

REF: FUCHS 293./2931-1/2/2931-2/3 G

Esta solicitud es una divisional de  
patente española nº 406.741 del 16  
septiembre 1.972.

Int. Cl.: A01N; C07C

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un<sup>a</sup>

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

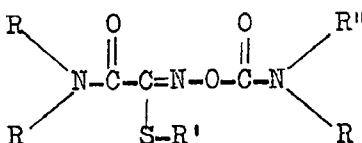
RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware 19898, Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALOHA  
NIMIDATOS HERBICIDAS.

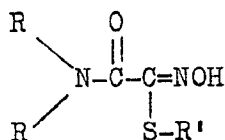
Prioridad: Patente estadounidense n.º 181.203 del 16.9.71  
256.254 del 24.5.72  
268.768 3.7.72

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La patente estadounidense nº 3.530.220, concedida el 22 de Septiembre de 1970 a James B. Buchanan, describe una clase de 1-carbamoil-N-(carbamoiloxi sustituido)tioformimidatos de fórmula general



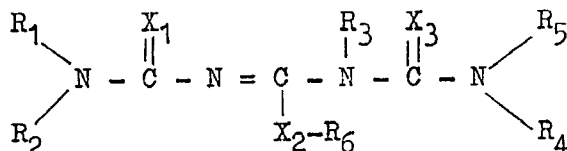
donde los grupos R representan hidrógeno o ciertos radicales orgánicos y R' y R'' representan ciertos radicales orgánicos. Los compuestos son insecticidas, acaricidas y nematocidas. La patente describe la preparación de los compuestos a partir de 1-carbamoil-N-hidroxitioformimidatos intermedios de fórmula general



Esta invención fue el resultado del esfuerzo para descubrir nuevos compuestos biológicamente activos que pudieran ser preparados a partir de estos intermediarios.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención es una clase de nuevos compuestos herbicidamente activos de fórmula:



donde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> están seleccionados cada uno de ellos independientemente entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, alque-

1 nilo de 3 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo de 3  
a 8 átomos de carbono, cicloalquenilo de 5 a 8 áto-  
5 mos de carbono, cicloalquilalquilo de 4 a 10 átomos  
de carbono, bicicloalquilo de 7 a 10 átomos de car-  
bono, arilalquilo de 5 a 9 átomos de carbono, alqui-  
nilo de 3 a 4 átomos de carbono, metoxi, fenilo;  
los grupos alquilo y alquenilo anteriores sustituí-  
dos con 1 a 3 átomos de cloro, bromo, yodo, 1 a 7  
10 átomos de flúor, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio,  
ciano, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo o acetilo;  
los grupos cicloalquilo y bicicloalquilo anteriores  
sustituídos con 1 a 3 átomos de cloro, bromo, 1 ó 2  
metilos o alquilo de 2 a 4 átomos de carbono; feni-  
lo sustituido con 1 ó 2 átomos de cloro, 1 ó 2 áto-  
15 mos de bromo, flúor, nitro, ciano, alquilo de 1 a 4  
átomos de carbono, metoxi o trifluormetilo; y los  
grupos arilalquilo anteriores sustituidos con un  
cloro o un metilo;

20  $R_1$  y  $R_2$ , cuando se toman unidos y  $R_4$  y  $R_5$ , cuando se  
toman unidos, son  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  o  $-(CH_2)_n-$   
donde n es de 2 a 6;

$R_3$  es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,  
alquinilo de 3 a 4 átomos de carbono o alquenilo de  
3 a 4 átomos de carbono;

25  $R_6$  es alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo  
de 5 a 8 átomos de carbono, alquenilo de 3 a 8 áto-  
mos de carbono, fenilo o bencilo y

$X_1, X_2$  y  $X_3$  están seleccionados cada uno de ellos inde-  
pendientemente entre oxígeno y azufre;

30 con las condiciones de que:

- 1 (a) por lo menos uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es distinto de hidrógeno;
- (b) no más de uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es fenilo, fenilo sustituido, arilalquilo o arilalquilo sustituido;
- 5 (c) el número total de átomos de carbono en  $R_1$  y  $R_2$  no pasa de 10;
- (d) el número total de átomos de carbono en  $R_4$  y  $R_5$  no pasa de 10;
- 10 (e)  $R_1$  y  $R_2$  no son ambos metoxi;
- (f)  $R_4$  y  $R_5$  no son ambos metoxi;
- (g) cuando uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es metoxicarbonilmetilo o etoxicarbonilmetilo y  $R_3$  es hidrógeno, entonces solamente uno de los otros grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  puede ser distinto de hidrógeno;
- 15 (h) cuando  $R_6$  es alquilo normal de 3 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo de 6 a 8 átomos de carbono y bencilo y  $R_3$  es hidrógeno y uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es fenilo, entonces solamente uno de los otros grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  puede ser distinto de hidrógeno y
- 20 (i) cuando uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es 2,5-diclorofenilo y  $R_3$  es hidrógeno, entonces solamente uno de los otros grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  puede ser distinto de hidrógeno;
- 25 y las sales de los compuestos anteriores en los que  $R_3$  es hidrógeno.

30 La invención también incluye las composiciones herbicidas que contienen los compuestos como ingrediente activo, los métodos de controlar la vegetación indeseable por aplicación de los compuestos, los métodos de preparación de

1 los compuestos y ciertos intermediarios (compuestos de fórmulas II, III y V) útiles en la preparación de los mismos.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Compuestos preferidos

5 Debido a su mayor actividad herbicida y a la facilidad de su síntesis, se prefieren los compuestos de fórmula I donde

R<sub>1</sub> es hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o alqueniilo de 3 a 4 átomos de carbono;

10 R<sub>2</sub> es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alqueniilo de 3 a 4 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono en R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> no pasa de 8;

R<sub>3</sub> es hidrógeno;

15 R<sub>4</sub> es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, alquiniilo de 3 a 4 átomos de carbono o cicloalquilo de 5 a 6 átomos de carbono;

R<sub>5</sub> es hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 6 átomos de carbono, bencilo o alqueniilo de 3 a 4 átomos de carbono;

20 R<sub>6</sub> es metilo, etilo, isopropilo o alilo;

X<sub>1</sub> y X<sub>3</sub> son oxígeno y

X<sub>2</sub> es oxígeno o azufre.

Todavía más preferidos debido a su mayor actividad son los compuestos de fórmula I donde

25 R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo;

R<sub>2</sub> es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R<sub>3</sub> es hidrógeno;

R<sub>4</sub> es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alilo o cicloalquilo de 5 a 6 átomos de carbono;

30 R<sub>5</sub> es hidrógeno;

1 R<sub>6</sub> es metilo;  
X<sub>1</sub> y X<sub>3</sub> son oxígeno y  
X<sub>2</sub> es azufre.

5 Los compuestos de fórmula I donde R<sub>4</sub> es fenilo o  
fenilo sustituido son preferidos por algunos usos ya que  
han presentado actividad herbicida selectiva en los culti-  
vos como maíz y algodón.

Los compuestos preferidos de fórmula I son:

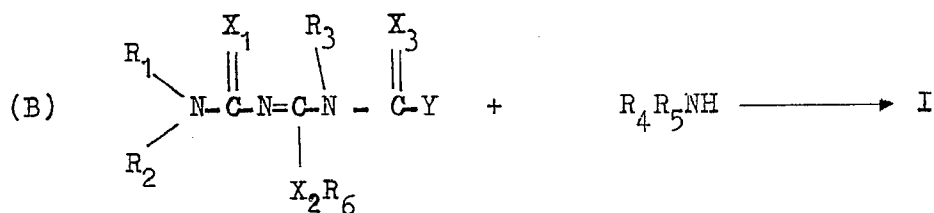
10 N-dimetilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de metilo  
N-dimetilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo  
N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo  
N-dimetilcarbamoil-4-ciclohexiltioalofanimidato de metilo  
N-isopropilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo  
15 N-terc-butilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de metilo  
N-terc-butilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo  
N-ciclohexilcarbamoil-4-metiltioalofanimidato de metilo  
N-sec-butilcarbamoil-4-sec-butiltioalofanimidato de metilo  
N-n-butilcarbamoil-4-n-butiltioalofanimidato de metilo.

20

Síntesis de los productos finales

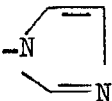
Los compuestos de fórmula I pueden ser preparados  
de acuerdo con la siguiente reacción:

25



30

1

donde Y es  $-\text{SCH}_3$ ,  $-\text{Cl}$  o  y

5

10

$\text{R}_1-\text{R}_6$  y  $\text{X}_1-\text{X}_3$  son los definidos anteriormente, a excepción de que en los isocianatos e isotiocianatos ( $\text{R}_4\text{NCX}_3$ ),  $\text{R}_4$  no es metoxi; en los cloruros de carbamoilo y de tiocarbamoilo ( $\text{R}_4\text{R}_5\text{NCX}_3\text{Cl}$ ),  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  no son ambos hidrógeno; y  $\text{X}_3$  en  $\text{R}_4\text{NCX}_3$  no es azufre cuando  $\text{X}_2$  en el compuesto de fórmula II es azufre.

15

20

La reacción B se lleva a cabo en un disolvente orgánico inerte, como metanol, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) o acetona. Son adecuadas unas temperaturas comprendidas aproximadamente entre  $-10^\circ$  y  $100^\circ\text{C}$ . Habitualmente se emplea una temperatura de unos  $0-50^\circ\text{C}$  y se prefiere la temperatura ambiente.

25

La reacción puede efectuarse a presiones reducidas o elevadas. Por ejemplo, pueden utilizarse presiones comprendidas entre 0,1 y 3 atmósferas, pero en la mayor parte de los casos es adecuada la presión atmosférica y, por lo tanto, es preferida.

30

Las sales de los compuestos de fórmula I donde



1 Etapa 2



Etapa 1

5 La transposición de Beckmann de los formhidroxamatos y tioformhidroxamatos de fórmula IV a los cloruros de formimidoilo y de tioformimidoilo de fórmula V puede llevarse a cabo con  $PCl_5$ ,  $POCl_3$ , o  $SOCl_2$  en cualquier disolvente inerte que disuelva al producto de reacción, como benceno, tolueno,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  o  $CH_2Cl_2$ . Se prefieren el cloruro de metileno y el cloruro de tionilo debido a los productos de reacción gaseosos que se forman a partir del cloruro de ácido y debido a la gran volatilidad del disolvente. La temperatura de la reacción no es crítica. La experiencia ha demostrado que una temperatura de reacción inferior a la temperatura ambiente da mayores rendimientos del cloruro de formimidoilo; por lo tanto, el intervalo preferido es de 0-20°C. Los tioformhidroxamatos de fórmula IV ( $X_2 = S$ ) se preparan como se describe en la patente estadounidense nº 3.560.550. Los formhidroxamatos de fórmula IV ( $X_2 = O$ ) se preparan por reacción de un mol de un cloruro de 1-carbamoilformhidroxamilo con dos equivalentes de un alcóxido de fórmula  $R_6ONa$  en un disolvente inerte, a una temperatura comprendida entre -70° y -10°C.

10

15

20

Etapa 2

25

La reacción de los cloruros de formimidoilo y de tioformimidoilo de fórmula V con amoníaco o aminas puede llevarse a cabo en agua, alcoholes inferiores, benceno,  $CH_2Cl_2$  u otros disolventes, que no reaccionen con el amoníaco o las aminas en las condiciones de reacción empleadas. Se prefiere el agua porque los productos de reacción cris-

30

1 talizan frecuentemente y pueden ser aislados por filtración  
o pueden ser extraídos con un disolvente no miscible con  
agua. Pueden emplearse unas temperaturas de reacción com-  
prendidas entre 0° y 40°C. Sin embargo, deben evitarse las  
5 temperaturas más altas ya que puede separarse mercaptano  
del material de partida; por lo tanto, las temperaturas pre-  
feridas están comprendidas entre 15 y 30°C.

Procedimiento 2

Los compuestos de fórmula II donde

10 X<sub>1</sub> es oxígeno

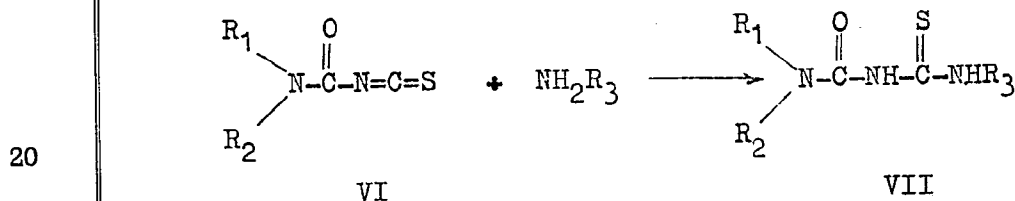
X<sub>2</sub> es azufre,

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son ambos distintos de hidrógeno y

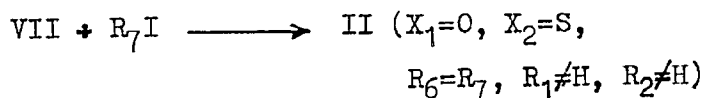
R<sub>6</sub> es R<sub>7</sub>, donde R<sub>7</sub> es metilo, etilo, propilo, isopropilo,  
n-butilo, alilo o bencilo,

15 también pueden ser preparados por el siguiente procedimien-  
to en dos etapas:

Etapa 1



Etapa 2



25

Etapa 1

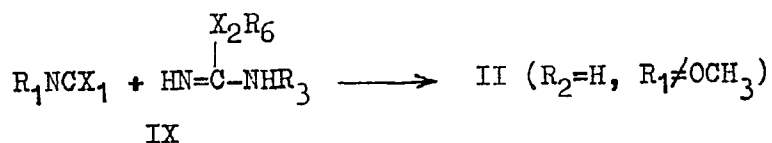
La síntesis de los carbamoilisotiocianatos de fórmu-  
la VI y su conversión en los correspondientes 4-tiobiurets  
de fórmula VII puede ser efectuada en la forma descrita por  
L.A. Spurlock y P.E. Newallis en J. Org. Chem. 33, 2073  
30 (1968).



1 primera etapa, ya que los dicloruros de imidoilo reaccionan  
por encima de la temperatura ambiente con los alcoholes pa-  
ra formar carbamatos. Las temperaturas preferidas en la pri-  
mera etapa son de  $-20^{\circ}$  a  $+10^{\circ}\text{C}$ . Como el segundo átomo de  
5 cloro es menos reactivo que el primero, son posibles tempe-  
raturas de reacción ligeramente más altas, siendo un inter-  
valo preferido el de  $-10^{\circ}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ .

Procedimiento 4

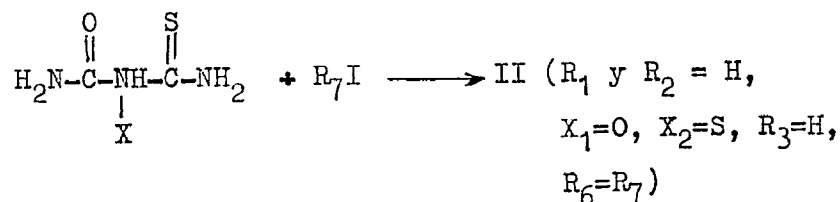
10 Todos los compuestos de fórmula II donde  $R_2$  es hi-  
drógeno, excepto aquellos donde  $R_1$  es metoxi, pueden ser  
preparados de la siguiente forma:



15 Esta reacción puede ser efectuada en la forma des-  
crita en la patente alemana nº 1.962.797.

Procedimiento 5

20 Los compuestos de fórmula II donde  $R_1$  y  $R_2$  son hi-  
drógeno,  $X_1$  es oxígeno,  $X_2$  es azufre,  $R_3$  es hidrógeno y  $R_6$   
es  $R_7$ , donde  $R_7$  es el definido anteriormente, pueden prepa-  
rarse de la forma siguiente:



25 Esta reacción se lleva a cabo de forma análoga a la  
de la etapa 2 del Procedimiento 2. El material de partida  
(X) puede ser preparado según la patente estadounidense  
nº 2.371.113.

1

Procedimiento 6

Todos los compuestos de fórmula II pueden ser obtenidos por el siguiente procedimiento:

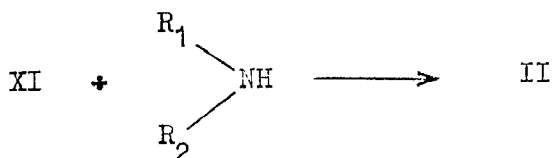
Etapa 1

5



Etapa 2

10



La etapa 1 se realiza en agua o en un disolvente orgánico inerte, en presencia de una base como hidróxido sódico o trietilamina. Son satisfactorias unas temperaturas comprendidas entre 0 y 50°C y la presión atmosférica.

15

La etapa 2 se realiza en un disolvente orgánico inerte como metanol, DMF, DMSO o acetona, a una temperatura de unos -10 a 100°C; se prefiere la temperatura ambiente.

Los productos intermedios de fórmula III pueden ser preparados por los siguientes procedimientos:

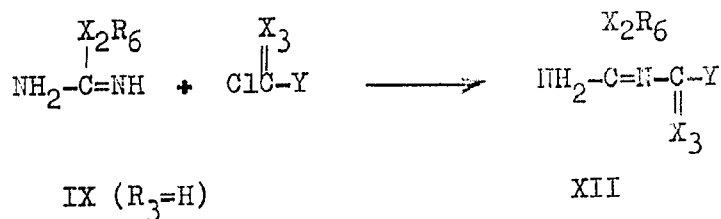
20

Procedimiento 7

Todos los compuestos de fórmula III donde R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno e Y es SCH<sub>3</sub> o Cl pueden ser preparados como sigue:

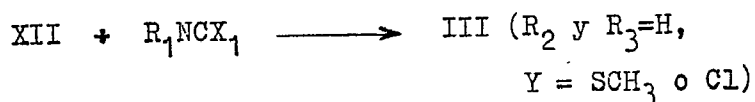
25

Etapa 1



30

1 Etapa 2

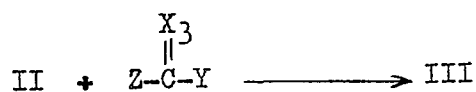


5 La etapa 1 es igual a la etapa 1 del Procedimiento 6 y se realiza en las mismas condiciones.

La etapa 2 se realiza en un disolvente inerte no polar como acetonitrilo o cloruro de metileno. Es satisfactoria una temperatura de reacción comprendida entre unos 0° y 100°C y la presión atmosférica. Si se desea, puede emplearse un catalizador como trietilamina o dilaurato de dibutil-estaño. Cuando R<sub>1</sub> es hidrógeno, la sustancia reaccionante (HNCX<sub>1</sub>) es convenientemente generada in situ por reacción de un isocianato o tiocianato de metal alcalino y un ácido.

#### Procedimiento 8

15 Todos los compuestos de fórmula III pueden ser preparados como sigue:

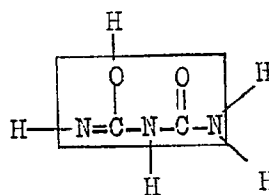
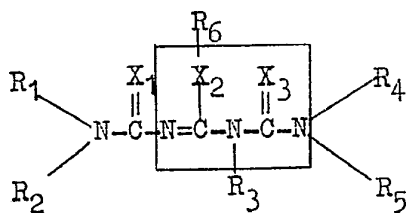


20 donde Z es imidazolilo cuando Y es imidazolilo y Z es Cl cuando Y es SCH<sub>3</sub> o Cl.

Cuando Y es SCH<sub>3</sub> o Cl, esta reacción se efectúa bajo las condiciones dadas para el Procedimiento 6, etapa 1. El Ejemplo 7 da las condiciones cuando Z e Y son ambos imidazolilo.

#### Nomenclatura de los productos finales

25



= ácido  
alofa-  
nimí-  
dico

30

1

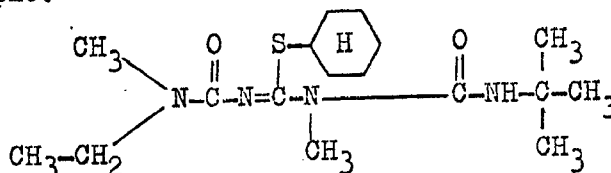
Posiciones:

N 1 2 3 4

N 1 2 3 4

Por ejemplo:

5

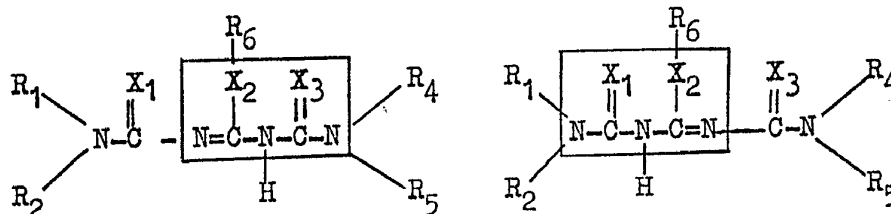


Nombre: N-metil-N-etilcarbamoil-2-metil-4-terc-butiltioalofanimidato de ciclohexilo.

10

Debe tenerse en cuenta que, cuando  $R_3 = H$ , son posibles y existen formas tautoméricas de la molécula:

15



Forma (A)

Forma (B)

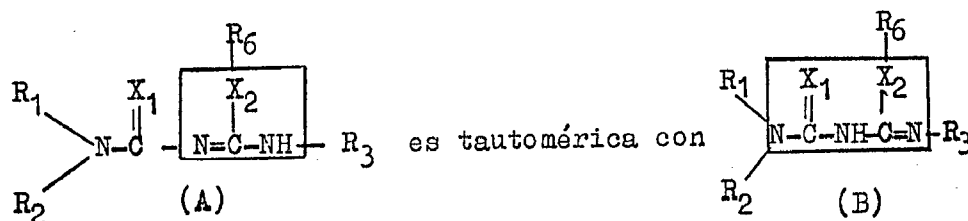
Ambos son alofanimidatos

Si  $R_3 = H$ , todos los compuestos de esta clase son también denominados en la forma antes indicada.

20

Nomenclatura de los productos intermedios

25



Posiciones:

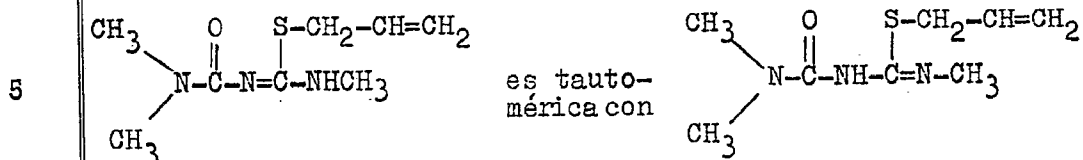
4 3 2 1 N

El compuesto (A) es un derivado de pseudourea; el compuesto (B) es un alofanimidato. Como el nombre del compuesto (B) cubre una cadena más larga, todos los intermedia-

30

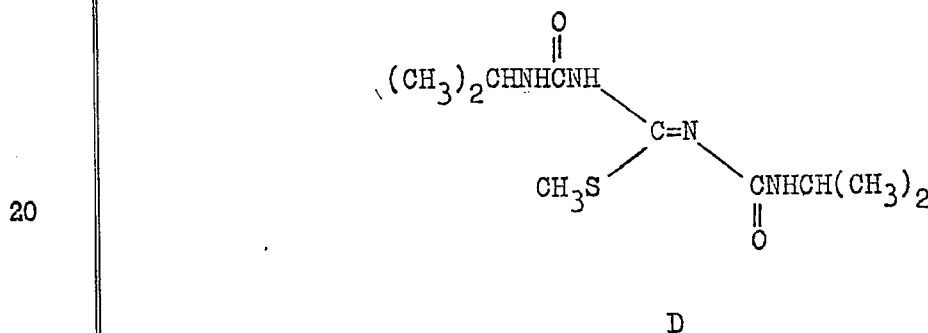
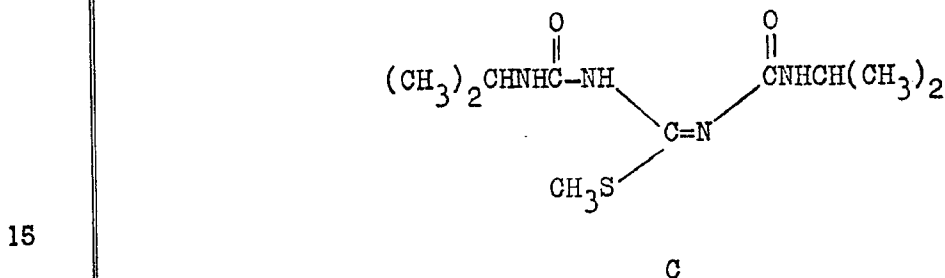
1 rios que existen en cualquiera de las formas (A) o (B) son denominados en adelante alofanimidatos.

Por ejemplo:



Nombre: N-metil-4,4-dimetiltioalofanimidato de alilo.

10 Los compuestos de esta invención también pueden existir en formas geométricamente isoméricas (cis y trans o sin y anti) como se indica en las estructuras C y D



Los compuestos C y D tienen propiedades físicas diferentes, por ejemplo el espectro infrarrojo.

25 Formulación y uso de los compuestos

Los compuestos de fórmula I son útiles como herbicidas. Pueden ser utilizados en proporciones de 2,5 a 40 kg/Ha para controlar toda la vegetación en los centros industriales, a lo largo de las servidumbres de paso, oleoductos, parques de depósitos y similares. A razón de 0,125 a 8 kg/Ha,

30

1 algunos de estos compuestos pueden ser utilizados para el  
control selectivo de la maleza en muchos cultivos como espá-  
rragos, soja, frutas de hueso, piña, caña de azúcar, sisal,  
alfalfa y maíz. La proporción precisa de material a utilizar  
5 en cualquier situación dependerá de la maleza a controlar,  
de las condiciones climatológicas y edafológicas y de si se  
desea o no un control selectivo de las malas hierbas.

Los compuestos de esta invención pueden ser combina-  
dos con todos los restantes herbicidas y son especialmente  
10 útiles en combinación con bromacil (3-sec-butil-5-bromo-6-  
metiluracilo), diuron (3-[3,4-diclorofenil]-1,1-dimetilurea),  
paraquat (ión 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio), 1,1-dimetil-3,3-  
(N-terc-butilcarbamoiloxifenil)urea, 4-amino-6-terc-butil-  
3-metil-tio-as-triazin-5(4H)-ona y las S-triazinas como  
15 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-S-triazina, para con-  
trolar un amplio espectro de malas hierbas.

Los compuestos de fórmula I pueden ser formulados pa-  
ra uso de herbicidas por los diversos procesos convencio-  
nales para herbicidas de propiedades físicas similares. Los  
20 preparados útiles son los polvos mojables, suspensiones y  
soluciones oleosas, dispersiones acuosas, polvos finos, grá-  
nulos esféricos y cilíndricos y composiciones concentradas.  
En términos amplios, estos preparados están constituídos  
esencialmente por alrededor de 1 a 99 % en peso de material  
herbicidamente activo (incluyendo por lo menos un compues-  
25 to de fórmula I en una cantidad herbicidamente efectiva) y  
por lo menos uno de los ingredientes: a) alrededor de 0,1 a  
20 % en peso de agente tensoactivo y b) alrededor de 5 a  
99 % en peso de un diluyente sólido o líquido esencialmente  
30 inerte biológicamente. Más específicamente, los diversos ti-

1 pos de preparados contienen en general estos ingredientes en las siguientes proporciones aproximadas:

		<u>Porcentaje en peso</u>		
		<u>Herbicida</u>	<u>Diluyente</u>	<u>Agente tensoactivo</u>
5	Polvos mojables	25 - 90	0 - 74	1 - 10
	Suspensiones o soluciones oleosas	5 - 35	55 - 94	1 - 10
	Dispersiones acuosas	10 - 50	40 - 89	1 - 10
	Polvos finos	1 - 25	70 - 99	0 - 5
10	Gránulos esféricos y cilíndricos	1 - 35	65 - 99	0 - 15
	Composiciones de gran concentración	90 - 99	0 - 10	0 - 2

Los porcentajes reales que pueden conseguirse con un compuesto particular de fórmula I dependerán de sus propiedades físicas.

15 La forma de preparar y utilizar estos preparados herbicidas está descrita en numerosas patentes. Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses 3.309.192 de Luckenbaugh, 3.235.357 de Loux, 2.655.445 de Todd, 2.863.752 de Hamm y colaboradores, 3.079.244 de Scherer y colaboradores, 20 2.891.855 de Gysin y colaboradores y 2.642.354 de Barrous.

Aunque la aplicación convencional de los preparados pulverizables se ha realizado habitualmente en forma diluída (por ejemplo en una proporción de alrededor de 200 litros por hectárea o más), los compuestos de fórmula I también 25 pueden ser aplicados a concentraciones más altas en las típicas aplicaciones de "volumen ultrabajo" o "volumen bajo" desde un avión o con pulverizadores de superficie. Para este fin pueden dispersarse los polvos mojables en pequeñas cantidades de vehículo acuoso o no acuoso. Las suspensiones 30 concentradas emulsionables pueden ser utilizadas directamen-

1 te o con poca dilución. Las composiciones especiales, espe-  
cialmente adecuadas para aplicaciones de volumen ultrabajo  
son soluciones o suspensiones finamente divididas en uno o  
5 más vehículos como aceites de petróleo, dialquilformamidas,  
N-alquilpirrolidonas y dimetilsulfóxido.

La actividad herbicida de los compuestos de esta in-  
vención fue descubierta en un ensayo en invernadero. Las se-  
millas de garranchuelo (Digitaria sp), cerreig (Echinochloa  
crus-galli), avena loca (Avena fatua), Cassia tora, enreda-  
10 dera (Ipomoea sp.), mostaza silvestre (Brassica sp.), tage-  
tes (Tagetes sp.), acedera crispada (Rumex crispus) y tu-  
bérculos de juncia real (Cyperus rotundus) fueron plantados  
en arena o tierra y tratados de preemergencia con los pro-  
ductos químicos disueltos en un disolvente. Al mismo tiem-  
15 po, recibieron un tratamiento de post-emergencia unas plan-  
titas de cañota (Sorghum halepense) de cuatro hojas, ga-  
rranchuelo y cerreig de tres hojas y juncia real procedente  
de tubérculos con dos hojas. Las proporciones de tratamien-  
to están indicadas en la siguiente tabla. Las plantas trata-  
20 das y los controles se mantuvieron en un invernadero durante  
16 días y después todas las especies se compararon con los  
controles y se clasificaron visualmente por su respuesta al  
tratamiento. Se realizó una clasificación cualitativa (tipo  
de daño); la letra "C" se utilizó para indicar clorosis y  
25 la letra "G" para indicar un retraso del crecimiento. Tam-  
bién se realizó una clasificación cuantitativa sobre una  
escala de 0 a 10; una clasificación de 0 significa efecto  
nulo y una clasificación de 10 significa efecto máximo, es  
decir destrucción completa. Las clasificaciones en este en-  
30 sayo para algunos compuestos muy activos de esta invención  
fueron las siguientes:

TABLA

Compuesto	Post-emergencia				Pre-emergencia				Enre- da- da	Mo- sa- za	Tage- tes	Acce- dera crispa- da
	Juncia real	Cañota chuelo	Garran chuelo	Cerreig chuelo	Juncia real	Avena loca	Cerreig loca	Casia real				
N-isopropil-carba- moil-4-isopropil- tioalofanimidato de metilo	100	100	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100
10 (11,2)												
2 (2,24)												
2 (2,24)	80	100	100	100	100	100	100	40	100	100	100	100
1 (1,12)	70	100	100	100								
0,4 (0,48)												
10 (11,2)	100	100	100	100	100	100	100	10	100	100	100	100
2 (2,24)												
2 (2,24)	100	100	90	100								
0,4 (0,48)	60	50	70	40								
10 (11,2)	90	100	100	100	100	100	100	60	100	100	100	100
2 (2,24)												
1 (1,12)	100	100	100	100								
10 (11,2)	90	100	100	100	100	100	90	60	100	100	100	100
2 (2,24)												
1 (1,12)	80	100	100	100								
0,2 (0,22)	0	100	100	70								
10 (11,2)	90	100	100	100	100	100	100	90	100	100	100	100
2 (2,24)												
1 (1,12)	0	100	100	70								
10 (11,2)	0	100	100	100	100	100	100	50	100	100	100	100
2 (2,24)												
1 (1,12)	0	100	100	70								

1

5

10

15

20

25

30





TABLA (continuación)

Compuesto	Post-emergencia				Pre-emergencia				Tage- tes	Acce- dera crispa			
	Juncia real	Caiota	Garban- chuelo	Correig	Juncia real	Avena loca	Garban- chuelo	Casía			Enra- da	Enra- za	
N-dietilcarba- moil-4-ajilitio alofanimidato de metilo	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	
N-dimetilcar- bamoil-4-terc butilicalofa- nimidato de metilo	50	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90
N-butilcarba- moil-4-butil- tioalofanimi- dato de metilo	20	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N-dimetilcar- bamoil-4,4-di- metiltioalofa- nimidato de me- tilo	100	50	70	30	100	100	100	100	100	100	100	100	90
N-(1-pirrolido- nil)carbonil- 4-isopropiltio- alofanimidato de metilo	0	40	10	20	100	100	100	100	100	100	100	100	90
N-etilcarbamoil- 4-(1-feniletil)- tioalofanimidato de metilo	0	00	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N-etilcarbamoil- 4-terc-butilalo- fanimidato de me- tilo	20	90	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

1

5

10

15

20

25

30

TABLA (continuaci

1	Compuesto	Libras acre (kg/Ha)	Post-emergencia				Garran chuelo	Cerreig	Av
			Juncia real	Cañota	Garran chuelo	Cerreig			
5	N-dietilcarbamoil-4-aliltioalofanimidato de metilo	10 (11,2) 2 (2,24)	100	100	100	100	90	100	
	N-dimetilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo	10 (11,2) 2 (2,24)	90	100	100	100	90	90	
10		2 (2,24)	20	100	90	100	100	100	
		0,4 (0,45)					100	100	
	N-butylcarbamoil-4-butiltioalofanimidato de metilo	10 (11,2) 2 (2,24)	90	100	100	100	100	90	
15		1 (1,12)	100	50	70	30			
	N-dimetilcarbamoil-4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo	2 (2,24) 0,4 (0,45)	0	40	10	20	90	90	
	N-(1-pirrolidono)carbonil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo	2 (2,24) 0,4 (0,45)	0	00	100	100	90	100	
20		2 (2,24)	0	50	70	90	100	100	
	N-etilcarbamoil-4-(1-feniletil)-tioalofanimidato de metilo	2 (2,24) 0,4 (0,45)					100	100	
25		2 (2,24)	20	90	90	100	100	100	
	N-etilcarbamoil-4-terc-butylalofanimidato de metilo	2 (2,24) 0,4 (0,45)					100	100	

TABLA (continuación)

<u>Emergencia</u>			<u>Pre-emergencia</u>									
<u>Garra</u>	<u>chuelo</u>	<u>Cerreig</u>	<u>Garra</u>	<u>chuelo</u>	<u>Cerreig</u>	<u>Avena</u>	<u>Juncia</u>	<u>Casia</u>	<u>Enre</u>	<u>Los</u>	<u>Tage-</u>	<u>Acedera</u>
						<u>loca</u>	<u>real</u>		<u>dade</u>	<u>ta-</u>	<u>tes</u>	<u>crispada</u>
									<u>ra</u>	<u>za</u>		
	100	100	90	100		100	50	100	100	100	100	90
			90	90		100	20	100	100	100	100	90
100	100		90	90		100	40	100	100	100	100	100
100	90		90	90		100	20	100	100	100	100	100
90	100		100	100		100	30	100	100	100	100	100
			100	100		100	0	100	100	100	100	100
100	100		100	90		100	70	100	100	100	100	100
			100	90		100	50	100	100	100	100	100
70	30											
10	20		90	90		70	0	100	100	100	100	90
			70	50		30	-	30	50	100	30	80
100	100		90	100		100	40	100	100	100	100	100
			90	100		100	0	100	100	100	100	90
70	90		100	100		100	50	100	100	100	100	100
			100	100		100	20	100	100	100	100	100
90	100		100	100		100	20	100	100	100	100	100
			100	100		100	0	100	100	100	100	100

1

EJEMPLO 1

5

10

15

20

25

30

Se introducen 5,6 partes de sulfato de 2-metil-2-tiopseudourea (sal de un compuesto de fórmula IX) en 50 partes de agua y se enfría a 5°C. Se añaden de una sola vez 4,5 partes de clorotioformiato de metilo seguido de 4,8 partes de solución de hidróxido sódico al 50 %, gota a gota. Se forma un sólido que se recoge al cabo de 30 minutos. El N-(1-amino-1-metiltiométilen)tiolmetilcarbamato (compuesto de fórmula XII), p.f. 75-65°C, se disuelve en 40 partes de cloruro de metileno con 4,2 partes de isocianato de terc-butilo y se agita durante la noche. El disolvente se separa a presión reducida para dar un sólido. Este sólido se recristaliza en clorobutano:hexano (1:1) para dar 6,2 partes de 4-terc-butil-N-metiltiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo (compuesto de fórmula III), p.f. 105-106°C.

Se mezclan 7,9 partes de 4-terc-butil-N-metiltiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo y 2,9 partes de morfina con 50 ml de metanol y se agita durante la noche. La solución se vierte en 50 partes de agua y se recoge el sólido resultante. El sólido se recristaliza en acetonitrilo para dar 2,4 partes de N-terc-butilcarbamoil-4,4-etilenoxietilentialofanimidato de metilo (compuesto de fórmula I), p.f. 143-144°C.

Empleando las sustancias reaccionantes apropiadas, pueden prepararse de forma similar los siguientes compuestos ilustrativos de fórmulas I y III.

Compuestos de Fórmula III

4-isopropil-N-metiltiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo

4-metil-N-metiltiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo

4-sec-butil-N-metiltiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo

- 1 4-fenil-N-metiltiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo  
4-bencil-N-metiltiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo  
4-etil-N-metiltiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo  
4-isopropil-N-metiltiolcarbonil-1,3-ditioalofanimidato de  
5 metilo  
4-metil-N-metiltiolcarbonil-1,3-ditioalofanimidato de meti-  
lo  
4-fenil-N-metiltiolcarbonil-1,3-ditioalofanimidato de metilo  
4-terc-butil-N-metiltiolcarbonil-1,3-ditioalofanimidato de  
10 metilo.

Compuestos de Fórmula I

- N-isopropilcarbamoil-4,4-dimetioalofanimidato de metilo  
N-etilcarbamoil-4,4-tetrametilenticioalofanimidato de metilo,  
p.f. 101-105°C  
15 N-metilcarbamoil-4,4-pentametilenticioalofanimidato de metilo  
N-fenilcarbamoil-4,4-bis(2-cloroetil)tioalofanimidato de  
metilo  
N-bencilcarbamoil-4,4-dipropiltioalofanimidato de metilo  
N-terc-butilcarbamoil-4,4-tetrametilenticioalofanimidato de  
20 metilo, p.f. 148-150°C  
N-isopropilcarbamoil-4,4-dietiltioalofanimidato de metilo,  
p.f. 67-68°C  
N-isopropiltiocarbamoil-4,4-dimetiltioalofanimidato de me-  
tilo  
25 N-isopropiltiocarbamoil-4,4-tetrametilenticioalofanimidato de  
metilo  
N-feniltiocarbamoil-4,4-dipropiltioalofanimidato de metilo  
N-terc-butiltiocarbamoil-4,4-tetrametilenticioalofanimidato  
de metilo

30

1

EJEMPLO 12

5

10

15

Se disuelven 18,8 partes de 4-butil-4-metiltioalofanimidato de metilo (compuesto de fórmula II) en 200 partes de cloruro de metileno con 20 partes de trietilamina. Se añaden lentamente, gota a gota, 11 partes de clorotioformiato de metilo y se forma un sólido. Al cabo de 2 horas se recoge el sólido y el filtrado se evapora para dar 4-butil-4-metil-N-metiltiolcarbonil-1-tioalofanimidato de metilo (compuesto de fórmula III). Este producto se disuelve en 50 partes de metanol y se añaden de una sola vez 10,1 partes de di-isopropilamina. La mezcla se agita durante la noche y después se vierte en 50 partes de agua para dar un sólido. Se recoge el sólido y se recristaliza en acetonitrilo dando un buen rendimiento de N-butil-N-metilcarbamoil-4,4-di-isopropiltioalofanimidato de metilo (compuesto de fórmula I).

20

25

30

Empleando el compuesto apropiado de fórmula II y la amina adecuada, se preparan de forma similar los siguientes compuestos de fórmula I:

N-tetrametilencarbamoil-4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo

N-tetrametilencarbamoil-4,4-dibutiltioalofanimidato de metilo

N-tetrametilencarbamoil-4-isopropil-4-metiltioalofanimidato de metilo

N-tetrametilencarbamoil-4,4-pentametilenoalofanimidato de metilo

N-tetrametilencarbamoil-4,4-bis(2-cloroetil)tioalofanimidato de metilo

N-tetrametilencarbamoil-4,4-di-isopropiltioalofanimidato de metilo

1 N-tetrametilencarbamoil-4,4-dietiltioalofanimidato de metilo.

EJEMPLO 3

5 Se suspenden en agua 5,0 partes de N-terc-butilcarbamoil-4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo (compuesto de fórmula I) y se añaden con agitación 1,5 partes de hidróxido sódico al 50 %. Una vez obtenida la solución, se separa el agua a presión reducida para dar sal sódica de N-terc-butilcarbamoil-4,4-dimetiltioalofanimidato de metilo.

10 Empleando los compuestos de fórmula I y las bases apropiados, pueden prepararse las siguientes sales de forma similar:

N-isopropilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo,  
sal potásica

15 N-terc-butilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo,  
sal cálcica

N-metilcarbamoil-4-isopropiltioalofanimidato de metilo,  
sal magnésica

20 N-terc-butilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo,  
sal de litio

N-terc-butilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo,  
sal amónica

N-terc-butilcarbamoil-4-terc-butiltioalofanimidato de metilo,  
sal de cesio.

EJEMPLO 4

25 Se prepara una solución de 12,5 partes de tiosfogeno en 150 partes de cloruro de metileno. Se enfría y se mantiene a  $-10^{\circ}\text{C}$  mientras se añade, a lo largo de un periodo de media hora, una mezcla de 18,9 partes de 4,4-dietiltioalofanimidato de metilo, (compuesto de fórmula II), 10 partes

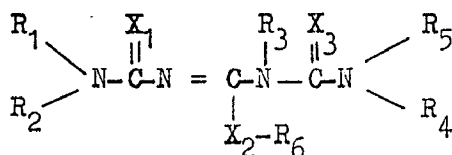
30

1 de trietilamina y 150 partes de cloruro de metileno. Una  
vez completada la adición, la mezcla se agita a  $-10^{\circ}\text{C}$  du-  
rante una hora más, se añaden 12 partes de isopropilamina  
5 y la mezcla se deja calentar a la temperatura ambiente y se  
agita durante una hora. Después la mezcla de reacción se  
lava con un volumen igual de agua de hielo y la capa de clo-  
ruro de metileno se recoge, se seca con sulfato magnésico y  
se evapora el disolvente a la temperatura ambiente bajo va-  
cío. El residuo es una buena calidad de N,N-dietilcarbamoil-  
10 4-isopropil-1,3-ditioalofanimidato de metilo crudo.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento para la preparación de alofa-  
nimidatos herbicidas de fórmula



20 donde

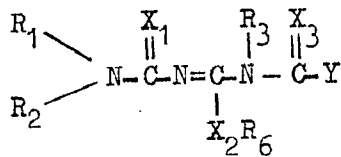
$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  están seleccionados cada uno de ellos  
independientemente entre el grupo formado por hidró-  
geno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, alquenido  
de 3 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 8 áto-  
25 mos de carbono, cicloalquenido de 5 a 8 átomos de car-  
bono, cicloalquilalquilo de 4 a 10 átomos de carbono, bi-  
cicloalquilo de 7 a 10 átomos de carbono, arilalquilo  
de 5 a 9 átomos de carbono, alquinilo de 3 a 4 átomos  
de carbono, metoxi, fenilo, los citados grupos alqui-  
30 lo y alquenido sustituidos con 1 a 3 átomos de cloro,

- 1 bromo, yodo, 1 a 7 átomos de flúor, metoxi, etoxi,  
metiltio, etiltio, ciano, metoxicarbonilo, etoxi-  
carbonilo o acetilo; los grupos cicloalquilo y bi-  
cicloalquilo anteriores sustituidos con 1 a 3 áto-  
5 mos de cloro, bromo, 1 o 2 metilos o alquilo de  
2 a 4 átomos de carbono, fenilo sustituido con 1 o  
2 cloros, 1 o 2 bromos, flúor, nitro, ciano, alqui-  
lo de 1 a 4 átomos de carbono, metoxi o trifluor-  
metilo; y los grupos arilalquilo anteriores susti-  
10 tuídos con un cloro o un metilo;
- $R_1$  y  $R_2$ , tomados juntos y  $R_4$  y  $R_5$ , tomados juntos,  
son  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  o  $-(CH_2)_n-$ , donde n es de 2  
a 6;
- $R_3$  es hidrógeno; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,  
15 alquinilo de 3 a 4 átomos de carbono o alquenilo de  
3 a 4 átomos de carbono;
- $R_6$  es alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, cicloalqui-  
lo de 5 a 8 átomos de carbono, alquenilo de 3 a 8  
átomos de carbono, fenilo o bencilo y
- 20  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  están seleccionados cada uno de ellos in-  
dependientemente entre oxígeno y azufre;
- con la condición de que:
- (a) por lo menos uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es dis-  
tinto de hidrógeno;
- 25 (b) no más de uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es fenilo,  
fenilo sustituido, arilalquilo o arilalquilo sustituido;
- (c) el número total de átomos de carbono en  $R_1$  y  $R_2$  no pasa  
de 10;
- 30 (d) el número total de átomos de carbono en  $R_4$  y  $R_5$  no pasa  
de 10;

- 1 (e)  $R_1$  y  $R_2$  no son ambos metoxi;  
 (f)  $R_4$  y  $R_5$  no son ambos metoxi;  
 (g) cuando uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es metoxicarbo  
 nilmetilo o etoxicarbonilmetilo y  $R_3$  es hidrógeno, en-  
 5 tonces solamente otro de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$   
 puede ser distinto de hidrógeno;  
 (h) cuando  $R_6$  es alquilo normal de 3 a 8 átomos de carbono,  
 cicloalquilo de 6 a 8 átomos de carbono y bencilo y  $R_3$   
 es hidrógeno y uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es fe-  
 10 nilo, entonces solamente uno de los otros grupos  $R_1$ ,  
 $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  puede ser distinto de hidrógeno y  
 (i) cuando uno de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  es 2,5-dicloro  
 fenilo y  $R_3$  es hidrógeno, entonces solamente uno de los  
 otros grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  puede ser distinto de hi-  
 15 drógeno;

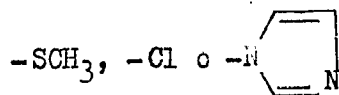
y sales de los compuestos anteriores en los que  $R_3$  es hi-  
 drógeno, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar  
 un compuesto de fórmula:

20



con amoniaco o una amina de fórmula  $R_4 R_5 NH$ , donde  $R_1-R_6$  y  
 $X_1-X_3$  son los definidos en la Reivindicación 1 e Y es

25



2. Un procedimiento según la Reivindicación 1

donde

30

$R_1$  es hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o alque-  
 nilo de 3 a 4 átomos de carbono;

1  $R_2$  es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alqueni-  
lo de 3 a 4 átomos de carbono, con la condición de que el número  
total de átomos de carbono en  $R_1$  y  $R_2$  no pasa de 8;

$R_3$  es hidrógeno;

5  $R_4$  es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, alqueni-  
lo de 3 a 4 átomos de carbono o cicloalquilo de 5 a 6 átomos de  
carbono;

$R_5$  es hidrógeno; alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, ciclo-  
alquilo de 5 a 6 átomos de carbono, bencilo o alqueni-  
lo de 3 a 4 átomos de carbono;

10  $R_6$  es metilo, etilo, isopropilo o alilo;

$X_1$  y  $X_3$  son oxígeno y

$X_2$  es oxígeno o azufre.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde

15  $R_1$  es hidrógeno o metilo;

$R_2$  es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

$R_3$  es hidrógeno;

$R_4$  es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alilo o cicloal-  
quilo de 5 a 6 átomos de carbono;

20  $R_5$  es hidrógeno;

$R_6$  es metilo;

$X_1$  y  $X_3$  son oxígeno y

$X_2$  es azufre.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1 donde

25 se obtiene el compuesto N-dimetilcarbamoil-4-aliltioalofani-  
midato de metilo.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-  
de se obtiene el compuesto N-dimetilcarbamoil-4-isopropil-  
tioalofanimidato de metilo.

30 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1 don-  
de se obtiene el compuesto N-dimetilcarbamoil-4-terc-butil-

1 ticalofanimidato de metilo.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se obtiene el compuesto N-dimetilcarbamoil-4-ciclohexilticalofanimidato de metilo.

5 8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se obtiene el compuesto N-dimetilcarbamoil-4-(3,4-diclorofenil)ticalofanimidato de metilo.

10 9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se obtiene el compuesto N-metilcarbamoil-4-metilticalofanimidato de metilo.

10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se obtiene el compuesto N-terc-butilcarbamoil-4-metilticalofanimidato de metilo.

15 11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se obtiene el compuesto N-butilcarbamoil-4-butilticalofanimidato de metilo.

12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se obtiene el compuesto N-ciclohexilcarbamoil-4-metilticalofanimidato de metilo.

20 13. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se obtiene el compuesto N-isopropilcarbamoil-4-isopropilticalofanimidato de metilo.

25 14. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALOFANIMIDATOS HERBICIDAS.

30

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y una página mecanografiada.

5

Madrid, 1 abril 1.975

BERNARDO UNGRIA

p.p. 

10

15

20

25

30