenilcarbamato (I) presentan las concentraciones mínimas de inhibición indicadas en la Tabla X frente a Aspergillus niger ATCC nº 9642 que causa graves daños a los productos industriales.

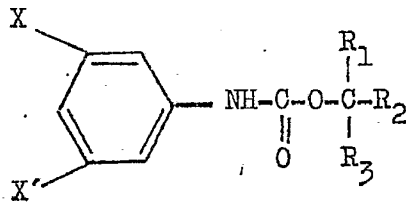
TABLA X

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración mínima de inhibición (ppm)</u>
N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = H; R ₃ = CN ; X = X' = Cl)	2000
N-fenilcarbamato (I: R ₁ = R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = CN; X = X' = Cl)	2000
N-fenilcarbamato (I: R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = n-C ₃ H ₇ ; R ₃ = COOC ₂ H ₅ ; X = X' = Br)	5000

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de N-fenilcarbamato de fórmula:



donde R₁ y R₂ son cada uno de ellos hidrógeno o alquilo inferior; R₃ es ciano, carboxilo o un grupo de fórmula -COOR₄ o -CON $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix}$, donde R₄ es alquilo inferior y R₅ y R₆ son cada uno de ellos hidrógeno o alquilo inferior; y X y X' son

379244



1 cada uno de ellos halógeno, con la condición de que X y X'

no son simultáneamente cloro cuando R₃ es ciano, R₁ y R₂

son cada uno de ellos alquilo inferior y X y X' no son si-

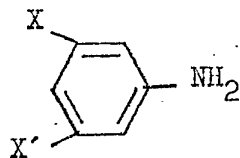
multáneamente cloro cuando R₃ es un grupo de fórmula -COOR₄

5 donde R₄ es el definido anteriormente y R₁ y R₂ son cada

uno de ellos alquilo inferior cuando R₃ es carboxilo; cuyo

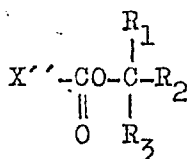
procedimiento se caracteriza porque consiste en hacer reac-

cionar una dihaloanilina. de fórmula:



donde X y X' son los definidos anteriormente, con un halo-

formiato de fórmula:



donde X'' es halógeno y R₁, R₂ y R₃ son los definidos ante-

riormente en presencia de un agente eliminador de ácido.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el

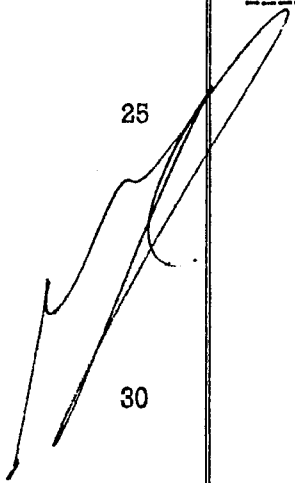
20 que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO DE

N-FENILCARBAMATO".

25

30



379244



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de cuarenta y una páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 30 de abril de 1970.

BERNARDO UNGRIA

[Handwritten signature]
P. P. P.

10

15

20

25

[Handwritten scribble]
30