

404212

Int. Cl.: CO7C/AOIN 18



PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 13 810-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar ésteres de ácidos
N-arilcarbámicos.

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Repú-
blica Federal Alemana.

=====

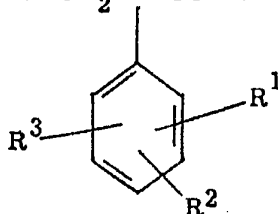
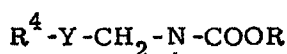
La presente invención se refiere a un pro-
cedimiento para preparar nuevos ésteres de áci-
dos N-arilcarbámicos que tienen propiedades de
ejercer influencia sobre el crecimiento de plan-

5. tas.



- Ya se ha dado a conocer que puede emplearse la hidracida de ácido maleico para retener el crecimiento de plantas y para inhibir el desarrollo de retoños laterales indeseados de plantas de tabaco y de tomate. Sin embargo, su acción inhibidora no siempre es del todo satisfactoria en el caso de bajas concentraciones y cantidades de aplicación. Por otra parte, su tolerabilidad por las plantas, particularmente si se trata de elevadas concentraciones, no es en cada caso bueno [compárese: Patentes norte-americanas Nos. 2.575.954, 2.614.916, 2.805.926. Patente británica No. 672.596, W.H.Andrews, S.R.Andrews, Can.I.Biol. 31, 426 (1953)].

- Ahora se ha encontrado que tiene muy buenas propiedades de influencia sobre el crecimiento de plantas, los nuevos ésteres de ácidos N-arilcarbámicos de la fórmula



(I)

- en la cual representan R alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxialquilo, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, hidroxialquinilo, halogenoalquilo, halogenoalquenilo, halogenoalquinilo, así como aralquilo sustituido en la parte arilo, R^1 , R^2 , R^3 hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, halogenoalquilo y/o halógeno, R^4 alquilo, alquenilo alquinilo, cicloalquenilo, halogenoalquilo, halogenoalquenilo, halogenoalquinilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, acilalquilo, alcoxicarbonilalquilo, carbalcoxialquilo, car



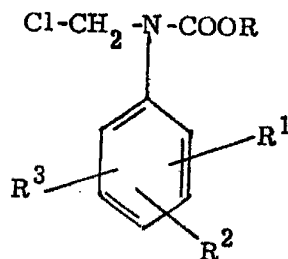
balcoxialqueno; además, cicloalquilo eventualmente sustituido, arilo, aralquilo, aroxialquilo, ariltioalquilo; además, la agrupación $R^4-\overset{Y}{\underset{Y}{C}}$, teniendo R^4 el significado precedentemente indicado y pudiendo representar en este caso también hidrógeno, e Y e Y' oxígeno ó azufre.

5.

Además, se ha encontrado que se obtienen los ésteres de ácidos N-arilcarbámicos de la fórmula (I), de tal manera que:

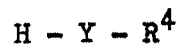
- a) ésteres de ácidos N-clorometil-N-arilcarbámicos de la fórmula

10.



(II)

en la cual R, R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados arriba definidos, se hacen reaccionar con alcoholes, mercaptanos, fenoles, tiofenoles, ácidos carboxílicos y tiocarboxílicos de la fórmula



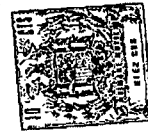
15.

en la cual R^4 e Y tienen los significados arriba definidos, en presencia de un agente ligador de ácidos y eventualmente en presencia de un disolvente, ó

- b) ésteres de ácidos N-clorometil-N-arilcarbámicos de la fórmula (II) se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula

20.





en la cual R^4 e Y tienen los significados arriba indicados y A representa un catión, tal como amonio, alquilamónio, dialquilamónio, trialquilamónio, o un catión del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, en presencia de un disolvente.

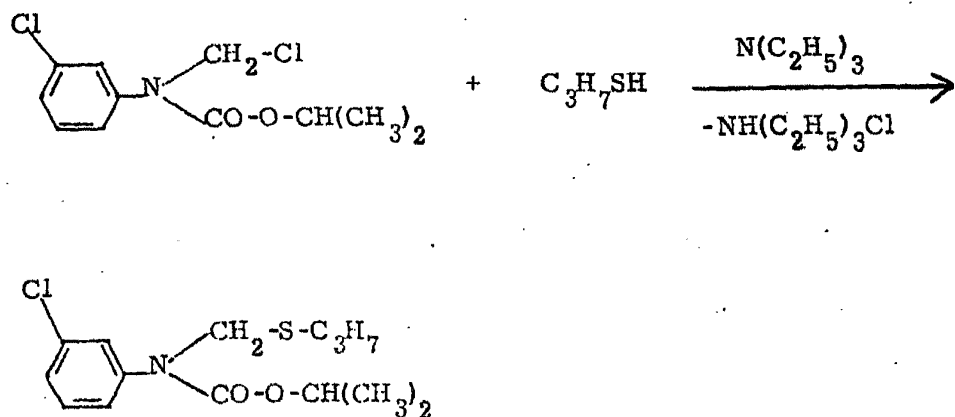
5.

Sorprendentemente, los ésteres de ácidos N-aril-carbámicos de la fórmula (I) según la invención, muestran un efecto inhibitor del crecimiento de plantas considerablemente superior y una tolerabilidad por las plantas ampliamente mayor que la hidrácida de ácido maleico conocido del estado de la técnica, la cual es la sustancia activa mas parecida de igual tipo de acción. Por consiguiente, las sustancias activas según el invento representan un valioso enriquecimiento de la técnica.

10.

15.

Si, como sustancias activas, se emplean el éster isopropílico del ácido N-clorometil-N-(3-clorofenil)-carbámico y el n-propilmercaptano (variante de procedimiento a), vale el siguiente esquema de fórmulas:



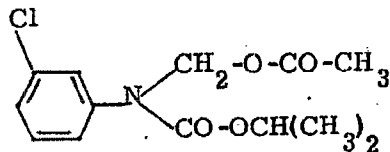
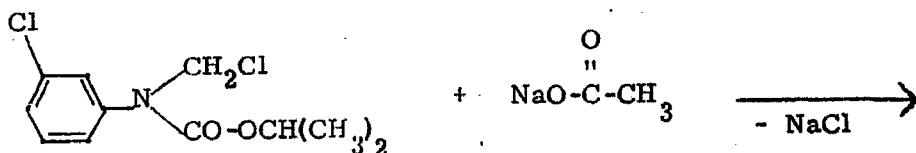
404212

- 5 -



Si, como sustancias de partida, se aplican al éster isopropílico de ácido N-clorometil-N-(3-clorofenil)-carbámico y el acetato de sodio (variante de procedimiento b), el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

5.



- Los ésteres de ácidos N-clorometil-N-arilcarbámicos aplicados como sustancias de partida están definidos en forma general por la fórmula (II). En esta fórmula, R representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo lineal o ramificado con 3 a 6 átomos de carbono, alquinilo lineal o ramificado con 3 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 8 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, hidroxialquenilo e hidroxialquinilo con 3 a 6 átomos de carbono, alcoxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alcoxi y con 2 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, halogenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y con 1 a 3 átomos de halógeno, particularmente fluor y cloro; además, halogenoalquenilo y halogenoalquinilo con 3 a 6 átomos de carbono y con 1 a 3 átomos de ha
- 10.
- 15.
- 20.



- lógono, particularmente cloro. Además, R representa preferiblemente aralquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo y con 6 a 10 átomos de carbono en la parte arilo. Esta parte arilo puede estar sustituida, preferiblemente por halógeno, particularmente fluor, cloro, bromo por alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, por halogenoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo y con 1 a 3 átomos de halógeno, por alcoxi con hasta 4 átomos de carbono y/o nitro, R¹, R² y R³ pueden ser iguales o distintos y representan preferiblemente hidrógeno, alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo el radical alquilo ser lineal o ramificado, halogenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono y con 2 a 5 átomos de halógeno, particularmente fluor o cloro; además, fluor, cloro o bromo.

Como ejemplos de los ésteres de ácidos N-clorometil-N-arilcarbámicos, en detalle, sean mencionados:

20. éster isopropílico de ácido N-clorometil-N-fenil-carbámico, éster 2-cloroetílico de ácido N-clorometil-N-fenil-carbámico,
- co,
- éster isopropílico de ácido N-clorometil-N-(3-clorofenil)-carbámico,
25. éster 2-cloroetilo de ácido N-clorometil-N-(3-clorofenil)-carbámico,
- éster 4-cloro-2-butinílico de ácido N-clorometil-N-(3-clorofenil)-carbámico,
- éster butinílico-(3) de ácido N-clorometil-N-(3-clorofenil)-carbámico,
- 30.

404212-7-



- éster metílico de ácido N-clorometil-N-(3,4-diclorofenil)-carbámico,
- éster isopropílico de ácido N-clorometil-N-(2,5-diclorofenil)-carbámico,
5. éster 2-cloroetílico de ácido N-clorometil-N-(2,5-diclorofenil)-carbámico,
- éster isopropílico de ácido N-clorometil-N-(2-metil-5-clorofenil)-carbámico,
- éster 2-cloroetílico de ácido N-clorometil-N-(2-metil-5-clorofenil)-carbámico,
10. éster isopropílico de ácido N-clorometil-N-(2-metoxi-5-clorofenil)-carbámico,
- éster 2-cloroetílico de ácido N-clorometil-N-(2-metoxi-5-clorofenil)-carbámico,
15. éster isopropílico de ácido N-clorometil-N-(3-metoxifenil)-carbámico,
- éster isopropílico de ácido N-clorometil-N-(3-trifluormetil-fenil)-carbámico,

- Los ésteres de ácidos N-clorometil-N-arilcarbámicos de la fórmula (II), aplicados como sustancias de partida, son hasta ahora desconocidos, pero pueden ser preparados según un procedimiento no perteneciente al estado de la técnica de tal manera que ésteres de ácidos carbámicos se hacen reaccionar con paraformaldehído en presencia de cloruro de tionilo en un disolvente inerte a temperaturas entre +10°C y +120°C. Este procedimiento constituye el objeto de una solicitud de patente separada.
- 20.
- 25.

- Los alcoholes, mercaptanos, fenoles, tiofenoles, ácidos carboxílicos y tiocarboxílicos, así como sus sales a emplear como componentes de reacción están definidos en
- 30.



- forma general por las fórmulas (III) y (IV). En estas fórmulas, R^4 representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, halogenoalquilo con 1 a 6 átomos de carbono y 1 a 3 átomos de halógeno, particularmente fluor y cloro, alquenilo lineal o ramificado con 3 a 6 átomos de carbono o halogenoalquenilo lineal o ramificado con 3 a 6 átomos de carbono y 1 a 4 átomos de halógeno, particularmente fluor o cloro, alqueno lineal o ramificado con 3 a 6 átomos de carbono o halogenoalquilo lineal o ramificado con 3 a 6 átomos de carbono y 1 a 4 átomos de halógeno, particularmente fluor o cloro, R^4 representa, además, preferiblemente alcoxialquilo, alquiltioalquilo, acilalquilo y alcoxycarbonilalquilo, carbalcoxialquilo y carbalcoxialquenilo con 1 a 4 átomos de carbono en las partes alcoxi, alquiltio y acilo, respectivamente, y con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo. Además, R^4 representa preferiblemente cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido, arilo, aralquilo, aroxialquilo y ariltioalquilo con 6 a 10 átomos de carbono en la parte arilo y eventualmente con 1 a 3 átomos de carbono en la parte alquilo, pudiendo la parte arilo sustituido por halógeno, preferiblemente fluor, cloro o bromo, así como preferiblemente por alquilo o alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono y/o por helogenoalquilo con 1 a 2 átomos de carbono y 1 a 5 átomos de halógeno, particularmente fluor o cloro, R^4 representa preferiblemente también la agrupación R^4-CY' , representando Y oxígeno o azufre y pudiendo, en este caso, R^4 significar también hidrógeno. En las fórmulas (III) y (IV), Y representa preferiblemente oxígeno o azufre; en la fórmula

404212

- 9 -



- la (IV), A representa preferiblemente un catión, tal como amonio, dialquilemonio, trialquilemonio con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo lineal o ramificada; además, un catión de álcali, tal como un ión de sodio o un ión de potasio, o un catión de metal alcalinoterreo, por ejemplo un ión de magnesio o de calcio.
- 5.

Como ejemplos de los alcoholes, mercaptanos, fenoles, tiofenoles y de los ácidos carboxílicos y tiocarboxílicos, así como sus sales, en detalle, sean mencionados:

10. Metanol, etanol, propanol, isopropanol, ter-butanol, alcohol alílico, alcohol propargílico, 3-metilbutinol-(3), butenol-(3), 2-cloroetanol, 4-cloro-2-butinol, ciclohexanol, éter glicolmonometílico, alcohol bencílico, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol, metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, isopropilmercaptano, alilmercaptano, bencilmercaptano, 4-clorotiofenol, formiato de sodio, acetato de sodio, monocloroacetato de sodio, dicloroacetato de sodio, 2,2-dicloropropionato de sodio, fenilacetato de sodio, benzoato de sodio, acetato de potasio, tioacetato de sodio, butirato de sodio, valerianato de sodio, propionato de sodio, isobutirato de sodio, trifluoroacetato de sodio crotonato o levulinato de sodio, la sal sódica del monoéster del ácido succínico, monoéster de ácido maléico, monoéster de ácido fumárico.
- 15.
- 20.

25. Los alcoholes, mercaptanos, fenoles, tiofenoles, ácidos carboxílicos y tiocarboxílicos, así como sus sales empleados como sustancias de partida, correspondientes a las fórmulas (III) y (IV) son conocidos.

30. Como diluyentes, en la reacción según el invento (variante a), entran en consideración todos los disolven-



tes orgánicos inertes. A éstos pertenecen preferiblemente hidrocarburos, tales como bencina, benceno, tolueno; hidrocarburos halogenados, tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono; éteres, tales como éter dietílico, dioxano o tetrahydrofurano.

5. Como agentes ligadores de ácidos pueden emplearse todos los usuales ligadores de ácidos. A éstos pertenecen preferiblemente hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos y bases orgánicas terciarias. Como particularmente apropiados, en detalle, sean mencionados: carbonato de sodio, trietilamina y piridina.

10. Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre -20° y $+100^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre -10° y $+80^{\circ}\text{C}$.

15. En la realización del procedimiento según la invención (variante a), sobre 1 mol de éster de ácido N-clorometil-N-arilcarbámico de la fórmula (II) se hacen actuar 1 a 1,5 moles de los compuestos de la fórmula (III) y 1 a 2 moles de un agente ligador de ácidos. Un exceso ulterior de la proporción estequiométrica no aporta ningún mejoramiento sustancial del rendimiento.

20. Para el aislamiento de los compuestos de la fórmula (I), por filtración y un lavado cuidadoso subsiguiente de la solución de reacción con agua, se elimina el hidrocloreuro formado, se seca la solución sobre sulfato de sodio recién calcinado y subsiguientemente se la destila.

25. Los compuestos de la fórmula (I) son: en la mayoría de los casos, líquidos claros como el agua que pueden ser destilados fácilmente. Sin embargo, en algunos casos, se

30. obtienen aceites no destilables.

404212

- 11 -



5. En la reacción según el invento (variante b), como diluyentes entran en consideración todos los disolventes orgánicos polares. A éstos pertenecen preferiblemente nitrilos, tales como acetonitrilo, tolunitrilo; sulfóxidos, tales como sulfóxidos de dimetilo; amidas, por ejemplo dimetilformamida.

Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general se trabaja entre 0° y 150°C, preferiblemente entre 20° y 100°C.

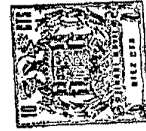
10. En la realización del procedimiento según la invención (variante b), por 1 mol de los compuestos de la fórmula (II), se aplica 1 mol de los compuestos de la fórmula (IV).

15. Para el aislamiento de los compuestos de la fórmula (I), se separa el cloruro formado por filtración, se concentra el filtrado por evaporación hasta la sequedad, se recoge el residuo en un disolvente orgánico. Después de una breve agitación con agua, se seca la fase orgánica, subsiguientemente se elimina el disolvente por destilación en vacío. El producto así obtenido es, en muchos casos, puro; si fuera necesario, puede purificárselo ulteriormente por destilación.

20. Las sustancias activas según el invento intervienen en los procesos biológicos del crecimiento de las plantas y, por ésto, pueden ser aplicados como agentes reguladores del crecimiento de plantas.

25. Los diversos efectos de las sustancias activas dependen esencialmente del tiempo de la aplicación en relación al estado de desarrollo de la semilla o de la planta, así como de las concentraciones aplicadas.

30.



Los agentes reguladores del crecimiento de plantas son empleados para diversos propósitos que están en relación con el estado de desarrollo de la planta.

- Así, con los agentes reguladores del crecimiento
5. de plantas puede interrumpirse el reposo de las semillas al objeto de incitarlas a germinar en un tiempo determinado, en que, por un lado la germinación es deseada, pero en que, por otra lado, las mismas semillas no muestran ninguna disposición a germinar. La germinación de las
10. semillas propiamente dicha puede ser ya sea reprimida o sea promovida por tales sustancias activas en dependencia de la concentración aplicada. Esta acción de reprimir o de promover se refiere al desarrollo de los gérmenes.

- El reposo de los pimpollos de las plantas, vale de
15. cir, el ritmo anual endógeno, puede ser influenciado por las sustancias activas, con el resultado de que las plantas brotan o florecen, por ejemplo en un tiempo en que normalmente no muestran ninguna disposición a brotar o florecer.

20. Puede lograrse también que sea retardada la brotadura de los pimpollos, por ejemplo a fin de evitar en regiones amenazadas por heladas los daños causados por las últimas.

- El crecimiento de retoños o de raíces puede ser
25. estimulado o reprimido por las sustancias activas en forma dependiente de la concentración. Así, por ejemplo, es posible inhibir muy fuertemente el crecimiento de la planta totalmente desarrollada o llevar la planta en total a una constitución o hábito más fuerte o bien provocar un
30. nanismo.

404212 13 -



De un interés económico es la inhibición del crecimiento de plantas en los bordes de carreteras y caminos. Además, puede reducirse la frecuencia de la siega de hierbas (corte de césped) en céspedes. Del mismo modo puede reprimirse el crecimiento en bosquecillos.

5.

Durante el crecimiento de la planta puede aumentarse también la ramificación lateral por quebradura de la dominancia apical. En esto hay interés, por ejemplo en la propagación de estacas de plantas. En forma dependiente de la concentración, sin embargo, es también posible reprimir el crecimiento de retoños laterales, por ejemplo, al objeto de impedir, en plantas de tabaco después de la decapitación, la formación de retoños laterales y promover así el crecimiento de las hojas.

10.

15.

Con los reguladores del crecimiento de plantas puede reducirse también el grado de transpiración de las plantas, a fin de evitar daños causados por desecación.

20.

En la influencia sobre la formación de flores, en forma dependiente de la concentración y en dependencia del tiempo de aplicación, puede lograrse ya sea un retardo de la formación de flores o bien una aceleración de la formación de flores. Bajo determinadas condiciones puede lograrse también un aumento de la inflorescencia, produciéndose estos efectos, si se hacen los correspondientes tratamientos en el tiempo de la formación normal de las flores. Además, puede lograrse la formación de flores predominantemente hembras o predominantemente machos.

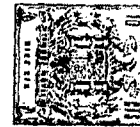
25.

30.

Puede promoverse la fructificación, de tal modo que



- se forman mayores cantidades de frutos o que se forman frutas sin semillas (partenocarpia). Bajo determinadas condiciones puede impedirse también la caída prematura de frutos o bien puede estimularse la caída de frutos,
5. en el sentido de una eliminación química proporcional, hasta un grado determinado. Sin embargo, la estimulación de la caída de frutos puede ser aprovechada también de tal modo que se hace el tratamiento en el tiempo de la cosecha, con lo que se consigue facilitar la cosecha.
10. Aumentos de rendimiento con la ayuda de agentes reguladores del crecimiento de plantas, pueden ser obtenidos no solamente por la estimulación de la fructificación, sino también por la formación de frutas mas grandes o por la estimulación del crecimiento vegetativo. Además
15. es posible una estimulación de la síntesis o de la salida de sustancias vegetales secundarias de contenido (por ejemplo la salida de latex de gomeros). Algunas de las sustancias activas según el invento muestran, a concentraciones superiores, propiedades herbicidas. Además, las sustancias activas según el invento tienen una eficacia insecticida y acaricida, en algunos casos también una eficacia fungicida.
20. Las sustancias activas según el invento pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones se preparan en forma usual, por ejemplo por dilución de las sustancias activas con disolventes y/o sustancias de vehículo, eventualmente con el empleo de emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo,
25. por ejemplo en el caso de utilizarse el agua como diluyen-
- 30.



te, emplearse eventualmente también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares (compárese: Agricultural Chemicals, Marzo 1960, páginas 35 a 38). Como sustancias auxiliares entran en consideración esencialmente:

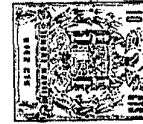
5. disolventes, tales como hidrocarburos aromáticos (por ejemplo xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo clorobencenos), parafinas (por ejemplo fracciones de aceite mineral), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), aminas y derivados de aminas (por ejemplo etanolamina, dimetilformamida) y agua; sustancias de vehículo, tales como minerales naturales molidos (por ejemplo caolines, arcillas, talco, creta) y minerales sintéticos molidos (por ejemplo ácido silícico altamente disperso, silicatos), emulsivos, tales como emulsivos no iónicos y aniónicos (por ejemplo ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, sulfonatos alquílicos y arílicos) y agentes dispersantes, tales como lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

20. Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 % y 95 %, preferiblemente entre 0,5 % y 90 % en peso de sustancia activa.

25. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por

30.



riego, rociada, nebulización, esparcimiento, espolvoreo.

- La cantidad aplicada de sustancia activa puede va
riar dentro de límites ámplios. Depende esencialmente
de la naturaleza del efecto deseado. Por lo general, las
5. cantidades de aplicación son de entre 0,1 a 25 kg/ha, pre
feriblemente entre 0,5 y 20 kg/ha.

Ejemplo A

Inhibición del crecimiento de gramíneas.

- Disolvente: 10 partes en peso de metanol
10. Emulsivo: 2 partes en peso de monolaurato de polietileno-sorbitán.

- Para obtener una preparación adecuada de sustancia
activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa
con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsivo
15. y se agrega agua hasta la concentración deseada.

- La preparación de sustancia activa es rociada so-
bre plantas gramíneas de una altura de 3 a 4 cm hasta su
mojadura al grado de formación de gotas. Al cabo de 14
días se mide el crecimiento ulterior y se calcula la inhi-
20. bición de crecimiento en % del crecimiento ulterior de
las plantas testigos. Los daños son clasificados con los
índices de 0 a 5, significando "0" "ningún daño" y "5"
"la muerte de las plantas".

- Las sustancias activas, sus concentraciones y los
25. resultados se hallan indicados en la siguiente Tabla 1.

404212

- 17 -



TABLA 1

Inhibición del crecimiento de gramíneas (*Festuca pratensis*)

Substancia activa	Concentración	Inhibición/daños (%)
 (conocido)	2000 ppm 1000 ppm 500 ppm	70 % / 3 55 % / 2 55 % / 1
 (conocido)	2000 ppm 1000 ppm 500 ppm	- / 5 - / 5 30 % / 4
	2000 ppm 1000 ppm 500 ppm	100 % / 1 100 % / 1 40 % / 1
	1000 ppm	60 % / 1
	1000 ppm	60 % / 0
	1000 ppm	100 % / 2



TABLA 1 (Continuación)

Substancia activa	Concentración	Inhibición/daños (%)
	1000 ppm	60 % / 0
	1000 ppm	80 % / 1
	500 ppm	90 % / 0
	500 ppm	90 % / 1
	500 ppm	90 % / 2

404212

- 19 -



Ejemplo B

Inhibición del crecimiento de gérmenes de berro

Disolvente: 10 partes en peso de metanol

Emulsivo: 2 partes en peso de monolaurato de polietileno-sorbitán.

5.

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsivo y se agrega agua hasta la concentración deseada.

10.

50 semillas de berro son colocadas sobre un papel para filtrar humedecido por goteo con la preparación de sustancia activa. Dado que las semillas de berro quedan adheridas al papel húmedo, éste es colocado verticalmente en un vaso de una capacidad de 250 ml. En el vaso se in-

15.

troducen 20 ml de la preparación de sustancia activa y se tapa el vaso con una placa de vidrio. Al cabo de 4 días, se miden los gérmenes y se calcula la inhibición proporcional del crecimiento en longitud en relación al testigo (agua destilada con las correspondientes cantidades de disolvente y emulsivo).

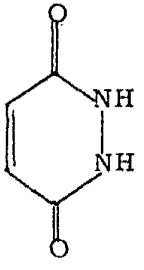
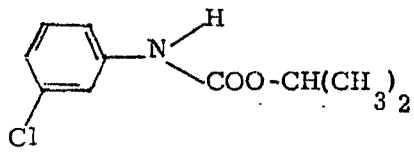
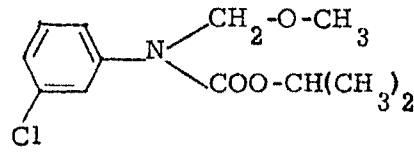
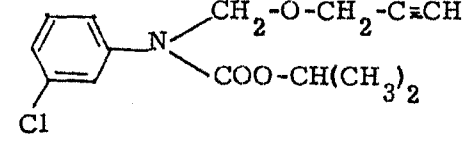
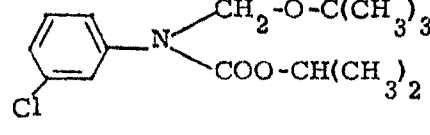
20.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se hallan indicados en la siguiente Tabla 2:



TABLA 2

Inhibición del crecimiento de semillas de berro

Substancia activa	Concentración	Inhibición (%)
 <p>(conocido)</p>	200 ppm	35 %
 <p>(conocido)</p>	200 ppm	40 %
	200 ppm	55 %
	200 ppm	70 %
	200 ppm	50 %

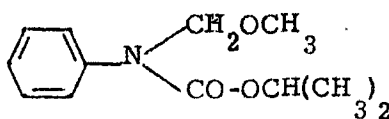
404212

- 21 -

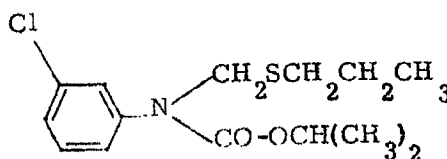


TABLA 2 (Continuación)

Substancia activa	Concentración	Inhibición (%)
	200 ppm	70 %
	200 ppm	80 %
	200 ppm	80 %
	200 ppm	80 %

Ejemplo 1

5. En una solución de 84,9 g (0,373 moles) de éster isopropílico de ácido N-clorometil-N-fenil-carbámico en 200 ml de benceno anhidro, bajo agitación a 20°C, se instala lentamente una mezcla de 23,9 g (0,746 moles) de metanol y 37,8 g (0,373 moles) de trietilamina en 95 ml de benceno anhidro. Con ayuda de un baño de hielo, se mantiene la reacción exotérmica a 20°C. Subsiguientemente, por filtración a succión se separa el hidrocloreuro de trietilamina, se lava la solución bencénica con agua y se la deshidrata sobre sulfato de sodio recién calcinado. El éster isopropílico del ácido N-metoximetil-N-fenil-carbámico así obtenido es purificado por destilación; se obtienen 74,9 g (90 % de la teoría) de P.e. = 97 - 98°C / 0,45 mm Hg.
- 10.
- 15.

Ejemplo 2

20. En una solución de 52,4 g (0,2 moles) de éster isopropílico de ácido N-clorometil-N-(3-clorofenil)-carbámico en 200 ml de benceno anhidro, bajo agitación a 20°C, se instala una mezcla de 15,2 g (0,2 moles) de n-propilmercaptano y de 24,2 g (0,24 moles) de trietilamina en

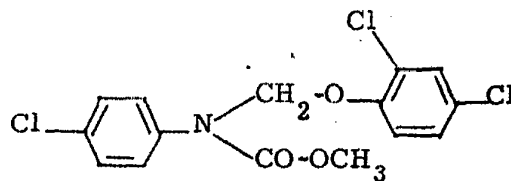
404212

- 23 -

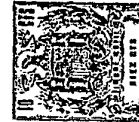


- 160 ml de benceno anhidro. Se mantiene la temperatura a 20°C. Subsiguientemente se calienta durante una hora con reflujo. Después del enfriamiento, se separa por filtración a succión el hidrocioruro de trietilamina formado, se lava la solución bencénica resultante con agua y se la deshidrata sobre sulfato de sodio recién calcinado. Después de la eliminación del disolvente por destilación, queda un aceite que se destila en vacío. Se obtienen 51,9 g (86 % de la teoría) del éster isopropílico del ácido N-propilmercaptometil-N-(3-clorofenil)-carbámico del P.e. = 158°C/1 mm Hg.

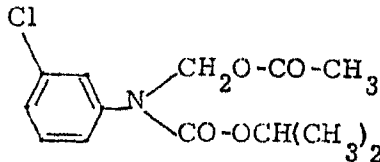
Ejemplo 3



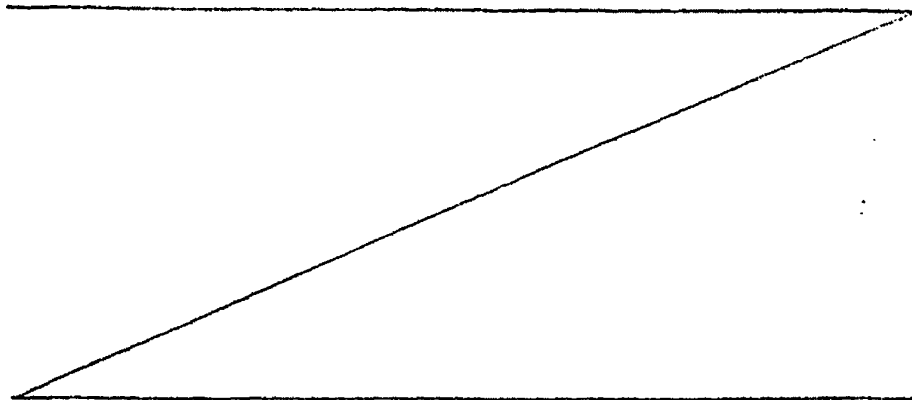
- En una solución de 23,4 g (0,1 mol) de éster metílico de ácido N-clorometil-N-(4-clorofenil)-carbámico en 200 ml de benceno seco, dentro de 15 minutos, se instala una solución de 16,3 g (0,1 mol) de 2,4-diclorofenol y de 14 ml (0,1 mol) de trietilamina en 100 ml de benceno. Subsiguientemente, por filtración a succión, se separa el hidrocioruro de trietilamonio, se lava el filtrado con lejía sódica al 5 % y con agua y, después del secamiento sobre sulfato de sodio calcinado, se elimina el benceno por destilación bajo presión reducida. Se obtienen 52,4 g (92 % de la teoría) del éster metílico del ácido N-(2,4-diclorofenoxi)-metil-N-(4-clorofenil)-carbámico que, después de la redisolución en etanol, funde a



79-80°C.

Ejemplo 4

- Una mezcla de 52,4 g (0,2 moles) de éster isopropílico de ácido N-clorometil-N-(3-clorofenil)-carbámico y de 24,6 g (0,3 moles) de acetato de sodio anhidro en 700 ml de acetonitrilo anhidro, se calienta durante 4 horas a la temperatura de ebullición con reflujo. Después del enfriamiento, se separan las sales por filtración a succión, se concentra el filtrado por evaporación,
- 5.
10. se disuelve el residuo en 300 ml de éter y se lava con agua. Se seca la solución etérea sobre sulfato de sodio recién calcinado. Subsiguientemente se elimina el disolvente por destilación y se destila en vacío el aceite obtenido. Se obtienen 34,2 g (95 % de la teoría) del éster isopropílico del ácido N-acetoximetil-N-(3-clorofenil)-carbámico del P.e. = 134°C/0,3 mm Hg, y del índice de refracción $n_D^{20} = 1,5074$.
- 15.

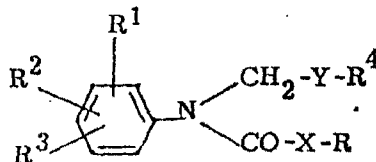


404212

- 25 -



Tabla 1



R	X	R ¹	R ²	R ³	Y	R ⁴	P. f. °C P. e. °C/mm Hg Indice de refracción n _D ²⁰
CH ₃	O	H	H	H	O	CH ₃	86-87/0,3
CH ₃	O	H	H	H	O	C ₂ H ₅	104/0,35
CH ₃	O	H	H	H	O	(CH ₃) ₂ CH	79-81/0,15
CH ₃	O	H	H	H	O	C ₄ H ₉	93-94/0,15
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₃	98/0,4
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	C ₂ H ₅	92/0,3
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	C ₃ H ₇	128-130/0,8
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	(CH ₃) ₂ CH	94/0,2
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	CH ₃	110/0,2
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	C ₂ H ₅	131-133/0,5
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	C ₃ H ₇	139-141/0,5
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	(CH ₃) ₂ CH	133-135/0,5
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	C ₄ H ₉	146-148/0,5
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	CH≡C-CH ₂	135-140/0,3
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	(C ₂ H ₅) (CH ₃)CH	135-137/0,4
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	(CH ₃) ₃ C	130-132/0,3
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	CH ₂ =CH-C(CH ₃) ₂	139-141/0,3
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	CH≡C-C(CH ₃) ₂ -	140-145/0,4

404212

- 26 -

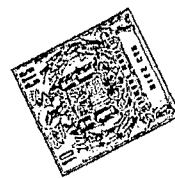


TABLA 1 (Continuación)

R	X	R ¹	R ²	R ³	Y	R ⁴	P. f. °C P. e. °C/ mm Hg Indice de refracción n _D ²⁰
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	CH ₃	1,5380
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	C ₂ H ₅	1,5325
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	C ₃ H ₇	1,5276
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	(CH ₃) ₂ CH	1,5282
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	C ₄ H ₉	1,5239
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	(C ₂ H ₅)(CH ₃)CH	1,5274
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	S	C ₃ H ₇	1,5548
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	S	C ₄ H ₉	1,5496
CH ₃	0	3-Cl	H	H	0	CH ₃	96-98/0,25
CH ₃	0	3-Cl	H	H	0	(CH ₃) ₂ CH	96-97/0,15
CH ₃	0	3-Cl	H	H	0	C ₄ H ₉	125-126/0,5
CH ₃	0	H	4-Cl	H	0	CH ₃	113/0,4
CH ₃	0	H	4-Cl	H	0	(CH ₃) ₂ CH	111/0,25
CH ₃	0	H	4-Cl	H	0	C ₄ H ₉	118-119/0,25
CH ₃	0	3-Cl	4-Cl	H	0	CH ₃	154-155/1,5
CH ₃	0	3-Cl	4-Cl	H	0	C ₂ H ₅	136/0,35
CH ₃	0	3-Cl	4-Cl	H	0	(CH ₃) ₂ CH	122-123/0,25
CH ₃	0	3-Cl	4-Cl	H	0	C ₄ H ₉	166-167/1,3
CH ₃	0	H	H	H	0	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	72-72,5
CH ₃	0	H	H	H	S	C ₄ H ₉	124-126/0,65

404212

- 21 -



TABLA 1 (Continuación)

R	X	R ¹	R ²	R ³	Y	R ⁴	P. f. °C P. e. °C/ mm Hg Indice de refracción n _D ²⁰
CH ₃	0	H	H	H	S	4-Cl-C ₆ H ₄	171-175/0,15
(CH ₃) ₂ CH	0	2-CH ₃	H	5-Cl	0	CH ₃	132/0,6
(CH ₃) ₂ CH	0	2-CH ₃	H	5-Cl	0	C ₂ H ₅	130/0,2
(CH ₃) ₂ CH	0	2-CH ₃ O	H	5-Cl	0	CH ₃	138/0,2
(CH ₃) ₂ CH	0	2-CH ₃ O	H	5-Cl	0	C ₂ H ₅	138/0,3
HC≡C- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$	0	3-Cl	H	H	0	CH ₃	136-137/0,3
HC≡C- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$	0	3-Cl	H	H	0	C ₂ H ₅	140-141/0,4
HC≡C- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$	0	3-Cl	H	H	0	n-C ₃ H ₇	140-142/0,2
HC≡C- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$	0	3-Cl	H	H	0	(CH ₃) ₂ CH	142-143/0,5
HC≡C- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$	0	3-Cl	H	H	0	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂	148-149/0,4
HC≡C-C(CH ₃) ₂	0	3-Cl	H	H	0	CH ₃	132-134/0,1
HC≡C-C(CH ₃) ₂	0	3-Cl	H	H	0	(CH ₃) ₂ CH	140-141/0,6

404212

- 28 -

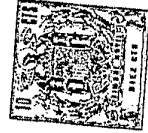
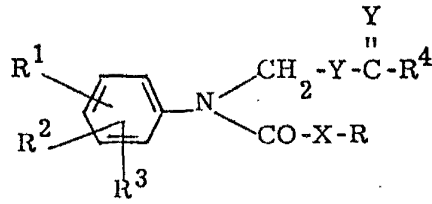


Tabla 2



P. f. °C

P. e. °C/ mm Hg

Indice de refracción n_D^{20}

R	X	R ¹	R ²	R ³	Y	R ⁴	P. f. °C P. e. °C/ mm Hg Indice de refracción n_D^{20}
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	(CH ₃) ₂ CH	122/0,3
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	(CH ₃) ₃ C	138/0,7
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	C ₆ H ₅ -CH ₂	179-180/0,5
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	C ₆ H ₅	64-65
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	H	117/0.35
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₃	118/0,4
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	C ₂ H ₅	119/0,2
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	C ₂ H ₅	138/0,4
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	C ₃ H ₇	150/0,4
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	C ₄ H ₉	155/0,4
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	(C ₂ H ₅)(CH ₃)CH	147/0,4
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	(CH ₃) ₂ CH	142/0,5
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	(CH ₃) ₃ C	142/0,5
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	ClCH ₂	1,5184
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	Cl ₂ CH	1,5203
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	CCl ₃	1,5249
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	CH ₃ CCl ₂	1,5146
(CH ₃) ₂ CH	O	3-Cl	H	H	O	C ₆ H ₅	51

404212

- 29 -



Tabla 2 (Continuación)

 P. f. °C
 P. e. °C/ mm Hg
 Índice de refracción n_D²⁰

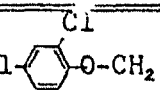


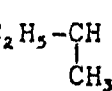


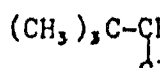
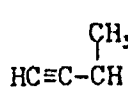
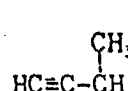
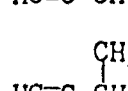
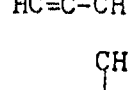
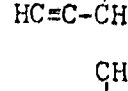
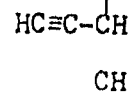
R	X	R ¹	R ²	R ³	Y	R ⁴	Índice de refracción n _D ²⁰
(CH ₃) ₂ CH	0	3-Cl	H	H	0	C ₆ H ₅ CH ₂	1,5374
(CH ₃) ₂ CH	0	2-CH ₃ O	H	5-Cl	0	CH ₃	1,5086
(CH ₃) ₂ CH	0	2-CH ₃	H	5-Cl	0	CH ₃	1,5049
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	CH ₃	160/0,1
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	ClCH ₂	188/0,1
CH ₃	0	H	H	H	S	C ₂ H ₅	1,5848
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	82
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	C ₂ H ₅	190/1.2
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	(CH ₃) ₂ CH	170/0.6
(CH ₃) ₂ CH	0	2-CH ₃ O	5-Cl	H	0	CH ₂ Cl	72,5
(CH ₃) ₂ CH	0	2-CH ₃ O	5-Cl	H	0	CCl ₂ CH ₃	1.5167
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	0	3-Cl	H	H	0	CH ₃	153/0.1
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	0	3-Cl	H	H	0	C ₂ H ₅	151/0.1
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	0	3-Cl	H	H	0	n-C ₃ H ₇	159/0.1
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	0	3-Cl	H	H	0	cyclo-C ₃ H ₅	168/0.1
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	0	3-Cl	H	H	0	C(CH ₃) ₃	161/0.1
C ₂ H ₅ -CH CH ₃	0	3-Cl	H	H	0	CH ₃	145/0.08
C ₂ H ₅ -CH CH ₃	0	3-Cl	H	H	0	C ₂ H ₅	150/0.1
C ₂ H ₅ -CH CH ₃	0	3-Cl	H	H	0	n-C ₃ H ₇	156/0.05
C ₂ H ₅ -CH CH ₃	0	3-Cl	H	H	0	n-C ₄ H ₉	160/0.1
C ₂ H ₅ -CH CH ₃	0	3-Cl	H	H	0	C(CH ₃) ₃	153/0.1

404212

- 30 -



Tabla 2 (Continuación)

R	X	R ¹	R ²	R ³	Y	R ⁴	P. f. °C P. e. °C/ mm Hg Indice de refracción n _D ²⁰
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	Cl-  -CH ₂	80-82
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	C ₃ H ₇	168/0.6
ClCH ₂ CH ₂	0	3-Cl	H	H	0	Cl- 	92-93
(CH ₃) ₂ CH	0	H	H	H	0	(C ₂ H ₅) ₂ CH	134/0.3
(CH ₃) ₂ CH	0	H	H	H	0	C ₃ H ₇	128/0.3
(CH ₃) ₂ CH	0	H	H	H	0	CH ₃ - 	138/0.4
(CH ₃) ₂ CH	0	H	H	H	0	ClCH ₂	139/0.3
(CH ₃) ₂ CH	0	H	H	H	0	C ₂ H ₅ - 	n _D ²⁰ 1.4888
(CH ₃) ₂ CH	0	H	H	H	0	C ₄ H ₉	n _D ²⁰ 1.4892
(CH ₃) ₂ CH	0	H	H	H	0	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂	n _D ²⁰ 1.4868
(CH ₃) ₂ CH	0	H	H	H	0		n _D ²⁰ 1.5060
(CH ₃) ₂ CH	0	H	H	H	0		64.65
(CH ₃) ₂ CH	0	H	H	H	0	(CH ₃) ₂ C- 	n _D ²⁰ 1.5004
	0	3-Cl	H	H	0	CH ₃	153-155°/0.2
	0	3-Cl	H	H	0	ClCH ₂	137-139/10 ⁻³
	0	3-Cl	H	H	0	C ₂ H ₅	155-156/0.2
	0	3-Cl	H	H	0	C ₃ H ₇	158-160/0.1
	0	3-Cl	H	H	0	(CH ₃) ₂ CH	154-155/0.2
	0	3-Cl	H	H	0	C ₄ H ₉ -	163-165/0.2
HC≡C-C(CH ₃) ₂	0	3-Cl	H	H	0	CH ₃	160-162/0.2
HC≡C-C(CH ₃) ₂	0	3-Cl	H	H	0	C ₂ H ₅	162-163/0.1

404212

- 31 -



Tabla 2 (Continuación)

R	X	R ¹	R ²	R ³	Y	R ⁴	P.f. °C P.e. °C/mm Hg Índice de refracción n _D ²⁰
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₃ -CO-CH ₂ -CH ₂	71-72
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -	37-38
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	43-44
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₃ -CH=CH-	52-53
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	C ₄ H ₉ -CH C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.4845
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -	n _D ²⁰ 1.4829
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	ClCH ₂ CH ₂	142-144°/0.4
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	Cl ₂ CH	162-163°/0.7
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₃ O-CO-CH ₂ -CH ₂	39-41
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₂ =CH CH ₃	136/0.4
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ -	n _D ²⁰ 1.4899
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₂ =CH-	161/2.5
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	(CH ₃) ₃ C-	n _D ²⁰ 1.5331
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆	35-37
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O	Cl--CH-CH CH ₃ Cl	n _D ²⁰ 1.5414
(CH ₃) ₂ CH	O	H	H	H	O		99-100°

404212

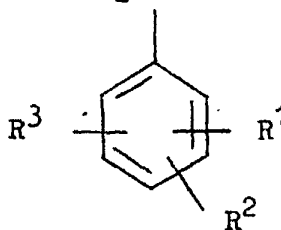
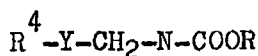
- 32 -

- N O T A -

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

5. que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, bajo el número P 21 31 028.1 de 23 de junio de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
10. que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS N-ARIL CARBAMICOS; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos N-arilcarbámicos de fórmula



20.

25. en la que R es alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxilalquilo, cicloalquilo, hidroxialquilo, hidroxialquenilo, hidroxialquinilo, halogenoalquilo, halogenoalquenilo, halogenoalquinilo, así como aralquilo sustituido en la parte arilo; R¹, R², R³ son hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi,



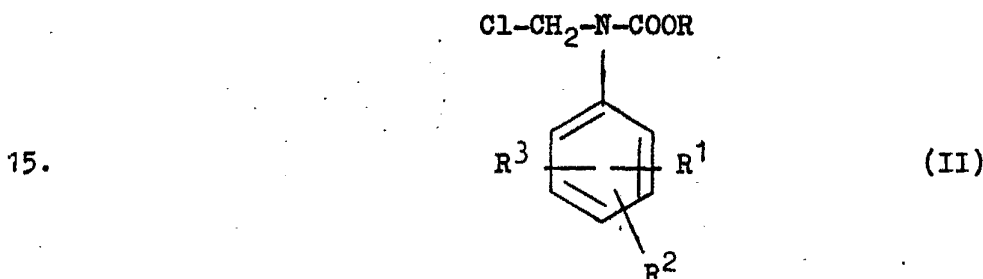
POOR
QUALITY

404212

- 33 -



- halogenoalquilo y/o halógeno; R^4 es alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquenilo, halogenoalquilo, halogenoalqueno, halogenoalquinilo, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, acilalquilo, alcoxicarbonilalquilo, carbalcoxialquilo, carbalcoxialquenilo; además, cicloalquilo eventualmente sustituido, arilo, aralquilo, aroxialquilo, ariltioalquilo; además, la agrupación R^4-C , teniendo R^4 el significado precedentemente indicado y Y pudiendo representar en este caso también hidrógeno, e Y e Y' oxígeno o azufre; caracterizado porque ésteres de ácidos N-clorometil-N-arilcarbámicos de fórmula:



20. donde R , R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con alcoholes, mercaptanes, fenoles, tiofenoles, ácidos carboxílicos y ácidos tiocarboxílicos, de fórmula:

25.
$$\text{H - Y - R}^4 \quad \text{(III)}$$
- donde R^4 e Y tienen el significado arriba indicado, en presencia de un aceptor de ácido así como, en caso dado, en presencia de un disolvente y a temperaturas entre -20°C y 100°C .

30. 2^a.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos N-arilcarbámicos, tal y como queda sustancialmente descri-

404212

- 34 -



to en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 34 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid

16 DIC. 1974

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOBET

P. p. Firmado: L. Gaita Fernández