

1920.775

401034



401034

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

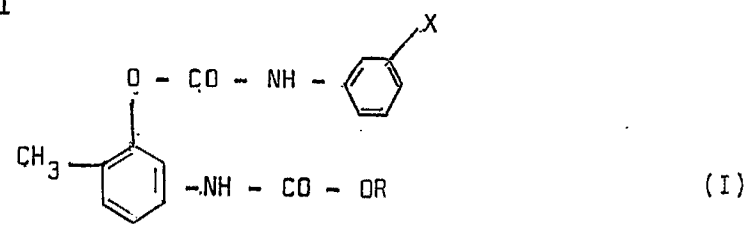
MEMORIA DESCRIPTIVA
 de una Patente de Invención a nombre de:
 SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionali-
 dad alemana, domiciliada en l Berlin 65,
 Müllerstrasse 170-172 y 4619 Bergkamen,
 Waldstrasse 14, (Alemania); por : "PROCE-
 DIMIENTO PARA LA OBTENCION DE METILFENIL-
 CARBAMATOS HERBICIDAS".

Int. Cl.²: <u>A01N</u>

El presente invento concierne al procedimiento para la obtención de nuevos 4-metilfenil-bis-carbamatos.

En la memoria de publicación alemana número 1.920.775 ya se describe el metil-N-(3-(N'-(3',4'-diclorofenil)-carbamoiloxi)-4-metilfenil)-carbamato con efecto herbicida, el cual debe ser superior al metil-N-(3-(N'-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato conocido en la práctica.

Se ha encontrado ahora que compuestos de la fórmula general



401034



en la que R significa un radical alcoholilo con 1 a 3 átomos de carbono, X significa halógeno, preferiblemente cloro, o alcoholilo, preferiblemente metilo, tienen un buen efecto herbicida y en cuanto a éste superan al conocido 4-metilfenil-biscarbamato.

5 Objeto del invento es, por lo tanto la preparación de nuevos compuestos de la fórmula general (I) indicada.

Los compuestos de acuerdo con el invento poseen, sorprendentemente, no sólo una actividad herbicida acrecentada en comparación con la de sustancias activas de constitución análoga
10 con igual sentido de efecto, sino que además de ello tienen también la ventaja de una buena compatibilidad frente a plantas de cultivo. Como plantas de cultivo se han de citar en el presente caso especialmente aquellas que son especialmente sensibles en general frente a herbicidas en el caso de contacto directo con
15 el agente de rociado con un tratamiento según el procedimiento de después del brote, tales como por ejemplo remolachas y espinacas.

De los compuestos de acuerdo con el invento se han de citar especialmente, a causa de sus sobresalientes propiedades
20 herbicidas, metil-N-(3-(N'-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-4-metilfenil)-carbamato y metil-N-(3-(N'-(3'-clorofenil)-carbamoiloxi)-4-metilfenil)-carbamato. Estos muestran idoneidad especial para la represión de malas hierbas del campo, tales como por ejemplo *Stellaria media*, *Sinapis arvensis*, *Solanum*, *Senecio vulgaris*,
25 *Lamium ssp.*, *Amaranthus retroflexus*, *Setaria ssp.* y otras.

Las cantidades empleadas para una suficiente represión de malas hierbas, especialmente en cultivos de remolachas y espinacas, ascienden a aproximadamente 0,3 hasta 3 kg de sustancia



401034

activa por hectárea. De modo sorprendente, esta cantidad empleada puede ser aumentada hasta 5 kg de sustancia activa por hectárea y a mayores valores, sin que de este modo sean dañados los cultivos de plantas útiles, de modo que con la utilización de estos compuestos se presenta un considerable margen de seguridad.

Los compuestos de acuerdo con el invento pueden ser aplicados bien sea solos bien sea en mezcla con otras sustancias activas. Eventualmente se pueden añadir otros agentes de protección de las plantas o pesticidas, por ejemplo fungicidas, nematocidas y otros agentes, dependiendo de la finalidad deseada. Asimismo es posible por ejemplo también una adición de fertilizantes.

Si se considera un ensanchamiento o una ampliación del espectro de efecto se pueden añadir también otros herbicidas, pero naturalmente en estos casos no siempre se conserva la selectividad. Como participantes en la mezcla activos como herbicidas son apropiadas por ejemplo sustancias activas de los grupos de ésteres de ácido carbamídico y ésteres de ácido tiocarbamídico, de las anilinas y anilidas sustituidas, triazinas, amino-triazoles, diazinas, tales como uracilos, por ejemplo 3-ciclohexil-5,6-trimetilénuracilo, 1-fenil-4-amino-5-cloropiridazona-(6), ácidos carboxílicos alifáticos y ácidos halogenocarboxílicos, ácidos benzoicos halogenados y ácidos fenilacéticos, ácidos ariloxicarboxílicos, hidrazidas, amidas, nitrilos, ácidos halogenocarboxílicos, por ejemplo ácido 2,2-dicloro-propiónico o sus sales, ácidos tetrafluoropropiónico o sus sales, ésteres de dichos ácidos carboxílicos, ureas, 2,3,6-triclorobenciloxipropanol, agentes que contienen tiocianato y otros.



401034

Dependiendo de la finalidad de utilización, se pueden añadir también otras sustancias, entre las cuales se han de entender por ejemplo también aditivos no fitotóxicos, que pueden proporcionar con herbicidas un aumento sinérgico del efecto, tales como agentes humectantes, emulgentes, disolventes, aditivos oleosos y otros productos.

Convenientemente, las sustancias activas de acuerdo con el invento son aplicadas en forma de preparados, tales como polvos, agentes para espolvorear, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, con adición de vehículos o agentes diluyentes líquidos y/o sólidos y eventualmente de agentes auxiliares humectantes, adhesivos, emulgentes y/o dispersantes.

Vehículos líquidos apropiados son por ejemplo agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexanona, isoforona, y además fracciones de aceites minerales.

Como vehículos sólidos son apropiadas tierras minerales, por ejemplo Tonsil, gel de sílice, talco, caolín, arcilla de atapulgita, piedra caliza, ácido silícico y productos vegetales, por ejemplo harinas.

En cuanto a sustancias tensioactivas se han de citar: por ejemplo, lignínsulfonato de calcio, polioxietilén-octilfenoléter, ácidos naftalénsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos, condensados con formaldehído, alcohol graso-sulfatos, y sales de metal alcalino y de metal alcalino-térreo de ácidos grasos.

La proporción de la o de las sustancias activas en los diferentes preparados puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, los agentes contienen aproximadamente 20 hasta 80%



401034

en peso de sustancia activa, aproximadamente 80 hasta 20% en peso de vehículos líquidos o sólidos, así como eventualmente hasta 20% en peso de sustancias tensioactivas.

5 La aplicación de los agentes se puede efectuar de manera usual, por ejemplo con agua como vehículo en cantidades de caldo de pulverización de 100 hasta 1000 litros/hectárea. Para la total represión de malas hierbas se pueden aplicar en ciertas circunstancias cantidades de caldo de pulverización necesarias de más de 1000 litros por hectárea. Asimismo es posible
10 una aplicación de los agentes según el llamado "procedimiento de volumen ultrabajo", así como su aplicación en forma de los llamados microgranulados.

 Los compuestos de la fórmula I hasta ahora no conocidos son preparados por ejemplo a partir del éster 3-alcoxi-carbonilamino-6-metilfenílico de ácido clorofórmico por reacción con cloroanilinas o toluidinas a partir de 3-alcoxicarbonilamino-6-metilfenol y los correspondientes isocianatos, preferiblemente añadiendo cantidades catalíticas de una base orgánica terciaria, tal como por ejemplo trietilamina, o un compuesto de estaño orgánico, tal como por ejemplo dilaurato de dibutil-
15 estaño. Estos pueden ser preparados también a partir de los correspondientes 3-nitrofenil-6-metil-N-arilcarbamatos por hidrogenación del grupo nitro para formar el grupo amino, por ejemplo con utilización de hidrógeno/níquel Raney en metanol y subsiguiente
20 reacción con éster alcohólico de ácido clorofórmico, preferiblemente con adición de una base inorgánica o de una base orgánica terciaria.
25

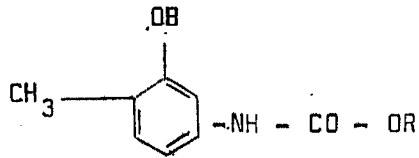
 La preparación de compuestos de la fórmula general (I)



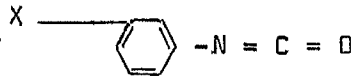
401034

se efectúa, por lo tanto,

a) por reacción de compuestos de la fórmula general



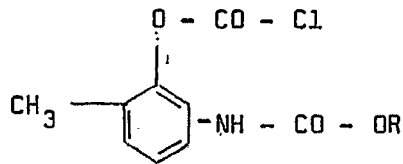
con isocianatos de la fórmula general



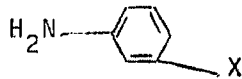
en presencia de un catalizador, preferiblemente una base orgánica terciaria o un compuesto orgánico de estaño, o

5

b) por reacción de compuestos de la fórmula general



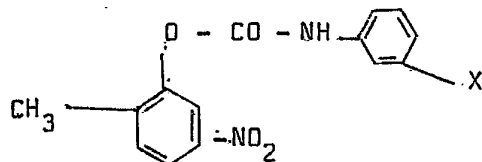
con aminas de la fórmula general



en presencia de un aceptador de ácidos; o

c) por reducción catalítica de compuestos de la fórmula general

10



401034



para formar la correspondiente amina y subsiguiente reacción con compuestos de la fórmula general



en que R y X tienen los significados anteriores.

5 Los ejemplos siguientes explican la preparación de los compuestos de acuerdo con el invento.

Metil-N-(3-(N'-(3'-clorofenil)-carbamoiloxi)-4-metil-fenil)-carbamato

10 Una solución de 9,06 g (0,05 moles) de 3-metoxicarbonil-amino-6-metilfenol en 50 ml de tetrahidrofurano es mezclada con 0,5 ml de trietilemina y 8,4 g de 3-clorofenilisocianato. Después de 3 horas a la temperatura ambiente, el producto de reacción es precipitado por adición de pentano.

15 Rendimiento: 14,8 g = 88,5% de la teoría. P. de f.: 165-166°C.

De modo análogo se puede preparar metil-N-(3-(N'-(3'-metil-fenil)-carbamoiloxi)-4-metilfenil)-carbamato.

P. de f.: 175-176°C.

20 Los compuestos de acuerdo con el invento son insolubles en agua y en bencina, y solubles en acetona, tetrahidrofurano, dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

De los ejemplos siguientes se desprende el efecto herbicida de los compuestos de acuerdo con el invento.

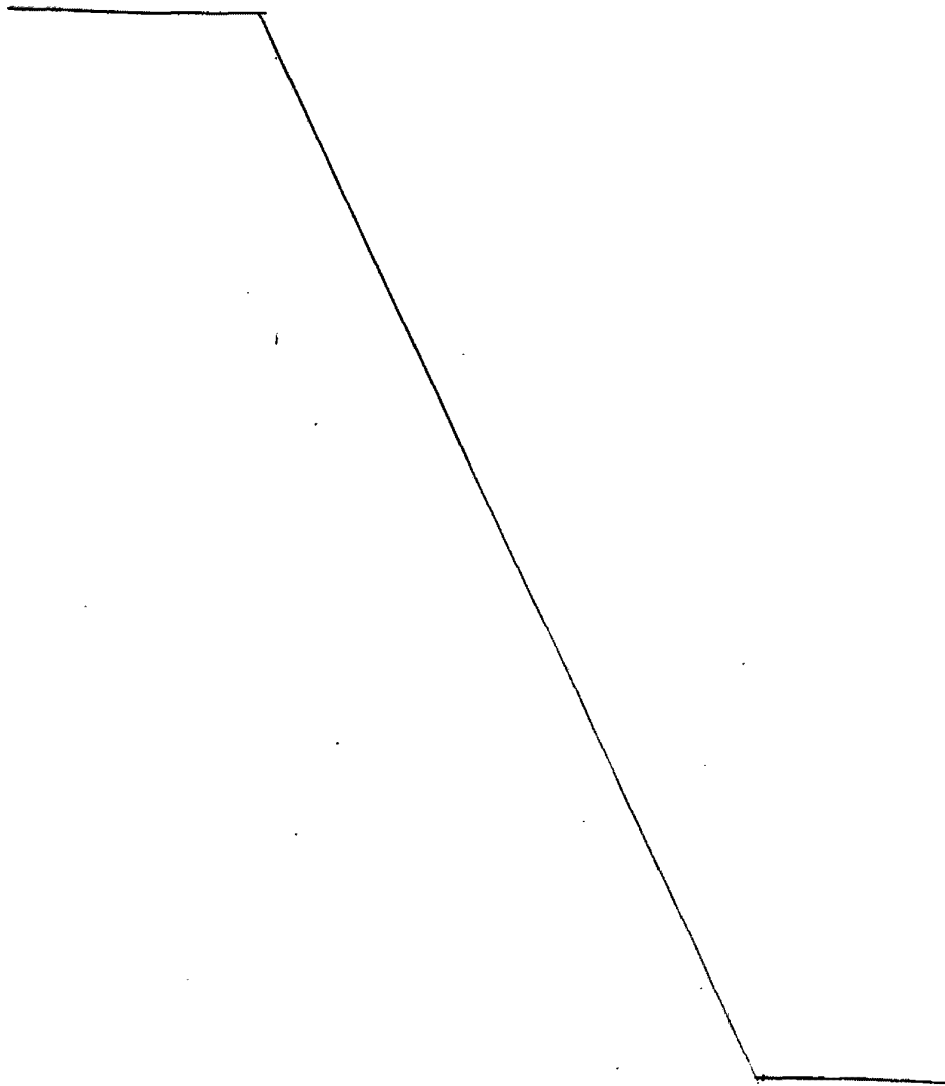
Ejemplo

25 En el invernadero, las plantas abajo especificadas fueron tratadas según el procedimiento de después del brote con los compuestos de acuerdo con el invento metil-N-(3-(N'-(3'-

401034



metilfenil)-carbamoiloxi)-4-metilfenil)-carbamato y metil-N-
(3-(N'-(3'-clorofenil)-carbamoiloxi)-4-metilfenil)-carbamato
así como el agente comparativo metil-N-(3-(N'-(3',4'-dicloro-
fenil)-carbamoiloxi)-4-metilfenil)-carbamato en cantidades em-
5 pleadas de 1 kg de sustancia activa/hectárea. Los agentes fue-
ron aplicados en forma de emulsiones en 500 litros de agua por
hectárea. La evaluación se efectuó 14 días después del trata-
miento.



Agente de acuerdo con el
invento

Cantidad empleada
1 kg/ha.

Planta
Útil

Plantas indeseables

Remolacha
azucarera

Solanum sp.

Stellaria media

Senecio vulgaris

Lamium
amplexicaule

Centaurea cyanis

Echinochloa crus
galli

Setaria italica

Metil-N-(3-(N'-(3'-metilfenil)-
-carbamoiloxi)-4-metilfenil)-
-carbamato

Metil-N-(3-(N'-(3'-clorofenil)-
-carbamoiloxi)-4-metilfenil)-
-carbamato

Agente comparativo

Metil-N-(3-(N'-(3',4'-dicloro-
fenil)-carbamoiloxi)-4-metil-
fenil)-carbamato

0 = totalmente destruido

10 = sin ningún daño

10	0	-	0	0	-	-	0
10	2	2	0	0	1	1	2
10	9	6	6	3	6	5	6

401034



401034 2

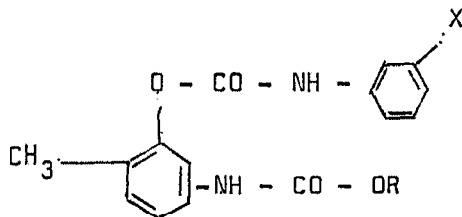


1972

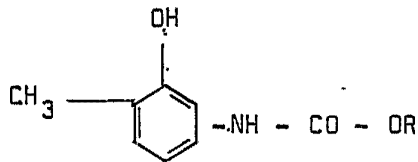
--- N O T A ---

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

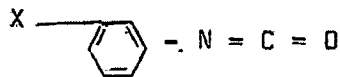
1. Procedimiento para la obtención de metilfenilcarbamatos herbicidas de la fórmula general



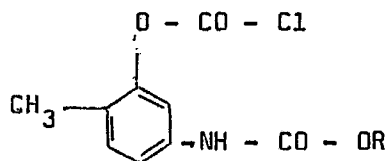
5 en la que R significa un radical alcoholo con 1 a 3 átomos de carbono, X significa halógeno, preferiblemente cloro, o alcoholo, preferiblemente metilo, caracterizado o bien porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula general



con isocianatos de la fórmula general



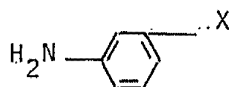
10 en presencia de un catalizador; o bien porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula general



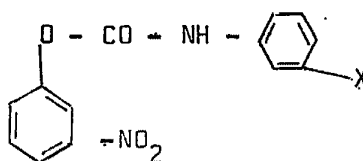
401034



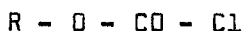
con aminas de la fórmula general



en presencia de un agente aceptor de ácidos; estando también prevista la reducción catalítica de compuestos de la fórmula general



5 para formar la correspondiente amina, y a continuación se hace reaccionar con compuestos de la fórmula general



para formar los productos finales deseados, en que R y X tienen los significados anteriores.

2. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE METILFENILCARBAMATOS HERBICIDAS.

10

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

Madrid, 21 MAR 1972

CARLOS FERNANDEZ BANDELA
P.º