

423651



F.C. 20-10-75

Int. Cl.: C07C, A01N

423651

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en 1 BERLIN -
65, Müllerstrasse 170-172 y 4619 BERGKA-
MEN, Waldstrasse 14, (Alemania); por : "
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGEN-
TES HERBICIDAS SELECTIVOS A BASE DE DIURE-
TANOS".

---ooo000ooo---

El invento concierne a agentes herbicidas selectivos
a base de diuretanos, especialmente para la represión de malas
hierbas en cultivos de algodón. El efecto herbicida de diureta-
nos ya es conocido (memorias de publicación alemanas número --
5 1.567.151 y 1.568.621). En estos casos se trata no obstante, -
predominantemente de herbicidas selectivos para la utilización
en cultivos de remolacha. Estos herbicidas no poseen ninguna -
selectividad frente a plantas de algodón.

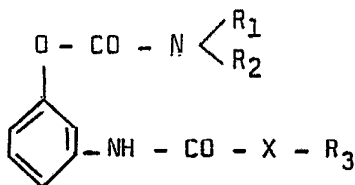
Es misión del presente invento proporcionar un agente
10 de represión de malas hierbas, que pueda ser utilizado especial-
mente en cultivos de algodón.

Esta misión es resuelta de acuerdo con el invento por

423651



medio de agentes que están caracterizados por un contenido de al menos un compuesto de la fórmula general



5 en la que R₁ significa alilo o un radical alcohilo con 1 a 4 átomos de carbono eventualmente sustituido con halógeno;

R₂ significa alilo o un radical alcohilo con 1 a 4 átomos de carbono eventualmente sustituido con halógeno, ciclohexilo, bencilo o feniletilo;

R₃ significa metilo o etilo; y

10 X significa oxígeno o azufre,

La expresión "radicales alcohilo con 1 a 4 átomos de carbono" comprende, por ejemplo, los grupos metilo, etilo, cloroetilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y ter-butilo.

15 Los agentes obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento se caracterizan por una compatibilidad sorprendentemente grande frente a algodón en cualquier etapa de desarrollo, no siendo dañadas las plantas de cultivo por aplicación a ellas del agente ni siquiera en la etapa de plantícu

20 las. La compatibilidad con el cultivo sorprendentemente buena significa, no obstante, un progreso técnico extraordinario, ya que de este modo la represión de malas hierbas en estos cultivos se puede efectuar independientemente de la etapa de desarrollo en cualquier momento deseado, lo cual permite esperar

423651



una represión óptima de las malas hierbas existentes. Tal posibilidad no la ofrecen los herbicidas a base de fenilureas que hasta ahora se utilizan para reprimir malas hierbas en algodón, los cuales pueden ser empleados sólo en una etapa de crecimiento del algodón, en la cual también las malas hierbas ya están intensamente desarrolladas y por lo tanto son difíciles de reprimir.

El efecto más favorable lo desarrollan los agentes de acuerdo con el invento cuando son aplicados según el procedimiento de después del brote. En este caso los agentes no sólo actúan contra las malas hierbas que ya han brotado, sino que como consecuencia de su efecto residual en la tierra, también lo hacen contra las plantas de malas hierbas en germinación, de manera que se garantiza un éxito de represión largamente duradero.

Aparte de en cultivos de algodón, los agentes de acuerdo con el invento pueden ser utilizados para la represión de malas hierbas también en cultivos de zanahoria, de cacahuate y de arroz, en los cuales también son activos de manera extraordinariamente selectiva.

El efecto herbicida de los agentes se extiende contra muchas especies de malas hierbas de las cuales se pueden citar por ejemplo las siguientes: *Setaria verticillata*, *Amarantus spinosus*, *Datura stramonium*, *Portulaca oleracea*, *Xanthium pensylvanicum*, *Eleusine indica*, *Rottboellia exaltata*, *Sinapis sp.*, *Solanum sp.*, *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*, *Lamium amplexicaule*, *Centaurea cyanus*, *Amarantus retroflexus*, *Galium aparine*, *Chrysanthemum segetum*, *Echinochloa crus galli*, *Setaria italica*, *Ipp*



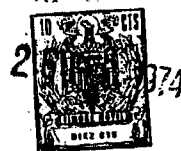
mea purpurea, Polygonum lapathifolium, Digitaria sanguinalis, Setaria faberi.

5 La cantidad empleada para una represión selectiva de malas hierbas es de aproximadamente 1 a 3 kg de sustancia activa/hectárea. Esta cantidad empleada puede ser aumentada incluso hasta 10 kg de sustancia activa/hectárea sin que sean perjudicadas esencialmente por esta razón las plantas útiles.

10 Los compuestos a utilizar de acuerdo con el invento pueden pasar a emplearse por si solos, en mezclas entre sí o en mezclas con otras sustancias activas. En caso deseado pueden añadirse, dependiendo de la finalidad deseada, otros agentes protectores de las plantas o pesticidas, por ejemplo fungicidas, nematocidas u otros agentes. Asimismo es posible, por ejemplo, una adición de agentes fertilizantes.

15 Si se toma en consideración una ampliación del espectro de efecto, pueden añadirse también otros herbicidas, pero naturalmente 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, las anilinas y anilidas sustituidas, triazinas, amino-triazoles, diazinas, tales como uracilos, por ejemplo 3-ciclohexil-5,6-trimetilenu-
20 racilo, 1-fenil-4-amino-cloropiridazona-(6), ácidos carboxílicos y ácidos halogeno-carboxílicos alifáticos, ácidos benzoicos halogenados y ácidos fenil-acéticos, ácidos ariloxicarboxílicos, hidrazidas, amidas, nitrilos, ácidos halogeno-carboxílicos, por
25 ejemplo, ácido 2,2-dicloropropiónico o sus sales, ácido tetrafluoropropiónico o sus sales, ésteres de estos ácidos carboxí-

423651



licos, ureas, N-fenilureas, 2,3,6-triclorobenciloxipropanol, -
agentes que contienen grupos tioacianato, y otros.

5 Dependiendo de la finalidad de utilización pueden aña
dirse también otras sustancias, entre las cuales se han de in-
cluir por ejemplo también aditivos no fitotóxicos, que pueden
proporcionar con herbicidas un aumento sinérgico del efecto, -
tales como agentes humectantes, emulgentes, disolventes, aditi
vos oleosos y otros.

10 . Convenientemente, las sustancias activas de acuerdo
con el invento son aplicadas en forma de preparados tales como
polvos, agentes para espolvorear, granulados, soluciones, emul
siones o suspensiones, con adición de vehículos o diluyente lí
quidos y/o sólidos y eventualmente de agentes humectantes, adhe
sivos, emulgentes y/o auxiliares de dispersión.

15 Vehículos líquidos apropiados son, por ejemplo, agua,
hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como benceno, to
lueno, xileno, ciclohexanona, isoforona, y además fracciones de
aceite mineral.

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

25 Como sustancias tensioactivas pueden citarse: por ejem
plo, lignínsulfonato de calcio, polioxietilén-octilfenoléteres,
ácidos naftalensulfónicos, ácidos fenolsulfónicos, condensados
con formaldehido, alcohol graso-sulfatos y sales de ácidos gra
sos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos.

Se ha mostrado de modo sorprendente que el efecto her

423651



bicida y la selectividad de los agentes pueden ser aumentados si éstos contienen las sustancias tensioactivas en proporciones que superen a las cantidades usuales.

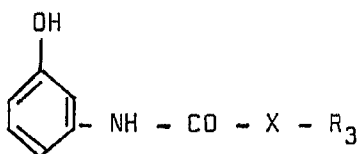
5 La proporción de la o de las sustancias activas en -
los diferentes preparados pueden oscilar dentro de amplios lí-
mites. Por ejemplo, los agentes contienen aproximadamente 20 a
80% en peso de sustancias activas, aproximadamente 80 a 20% en
peso de vehículos líquidos o sólidos, así como eventualmente -
hasta 30% en peso de sustancias tensioactivas.

10 La aplicación de los agentes puede efectuarse de ma-
nera usual, por ejemplo con agua como vehículo en cantidades -
de caldo de rociado de 100 a 1000 litros/hectárea. Para la to-
tal represión de malas hierbas pueden aplicarse en ciertos ca-
sos cantidades necesarias de caldo de rociado mayores de 1000
15 litros/hectárea. Asimismo es posible una aplicación de los agen-
tes según el llamado "procedimiento de volumen ultrabajo", igual
que su aplicación en forma de los llamados microgranulados.

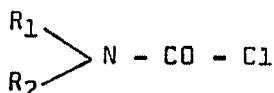
20 La producción de estos preparados puede realizarse -
de modo y manera en sí conocidos, por ejemplo mediante procedi-
mientos de molienda o mezclado. En caso deseado, los componen-
tes individuales también pueden ser mezclados sólo poco antes
de su utilización, tal como se lleva a cabo en la práctica por
ejemplo, en el llamado procedimiento de mezclado en depósito.

25 Los nuevos compuestos de acuerdo con el invento pue-
den ser preparados de acuerdo con procedimientos en sí conoci-
dos. Esto se efectúa, por ejemplo:

a) haciendo reaccionar a temperaturas de 0°C hasta -
100°C compuestos de la fórmula general

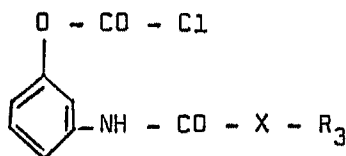


o sus sales de metal alcalino, con cloruros de carbamoilo de -
la fórmula general

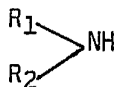


5 eventualmente en presencia de una base orgánica terciaria, tal como por ejemplo trietilamina o piridina; o

b) haciendo reaccionar compuestos de la fórmula general



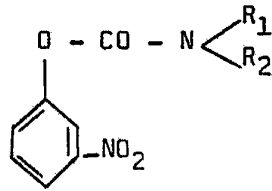
10 con aminas de la fórmula general



en presencia de un agente aceptador de ácidos, por ejemplo una base inorgánica, tal como lejía de sosa, carbonato de sodio o carbonato de potasio, o una base orgánica terciaria, tal como trietilamina o

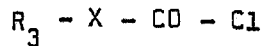
15

c) hidrogenado catalíticamente compuestos de la fórmula general



por ejemplo utilizando níquel en metanol, para formar la correspondiente amina y haciendo reaccionar a continuación con compuestos de la fórmula general

5



en presencia de un agente aceptador de ácidos, por ejemplo una base inorgánica, tal como lejía de sosa, carbonato de sodio o carbonato de potasio o una base orgánica, tal como trietilamina, para formar los productos deseados del procedimiento, y aislando después de ello a éstos de manera usual, teniendo R₁, R₂, R₃ y X los significados arriba citados.

10

Los siguientes Ejemplos explican la preparación de los compuestos a utilizar de acuerdo con el invento.

N-(3-N-etil-N-isopropilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo
(Compuesto nº 1).

15

En una mezcla de 5,3 g de N-etilisopropilamina, 50 ml de agua y 30 ml de acetato de etilo se incorporan gota a gota con agitación a 10 hasta 15°C una solución de 14,6 g de éster 3-(N-carboetoxiamino)-fenílico de ácido clorofórmico con 30 ml de acetato de etilo y al mismo tiempo una solución de 8,3 g de carbonato de potasio en 30 ml de agua. Se agita ulteriormente, enfriando con hielo, durante 30 minutos, luego se separa la fase orgánica y se lava a 0°C con un poco de lejía de sosa diluida y con agua. Después del secado con sulfato de magnesio se concentra bajo presión reducida, se mezcla con pentano el resi

20

25



duo de concentración por evaporación y se enfría con hielo, des
pues de lo cual se separa por cristalización el producto de --
reacción.

Rendimiento: 14,1 g = 80% de la teoría.

5 Punto de fusión: 65-66°C.

N-(3-(N,N-dipropilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo

(Compuesto nº 2)

Una solución de 16,7 g de éster metílico de ácido 3-
hidroxicarbanílico y 19,6 g de cloruro de N,N-dipropilcarbamoilo
10 en aproximadamente 50 ml de piridina anhidra es calentada a 90°C
en baño María durante 45 minutos. Después de la concentración
por evaporación en vacío se disuelve el residuo en acetato de
etilo, se lava a 0°C con un poco de lejía de sosa diluida, con
ácido clorhídrico diluido y con agua, se seca la solución con
15 sulfato de magnesio y se concentra bajo presión reducida. El -
residuo de concentración por evaporación cristaliza al añadir
pentano y es recristalizado en tetrahidrofurano/pentano.

Rendimiento: 21,0 g = 68% de la teoría.

Punto de fusión: 82-84°C.

20 De manera análoga puede prepararse los siguientes com
puestos:

Compues to Nº	Nombre del compuesto	Constante física
25	3 N-(3-(N-etil-N-bencil-carba moiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 97- 98°C
	4 N-(3-(N-etil-N-bencil-carba moiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	P. de f.: 108-111°C
30	5 N-(3-(N-etil-N-bencil-carba moiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	P. de f.: 93- 94°C



Compues to N ^o	Nombre del compuesto	Constante física
5	6 N-(3-(N-metil-N-(2-fenil- etil)-carbamoiloxi)-fenil)- carbamato de metilo	P. de f.: 88- 90°C
	7 N-(3-(N-butil-N-bencil-carba moiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	P. de f.: 82- 84°C
10	8 N-(3-(N-metil-N-bencil-carba moiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	P. de f.: 83 - 85°C
	9 N-(3-(N-metil-N-bencilcarba moiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	P. de f.: 83- 85°C
15	10 N-(3-(N-butil-N-bencil-carba moiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 57- 61°C
20	11 N-(3-(N-metil-N-bencil-carba moiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 79- 82°C
	12 N-(3-(N-metil-N-(2-fenil- etil)-carbamoiloxi)-fenil)- carbamato de etilo	P. de f.: 101-103°C
25	13 N-(3-(N-metil-N-(2-feniletíl)- carbamoiloxi)-fenil)-tiocarba mato de S-metilo	P. de f.: 69- 72°C
	14 N-(3-(N,N-bis-(2-cloroetil)- carbamoiloxi)-fenil)-carbama to de metilo	P. de f.: 58- 61°C
30	15 N-(3-(N,N-bis-(2-cloroetil)- carbamoiloxi)-fenil)-carbama to de etilo	P. de f.: 69- 72°C
35	16 N-(3-(N,N-dipropilcarbamoil oxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	P. de f.: 92- 93°C
	17 N-(3-(N-etil-N-butil-carbamoil oxi)-fenil)-tiocarbamato de S- metilo	P. de f.: 98-100°C
40	18 N-(3-(N,N-diisobutilcarbamoil oxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	P. de f.: 117-118°C
	19 N-(3-(N,N-dibutilcarbamoiloxi)- fenil)-tiocarbamato de S-metilo	P. de f.: 57- 58°C

423651

2



1974

Compues to N°	Nombre del compuesto	Constante física
5	20 N-(3-(N-etil-N-isopropil-carbamoiloxi)-fenil)-tio carbamato de S-metilo	P. de f.: 124-126°C
	21 N-(3-(N-metil-N-ciclohexil carbamoiloxi)-fenil)-tio carbamato de S-metilo	P. de f.: 110-113°C
10	22 N-(3-(N-etil-N-ciclohexil carbamoiloxi)-fenil)-tio carbamato de S-metilo	P. de f.: 155-156°C
	23 N-(3-(N,N-bis-(2-cloroetil carbamoiloxi)-fenil)-tio carbamato de S-metilo	P. de f.: 104-106°C
15	24 N-(3-(N,N-dialil-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	P. de f.: 67- 70°C
20	25 N-(3-(N,N-diisopropil-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	P. de f.: 177-178°C
	26 N-(3-(N-propil-N-ciclohexil-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 102-103,5°C
25	27 N-(3-(N-isobutil-N-ciclohexil-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 105,5-107°C
	28 N-(3-(N,N-dipropil-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 68- 69°C
30	29 N-(3-(N-etil-N-butil-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 69- 71°C
35	30 N-(3-(N-etil-N-isopropil-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 93- 95°C
	31 N-(3-(N,N-dialilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 46- 48°C
	32 N-(3-(N-etil-N-butilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	P. de f.: 57- 59°C
40	33 N-(3-(N,N-dialilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	$n_D^{20} = 1,5250$

423651

- 12 -

423651



2 8 1974

Compues to N ^o	Nombre del compuesto	Constante física
5	34 N-(3-(N-metil-N-ciclohexilcarbamoi- loxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 120-121°C
	35 N-(3-(N-metil-N-ciclohexilcarbamoi- loxi)-fenil)-carbamato de etilo	P. de f.: 77- 79°C
10	36 N-(3-(N-ciclohexil-N-isobutil carbamoi- loxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 105,7-107°C
	37. N-(3-(N-ciclohexil-N-propil- carbamoi- loxi)-fenil)-carbama to de etilo	P. de f.: 91- 95°C
15	38 N-(3-(N-ciclohexil-N-isopropil- carbamoi- loxi)-fenil)-carbamato de etilo	P. de f.: 134-137°C
20	39 N-(3-(N-ciclohexil-N-isopropil- carbamoi- loxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 128-130°C
	40 N-(3-(N-ciclohexil-N-propil-car bamoi- loxi)-fenil)-tiocarbama to de S-metilo	P. de f.: 116-119°C
25	41 N-(3-(N-butil-N-ciclohexil-car bamoi- loxi)-fenil)-carbamato de etilo	P. de f.: 89- 93°C
	42 N-(3-N-n-butil-N-ciclohexil- carbamoi- loxi)-fenil)-carbamato de metilo	$n_D^{20} = 1,5140$
30	43 N-(3-(N-ciclohexil-N-isobutil carbamoi- loxi)-fenil)-tiocarbama to de S-metilo	P. de f.: 117-119°C
35	44 N-(3-(N-ciclohexil-N-sec-butil- carbamoi- loxi)-fenil)-carbamato de etilo	P. de f.: 98-100°C
	45 N-(3-(N-ciclohexil-N-sec-butil- carbamoi- loxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 106-107°C
40	46 N-(3-(N-1-metil-2-propinil)-N- metil-carbamoi- loxi)-fenil)-car bamato de metilo	P. de f.: 115-117°C



Compuesto N°	Nombre del compuesto	Constante física
5	47 N-(3-(N-isobutil-N-ciclohexil-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	$n_D^{20} = 1,5210$
	48 N-(3-(N-etil-N-bencil-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 86- 89°C
10	49 N-(3-(N-ciclohexil-N-metil-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 144-146°C
	50 N-(3-(N,N-dialilcarbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 48- 52°C
15	51 N-(3-(N-etil-N-isopropil-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 95- 96°C
	52 N-(3-(N-etil-N-butylcarbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	$n_D^{20} = 1,5445$
20	53 N-3-(N,N-bis-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 100-102°C
	54 N-(3-(N-butyl-N-ciclohexil-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 122-124°C
25	55 N-(3-(N-ciclohexil-N-isobutil-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 140-142°C
	56 N-(3-(N-sec-butyl-N-ciclohexil-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 130-132°C
30	57 N-(3-(N-etil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 100-102°C
	58 N-(3-(N-etil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	P. de f.: 96- 98°C
35	59 N-(3-(N-metil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	P. de f.: 86- 88°C
40	60 N-(3-(N-bencil-N-metil-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 68- 70°C



Compuesto N°	Nombre del compuesto	Constante física
5	61 N-(3-(N-metil-N-2-feniletíl)-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 84- 87°C
	62 N-(3-(N-dietíl-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 83- 84°C
10	63 N-(3-(N-metil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	P. de f.: 80- 82°C
	64 N-(3-(N-etíl-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 83- 85°C
15	65 N-(3-(N-metil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 86- 88°C
20	66 N-(3-(N-dibutíl-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	$n_D^{20} = 1, 5250$
	67 N-(3-(N-alil-N-ciclohexil-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 99-101°C
25	68 N-(3-(N-etíl-N-(2-bromoetil)-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 117°C
	69 N-(3-(N-butíl-N-ter.-butíl-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 59- 62°C
30	70 N-(3-(N-etíl-N-(2-bromoetil)-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	P. de f.: 110°C
35	71 N-(3-(N-etíl-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	P. de f.: 98-100°C
	72 N-(3-(N-metil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	P. de f.: 103-104°C
40	73 N-(3-(N,N-dipropilcarbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	P. de f.: 73- 74°C



Estos compuestos son bien solubles en acetona, ciclohexanona, acetato de etilo, isoforona, éter y tetrahidrofurano, y prácticamente insolubles en agua y bencina ligera.

5 De los compuestos de acuerdo con el invento se caracterizan especialmente los compuestos números 2, 14, 15, 16, 17, 21, 23, 28, 30 y 34 como herbicidas selectivos en cultivo de algodón, zanahoria, cacahuete y arroz.

Los siguientes Ejemplos explican el invento.

EJEMPLO 1.

10 En un invernadero, las plantas abajo especificadas fueron tratadas según el procedimiento de después del brote con una cantidad empleada de 3 kg de sustancia activa/hectárea. Los agentes fueron aplicados en forma de emulsiones en cantidad de 500 litros de agua por hectárea sobre las plantas que se en-
15 contraban en la etapa joven. La evaluación se efectuó 14 días después del tratamiento mediante valoración correspondiente a una escala de evaluación de 0 = "totalmente destruido" hasta 10 = "no dañado".

20 Los resultados encontrados muestran la selectividad muchísimo mejor y el efecto contra las malas hierbas muchísimo mejor de los agentes de acuerdo con el invento en comparación con los agentes conocidos.



2

423651

Agente de acuerdo con el invento		Zanahoria	Algodón	Cacahuete	Arroz	Polygonum lapathifolium	Stellaria media	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amarantus retroflexus	Ipomea purpurea	Echinochloa crus galli	Setaria italica	Digitaria sanguinalis	Setaria faberi
N-(3-(N-n-butyl-N-ciclohexil-carbamoxi)-fenil)-carbamato de metilo	-	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-(3-(N-ciclohexil-N-isobutilcarbamoxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	-	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
N-(3-(N-ciclohexil-N-sec.-butil-carbamoxi)-fenil)-carbamato de etilo	-	10	10	10	4	1	4	0	1	0	2	1	1	1	1
N-(3-(N-ciclohexil-N-sec.-butil-carbamoxi)-fenil)-carbamato de metilo	-	10	10	10	10	0	3	0	1	0	0	2	4	1	1
N-(3-(N-(1-metil-2-propinil)-N-metil-carbamoxi)-fenil)-carbamato de metilo	9	10	9	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
N-(3-(N-isobutil-N-ciclohexil-carbamoxi)-fenil)-carbamato de etilo	-	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	3	1	1	1

423651



2 6 4

Agente de acuerdo con el invento

Agente de acuerdo con el invento	Cantidad necesaria de kg de materia activa/ha.	Zanahoria	Algodón	Cacahuete	Arroz	Polygonum lapathifolium	Stellaria media	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amarantus retroflexus	Ipomea purpurea	Echinochloa crus galli	Setaria italica	Digitaria sanguinalis	Setaria faberi
N-(3-(N,N-bis-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	3	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	4	4	-	-
N-(3-(N-etil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	3	10	-	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
N-(3-(N-etil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	3	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	3	2	-	0
N-(3-(N-metil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	3	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	-	1	-	-
N-(3-(N-bencil-N-metil-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	3	10	10	10	10	1	0	0	2	0	0	-	-	-	-

423651



Suplemento al Ejemplo 1.

<u>Agente de acuerdo con el invento</u>	<u>Cantidad necesaria de kg de materia activa/ha</u>												
N-(3-(N-etil-N-bencil-carbamoxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	3	-	9	10	10	0	5	0	-	0	0	-	-
Zanahoria													
Algodón													
Cacahuete													
Arroz													
Polygonum lapathifolium													
Stellaria media													
Lamium amplexicaule													
Centaurea cyanus													
Amarantus retroflexus													
Ipomea purpurea													
Echinochloa crus galli													
Setaria italica													
Digitaria sanguinalis													
Setaria faberi													
N-(3-(N-ciclohexil-N-metil-carbamoxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	3	-	-	10	10	0	0	0	0	0	0	4	0
N-(3-(N,N-dialil-carbamoxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	3	10	-	10	10	0	0	0	3	0	3	0	0
N-(3-(N-etil-N-isopropil-carbamoxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	3	10	-	10	10	0	0	4	5	0	0	-	-
N-(3-(N-etil-N-butil-carbamoxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	3	10	10	10	10	0	1	5	1	0	0	4	2



423651

Agente de acuerdo con el invento

N-(3-(N-dietilcarbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	10	9	10	-	0	0	0	0	3	0	2	0	0	0	1
N-(3-(N-metil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	-	-	9	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-(3-(N-etil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	10	9	9	8	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0
N-(3-(N-metil-N-(2-cloroetil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	9	10	10	10	0	0	0	0	0	1	1	3	3	0	1
N-(3-(N-dibutilcarbamoiloxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	-	10	10	10	1	2	-	0	0	0	0	2	0	0	0
N-(3-(N-alil-N-ciclohexilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	-	-	9	9	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0

- Zanahoria
- Algodón
- Cacahuete
- Arroz
- Polygonum lapathifolium
- Stellaria media
- Lamium amplexicaule
- Centaurea cyanus
- Amarantus retroflexus
- Ipomoea purpurea
- Echinochloa crus galli
- Setaria italica
- Digitaria sanguinalis
- Setaria faberi

423651

423651



Agente de acuerdo con el invento			
N-(3-(N-etil-N-(2-bromoetil)-carbamoyloxi)-fenil)-carbamato de metilo	0	8	Zanahoria
N-(3-(N-butil-N-terc-butil-carbamoyloxi)-fenil)-carbamato de metilo	9	10	Algodón
N-(3-(N-etil-N-(2-bromoetil)-carbamoyloxi)-fenil)-carbamato de metilo	10	10	Cacahuete
	10	10	Arroz
	-	-	Polygonum lapathifolium
	1	0	Stellaria media
	0	3	Lamium amplexicaule
	0	-	Centaurea cyanus
	0	0	Amarantus retroflexus
	2	5	Ipomoea purpurea
	-	-	Echinochloa crus galli
	0	0	Setaria italica
	0	0	Digitaria sanguinalis
	0	-	Setaria faberi

423651



Agente de acuerdo con el invento			
N-(3-(N-etil-N-(2-cloroetil)-carbamoi-loxi)-fenil)-tiocarbamato de S-metilo	8		Zanahoria
N-(3-(N-metil-N-(2-cloroetil)-carbamoi-loxi)-fenil)-carbamato de metilo	-	-	Algodón
N-(3-(N,N-dipropilcarbamoi-loxi)-fenil)-tiocarbamato de S-etilo	10	10	Cacahuete
	10	-	Arroz
	0	0	Polygonum lapathifolium
	3	0	Stellaria media
	3	0	Lamium amplexicaule
	-	0	Centaurea cyanus
	3	0	Amarantus retroflexus
	0	0	Ipomoea purpurea
	-	2	Echinochloa crus galli
	0	0	Setaria italica
	5	6	Digitaria sanguinalis
	4	2	Setaria faberi

423651



0 = totalmente destruido
 10 = no dañado

<u>Agentes comparativos</u>	
N-(3-trifluorometilfenil)-N,N-dimetilurea	0
N-(3-(N-(3-metilfenil)-carbamiloiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	5

- Zanahoria
- Algodón
- Cacahuete
- Arroz
- Polygonum lapathifolium
- Stellaria media
- Lamium amplexicaule
- Centaurea cyanus
- Amarantus retroflexus
- Ipomoea purpurea
- Echinochloa crus galli
- Setaria italica
- Digitaria sanguinalis
- Setaria faberi

423651

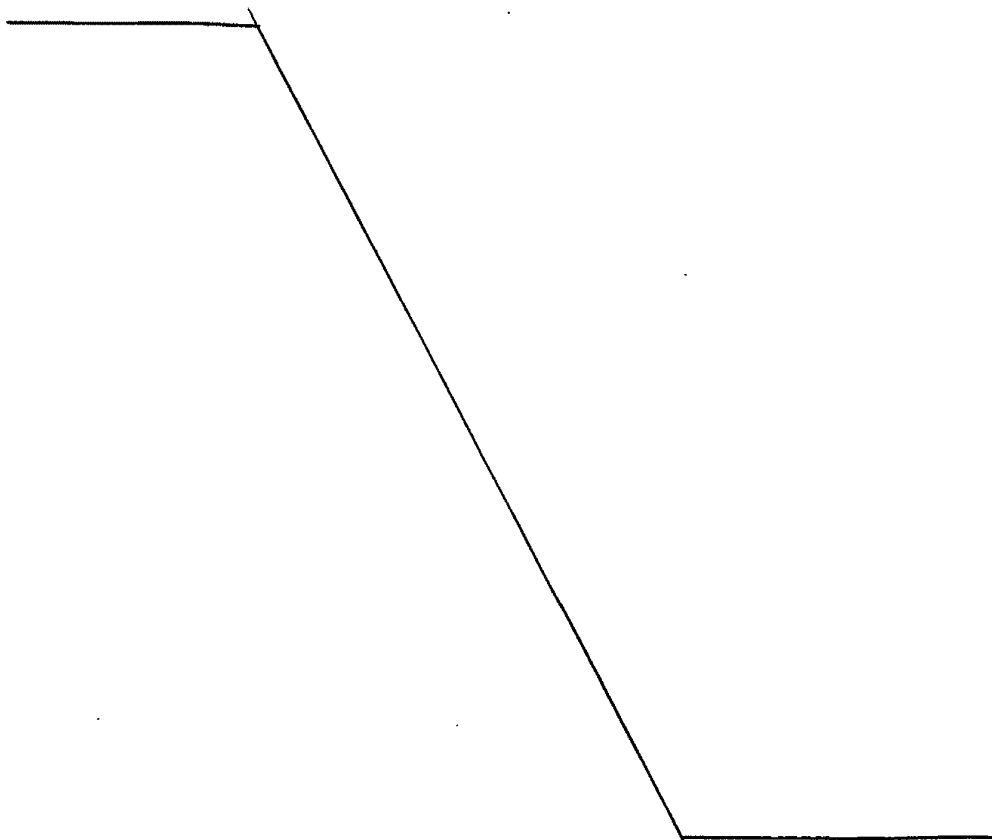


EJEMPLO 2.

En un invernadero las plantas seguidamente especificadas fueron rociadas uniformemente con una cantidad empleada de 3 kg de sustancia activa/hectárea antes de su brote. Los agentes se aplicaron en el presente caso en forma de emulsiones acuosas en cantidad de 500 litros/hectárea. Después de 14 días se efectuó la evaluación por valoración de modo correspondiente al Ejemplo 1.

Los resultados demuestran la excelente compatibilidad de los agentes de acuerdo con el invento para algodón, zanahoria, cacahuete, patata y arroz, junto con un efecto muy bueno contra las malas hierbas.

El agente conocido no mostró, a diferencia de ello, ningún efecto en la correspondiente cantidad empleada.



423651



1 30 1

Agente de acuerdo con el invento

N-(3-(N,N-dipropilcarbamoyloxi)-fenil)-carbamato de metilo	10	10	10	10	10	0	0	0	0	3	0	1	0	1	0	1	
N-(3-(N-etil-N-butil-carbamoyloxi)-fenil)-carbamato de metilo	10	10	-	-	10	0	0	0	0	-	1	-	0	1	0	-	
N-(3-(N-etil-N-isopropilcarbamoyloxi)-fenil)-carbamato de metilo	10	10	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	
N-(3-(N,N-dialilcarbamoyloxi)-fenil)-carbamato de metilo	10	10	-	-	-	0	0	0	0	0	0	-	0	1	2	-	
N-(3-(N-metil-N-ciclohexilcarbamoyloxi)-fenil)-carbamato de metilo	10	10	-	-	10	0	0	0	0	0	0	0	-	4	-	-	
<u>Agente comparativo</u>																	
N-(3-(N-(3-metilfenil)-carbamoyloxi)-fenil)-carbamato de metilo	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
0 = totalmente destruido																	
10 = no dañado																	

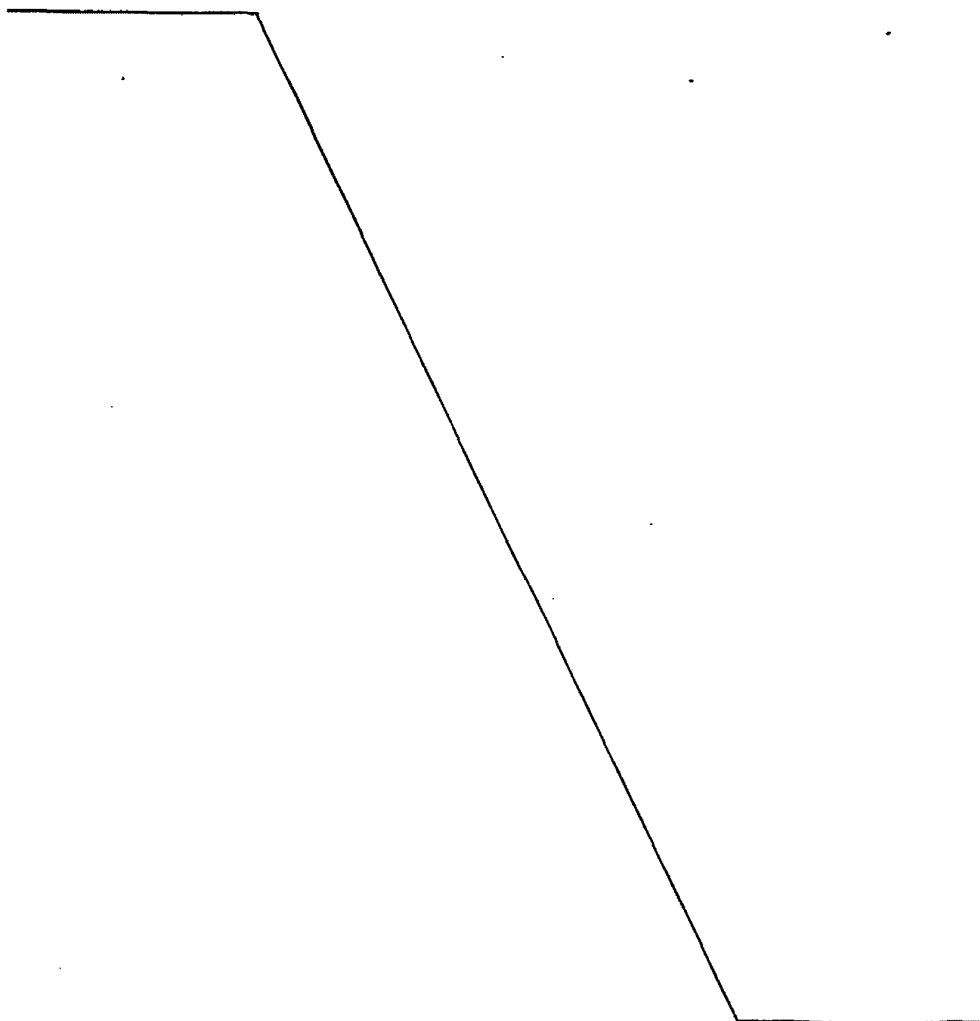
- Zanahoria
- Algodón
- Cacahuete
- Patata
- Arroz
- Polygonum lapathifolium
- Stellaria media
- Lamium amplexicaule
- Centaurea cyanus
- Amarantus retroflexus
- Chrysanthemum segetum
- Ipomea purpurea
- Echinochloa crus galli
- Setaria italica
- Digitaria sanguinalis
- Setaria faberi



EJEMPLO 3.

5 En un invernadero, plantas en el estado joven fueron rociadas en cantidades empleadas en 2 kg de sustancia activa/hectárea, entrando en aplicación los agentes en forma de emulsiones acuosas en cantidad de 500 litros/hectárea. La evaluación se efectuó, igual que en los Ejemplos precedentes, 14 días después del tratamiento, por valoración.

10 También con esta cantidad empleada los agentes de acuerdo con el invento poseen todavía un sobresaliente efecto herbicida.



423651



Agente de acuerdo con el invento	
N-(3-(N,N-dipropilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	Amarantus spinosum
N-(3-(N-etil-N-butilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	Xanthium pensilvanicum
N-(3-(N-etil-N-isopropilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	Portulaca oleracea
N-(3-(N,N-dialilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de metilo	Setaria verticillata
N-(3-(N-etil-N-butilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	Rottboellia exaltata
N-(3-(N,N-dialilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	Eleusine indica
N-(3-(N-etil-N-isopropilcarbamoiloxi)-fenil)-carbamato de etilo	

0 = totalmente destruido
 10 = no dañado

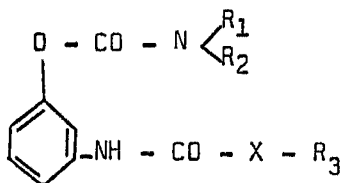


- N O T A -

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la preparación de agentes herbicidas selectivos a base de diuretanos de la fórmula general

5



en la que R₁ significa alilo o un radical alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono eventualmente sustituido con halógeno;

10

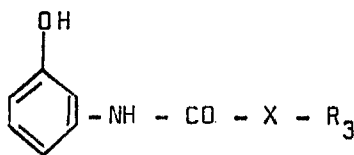
R₂ significa alilo o un radical alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono eventualmente sustituido con halógeno, ciclohexilo, bencilo o feniletilo;

R₃ significa metilo o etilo; y

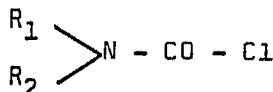
X significa oxígeno o azufre, caracterizado porque

a) se hacen reaccionar compuestos de la fórmula general

15



o sus sales de metal alcalino, con cloruros de carbamilo de la fórmula general



eventualmente en presencia de una base orgánica terciaria; o

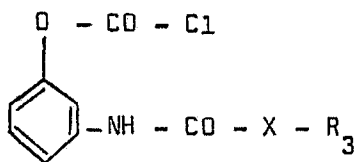
ME

423651



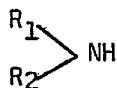
26

b) se hacen reaccionar compuestos de la fórmula general



con aminas de la fórmula general

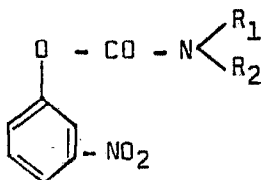
5&



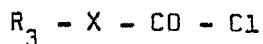
en presencia de un agente aceptador de ácidos; o

c) se hidrogenan catalíticamente compuestos de la fórmula general

10



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



15

en presencia de un agente aceptador de ácidos para formar los deseados productos del procedimiento, y éstos después de ello se aislan de manera usual, teniendo R_1 , R_2 , R_3 y X los significados arriba indicados

2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES -

M/E

423651



HERBICIDAS SELECTIVOS A BASE DE DIURETANOS".

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

Madrid, 26 FEB 1974

CARLOS FERRERES BANDELAS
D. P.

ME