



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	461076	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	27-7-77		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 34 455.8		29 Julio 1976		Alemania

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C, C07D   A01N		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"Procedimiento para la preparaci3n de 6steres de 6cidos carb6- micos".

71	SOLICITANTE (S)
	SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 BERLIN 65, M6llerstrasse 170-178 y en 4619 BERGKAMEN, Waldstrasse 14 (ALEMANIA)

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Friedrich Arndt y Dr. Ludwig N6usslein

73	TITULAR (ES)

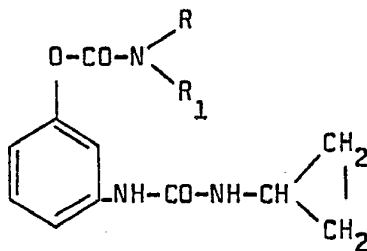
74	REPRESENTANTE
	Carlos Fern6ndez Candelas

El invento concierne a un procedimiento para la -  
preparación de nuevos ésteres (3-(3-ciclopropilureido)-fení-  
licos) de ácidos carbámicos para su aplicación como agentes  
herbicidas.

5 El efecto herbicida de ésteres (3-(3-alcoholurei-  
do)-fenílicos) de ácidos carbámicos ya es conocido (DT-OS -  
1518815). El efecto herbicida de estos compuestos, sin em-  
bargo, no siempre es suficiente.

Por lo tanto, es misión del presente invento desa-  
10 rrollar un agente herbicida que tenga un efecto herbicida  
más intenso que los agentes del tipo tomado en considera-  
ción.

El agente herbicida obtenido por el procedimiento  
de acuerdo con el invento está caracterizado porque contie-  
15 ne, por lo menos, un compuesto de la fórmula general



en la que R y R<sub>1</sub> son iguales o diferentes y significan en -  
cada caso hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático, un  
radical hidrocarbonado alifático sustituido, un radical hi-  
20 drocarbonado cicloalifático, un radical hidrocarbonado ci-  
cloalifático sustituido, un radical hidrocarbonado aromáti-  
co, un radical hidrocarbonado aromático sustituido, un radi

cal heterocíclico, o en que R y R<sub>1</sub> significan en común con el átomo de nitrógeno un radical heterocíclico.

Los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento desarrollan intensas propiedades herbicidas y superan en ellas, sorprendentemente, a compuestos conocidos de constitución análoga, con igual sentido de efecto. Tienen además interesantes propiedades herbicidas selectivas.

Los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento se distinguen por un amplio efecto herbicida en la tierra y en las hojas. Por lo tanto, pueden ser utilizados para combatir con seguridad de éxito malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas, pudiendo efectuarse la aplicación, a causa de las propiedades selectivas, sin dificultades, en cultivos de plantas útiles, tales como, por ejemplo, cacahuates, patatas, arroz, guisantes y trigo, sin deterioro ni daño para los mismos.

La utilización puede efectuarse tanto según el procedimiento de antes del brote como también según el procedimiento de después del brote, pudiendo ser combatidas malas hierbas del campo, tales como por ejemplo Sinapis, Stellaria, Senecio, Matricaria, Ipomoea, Chrysanthemum, Lamium, Centaurea, Amaranthus, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Sorghum, Lolium y otras malas hierbas.

Para combatir malas hierbas de semillas, se necesitan en general cantidades de utilización de aproximadamente 0,5 kg de sustancia activa/hectárea hasta aproximadamente 5 kg de sustancia activa/hectárea.

En cantidades de utilización mayores, los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento son apropiados venta josamente también como herbicidas totales para destruir o re primir una flora pantanosa durante un período de vegetación.

5 Los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento pueden ser utilizados solos, en mezclas entre sí, o con otras sustancias activas.

Dependiendo de la finalidad deseada, se ofrecen pa ra ello, por ejemplo, las siguientes sustancias activas her bicidas, que eventualmente pueden ser añadidas a los compues tos según el invento también sólo inmediatamente antes de la utilización:

- anilinas sustituidas;
- 15 ácidos ariloxicarboxílicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- éteres sustituidos;
- ácidos arsónicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- bencimidazoles sustituidos;
- 20 benzoisotiazoles sustituidos;
- benzotiadiazinondióxidos sustituidos;
- benzoxazinas sustituidas;
- benzoxazinonas sustituidas;
- benzotiazoles sustituidos;
- 25 benzotiadiazinas sustituidas;
- biurets sustituidos;
- quinoleínas sustituidas;
- carbamatos sustituidos;

- ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos así como sus sa -  
les, ésteres y amidas;
- ácidos carboxílicos aromáticos sustituidos así como sus sa -  
les, ésteres y amidas;
- 5 carbamoilalcohol-tiofosfatos o - ditiofosfatos sustituidos;
- quinazolinas sustituidas;
- ácidos cicloalcoholamidotiocarboxílicos sustituidos así co -  
mo sus sales, ésteres y amidas;
- cicloalcoholcarboxamido-tiazoles sustituidos;
- 10 ácidos dicarboxílicos sustituidos así como sus sales, éste -  
res y amidas;
- dihidrobenzofuranilsulfonatos sustituidos;
- disulfuros sustituidos;
- sales de dipiridilio sustituidas;
- 15 ditiocarbamatos sustituidos;
- ácidos ditiofosfóricos sustituidos así como sus sales, ésta -  
res y amidas;
- ureas sustituidas;
- hexahidro-1H-carbotioatos sustituidos;
- 20 hidantoínas sustituidas;
- hidrazidas sustituidas;
- sales de hidrazonio sustituidas;
- isoxazolpirimidonas sustituidas;
- imidazoles sustituidos;
- 25 isotiazolpirimidonas sustituidas;
- cetonas sustituidas;
- naftoquinonas sustituidas;
- nitrilos alifáticos sustituidos;

- nitrilos aromáticos sustituidos;
- oxadiazoles sustituidos;
- oxadiazinonas sustituidas;
- oxadiazolidindionas sustituidas;
- 5 oxadiazindionas sustituidas;
- fenoles sustituidos así como sus sales y ésteres;
- ácidos fosfónicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- cloruros de fosfonio sustituidos;
- 10 fosfonoalcoholglicinas sustituidas;
- fosfitos sustituidos;
- ácidos fosfóricos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- piperidinas sustituidas;
- 15 pirazoles sustituidos;
- ácidos pirazolalcoholcarboxílicos sustituidos así como sus - sales, ésteres y amidas;
- sales de pirazolio sustituidas;
- alcoholulfatos de pirazolio sustituidos;
- 20 piridazinas sustituidas;
- piridazonas sustituidas;
- ácidos piridincarboxílicos sustituidos así como sus sales, - ésteres y amidas;
- piridinas sustituidas;
- 25 piridincarboxilatos sustituidos;
- piridinonas sustituidas;
- pirimidonas sustituidas;
- ácidos pirrolidincarboxílicos sustituidos así como sus sales,

- ésteres y amidas;  
 pirrolidinas sustituidas;  
 ácidos arilsulfónicos sustituidos así como sus sales, éste -  
 res y amidas;
- 5 estirenos sustituidos;  
 tetrahidro-oxadiazindionas sustituidas;  
 tetrahidrometanoindenos sustituidos;  
 tetrahidro-diazol-tionas sustituidas;  
 tetrahidro-tiadiazin-tionas sustituidas;
- 10 tetrahidro-tiadiazindionas sustituidas;  
 tiaziaoles sustituidos;  
 amidas aromáticas sustituidas de ácidos tiocarboxílicos;  
 ácidos tiocarboxílicos sustituidos así como sus sales, éste -  
 res y amidas;
- 15 tiolcarbamatos sustituidos;  
 ácidos tiofosfóricos sustituidos así como sus sales, ésteres  
 y amidas;  
 triazinas sustituidas;  
 triazoles sustituidos;
- 20 uracilos sustituidos; y  
 uretidindionas sustituidas.

Además de ello, pueden utilizarse también otros adi-  
 tivos, por ejemplo, aditivos no fitotóxicos, que en el caso  
 de herbicidas pueden proporcionar un aumento sinérgico del -  
 25 efecto, tales como agentes humectantes, emulgentes, disolven-  
 tes y aditivos oleosos.

Convenientemente, las sustancias activas caracteri-  
 zadas, o sus mezclas, son utilizadas en forma de preparados,

tales como polvos, agentes para esparcir, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, con adición de sustancias de vehículo o agentes diluyentes líquidos y/o sólidos, y eventualmente de agentes humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares de dispersión.

Sustancias de vehículo líquidas apropiadas son, - por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexanona, isoforona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, y además fracciones de aceites minerales.

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

En cuanto a sustancias tensioactivas pueden mencionarse: por ejemplo, lignínsulfonato de calcio, polioxietilenaalcohol-fenil-éteres, ácidos naftalenosulfónicos y sus sales, ácidos fenolsulfónicos y sus sales, condensados con formaldehído, alcohol graso-sulfatos así como ácidos bencenosulfónicos sustituidos y sus sales.

La proporción de la o las sustancias activas en los distintos preparados puede variar dentro de ambos límites. Por ejemplo, los agentes contienen aproximadamente 10 a 80% en peso de sustancias activas, aproximadamente 90 a 20% en peso de sustancias de vehículo líquidas o sólidas, así como eventualmente hasta 20% en peso de sustancias tensioactivas.

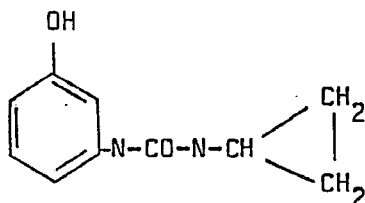
La aplicación de los agentes puede efectuarse de modo usual, por ejemplo con agua como vehículo en cantidades de caldo para rociar de aproximadamente 100 a 1.000 litros/hectárea. También es posible una utilización de los agentes según el procedimiento denominado de "volumen bajo" y de "volumen ultrabajo", igual que su aplicación en forma de los denominados microgranulados.

De los compuestos obtenidos, de acuerdo con el invento, se distinguen por un sobresaliente efecto herbicida especialmente los que corresponden a la fórmula general - arriba indicada, en la que R y R<sub>1</sub> significan en cada caso - hidrógeno, alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcohol C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-fenilo, halógeno-fenilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-fenilo, trifluorometil-fenilo, nitrofenilo o naftilo, pudiendo los radicales fenilo y naftilo estar sustituidos una o dos veces de igual o diversa manera.

Como tales radicales R y R<sub>1</sub> se pueden mencionar - preferiblemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, alilo, propinilo, ciclopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, pentilo, isopentilo, hexilo, ciclohexilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, clorofenilo, diclorofenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, trifluorometilfenilo, nitrofenilo y naftilo, pudiendo los radicales fenilo y naftilo estar sustituidos una o dos veces de igual o diverso modo.

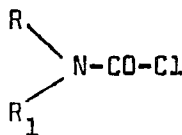
Los compuestos no conocidos hasta ahora en la bibliografía pueden ser preparados, por ejemplo,

haciendo reaccionar 1-ciclopropil-3-(3-hidroxifenil)-urea de la fórmula



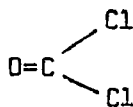
a) con cloruros de carbamoilo de la fórmula general

5



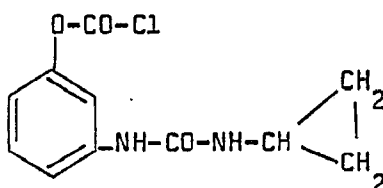
en presencia de agentes fijadores de ácidos; o

b) con fosgeno de la fórmula

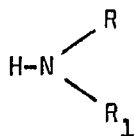


para formar compuestos de la fórmula

10



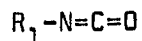
eventualmente en presencia de un agente fijador de ácidos, y a continuación llevando a reacción con aminas de la fórmula general



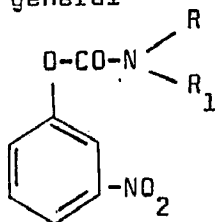
15

o

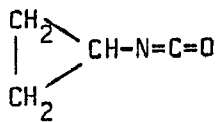
c) si R significa hidrógeno - con isocianatos de la fórmula general



o hidrogenando catalíticamente, convenientemente con utilización de níquel Raney, ésteres (3-nitrofenílicos) de ácido carbámico de la fórmula general



para formar las correspondientes aminas, que a continuación son hechas reaccionar con ciclopropilisocianato de la fórmula



para formar los deseados productos del procedimiento, y aislando éstos a continuación de manera en sí conocida, teniendo R y R<sub>1</sub> los significados arriba indicados.

Como agentes fijadores de ácidos pueden emplearse todos los agentes usuales de este tipo. Para ello son apropiadas bases orgánicas tales como aminas terciarias, por ejemplo trietilamina o N,N-dimetilanilina o bases de piridina y bases inorgánicas apropiadas, tales como óxidos, hidróxidos y carbonatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Bases orgánicas líquidas pueden servir simultáneamente como disolventes. Un exceso de aminas según la variante

b) puede actuar también como agente captador de ácidos.

La 1-ciclopropil-3-(3-hidroxifenil)-urea de punto de fusión 154°C puede ser preparada con facilidad a partir de meta-aminofenol y ciclopropilisocianato.

5 La reacción de los participantes en la misma se efectúa entre 0°C y 120°C, pero en general a la temperatura ambiente.

Para la síntesis de los compuestos según el invento los reaccionantes son empleados en cantidades equimolares.

10 Medios de reacción apropiados son disolventes inertes frente a los reaccionantes. Como tales se pueden mencionar los siguientes: hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como éter de petróleo, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y etilenos halogenados, compuestos del tipo de éteres tales como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, cetonas tales como acetona y metilisobutilcetona e isoforona, ésteres tales como los ésteres etílico y metílico de ácido acético, amidas de ácidos tales como dimetilformamida y hexametiltriamida de ácido fosfórico, nitrilos de ácidos carboxílicos tales como acetonitrilo y muchos otros.

25 El aislamiento de los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento, formados, se efectúa, en el caso de cuerpos difícilmente solubles, por filtración, y en el caso de cuerpos más fácilmente solubles, mediante separación por

destilación de los disolventes empleados a presión normal o reducida, o mediante precipitación con disolventes orgánicos menos polares, por ejemplo hidrocarburos o ésteres tales como éter de petróleo y diisopropiléter y otros.

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

#### EJEMPLO 1

A una solución de 11,5 g de 1-ciclopropil-3-(3-hidroxifenil)-urea se añaden con agitación 6,6 g de butiliscianato y 3 gotas de trietilamina. Durante el reposo a lo largo de la noche precipita una masa gelatinosa, que es filtrada con succión y lavada con diisopropiléter. De este modo se obtienen 14,0 g (80,3% de la teoría) de éster (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido butilcarbámico, de punto de fusión 154°C.

Análisis: Calculado	C	61,84 %	H	7,27 %	N	14,42 %
Encontrado	C	61,78 %	H	7,68 %	N	14,61 %

#### EJEMPLO 2

19,2 g de 1-ciclopropil-3-(3-hidroxifenil)-urea son suspendidos en 60 ml de piridina y mezclados con agitación con una suspensión de 76,5 g de cloruro de N-etil-N-fenil-carbamoilo en 70 ml de piridina. A 70°C se agita durante 3 horas hasta obtener una solución transparente. Después de enfriar a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción

es vertida en hielo/agua, la mezcla es acidificada con ácido clorhídrico y la sustancia separada es extraída con cloro de metileno. La fase orgánica es lavada con ácido clorhídrico diluido y con agua, es secada sobre sulfato de magnesio, y el disolvente es separado por destilación en vacío. El residuo remanente es recristalizado en diisopropiléter.

Rendimiento: 29,7 g (87,6% de la teoría) de éster (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido N-etil-N-fenilcarbámico, de punto de fusión 120°C.

Análisis: Calculado C 67,24 % H 6,24 % N 12,38 %  
 Encontrado C 67,55 % H 6,33 % N 11,99 %

De manera análoga pueden prepararse los siguientes compuestos de acuerdo con el invento.

15	Nombre del compuesto	Constante física (Pf.=punto de fusión)
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido carbanílico	Pf.: 160°C
20	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido metilcarbámico	Pf.: 143°C
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido etilcarbámico	Pf.: 170°C
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido ciclopropilcarbámico	Pf.: 184°C
25	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido ter.-butilcarbámico	Pf.: 137°C
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido isopropilcarbámico	Pf.: 180°C (descomposición)
30	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 3-metilcarbanílico	Pf.: 155°C

	Nombre del compuesto	Constante física (Pf.=punto de fusión)
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido alilcarbámico	Pf.: 153°C
5	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido propilcarbámico	Pf.: 160°C
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido ciclohexilcarbámico	Pf.: 182°C
10	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 3-clorocarbanílico	Pf.: 161°C
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido dimetilcarbámico	Pf.: 118°C
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido dialcarbámico	Pf.: 66°C
15	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido N-metil-N-fenilcarbámico	Pf.: 155°C
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 3-metoxicarbanílico	Pf.: 115°C
20	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 3,5-diclorocarbanílico	Pf.: 174°C
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido difenilcarbámico	Pf.: 190°C
25	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 3-nitrocarbanílico	Pf.: 185°C
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 1-naftilcarbámico	Pf.: 187°C
30	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 3-trifluorometilcarbanílico	Pf.: 179°C
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 3,4-diclorocarbanílico	Pf.: 179°C
35	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 2-metilcarbanílico	Pf.: 170°C

Los compuestos de acuerdo con el invento constituyen cuerpos cristalinos incoloros e inodoros, que son insolubles en agua y en disolventes orgánicos no polares tales como hidrocarburos, moderadamente solubles en éteres, cetonas, ésteres, carbonitrilos y alcoholes, pero por el contrario bien solubles en disolventes orgánicos polares tales - como dimetilsulfóxido, dimetilformamida y/o ácidos carboxílicos inferiores.

Los siguientes ejemplos de realización sirven para explicar las posibilidades de utilización de los compuestos de acuerdo con el invento.

### EJEMPLO 3

En un invernadero se rociaron los compuestos de acuerdo con el invento expuestos en la tabla, en una cantidad de utilización de 5 kg de sustancia activa/hectárea, suspendidos en 500 litros de agua/hectárea, sobre Sinapis y Solanum como plantas de ensayo según los procedimientos de antes del brote y de después del brote. 3 semanas después del tratamiento se evaluó el resultado del tratamiento, significando

0 = ningún efecto y

4 = destrucción de las plantas.

Tal como puede verse en la Tabla, por lo general se alcanzó una destrucción de las plantas de ensayo.

	Compuesto de acuerdo con el invento	Procedimiento de antes del brote		Procedimiento de después del brote	
		Sinapis	Solanum	Sinapis	Solanum
5	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido carbanílico	4	3	4	4
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido metilcarbámico	4	4	4	4
10	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido etilcarbámico	4	4	4	4
15	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido ciclopropilcarbámico	4	4	4	4
20	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido ter.-butilcarbámico	4	4	4	4
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido isopropilcarbámico	4	4	4	4
25	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 3-metilcarbanílico	4	4	2	4
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido alilcarbámico	4	4	4	4
30	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido propilcarbámico	4	4	4	4
35	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido butilcarbámico	4	4	4	4
	Ester (3-(3-ciclopropilureido) de ácido ciclohexilcarbámico	4	4	4	4
40	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 3-clorocarbanílico	0	4	1	4

	Compuesto de acuerdo con el invento	Procedimiento de antes del brote		Procedimiento de después del brote	
		Sinapis	Solanum	Sinapis	Solanum
5	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido dimetilcarbámico	4	4	4	4
	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido dialilcarbámico	4	4	4	4
10	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido N-metil-N-fenilcarbámico	4	4	4	4
15	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido 3-metoxicarbanílico	4	-	4	3
20	Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenílico) de ácido N-(2-cianoetil)carbanílico	4	4	4	4

0 = ningún efecto

4 = destrucción de las plantas.

#### EJEMPLO 4

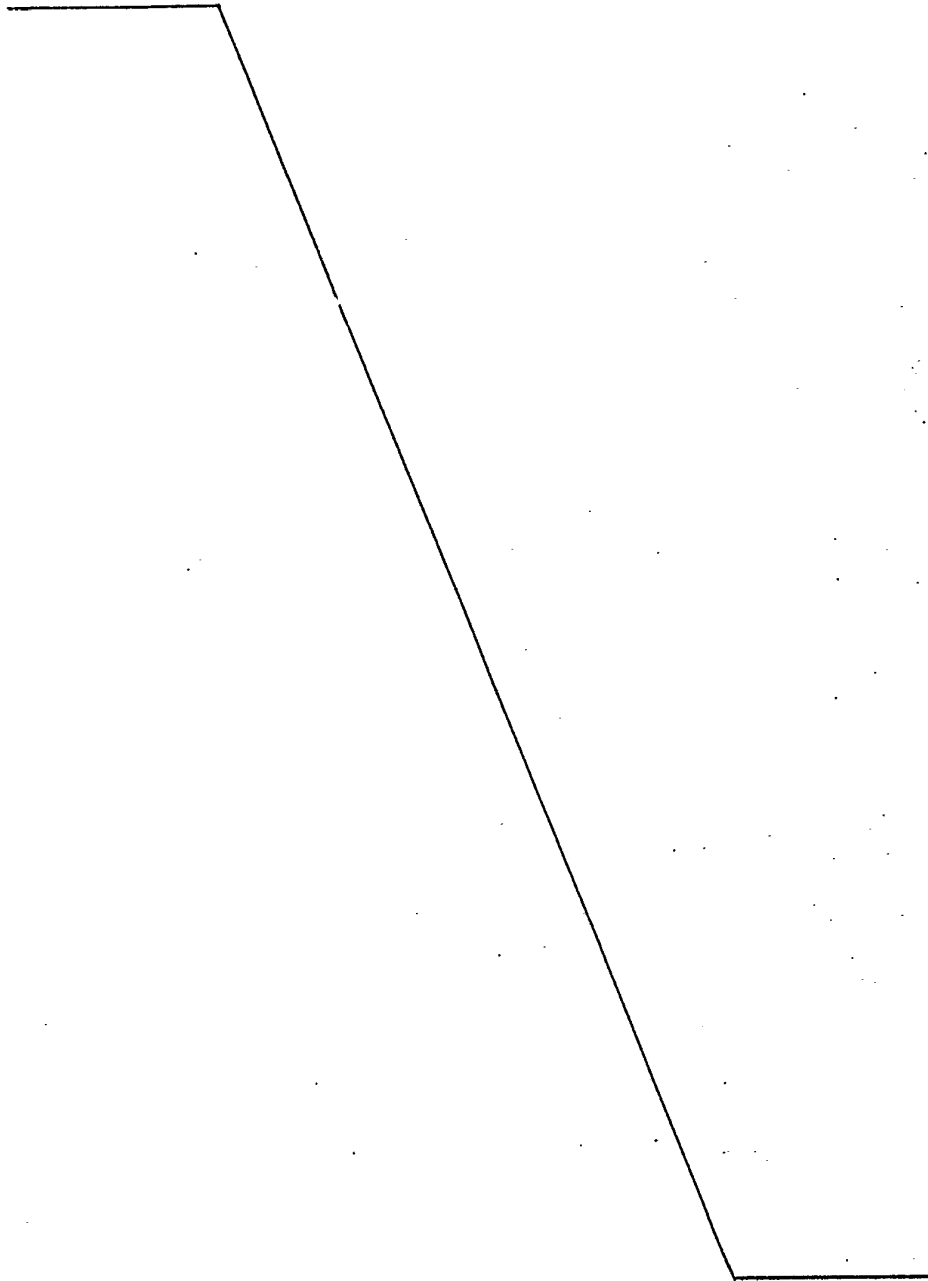
25 En el invernadero, las plantas expuestas en la siguiente tabla fueron tratadas según el procedimiento de antes del brote con los agentes de acuerdo con el invento seguidamente expuestos, con una cantidad de utilización de 3 kg de sustancia activa/hectárea. Como agente comparativo sirvió

30 N-propil-(N'-(3-N"-metilcarbamoiloxi)-fenil)-urea.

Las plantas se encontraban en la etapa joven. Los agentes fueron aplicados en forma de suspensiones. La cantidad aplicada de agua correspondía a 500 litros/hectárea. Después de 14 días se evaluó el éxito del tratamiento. (0 = total destrucción,

10 = ningún daño).

Los valores en la siguiente tabla explican la buena compatibilidad para los cultivos de los agentes de acuerdo con el invento, mientras que el agente comparativo conocido no tenía ningún efecto herbicida suficiente.



PROCEDIMIENTO DE ANTES DEL BROTE

Compuestos de acuerdo con el invento	Cacahueta	Patata	Guisantes	Arroz	Stellaria	Senecio	Matricaria	Lamium	Centauria	Amaranthus	Chrysanthemum	Ipomea	Avena	Alopecurus	Echinochloa	Setaria	Digitaria	Sorghum	Poa
Ester (3-(3-ciclopropilurei- do)-fenílico) de ácido metil- carbámico	10	8	-	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	0	0	2	4
Ester (3-(3-ciclopropilurei- do)-fenílico) de ácido etil- carbámico	10	9	-	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0	0	1	1
Ester (3-(3-ciclopropilurei- do)-fenílico) de ácido ciclo- propilcarbámico	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	2
Ester (3-(3-ciclopropilurei- do)-fenílico) de ácido ter- butilcarbámico	10	10	-	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ester (3-(3-ciclopropilurei- do)-fenílico) de ácido iso- propilcarbámico	10	10	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ester (3-(3-ciclopropilurei- do)-fenílico) de ácido alil- carbámico	10	10	10	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	3	1

PROCEDIMIENTO DE ANTES DEL BROTE

Compuestos de acuerdo con el invento	Cacahuete	Patata	Guisantes	Arroz	Stellaria	Senecio	Matricaria	Lamium	Centaurae	Amaranthus	Chrysanthemum	Ipomea	Avena	Alopecurus	Echinochloa	Seteria	Digitaria	Sorghum	Poa
--------------------------------------	-----------	--------	-----------	-------	-----------	---------	------------	--------	-----------	------------	---------------	--------	-------	------------	-------------	---------	-----------	---------	-----

Ester (3-(3-ciclopropilurei do)-fenílico) de ácido pro-pilcarbámico

Ester (3-(3-ciclopropilurei do)-fenílico) de ácido butilcarbámico

Agente comparativo

(de acuerdo con la DT-OS 1518815)

N-propil-(N'-(3-N'-metil-carbamoyloxi)-fenil)-urea

TESTIGO NO TRATADO

0 = destrucción total

10= ningún daño

10	8	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	8	10	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2

10	10	9	10	1	0	0	0	1	6	0	0	3	7	7	7	9	7	9	8
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

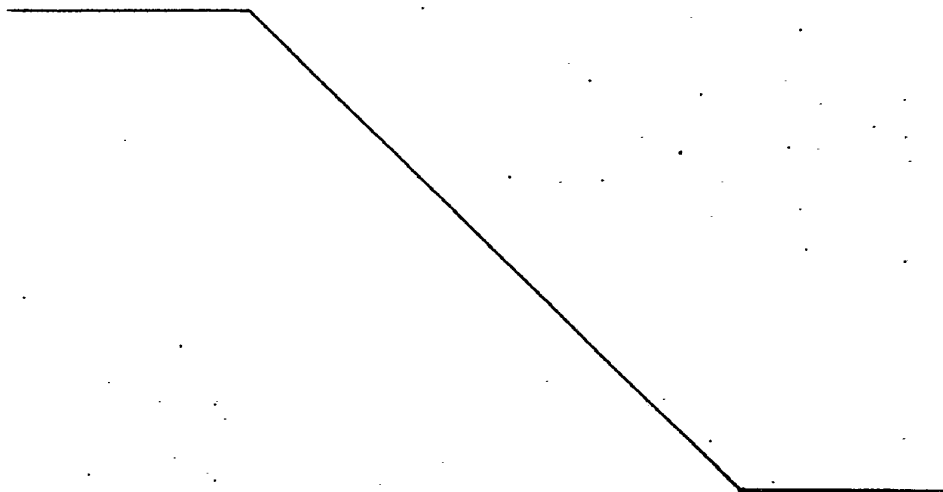
EJEMPLO 5

En el invernadero, las plantas expuestas en la siguiente tabla fueron tratadas según el procedimiento de después del brote con los compuestos de acuerdo con el invento seguidamente expuestos, con una cantidad de utilización de 3 kg de sustancia activa/hectárea. Como agente comparativo sirvió

N-propil-(N'-(3-N"-metilcarbamoiloxi)-fenil)-urea.

Las plantas se encontraban en la etapa joven. Los agentes fueron aplicados en forma de suspensiones. La cantidad de agua aplicada correspondía a 500 litros/hectárea. Después de 14 días se evaluó el éxito del tratamiento (0 = total destrucción, 10 = ningún daño).

Los valores en la siguiente tabla explican la buena compatibilidad para los cultivos y el buen efecto herbicida de los agentes de acuerdo con el invento, mientras que el agente comparativo conocido no tenía ningún efecto herbicida suficiente.



PROCEDIMIENTO DE DESPUES DEL BROTE

	Cacahueta	Patata	Guisantes	Aroz	Stellaria	Senecio	Matricaria	Lamium	Centauras	Amaranthus	Chrysanthemum	Ipomea	Avena	Alopecurus	Echinochloa	Setaria	Digitaria	Sorghum	Poa	
Compuestos de acuerdo con el invento	10	7	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ester (3-(3-ciclopropilurei do)-fenílico) de ácido metilcarbámico	10	7	7	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ester (3-(3-ciclopropilurei do)-fenílico) de ácido etil carbámico	10	7	7	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ester (3-(3-ciclopropilurei do)-fenílico) de ácido ciclopropilcarbámico	10	8	10	7	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1
Ester (3-(3-ciclopropilurei do)-fenílico) de ácido ter-butilcarbámico	10	-	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Ester (3-(3-ciclopropilurei do)-fenílico) de ácido isopropilcarbámico	10	8	5	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ester (3-(3-ciclopropilurei do)-fenílico) de ácido alil carbámico	10	7	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	4	3

PROCEDIMIENTO DE DESPUES DEL BROTE

Compuestos de acuerdo con el invento

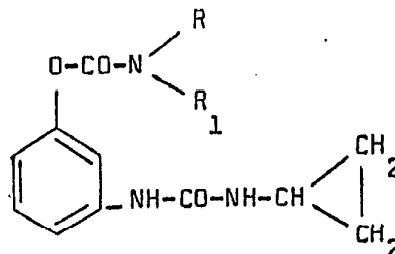
	Cacahuete	Patata	Guisantes	Arroz	Stellaria	Senecio	Matricaria	Lamium	Centauria	Amaranthus	Chrysanthemum	Ipomea	Avena	Alopecurus	Echinochloa	Setaria	Digitaria	Sorghum	Poa
Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenilico) de ácido propilcarbámico	10	-	8	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenilico) de ácido butilcarbámico	10	8	8	8	0	0	0	0	0	0	0	0	-	2	0	0	0	3	0
Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenilico) de ácido ciclohexilcarbámico	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	-	2	3	0	3	-	3
Ester (3-(3-ciclopropilureido)-fenilico) de ácido 3-metilcarbámico	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	1	0	0	-	2
Agente comparativo (de acuerdo con la DT-OS 1518815)																			
N-propil-(N'-(3-N"-metilcarbamoiloxi)-fenil)-urea	10	10	10	10	1	0	0	0	4	4	0	0	5	6	6	8	8	10	7
TESTIGO NO TRATADO	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

0 = total destrucción

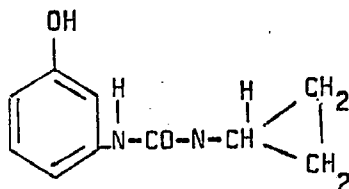
10 = ningún daño

- REIVINDICACIONES -

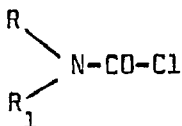
1.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carbámicos de la fórmula general



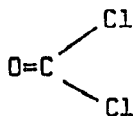
5 en la que R y R<sub>1</sub> son iguales o diferentes y en cada caso significan hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático, un radical hidrocarbonado alifático sustituido, un radical hidrocarbonado cicloalifático, un radical hidrocarbonado cicloalifático sustituido, un radical hidrocarbonado aromático,  
 10 un radical hidrocarbonado aromático sustituido, un radical heterocíclico, o en que R y R<sub>1</sub> en común con el átomo de nitrógeno significan un radical heterocíclico; en donde R y R<sub>1</sub> pueden significar en cada caso hidrógeno, alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcohol C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-fenilo, halógenofenilo, alcoxil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-fenilo,  
 15 trifluorometilfenilo, nitrofenilo o naftilo, pudiendo los radicales fenilo y naftilo estar sustituidos una o dos veces de modo igual o diverso, caracterizado porque 1-ciclopropil-(3-(3-hidroxi-propilhidroxifenil)-urea de la fórmula



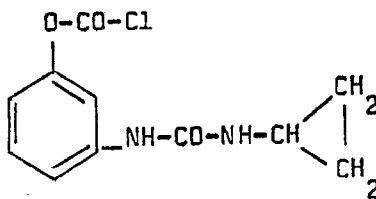
a) se hace reaccionar con cloruros de carbamoilo de la fórmula general



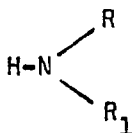
5 en presencia de agentes fijadores de ácidos; o b) se hace reaccionar con fosgeno de la fórmula



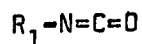
para formar compuestos de la fórmula



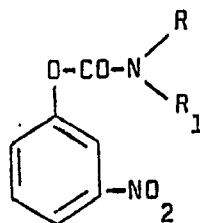
10 eventualmente en presencia de un agente fijador de ácidos, y a continuación se lleva a reacción con aminas de la fórmula general



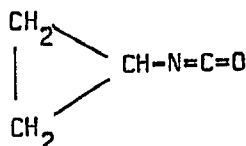
o c) si R significa hidrógeno - se hace reaccionar con isocianatos de la fórmula general



o se hidrogenan catalíticamente, convenientemente con utilización de níquel Raney, ésteres (3-nitrofenílicos) de ácido carbámico de la fórmula general



para formar las correspondientes aminas, que a continuación son hechas reaccionar con ciclopropilisocinato de la fórmula



10 para formar los deseados productos del procedimiento, y éstos se aislan luego teniendo R y R<sub>1</sub> los significados arriba indicados.

## 2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS CARBAMICOS".

15 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veintisiete hojas es -

critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 JUL. 1977

*Faus*  
*Est*

*AS*