

409915



P.- 53.004

B 24899
U.S. 211.118
LH (LJR)

MEMORIA DESCRIPTIVA

CO7c, A01N

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de SCM CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en 299 Park Avenue, Nueva York. N.Y.,
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN CARBAMATO
DE UREIDOFENILO"

(Clase Internacional CO7c, A01n)

- 1 -

23.5.75



Antecedentes de la Invención

La patente Norteamericana Número 3,434,822 se cree que muestra los compuestos que son análogos más parecidos a aquellos de la presente invención. Los compuestos de esa patente son los carbamatos y tiocarbamatos de ureidofenilo y tioureidofenilo y se describen como siendo esterilizantes de tierra o herbicidas que se usan para erradicar todas las especies de plantas. El ramo generalmente relacionado adicional conocido a los solicitantes se numera en un anexo a esta solicitud.

Se ha encontrado que un cierto radical sustituyente específico que satisface una valencia del nitrógeno de carbamato de los carbamatos de ureidofenilo anteriormente citados y sus análogos tio, proporciona al agricultor con un herbicida selectivo, es decir, un compuesto o composición que exterminará o eliminará el crecimiento de malas hierbas en una cosecha que germina o que crece sin perjudicar la cosecha de las plantas más allá del punto de recuperación.

Breve Resumen de la Invención

En resumen, esta invención se relaciona con:
los nuevos carbamatos de ureído o de tioureidofenilo m-3-

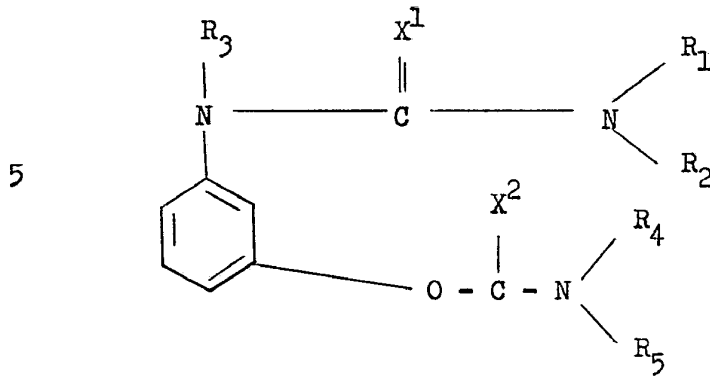


5 -alquilados y sus tiocarbamatos correspondientes en donde
por lo menos una valencia del nitrógeno de carbamato se lle
na o satisface con un grupo de alquilo inferior substituí-
do con halógeno; dichos compuestos como herbicidas incluyen
10 composiciones que consisten de una cantidad herbicida selec
tivamente efectiva de dicho compuesto; y un método para pro
teger las plantas de la cosecha incluyendo cacahuates, fri
jol de soya y arros del crecimiento de malas hierbas inde
seables, depositando una cantidad herbicida, selectivamen
15 te efectiva de dichos compuestos en el sitio de la cosecha
de la planta.

Descripción Detallada de la Invención

15 Los carbamatos de ureidofenilo novedosos de esta
invención incluyen los derivados de tioureído y tiocarbama
to correspondientes, del tipo caracterizado en que por lo
menos una de las valencias del nitrógeno de carbamato se
satisface mediante un grupo de alquilo inferior substituí-
20 do con halógeno y la segunda valencia se satisface ya sea
mediante hidrógeno, un grupo de alquilo inferior o median
te un grupo de alquilo inferior substituído con halógeno,
ilustrado generalmente como:

25



10

En donde X^1 y X^2 representan ya sea oxígeno o azufre; R_1 y R_3 representan hidrógeno o un grupo de alquilo inferior, R_2 representa un grupo de alquilo inferior, R_4 representa ya sea hidrógeno, un grupo de alquilo inferior o un grupo de alquilo inferior sustituido con halógeno y R_5 representa un grupo de alquilo inferior sustituido con halógeno. A no ser que se defina de otra manera, el grupo de alquilo inferior, significa un grupo de alquilo de cadena recta o de cadena ramificada de 1 a 6 átomos de carbono.

20

De los carbamatos de m-ureídofenilo, tiocarbamatos de m-ureídofenilo, carbamatos de m-tioureídofenilo y tiocarbamatos de m-tioureídofenilo anteriormente ilustrados, los carbamatos de m-ureídofenilo parecen ser en la actualidad los más eficaces y económicos. Sorprendentemente, los compuestos novedosos de esta invención se ha encontrado

25



que controlan las malas hierbas selectivamente indeseadas, cuando se usan como herbicidas de preplantación, preemergentes y post-emergentes para las plantas de la cosecha en contraste con las propiedades generales herbicidas y de esterilización de tierra de los análogos descritos en la patente Norteamericana Número 3,434,822.

Los compuestos novedosos de esta invención pueden prepararse mediante los métodos generales que se describen en la literatura para la síntesis de los carbamatos de ureídofenilo y sus intermedios. El método preferido usualmente es hacer reaccionar un m-ureídofenol o un m-tioureídofenol con un isocianato o tioisocianato de alquilo, cuya reacción puede por lo general catalizarse con aminas, compuestos diazócicos o con compuestos de organoestaño tal y como se lleva a la práctica en el ramo. Cuando es aplicable, se prefiere usar como catalizador para estas reacciones el diacetato de dibutilestaño tal y como se mostrará a continuación en los ejemplos que describen la mejor manera. Se ha encontrado que los catalizadores de amina terciaria son menos deseables en la serie de carbamato de haloalquilo, probablemente debido a las reacciones de cuaternización de competencia que pueden efectuarse entre un haluro y una amina terciaria. Otros métodos tales como tratar la sal de sodio del m-ureídofenol deseado con haluro de amino-carbamoilo N- ó N,N-disustituído usando una base tal como trietilamina en un solvente inerte,



es algunas veces un método alternativo. Otros métodos sintéticos involucran la reacción del fosgeno con el fenol se guido por reacción con la amina primaria o secundaria apropiada. Alternativamente, el carbamato esterificado con un grupo de aminofenol puede hacerse reaccionar adicionalmente con el isocianato de alquilo apropiado mediante las técnicas usuales para formar el carbamato de ureidofenilo deseado.

Los ejemplos de los grupos de alquilo inferior substituídos con halógeno de aproximadamente 1 a 6 átomos de carbono en el nitrógeno de carbamato incluyen grupos de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, n-butilo, bu tilo secundario, butilo terciario, pentilo y hexilo y sus isómeros. La substitución del átomo de halógeno, puede ser en cualesquiera de los carbonos del grupo de alquilo, pero los compuestos de este tipo en donde el halógeno está en los átomos de carbono terminales, se prefieren debido a su disponibilidad y debido a que se ha encontrado que son especialmente eficaces. La substitución de halógeno múltiple en los átomos de carbono iguales o diferentes es asimismo posible. El substituyente del átomo de halógeno puede ser cloro, yodo, bromo o flúor, pero de preferencia es cloro, puesto que los cloroalquilos son altamente eficaces y económicos de preparar. Cuando R_1 , R_2 , R_3 y R_4 en la fórmula anterior representan grupos de alquilo inferior, se prefie



ren por lo general los grupos de metilo y etilo debido a su economía.

Los compuestos específicos ilustrativos de la fórmula que son muy eficaces y selectivos para eliminar y controlar malas hierbas incluyendo mostaza (Brassica spp.), ma
5 la hierba del café (Sesbania spp.), anserina (Amaranthus, spp.), garrachuelo (Digitaria spp.), pasto de establo (Echinochloa spp.), carricera gigante (Setaria spp.), dondiego matutino anual (Ipomoea spp.), Panizo de Texas (Panicum
10 texanum), y semejantes, sin daño significativo a la cosecha o cultivo específico, tal como arroz, maíz, algodón, cacahuate y frijol de soya, son los siguientes:

N-(2-cloroetil)carbamato de O- \int m-(3-metilureído)fenilo \int

15 N-(2-cloroetil)carbamato de O- \int m-(3-metilureído)fenilo \int

N-(3-cloropropil)carbamato de O- \int m-3,3-dimetilureído)fenilo \int

20 N-(2-cloropropil)carbamato de O- \int m-(3,3-dimetilureído)fenilo \int

N-(2-cloroetil)-tiocarbamato de \underline{S} - \int \underline{m} -(3,3-dimetilureído)fenilo \int

N-(3-cloropropil) tiocarbamato de \underline{S} - \int \underline{m} -(3-isopropilureído)fenilo \int

25 N-(2-cloroetil) tiocarbamato de O- \int m-(3,3-dimetil-



ureído)fenilo

N-(3-cloropropil) tiocarbamato de O-m-(3,3-dimetilureído)fenilo

5 N-(2-bromoetil) carbamato de O-m-(3,3-dimetilureído)fenilo.

Los compuestos de esta invención pueden también llamarse ácidos carbámicos, ésteres con varias ureas o como carbamatos de acuerdo con los Reglamentos de la IUPAC, los ejemplos de los cuales son:

10 ácido (2-cloroetil)carbámico, éster con 3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea ó

(2-cloroetil)carbamato de m-(3,3-dimetilureído)fenilo.

15 Mediante plantas de cultivo por lo general se quieren dar a entender los cultivos agrícolas que se usan para abastecimiento de alimentos de los hombres y de los animales, pero esto también incluye otras plantas deseables tales como especies de pasto y pasto de césped, en donde deben controlarse, suprimirse o erradicarse las malas hierbas indeseables de hoja ancha y de pasto.

20 Aún cuando las condiciones climáticas y de la tierra regulan el régimen de aplicación deseable de estos N-(alquilo substituído con halógeno)carbamatos, por lo general se usan a razón de .141 a 9 kilogramos por hectárea basándose
25 en el peso del carbamato de N-haloalquilo en la composición.



Pueden utilizarse cantidades menores de .141 y cantidades mayores de 9 kilogramos por hectárea, dependiendo de la cosecha que vaya a protegerse y la especie de mala hierba indeseable que vaya a exterminarse. Pueden usarse formulaciones convencionales para aplicar estos herbicidas. Los polvos humectables pueden formularse a partir de portadores inertes tales como arcillas, talco, tierra de diatomeas y otros sólidos silíceos inorgánicos y silicatos. Aún cuando el polvo humectable puede contener cualquier proporción del herbicida activo desde 1 a 98 por ciento, por lo general es más económicamente factible usar una carga elevada del material herbicida selectivo activo. Las concentraciones del ingrediente activo de 50 a 90 por ciento, basándose en el peso del portador inerte, se recomiendan y se prefieren concentraciones dentro del orden de 80 por ciento en peso del ingrediente activo. Es deseable que tanto el portador inerte como el herbicida, si se trata de sólidos, se muele en un molino de bolas o se triture por cualesquiera de las otras técnicas comunes hasta un estado muy fino de subdivisión a fin de que pasen a través de un tamiz de malla 325 (tamiz Normal de los Estados Unidos).

La formulación puede contener varios otros agentes para humedecer, dispersar y emulsionar la composición herbicida, ya sea que se use o no un solvente en la aplicación al sitio de la planta o a la tierra. Los surfactantes



u otros detergentes que se emplean pueden ser aniónicos, no iónicos o catiónicos tal y como se explica detalladamente en la Publicación de McCutcheons de 1969 sobre Detergentes y Emulsionantes. Los surfactantes útiles en la formulación de estos herbicidas selectivos, usualmente se añaden en cantidades de 1 a 10 por ciento, basándose en el peso total de la formulación del polvo humectable, pero por lo general dentro del orden de 2 por ciento. Estos pueden ser alcoholes de poliéter de alquilo y alquilarilo, sorbitoles de polioxietileno o ésteres de ácido graso de sorbitán, sulfonatos de alquilarilo, cloruros de amonio cuaternario de cadena larga y semejantes. Los surfactantes preferidos son los ésteres grasos de las sales inorgánicas del ácido isetiónico y es especialmente preferido el éster oléico del isetionato de sodio.

Pueden prepararse emulsiones en agua con la ayuda de emulsionantes tales como estearato de trietanolamina, sulfonato de laurilo de sodio, naftalensulfonato de alquilo de sodio, oleato de sodio, etanol de p-t-octilfenoxipoliétoxí, así como otros emulsionantes bien conocidos en solventes apropiados. Los compuestos de esta invención pueden aplicarse mejor como herbicidas, como un tratamiento por difusión mediante el cual el compuesto se emulsiona en agua o se suspende como un polvo humectable, formulándose con agentes humectantes y aplicándose como una rociadura acuosa a través



de toda el área de tierra, que puede incluir la planta de cultivo. Se aplican también de una manera extendida - solamente sobre la hilera plantada. Estos herbicidas pueden aplicarse en una variedad de maneras como un tratamiento de pre-plantación en el área antes de que se plante la cosecha, como un tratamiento de preemergencia que se efectúa antes de que salga desde la tierra la cosecha o las malas hierbas o como una rociadura foliar de posemergencia. Los compuestos de esta invención tal y como se muestra en los ejemplos, pueden usarse eficazmente mediante cualesquiera de los tratamientos anteriormente citados. La característica de un buen herbicida selectivo es que, cuando se aplique cerca o en follaje de la planta del cultivo, solamente se exterminen las especies de malas hierbas, mientras que las plantas de cultivo valiosas no sean dañadas y se desarrollen normalmente. A este respecto, los compuestos de esta invención difieren considerablemente de los carbamatos de m-ureidofenilo del ramo anterior, que se encontraba que eran herbicidas no selectivos, útiles como esterilizantes de la tierra, tal y como se muestra en la patente Norteamericana Número 3,434,822 para una erradicación total de las plantas.

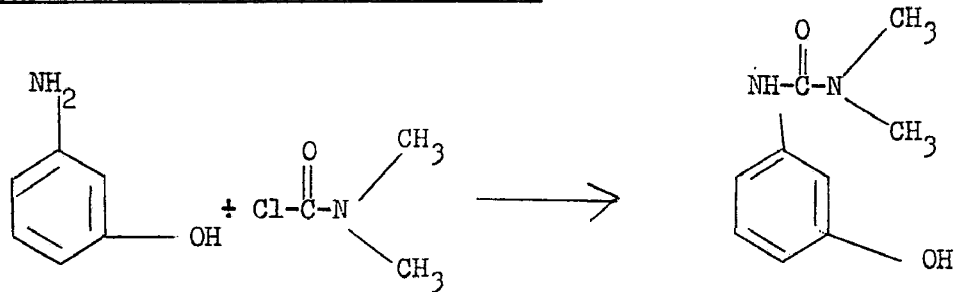
Los siguientes ejemplos se destinan a ilustrar la invención, pero no a limitar el alcance de la misma, siendo las partes y porcentajes en peso a no ser que se especifique lo contrario.



Ejemplo 1

3-(m-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea

5



10

A una solución de 33 gramos (0.3 moles) de m-aminofenol en 300 mililitros de 1,2-dimetoxietano se añadieron 16 gramos (0.15 moles) de cloruro de dimetilaminocarbonilo y la solución se agitó magnéticamente a temperatura ambiente durante la noche. El solvente se removi6 mediante destilación al vacío, y el aceite resultante se agitó con 100 mililitros de agua. Se separó un sólido de color canela y se filtró para rendir 20 gramos de 3-(m-hidroxifenil)1,1-dimetilurea cruda, de temperatura de fusión de 195° a 200° C.

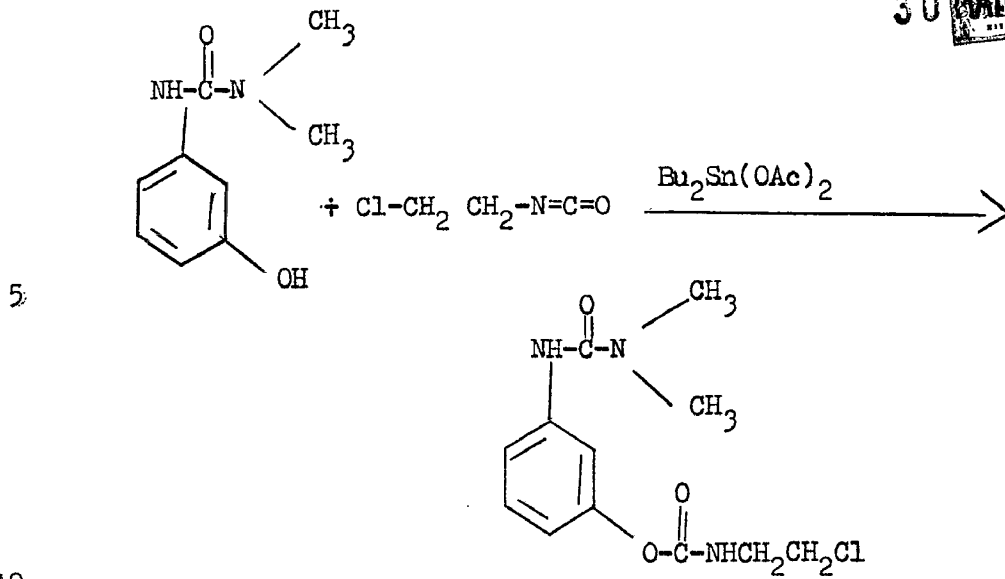
20

Ejemplo 2

N-(2-cloroetil)carbamato de O-m-(3,3-dimetilureido)fenil-
107

25

30 JAN 1975



15 Una mezcla de 14 gramos (.078 moles) de 3-(m-hidro-
xifenil)-1,1-dimetilurea cruda, 8.5 gramos (.08 moles) de
2-cloroetilisocianato y 1 mililitro de diacetato de dibutil-
estaño se agitó hasta que se mezcló uniformemente. Se desa-
rrollo una reacción exotérmica y después de unos cuantos mi-
nutos, la mezcla se solidificó. Después de dejarse reposar
una hora a temperatura ambiente, el sólido resultante se
20 lavó con hexano y se filtró rindiendo 22 gramos del produc-
to que fundían a temperatura de 170° a 177° C. La recrista-
lización de etanol proporcionó un producto puro de tempera-
tura de fusión de 188° a 190° C.

25 Análisis calculado para: $C_{12}H_{16}ClN_3O_3$:
C, 50.3; H, 5.61; N, 14.7; Cl, 12.4
Encontrado: C, 49.8; H, 5.67; N, 14.45; Cl, 12.53



Ejemplo 3

N-(4-clorobutil)carbamato de O- \int m-(3,3-dimetilureído)feni-
lo \int

5

De manera semejante al Ejemplo 2, la 3-(m-hidroxi-
fenil)-1,1-dimetilurea cruda se hizo reaccionar con 4-cloro-
butilisocianato para rendir el producto deseado que, cuando
se recristalizó de acetato de etilo tenía una temperatura de
10 fusión de 148° a 151° C.

Ejemplo 4

N-(2-cloroetil)tiocarbamato de S- \int m-(3-isopropilureido)fe-
nilo \int

15

De manera semejante al Ejemplo 2, la 3-(m-mercap-
tofenil)-1-isopropilurea puede hacerse reaccionar con un
equivalente molar de 2-cloroetilisocianato para producir el
20 compuesto deseado.

Ejemplo 5

N-(2-bromoetil)carbamato de O- \int m-(3,3-dimetilureído)feni-
lo \int

25



30 MAY 1975

De manera semejante al Ejemplo 2, la 3-(m-hidro-
xifenil)-1,1-dimetilurea se hizo reaccionar con 2-bromoetil-
isocianato para rendir el compuesto deseado que exhibe una
temperatura de fusión de 157° a 160° C., después de recrig-
talización de etanol.

Análisis: Calculado para $C_{12}H_{16}BrN_3O_3$:

C, 43.7; H, 4.89; N, 12.7

Encontrado: C, 43.48; H, 4.86; N, 12.39.

Ejemplo 6

N-(3-cloropropil)carbamato de O- \int m-(3,3-dimetilureído)feni-
lo

De manera semejante al Ejemplo 2, con la excepción
de que se usó 3-cloropropilisocianato, se formó el compuesto
deseado y exhibió una temperatura de fusión de 151° a 152° C.,
después de recristalización de acetato de etilo.

Análisis calculado para $C_{13}H_{18}ClN_3O_3$:

C, 52.0; H, 6.04; N, 14.0

Encontrado: C, 51.78; H, 6.05; N, 13.76.

30 MAY 1975

Ejemplo 7

N-(2-cloropropil)carbamato de O- \sqrt m-(3,3-dimetilureído)fenilo \sqrt

5

De manera semejante al Ejemplo 2, con la excepción de que se usó 2-cloropropilisocianato, el compuesto deseado se formó y exhibió una temperatura de fusión de 143° a 147° C., después de recristalización de etanol.

10

Ejemplo 8

N-(2-cloroetil)carbamato de O- \sqrt m-(3-metilureído)fenilo \sqrt

15

Se disolvió meta-aminofenol (22 gramos, 0.2 moles) en 200 mililitros de dioxano y se añadieron por gotas a la solución magnéticamente agitada, 14 gramos (0.2 moles) de metilisocianato. Se desarrolló una reacción exotérmica y se separó un sólido blanco rindiendo 32 gramos de 3-(m-hidroxifenil)-1-metilurea cruda que funde a temperatura de 135° a 140° C.

20

Este producto crudo se hizo reaccionar con 2-cloroetilisocianato tal y como se describe en el Ejemplo 2, para proporcionar el producto deseado que exhibió una temperatura de fusión de 174° a 176° C., después de recristaliza-

25

30 MAY 1975

ción de etanol.

Ejemplo 9

5 Los compuestos preparados tal y como se ha mos-
trado en los Ejemplos 2, 5, 6 y 8 se probaron como herbici-
das de post-emergencia para la protección de cacahuates,
cuando se aplicaron a razón de 4.500 y 1.687 kilogramos del
ingrediente activo por hectárea. Todos los compuestos se
10 formularon como polvos humectables y se aplicaron como una
rociadura acuosa al follaje de la planta. Los distintos tra-
tamientos se evaluaron y se clasificaron 21 días después
de la aplicación, tal y como se muestra en el Cuadro I. El
control usado en esta prueba era un análogo de los compues-
15 tos de esta invención, pero difería en que el grupo de al-
quilo N-sustituído en el nitrógeno de carbamato no estaba
sustituído con halógeno. Este control, el N-etilcarbamato
de O-m-(3,3-dimetilureído)fenilo7, se describe en el Ejem-
plo 3 de la patente Norteamericana Número 3,434,822. Se ve-
20 rá fácilmente que cuando se aplica a regímenes de disper-
sión de 4.500 y de 1.687 kilogramos de los ingredientes
activos por hectárea, los compuestos de la presente inven-
ción, tienen una selectividad notable para proteger el cul-
tivo de cacahuete y son significativamente superiores, al
control del ramo anterior, que no está sustituido con ha-
25 lógeno.



30

Cuadro 1

Respuesta de las Plantas de Prueba a los Tratamientos de Post Emergencia con Carbamatos de N-

Compuestos de:	Kgs. de ingrediente activo por hectárea	Especies de Planta de Prueba - Porcentaje de Exterminación				
		Mostaza	Caca-huertes	Mala hierba del café	Garra-chuelo	Pasto de grano negro
Ureidofenilo de N-haloalquilo						
Ejemplo 2						
N-(2-cloroetilcarbamato) de O- \sqrt{m} -(3,3-dimetilureido)fenilo	4.500	100	0 ^b	100	100	100
"	1.687	100	0 ^a	100	100	100
Ejemplo 6						
N-(3-cloropropil)carbamato de O- \sqrt{m} -(3,3-dimetilureido)fenilo	4.500	100	0 ^a	100	100	100
"	1.687	100	0 ^a	100	100	100
Ejemplo 8						
N-(2-cloroetil)carbamato de O- \sqrt{m} -(3-metilureido)fenilo	4.500	100	0 ^a	95	100	90
"	1.687	100	0 ^a	90	95	80
Ejemplo 5						
N-(2-bromoetil)carbamato de O- \sqrt{m} -(3,3-dimetilureido)fenilo	4.500	100	0 ^a	100	95	65 ^c
"	1.687	100	0 ^a	70 ^b	0	0 ^b

Cuadro 1

Respuesta de las Plantas de Prueba a los Tratamientos de Post Emergencia con
Ureidofenilo de N-haloalquilo

<u>Compuestos de:</u>	<u>Kgs. de - ingredien te activo por hectá rea</u>	<u>Most za</u>
Ejemplo 2		
N-(2-cloroetilcarbamato) de O- \sqrt{m} -(3,3-dimetilureído) fenilo $\sqrt{7}$	4.500	100
"	1.687	100
Ejemplo 6		
N-(3-cloropropil)carbamato de O- \sqrt{m} -(3,3-dime- metilureído)fenilo $\sqrt{7}$	4.500	100
"	1.687	100
Ejemplo 8		
N-(2-cloroetil)carbamato de O- \sqrt{m} -(3-metilure- ído)fenilo $\sqrt{7}$	4.500	100
"	1.687	100
Ejemplo 5		
N-(2-bromoetil)carbamato de O- \sqrt{m} -(3,3-dimetil ureído)fenilo $\sqrt{7}$	4.500	100
"	1.687	100



ergencia con Carbamatos de N-

Especies de Planta de Prueba - Porcentaje de Exterminación

<u>Mostaza</u>	<u>Caca-huantes</u>	<u>Mala hierba del cafe</u>	<u>Garra-chuelo</u>	<u>Pasto de granero</u>
100	0 ^b	100	100	100
100	0 ^a	100	100	100
100	0 ^a	100	100	100
100	0 ^a	100	100	100
100	0 ^a	95	100	90
100	0 ^a	90	95	80
100	0 ^a	100	95	65 ^c
100	0 ^a	70 ^b	0	0 ^b

Cuadro 1 (continuación)

Respuesta de las Plantas de Prueba a los Tratamientos de Post Emergencia con Carbamatos de N-

Ureidofenilo de M-haloalquilo

Kgs. de
ingre-
diente
activo
por hec-
tárea

Especies de Planta de Prueba - Por-
centaje de Exterminación

Compuestos de:

	Mosta- za	Caca- hua- tes	Mela hierba del café	Garra- chuelo	Pasto de granero
Norma:*					
N-etilcarbamato de O-(3,3-dimetilureido)feni- lo/	100	95 ^e	100	100	100
"	100	35 ^c	100	100	100

Clasificaciones del Vigor de las Plantas: (Plantas Restantes)

- a - ningún daño; plantas semejantes al control no tratado.
- b - daño leve; plantas sólo ligeramente más insatisfactorias que el control
- c - daño moderado; las plantas se recuperarán
- d - daño moderado; las plantas pueden o no recuperarse
- e - daño serio; las plantas eventualmente morirán

* Descrita en la patente Norteamericana Número 3,434,822.

Cuadro 1 (continuación)

Respuesta de las Plantas de Prueba a los Tratamientos	de Post
Ureidofenilo de	N-haloal
Compuestos de:	Kgs. de ingre- diente activo por hec- tárea
	Mosta za
Norma:*	
N-etilcarbamato de O-[m(3,3-dimetilureído)feni- lo/	4.500 100
"	1.687 100

Clasificaciones del Vigor de las Plantas: (Plantas Restantes)

- a - ningún daño; plantas semejantes al control no tratado
- b - daño leve; plantas sólo ligeramente más insatisfactorias que el control
- c - daño moderado; las plantas se recuperarán
- d - daño moderado; las plantas pueden o no recuperarse
- e - daño serio; las plantas eventualmente morirán

* Descrita en la patente Norteamericana Número 3,434,822.



30 MAY 1975

mentos de Post Emergencia con Carbamatos de N-

lo de N-haloalquilo

s. de
gre-
ente
tivo
r hec
rea

Especies de Planta de Prueba - Por-
centaje de Exterminación

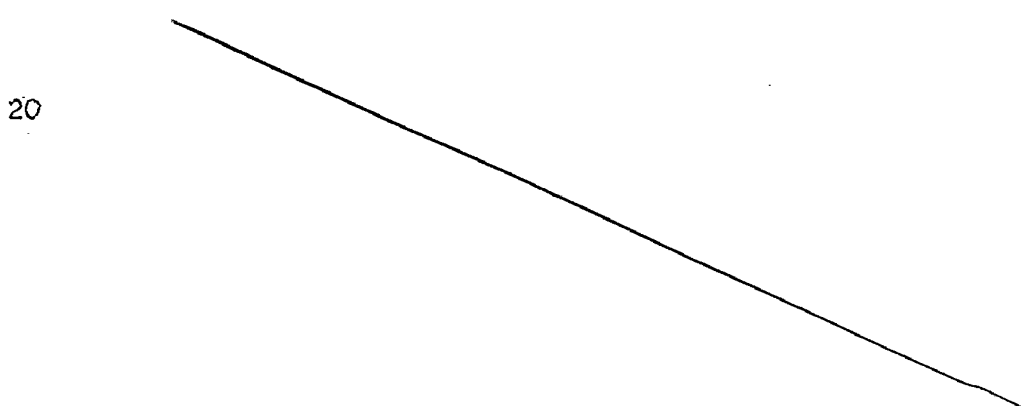
	Mosta za	Caca- hua- tes	Mala hierba del café	Garra- chuelo	Pasto de granero
.500	100	95 ^e	100	100	100
.687	100	35 ^c	100	100	100

ntes)

ias que el control

Ejemplo 10

Los compuestos preparados tal y como se muestra en los Ejemplos 2, 5, 6 y 8 se probaron como herbicidas de preemergencia para la protección de cacahuates cuando se aplicaron a razón de 4.500 y 1.687 kilogramos del ingrediente activo por hectárea. Todos los compuestos se formularon como polvos humectables y se aplicaron como una rociadura acuosa a la superficie de la tierra, de los semilleros de cajón plantados con las especies de plantas enumeradas en el cuadro 2. Las evaluaciones se efectuaron 21 días, después de que apareció primero la cosecha de la planta. Como puede verse en el Cuadro 2, estos compuestos son notablemente más selectivos con respecto a los cacahuates que el compuesto de control dado a conocer en la patente Norteamericana Número 3,434,822, cuando se aplicaron a los mismos regímenes de dispersión.





Cuadro 2

Respuesta de las Plantas de Prueba a los Tratamientos de Pre Emergen cia con Carbamatos de m-
Ureidofenilo de N-haloalquilo

Compuestos de:	Kgs. de ingre- diente activo por hect.	Especies de Plantas de Prueba - Por- centaje de Exterminación				
		Mosta za	Caca- hua- tes	Mela hierba del café	Garra- chuelo	Pasto de granero
Ejemplo 2 N-(2-cloroetil)carbamato de O- <u>m</u> -(3,3-dimetil- ureido)fenilo	4.500	95	0 ^a	100	100	100
"	1.687	60	0 ^a	90	90	80
Ejemplo 6 N-(3-cloropropil)carbamato de O- <u>m</u> -(3,3-dime- tilureido)fenilo	4.500	100	0 ^a	100	100	100
"	1.687	95	0 ^a	95	85	95
Ejemplo 8 N-(2-cloroetil)carbamato de O- <u>m</u> -(3-metilurei- do)fenilo	4.500	30	0 ^a	50	85	90
"	1.687	20	0 ^a	20	0	0
Ejemplo 5 ^{***} N-(2-bromoetil)carbamato de m-(3,3-dimetilurei- do)fenilo	4.500	0	0	0	0	0
"	1.687	0	0	0	0	0

Quadro 2

Respuesta de las Plantas de Prueba a los Tratamientos de Pre Emergen cia con
Ureidofenilo de N-haloalquilo

<u>Compuestos de:</u>	<u>Kgs. de ingre- diente activo por hect.</u>	<u>Mos za</u>
Ejemplo 2 N-(2-cloroetil)carbamato de O- <u>m</u> -(3,3-dimetil- ureido)fenilo	4.500	9
"	1.687	6
Ejemplo 6 N-(3-cloropropil)carbamato de O- <u>m</u> -(3,3-dime- tilureido)fenilo	4.500	10
"	1.687	9
Ejemplo 8 N-(2-cloroetil)carbamato de O- <u>m</u> -(3-metilurei- do)fenilo	4.500	3
"	1.687	2
Ejemplo 5 ^{xx} N-(2-bromoetil)carbamato de m-(3,3-dimetilurei- do)fenilo	4.500	
"	1.687	



ergerencia con Carbamatos de m-

Especies de Plantas de Prueba - Porcentaje de Exterminación

<u>Mostaza</u>	<u>Caca-huates</u>	<u>Mala hierba del café</u>	<u>Garra-chuelo</u>	<u>Pasto de granero</u>
95	0 ^a	100	100	100
60	0 ^a	90	90	80
100	0 ^a	100	100	100
95	0 ^a	95	85	95
30	0 ^a	50	85	90
20	0 ^a	20	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0



30975

Cuadro 2 (continuación)

Respuesta de las Plantas de Prueba a los Tratamientos de Pre Emergencia con Carbamatos de m-

Ureídofenilo de N-haloalquilo

Compuestos de:	Kgs. de ingrediente activo por hectárea	Especies de Plantas de Prueba - Porcentaje de Exterminación				
		Mostaza	Caca-huates	Mala hierba del café	Garra chuelo	Pasto del Granero
Norma:*						
N-etilcarbamato de O-[m-(3,3-dimetilureído)fenilo]	4.500	100	30 ^c	100	100	100
"	1.687	100	15 ^c	100	90	95

Clasificaciones de Vigor de las Plantas:

- a - ningún daño; igual a las plantas de control no tratado
- b - daño leve; plantas sólo ligeramente más insatisfactoria que el control
- c - daño moderado; las plantas se recuperarán
- d - daño moderado; las plantas pueden o no recuperarse
- e - daño serio; las plantas eventualmente morirán

* descrito en la patente Norteamericana Número 3,434,822

** Observe la eficacia de esta composición como un herbicida post-emergent en el Cuadro 1 en contraste con esta ilustración.

Cuadro 2 (continuación)

Respuesta de las Plantas de Prueba a los Tratamientos de Pre Emergenda con Carbo
 Ureídofenilo de N-haloalquilo

Compuestos de:	Kgs. de ingrediente activo por hectárea
Norma: [*]	
N-etilcarbamato de O- <u>m</u> -(3,3-dimetilureído)fe- nilo ₇	4.500
"	1.687

Clasificaciones de Vigor de las Plantas:

- a - ningún daño; igual a las plantas de control no tratado
- b - daño leve; plantas sólo ligeramente más insatisfactoria que el control
- c - daño moderado; las plantas se recuperarán
- d - daño moderado; las plantas pueden o no recuperarse
- e - daño serio; las plantas eventualmente morirán

^{*} descrito en la patente Norteamericana Número 3,434,822

^{**} Observe la eficacia de esta composición como un herbicida post-emergent en el Cuadro con esta ilustración.



30 MAR 1975

Emergencia con Carbamatos de m-

nte
or

Especies de Plantas de Prueba - Por-
centaje de Exterminación

Mosta- za	Caca- huates	Mala hier- ba del café	Garrachuelo	Pasto del Granero
100	30 ^c	100	100	100
100	15 ^c	100	90	95

control

emergente en el Cuadro 1 en con-



Ejemplo 11

El (2-cloroetil)carbamato de m-(3,3-dimetilureído) fenilo, se probó como un herbicida de preemergencia, post-emergencia y de incorporación en la tierra, y se comparó con el herbicida de control usado extensamente, el ácido 3-amino-2,5-diclorobenzóico ("Amiben") aplicando ambos a razón de 3.600, 1800, .900, .450 y .225 kilogramos del ingrediente activo por hectárea. El carbamato se formuló como un polvo humectable al 50 por ciento y el "amiben" se usó como el concentrado emulsionable comercial. Las evaluaciones se efectuaron con especies de plantas de frijol de soya, arroz, maíz y algodón que iban a protegerse contra el crecimiento de las especies de malas hierbas, tales como mostaza, mala hierba de café, anserina, garrachuelo y pasto de granero.

Ejemplo 12

El (2-cloroetil)carbamato de m-(3,3-dimetilureído) fenilo, se probó como un herbicida post emergente de acuerdo con el procedimiento mostrado en el Ejemplo 11 y se compara con el herbicida comercial, el ácido 3-amino-2,5-diclorobenzóico ("Amiben") a un régimen de dispersión de .900 y .450 kilogramos del ingrediente activo por hectárea, como puede verse en el Cuadro 3. A un nivel de aplicación de .900



30 MAYO 1975

kilogramos por hectárea, el maíz se protege completamente y las especies de malas hierbas se controlan. La aplicación óptima de menos de .900 kilogramos y de más de .450 kilogramos por hectárea que se aplica como un herbicida post emergente para proteger selectivamente el maíz, el arroz y el frijol de soya, es una aplicación indicada.

Se verá además que este carbamato de 2-cloroetilo aplicado como un herbicida post emergente a razón de .450 kilogramos por hectárea es muy superior a cualesquiera de los herbicidas de preemergencia bien conocidos que se aplican como un herbicida preemergente al mismo nivel de aplicación.

15

30
23.5.75

Cuadro 3

Respuestas de las Especies de Plantas de Prueba al Tratamiento Químico

Especies de Plantas de Prueba	Post Emergencia		Norma: "Amiben" [*] - Porcentaje de Exterminación	
	.900 kgs./hectárea	.450 Kgs./hectárea	Post-emergencia .900 Kgs./hectárea	Pre-emergencia .800 Kgs./hectárea
Mostaza	100	100	0	20
Frijol de soya	50	0	0	0
Mala hierba del café	100	100	0	20
Arroz	10	0	0	0
Anserira	100	100	100	100
Maíz	0	0	0	0
Garrachuelo	95	25	0	95
Algodón	100	80	0	100
Pasto de granero	95	0	0	15

^{*}ácido 3-amino-2,5-diclorobenzóico.

Cuadro 3

Respuestas de las Especies de Plantas de Prueba al Tratamiento Químico

<u>Especies de Plantas de Prueba</u>	<u>(2-cloroetil)carbamato de m-(3,3-dimetilureído)fenilo - Porcentaje de exterminación</u>		<u>Pos</u> <u>.90</u> <u>tár</u>
	<u>Post Emergencia</u>		
	<u>.900 kgs./hec</u> <u>tárea</u>	<u>.450 Kgs./hec</u> <u>tárea</u>	
Mostaza	100	100	
Frijol de soya	50	0	
Mala hierba del café	100	100	
Arroz	10	0	
Anserina	100	100	100
Maíz	0	0	
Garrachuelo	95	25	
Algodón	100	80	
Pasto de granero	95	0	

ácido :



ento Químico

(3,
cen

Norma: "Amiben"* - Porcentaje de Exterminación

	<u>Post-emergencia</u>	<u>Pre-emergencia</u>	
	<u>.900 Kgs./hec- tárea</u>	<u>.800 Kgs./hec- tárea</u>	<u>.450 Kgs./ hectárea</u>
	0	20	0
	0	0	0
	0	20	0
	0	0	0
	100	100	20
	0	0	0
	0	95	0
	0	100	0
	0	15	0

*ácido 3-amino-2,5-diclorobenzóico.



Ejemplo 13

El (2-cloroetil)carbamato de m-(3,3-dimetilureído) fenilo formulado tal y como se indica en el Ejemplo 11, se incorporó en la tierra a niveles de dispersión de .450 y .900 kilogramos por hectárea y se comparó con el herbicida de control conocido "Amiben". El Cuadro 4 demuestra que la incorporación en la tierra del carbamato anteriormente citado, da por resultado una selectividad en favor de frijol de soya, arroz, maíz, algodón, a regímenes de dispersión de 0.450 y 0.900 kilogramos por hectárea.

15



Cuadro 4

Respuesta de las Plantas de Prueba a los Tratamientos Químicos Incorporados en la Tierra

Especies de Plantas de Prueba	N-(2-cloroetil)carbamato de O- γ -m-3,3-dimetilureido)fenilo ⁷		Norma, ácido 3-amino-2,5-diclorobenzóico ("Amiben")	
	0.450 Kg/hectárea	0.900 Kg/hectárea	0.450 Kg/hectárea	0.900 Kg/hectárea
	Vigor ^a	% de ex-terminación	Vigor	% de ex-terminación
Mostaza	100	100	4	0
Frijol de soya	3	0	4	0
Mala hierba de café	3	50	5	0
Arroz	4	0	2	0
Anserina	3	60	100	100
Maíz	5	0	5	0
Garachuelo	5	0	3	60
Algodón	4	0	5	0
Pasto de granero	4	0	3	0

^aClasificación de Vigor: (Plantas Restantes).

- 1 - Daño serio; las plantas morirán eventualmente
- 2 - Daño moderado; las plantas pueden o no recuperarse
- 3 - Daño moderado; las plantas se recuperarán
- 4 - Daño leve; las plantas sólo son ligeramente más insatisfactorias que el control
- 5 - Ningún daño; plantas semejantes al control no tratado.

Cuadro 4

Respuesta de las Plantas de Prueba a los Tratamientos Químicos Incorporados

<u>Especies de Plantas de Prueba</u>	N-(2-cloroetil)carbamato de O- γ -m-3,3-dimetilureido)fenilo γ				Norma
	<u>0.450 Kg/hectárea</u>		<u>0.900 Kg/hectárea</u>		<u>0.45</u>
	<u>Vigor^a</u>	<u>% de extermi-</u> <u>ción</u>	<u>Vigor</u>	<u>% de ex-</u> <u>termina-</u> <u>ción</u>	<u>Vigo</u>
Mostaza		100		100	4
Frijol de soya	3	0	2	0	4
Mala hierba de café	3	50		100	5
Arroz	4	0	3	10	2
Anserina	3	60		100	
Maíz	5	0	3	0	5
Garrachuelo	5	0	3	75	3
Algodón	4	0	3	0	5
Pasto de granero	4	0	1	90	3

^aClasificación de Vigor: (Plantas Restantes).

- 1 - Daño serio; las plantas morirán eventualmente
- 2 - Daño moderado; las plantas pueden o no recuperarse
- 3 - Daño moderado; las plantas se recuperarán
- 4 - Daño leve; las plantas sólo son ligeramente más insatisfactorias que el control
- 5 - Ningún daño; plantas semejantes al control no tratado.



Incorporados en la Tierra

Norma, ácido 3-amino-2,5-diclorobenzóico ("Amiben")

<u>0.450 Kg/hectárea</u>		<u>0.900 Kg/hectárea</u>	
<u>Vigor</u>	<u>% de ex-terminación</u>	<u>Vigor</u>	<u>% de ex-terminación</u>
4	0	3	25
4	0	2	0
5	0	4	0
2	0	1	0
	100		100
5	0	4	0
3	60		100
5	0		100
3	0		75

e el



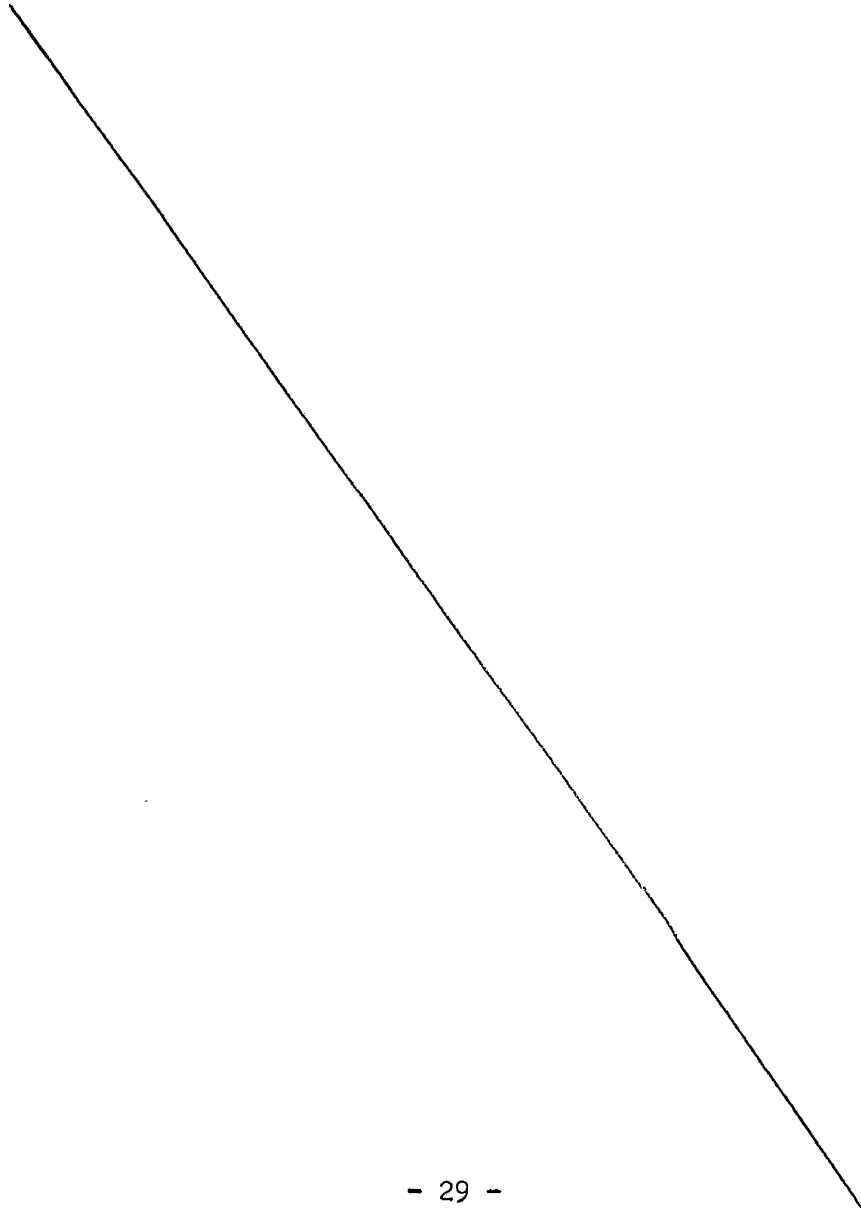
Ejemplo 14

El N-(2-cloroetil)carbamato de O-m-(3,3-dimetil-
ureído)fenilo⁷ se formuló como un polvo humectante y se apli
5 có como un herbicida incorporado en la tierra, de preplanta
ción usando un dispositivo de rociadura calibrado para sumi
nistrar aproximadamente una presión de 1.968 kilogramos por
centímetro cuadrado y funcionando a 3.218 kilómetros por
hora con 8,004 boquillas colocadas a distancia de 45.72 cen
10 tímetros por encima del nivel de la tierra, proporcionando
de esta manera niveles de aplicación de 1.406, 2.812 y 5.625
kilogramos del ingrediente activo por hectárea. Como una
referencia de norma, se aplicó de manera semejante la alfa,
alfa,alfa-trifluo-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina ("TRE-
15 FLAN"), a un nivel de aplicación de .562 kilogramos del in
grediente activo por hectárea. Las cosechas usadas eran ca-
cahuates, frijol de soya, algodón, tomates y rábanos; las
malas hierbas usadas eran berro, carricera gigante, dondie-
go matutino anual y panizo de Texas. Las evaluaciones efec-
20 tuadas a los 16 días se muestran en el Cuadro 5. La efica-
cia herbicida se clasifica sobre una escala de 0 a 10 en
donde 0 representa que no hay control, 5 representa un con
trol del 50 por ciento y 10 representa un control del 100
por ciento. Estos resultados indican que el compuesto de
25 2-cloroetil-carbamato anteriormente citado es selectivo para



frijoles de soya y cacahuates, cuando se aplica a un nivel de dispersión de 1.406 kilogramos del ingrediente activo por hectárea y era más selectivo para ciertas cosechas que el "Treflan" aplicado a razón de .562 kilogramos por hectárea.

5





Cuadro 5

Respuesta de las Especies de Plantas de Prueba a Los Tratamientos Incorporados en la Tierra, Químicos, de Preplantación

	% de Controla Algodón	Cacahuates	Rábanos	Frijoles de soya	Tomates	Dondie- go matu tino Annual	Carri cera Gigan te	Panizo de Texass	Berro
N-(2-cloroetil) carbamato de O- <u>m</u> -(3,3-dimetilureído)fe nilo/									
1.406 Kgs. del ingrediente activo por hectárea	8.0	2	10	1.6	9	9	10	8	10
2.812 Kgs. del ingrediente activo por hectárea	9.6	7	10	4.6	10				
Norma: alfa, alfa, alfa-trifluo-2,6- dinitro-N,N-dipropil-p-to- luidina ("Treflan")									
.561 Kgs. del ingrediente activo por hectárea	3	7	3.3	4.6	4.6				
Control en blanco	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Los números mostrados para las cosechas representan un promedio de tres duplicados al mismo nivel de aplicación

0 representa que no hay ningún control (daño) a la planta
10 representa un control del 100 por ciento.

Cuadro 5

Respuesta de las Especies de Plantas de Prueba a los Tratamientos de Preplantación Incorpo

	% de Control ^a		Rábanos	Frijoles de soya	Toma tes
	Algodón	Cacahuates			
<u>N-(2-cloroetil)carbamato de O-<u>m</u>-(3,3-dimetilureido)fe nilo/</u>					
1.406 Kgs. del ingrediente activo por hectárea	8.0	2	10	1.6	9
2.812 Kgs. del ingrediente activo por hectárea	9.6	7	10	4.6	10
Norma: alfa, alfa, alfa-trifluo-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina ("Treflan")					
.561 Kgs. del ingrediente activo por hectárea	3	7	3.3	4.6	4.6
Control en blanco	0	0	0	0	0

^a Los números mostrados para las cosechas representan un promedio de tres duplicados al mismo nivel de aplicación

0 representa que no hay ningún control (daño) a la planta
10 representa un control del 100 por ciento.



Los Incorporados en la Tierra, Químicos,

<u>Arrijoles</u> <u>de soya</u>	<u>Toma-</u> <u>tes</u>	<u>Dondie-</u> <u>go matu</u> <u>tino</u> <u>Anual</u>	<u>Carri-</u> <u>cera</u> <u>gigan</u> <u>te</u>	<u>Panizo</u> <u>de</u> <u>Texas</u>	<u>Berro</u>
1.6	9	9	10	8	10
4.6	10				
4.6	4.6				
0	0	0	0	0	0

tres
a planta



Otros compuestos de las clases anteriormente des-
critas pueden sintetizarse mediante técnicas semejantes a
aquellas que se ilustran en lo que antecede, y que son bien
conocidas para aquellas personas expertas en el ramo. Es-
5 tos compuestos y otros que quedan dentro de la clase gené-
rica representada en lo que antecede, pueden formularse en
composiciones herbicidas selectivamente efectivas de la ma-
nera que se muestra en los ejemplos anteriores. Los miem-
bros representativos de estos compuestos son:

10

Ejemplo 15

N-(2-cloroetil)tiocarbamato de S-∩-m-(3,3-dimetil-
ureído)fenilo₇.

15

Ejemplo 16

N-(2-trifluoetil)tiocarbamato de O-∩-m-(3,3-dime-
tilureído)fenilo₇.

20

Ejemplo 17

N-(3-fluopropil)tiocarbamato de O-∩-m-(3,3-dime-
tilureído)fenilo₇.

25



Ejemplo 18

N-(4-clorobutil)carbamato de O- \int m-(3,3-dimetil-2-tioureído)fenilo \int .

5

Ejemplo 19

N-(2,2-dicloroetil)carbamato de O- \int m-(3,3-dimetilureído)fenilo \int .

10

Ejemplo 20

N,N-(ciclo 2,3-dicloroetrametilen)carbamato de O- \int m-(3,3-dimetilureído)fenilo \int .

15

Ejemplo 21

N-(1-cloro-2-butil)carbamato de O- \int m-(3,3-dimetilureído)fenilo \int .

20

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de Diciembre de 1.971, bajo el número 211.118, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25



REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método para la preparación de un carbamato de ureidofenilo, caracterizado en que un derivado de fenol o un derivado de carbamato se hace reaccionar con el reactivo correspondiente apropiado, para asegurar un carbamato que es un carbamato tiocarbamato de ureidofenilo o
15 tioureidofenilo meta-3-alquilado en donde por lo menos una valencia del nitrógeno de carbamato se satisface con un grupo de alquilo inferior substituído con halógeno.

20 2ª.- Un método de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado en que un m-ureidofenol o un m-tioureidofenol se hace reaccionar con el isocianato o tioisocianato de alquilo correspondiente, de preferencia en presencia de un catalizador.

 3ª.- Un método para la preparación de un carbamato de ureidofenilo.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

23.5.75



cede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

30 MAR 1975

Alberto de Elizaga
For. For. For.

5

23.5.75

MTP/.