

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 473008	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	31 AGO. 1978	

(Case 5-11956)

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 1A01N	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE OXIMA, EN ESPECIAL OXINOCARBAMATOS Y OXINOCARBONATOS".

71 SOLICITANTE (ES)
CIBA-GEIGY AG
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)
72 INVENTOR (ES)
Dr. Henry Martin
73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG
74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a oximocarbamatos y oximocarbonatos de la fórmula general I

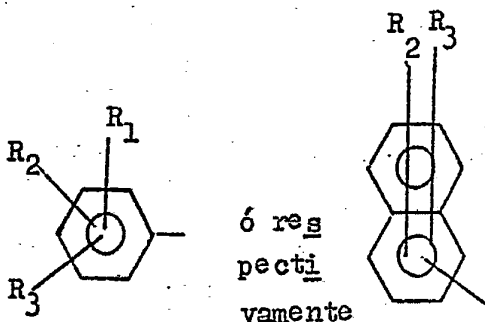


5. a su síntesis, a nuevos agentes a base de estos compuestos y al uso de estos agentes, o respectivamente los compuestos, para la protección de plantas de cultivo frente a los productos agresivos de la Química agraria.

En la fórmula I significan:

10. Ar, a elección,
 - un radical fenílico o naftílico de la fórmula

15.



20.

- un anillo furánico o tiofénico, eventualmente substituído por halógeno, por NO₂ o por alquilo inferior, o

- uno de los radicales -COOR₄ o -CO-R₈;

X = - CN, alcanoílo inferior, un radical de éster carboxílico, -COOH, hidrógeno, un

25.

radical carbonamídico, halógeno o alquilo inferior;

- R_1 - hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, alcoxilo inferior o un radical fenoxílico en posición para, eventualmente substituído, dos veces a lo sumo, por halógeno, -CN, NO_2 o CF_3 ;
5. R_2 y R_3 - independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno, NO_2 , alquilo inferior, haloalquilo o alcoxilo inferior;
10. R_4 - un grupo alifático, cicloalifático o aralifático, aunque un radical aromático puede estar substituído fundamentalmente tal como se ha indicado para R_2 y R_3 y suplementariamente con -CN;
- R_7 a elección,
15. a) un radical $-N(R_5)(R_6)$, donde R_5 representa hidrógeno o alcoxilo inferior o significa R_6 , mientras que R_6 significa un grupo alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico, aunque un radical aromático puede estar substituído fundamentalmente tal como se ha indicado para R_2 y R_3 ,
20. b) un radical $-YR_7$, donde Y denota oxígeno o azufre y R_7 tiene el significado que se ha indicado para R_6 ; y
25. R_8 a elección,
- a) un radical $-N(R_9)(R_{10})$, donde R_9 representa hidrógeno, alquilo inferior o cicloalquilo

5. y R_{10} tiene el significado de R_6 o denota hidrógeno; o bien R_9 y R_{10} junto con el -N forman un anillo de 3 a 7 eslabones, el cual puede estar substituído con grupos de alquilo inferior,
- b) un radical $-NH-CONHR_{10}$.

Los compuestos de la fórmula I constituyen por lo tanto: a) carbamatos o bien b) (tio)carbonatos.

10. En la fórmula I debe entenderse por halógeno: flúor, cloro, bromo o yodo.

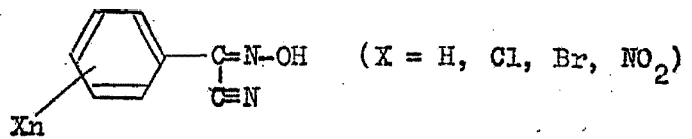
15. Los ésteres carboxílicos son ésteres alquílicos inferiores de ácido carboxílico. Las carbonamidas significan, además de $-CONH_2$, también amidas monoalquilsustituídas o simétrica o asimétricamente dialquilsustituídas, donde los grupos alquílicos constituyen alquilo inferior.

20. La expresión "alquilo", sola o como parte de un substituyente, comprende grupos alquílicos de C_1 a C_8 ramificados o no ramificados; "alquilo inferior" significa alquilo de C_1-C_4 . Ejemplos de ello son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario y asimismo los homólogos más altos amilo, isoamilo, hexilo, heptilo y octilo junto con sus isómeros. Como es lógico, los alcanofílos o los cianoalquilos contienen un átomo de C suplementario.
- 25.

- El concepto de "grupo alifático" incluye tanto radicales saturados (alquilos) como insaturados (alquénilos, alcadiénilos, alquinilos), substituídos por halógeno, substituídos por ciano e interrumpidos por oxígeno, los cuales contienen a lo sumo 8 átomos de carbono. El concepto "grupo aromático", en la definición de los substituyentes R_4 , R_5 y R_6 , comprende fenilo y naftilo. Correspondiendo a las dos definiciones anteriores debe interpretarse el concepto de radical aralifático: un radical aralifático comprende un grupo arílico, como fenilo, eventualmente substituído de una a tres veces, o también naftilo, que está ligado al resto de la molécula por medio de alquilo inferior o alquénilo inferior. Ejemplos de ello son los cuerpos fundamentales bencilo, fenetilo, fenilalilo y asimismo los homólogos.
- 5.
- 10.
- 15.

- El concepto de radical heterocíclico comprende sistemas cíclicos de 5 a 10 eslabones con 1 ó 2 anillos y un máximo de 3 heteroátomos de la serie N, O o S. Grupos cicloalquílicos de C_3 - C_7 son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. Los radicales cicloalifáticos corresponden a estos sistemas cíclicos, pero además pueden contener, según la posibilidad, uno o varios enlaces dobles.
- 20.

25. Las arilglioxilnitriloximas de la fórmula general



5. propuestas en la patente norteamericana 3.799.757 son de acción insuficiente como inhibidores del crecimiento y fitorreguladores; además, carecen de estabilidad y se descomponen ya al cabo de breve tiempo. No se ha dado a conocer acción como antídoto de los herbicidas.
10. En cambio, las oximas de la fórmula I tienen aptitud excelente para resguardar a las plantas de cultivo, como el mijo cultivado, el arroz, el maíz, las especies cereales (trigo, centeno, cebada, avena), el algodón, la remolacha azucarera, la caña de azúcar,
15. la soja, etc., del ataque de los productos agresivos de la Química agraria, particularmente de herbicidas de las más diversas clases, como triacinas, derivados de fenilurea, carbamatos, tiolcarbamatos, haloacetanilidas, ésteres halofenoxiacéticos, ésteres fenoxifenoxiacéticos y -propiónicos sustituidos, ésteres
20. piridinofenoxi-acéticos y -propiónicos sustituidos, derivados de ácido benzoico, etc., siempre que éstos no actúen selectivamente o con selectividad bastante, o sea que además de perjudicar a las malas hierbas que
25. se hayan de combatir perjudiquen más o menos a las plantas de cultivo. El invento atañe también a los agentes que contengan estos ésteres oxímicos de la fórmula I junto con herbicidas.

- Como contravenenos o antídotos se han propuesto ya diversas materias capaces de antagonizar específicamente la acción nociva de un herbicida sobre las plantas de cultivo, es decir, de proteger las plantas de cultivo sin por ello influir perceptiblemente en la acción herbicida sobre las malas hierbas que se hayan de combatir. Con tal fin un antídoto de esta índole, llamado también "safener", puede ser usado, según sus propiedades, para el tratamiento preliminar de la simiente de la planta de cultivo (desinsectación de la semilla o de los plantones) o antes de la siembra en los surcos de sembradura o como mezcla para tanque, por sí solo o junto con el herbicida, antes o después de la brotación de las plantas. El tratamiento en pre-emergencia incluye tanto el tratamiento de las extensiones de labranza antes de la siembra (ppi = pre plant incorporation) como el tratamiento de las extensiones sembradas pero sin vegetación todavía.
- 5.
- 10.
- 15.

- Así, la patente británica 1.277.557 describe el tratamiento de las semillas o los brotes del trigo y el sorgo con ciertos ésteres de ácido oxámico y amidas antes del ataque por medio de N-metoximetil-2',6'-dietil-cloroacetanilida (Alachlor). Otras referencias literarias (DE-OS 1.952.910, DE-OS 2.245.471, patente francesa 2.021.611) proponen antídotos para el tratamiento de los cereales y de las semillas de maíz y de arroz con el fin de resguardarlos del ataque de tiol-
- 20.
- 25.

5. carbamatos herbicidas. En la DE-PS 1.576.676 y la patente norteamericana 3.131.509 se proponen hidroxiamino-acetanilidas e hidantoínas para la protección de las semillas de los cereales frente a carbamatos como IPC, CIPC, etc. Sin embargo, en el desarrollo ulterior todos estos preparados se han revelado insuficientes.

10. Cabe destacar especialmente como antídotos los compuestos de la fórmula I en los que Ar es un radical de fenilo o naftilo tal como se ha definido antes y los demás substituyentes tienen el significado siguiente:

15. X = ciano, hidrógeno, alcanoilo inferior, un radical de éster carboxílico, un radical carbonamídico o alquilo inferior,

R₁ = hidrógeno, halógeno o un radical fenoxílico en posición para, eventualmente substituído un máximo de dos veces por halógeno, CN o CF₃,

20. R₂ y R₃ = independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, haloalquilo o alcoxilo inferior,

mientras que Y, R₅, R₆ y R₇ tienen el mismo significado que se les ha asignado antes. Este subgrupo se llamará "Grupo de Compuestos Ia".

25. Entre estos compuestos del Grupo Ia, el Grupo Ib constituye uno de los grupos preferidos de los compuestos antídotos y en él:

- Ar = un radical fenílico tal como se ha definido antes,
- X = ciano, hidrógeno, acetilo, -COO-alquilo inferior, -COONH₂, -COONH-alquilo inferior, -COON-(alquilo inferior)₂ o metilo,
5. R₁ = hidrógeno,
- R₂ y R₃ = hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, CF₃, metoxilo o etoxilo,
- R₅ = representa hidrógeno, alquilo inferior, alcoxilo inferior,
10. R₆ = un grupo alifático o un radical (eventualmente substituído por halógeno, alquilo inferior, CF₃, metoxilo o etoxilo) fenílico,
- Y = oxígeno o azufre y
15. R₇ tiene el significado que se ha expuesto antes para R₆.

Un grupo importante de antídotos lo constituyen los compuestos de la fórmula I en los que Ar significa un anillo tiofénico, eventualmente substituído por halógeno o por alquilo inferior, y los substituyentes X, Y, R₅, R₆ y R₇ tienen el mismo significado que se les ha asignado para el Grupo de Compuestos Ia y, preferentemente, el que se les ha asignado para el Grupo de Compuestos Ib.

25. Otro grupo importante de antídotos para la protección de las plantas de cultivo frente a los herbicidas es el subgrupo de la fórmula I en el que Ar sig-

- nifica uno de los radicales $-\text{COOR}_4$ o $-\text{COR}_8$, donde R_4 es un grupo alifático inferior con un máximo de 4 átomos de C o fenilo y en la definición de R_8 los sustituyentes R_9 y R_{10} significan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo inferior o fenilo, eventualmente substituído por halógeno, por CF_3 o por alquilo inferior, mientras que los sustituyentes X, Y, R_5 , R_6 y R_7 tienen el significado que se les ha asignado para el Grupo de Compuestos Ia y preferentemente para el Grupo de Compuestos Ib.
- 5.
- 10.

- Sorprendentemente, las oximas de la fórmula I tienen la propiedad de proteger las plantas de cultivo del ataque de los productos de la Química agraria fito-agresivos, particularmente de los herbicidas de las más diversas clases de materias, entre ellas las 1,3,5-triacinas, las 1,2,4-triacinonas, los derivados de fenilurea, los carbamatos, los tiolcarbamatos, los ésteres de ácido fenoxiacético, los ésteres de ácido fenoxipropiónico, las haloacetanilidas, los ésteres de ácido halofenoxiacético, los ésteres de ácido fenoxifenoxi-acético y -propiónico, los ésteres de ácido piridinoxifenoxi-acético y -propiónico substituídos, los derivados de ácido benzoico, etc., siempre que éstos no sean tolerantes para los cultivos o resulten insuficientemente tolerantes para ellos.
- 15.
- 20.
- 25.

Un contraveneno o antídoto tal de la fórmula I puede, según la finalidad de empleo, utilizarse para

- el tratamiento preliminar de la semilla de las plantas de cultivo (desinsectación de la semilla o de los plántones), aplicarse al terreno antes o después de la siembra o aplicarse por sí solo o junto con el herbicida antes o después de la brotación de las plantas. El tratamiento de las plantas o de la semilla con el antídoto puede pues fundamentalmente efectuarse con independencia del momento de la aplicación de los productos químicos fitotóxicos. Pero también puede realizarse simultáneamente (mezcla para tanque).
- 5.
- 10.

- El tratamiento en preemergencia incluye tanto el tratamiento de las extensiones de cultivo antes de la siembra (ppi = "pre plant incorporation") como el tratamiento de las extensiones de cultivo sembradas, pero sin vegetación todavía.
- 15.

- Las cantidades de aplicación del antídoto en relación al herbicida se orientan en gran medida según el tipo de empleo. Siempre que se efectúe un tratamiento del campo, las cantidades de antídoto de la fórmula I respecto a los productos químicos fitotóxicos son de 1:100 a 5:1, preferentemente de 1:20 a 1:1. En la desinsectación de las semillas y medidas semejantes de finalidad protectora se necesitan sin embargo cantidades mucho menores de antídoto en comparación con las cantidades de herbicida empleadas más tarde, por ejemplo, por hectárea de superficie cultivada (por ejemplo, de 1:3000 a 1:1000 aproximadamente). Nor-
- 20.
- 25.

malmente las medidas protectoras como la desinsectación de las semillas con un antídoto de la fórmula I y el posible tratamiento ulterior del terreno con productos químicos agrarios se hallan en relación informal. Las semillas y el material vegetal tratados preliminarmente pueden más tarde entrar en contacto con diferentes productos químicos en la agricultura, la jardinería y la silvicultura.

El invento atañe pues también a los agentes protectores de las plantas de cultivo que contengan como materia activa un antídoto de la fórmula I junto con los vehículos que son habituales. Tales agentes pueden en ocasiones estar mezclados suplementariamente con los productos químicos agrarios de cuya influencia haya que resguardar las plantas de cultivo, por ejemplo con un herbicida.

Plantas de cultivo son, en el ámbito de éste invento, todas las plantas que en cualquier forma produzcan materias aprovechables (semillas, raíces, tallos, bulbos, hojas, flores, substancias extractivas, como aceites, azúcar, almidón, albúmina, etc.) y que con este fin se cultivan y cuidan. A tales plantas pertenecen, por ejemplo, todas las especies de cereales, el maíz, el arroz, el mijo de cultivo, la soja, las habichuelas, los guisantes, las patatas, las hortalizas, el algodón, la remolacha azucarera, la caña de azúcar, las nueces, el tabaco, el lúpulo; pero también las plantas de adorno y los árboles frutales, como los ba-

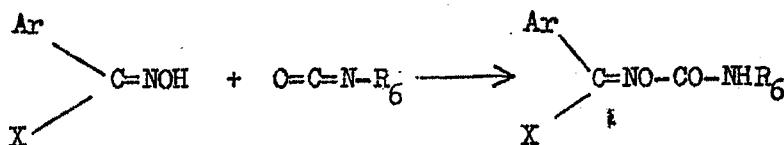
naneros, los cacaoteros y los árboles del caucho natural. Esta reseña no implica ninguna limitación. Fundamentalmente se puede aplicar un antídoto en todas partes donde haya que proteger una planta de cultivo de la fitotoxicidad de un producto químico.

5.

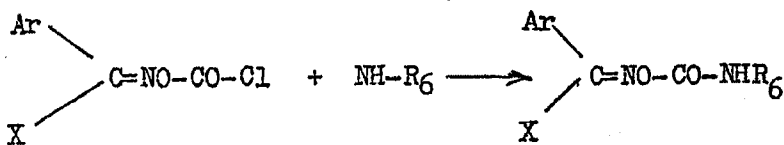
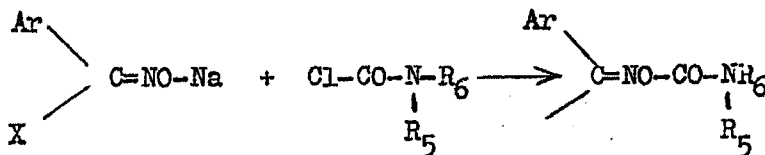
Los compuestos de la fórmula I pueden sintetizarse a partir de las oximas libres por varios procedimientos que a continuación se reseñan esquemáticamente:

10.

a) Carbamatos

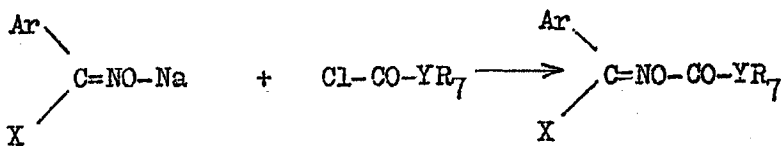


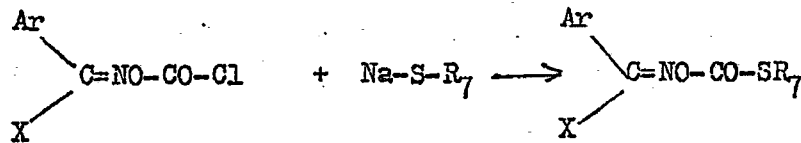
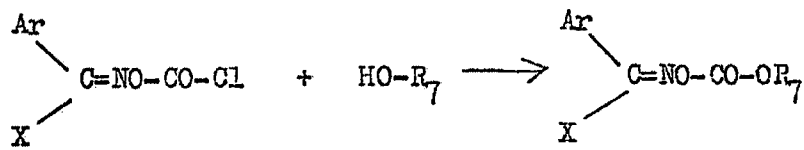
15.



20.

b) (Tio)carbamatos





5. (En los esquemas anteriores, Na significa sodio u otro metal alcalino).

10. Para la obtención de los compuestos de la fórmula I son aptos en principio todos los disolventes que en las condiciones de la reacción se comporten indiferentemente. Por ejemplo, los hidrocarburos, pero sobre todo los disolventes polares como el acetonitrilo, el dioxano, el cellosolve, la DMF y también cetonas como la metiltilcetona, la acetona, etc. Los disolventes portadores de grupos hidroxílicos están

15. excluidos.

Las temperaturas se hallan en el intervalo de -10°C a unos 150°C y preferentemente entre 20° y 120°C .

20. En calidad de agentes desdobladores de haluro de hidrógeno pueden utilizarse bases como las aminas terciarias (trietilamina, trietilendiamina, piperidina, etc.). En algunos casos basta también una suspensión de sosa en el medio reaccional anhidro. Las oximas aparecen en dos formas estereomeras, la forma

25. syn y la forma anti. En el contexto de esta descripción deben entenderse por consiguiente ambas formas estereo-

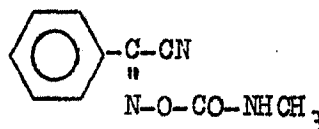
isómeras por sí solas y como mezclas en cualquier proporción recíproca.

Los ejemplos que siguen explican la síntesis de las nuevas oximas de la fórmula I. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

10.

Síntesis de



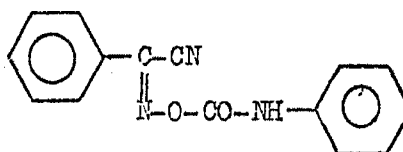
15.

20.

Se depositaron en 100 cc de acetonitrilo 23,5 g (0,16 moles) de bencilcianuroxima. Después de haber añadido 25 cc de isocianato de metilo y una pequeña cantidad de acción catalítica de diazabicyclooctano, se calentó la mezcla reaccional hasta 50° C, con lo que el producto final se segregó al cabo de breve tiempo. Se le dejó en reposo durante la noche, se le separó por succión, se le lavó con acetonitrilo y luego se le secó a 60° con hexano: 29,2 g (= 89,8 % de la teoría); punto de fusión, 172-175° C.

Ejemplo 2

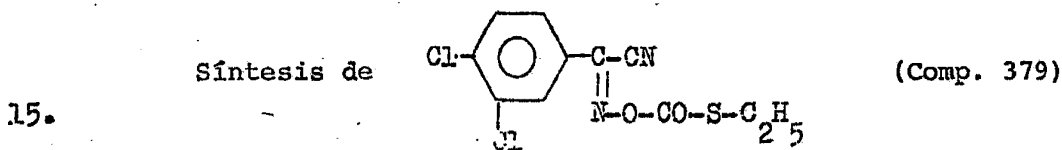
Síntesis de



(Comp. 53)

5. Se depositaron en 100 cc de acetonitrilo 14,6 g (0,1 mol) de bencilcianuroxima y se trataron con 18,7 g (0,1 mol) de isocianato de 3-trifluorometilfenilo y con una pequeña cantidad, de acción catalítica, de diazabicyclooctano. La reacción se inició inmediatamente y la mezcla reaccional se calentó así hasta unos 50°. Se la continuó agitando en el baño de agua por 4 horas, se separó por succión el producto final precipitado, se le lavó con acetonitrilo y se le secó en vacío a 50°. Se obtuvieron 25,5 g de producto final con punto de fusión de 172-173°.

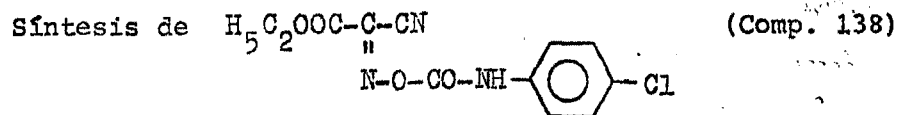
Ejemplo 3



20. A una mezcla de 11,9 g (0,05 moles) de la sal sódica de la 3,4-diclorobencilcianuroxima en 50 cc de acetonitrilo se añadieron a gotas 6,3 g (0,05 moles) de éster S-etílico de ácido clorotiofórmico. Se calentó luego la mezcla reaccional, se hirvió en reflujo por 4 horas y se concentró en vacío. El residuo se trató con cloruro de metileno, se removi6 con carb6n activado y se filtr6. Evaporando el filtrado, se obtuvieron 11,2 g (= 73,7 % de la teoría) del producto final, en forma de aceite.

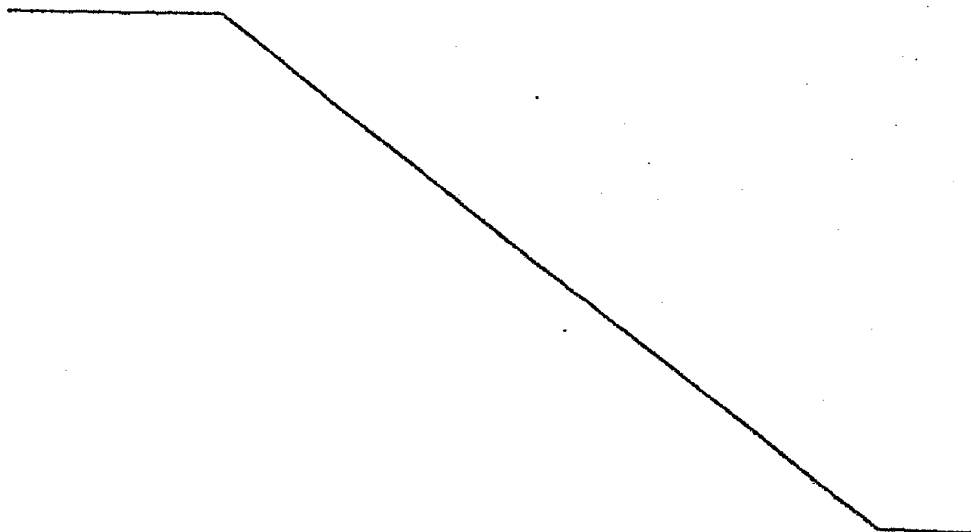
25.

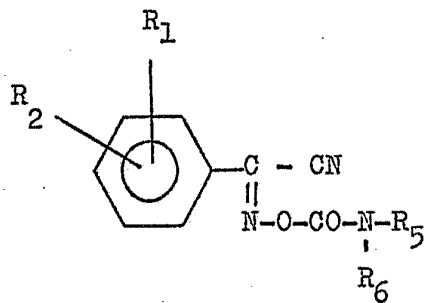
Ejemplo 4




5r Se depositaron en el matraz agitador 14,2 g (0,1 mol) de oxima de éster etílico de ácido cianoacético en 100 cc de acetonitrilo. Agitando, se añadió a gotas una solución de 15,3 g de isocianato de p-clorofenilo en 20 cc de acetonitrilo y se agitó la mezcla reaccional a 60-70° durante 5 horas. Luego se filtró en caliente la solución y se enfrió el filtrado en agua de hielo. Se separó por filtración el producto final cristalizado, se le lavó con acetonitrilo-hexano y se le secó. Punto de fusión: 147-148° C.

10. De esta misma manera y por uno de los métodos indicados antes pueden sintetizarse los carbamatos siguientes, de la fórmula





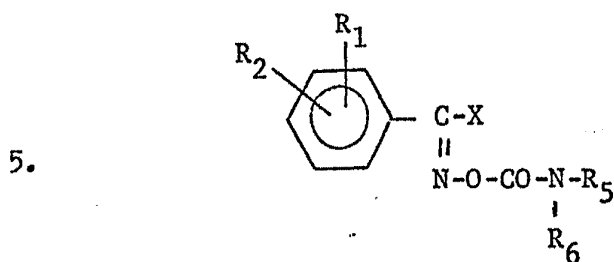
5.

Comp. nº	R ₁	R ₂	R ₅	R ₆	Constante física	
10.	1	H	H	H	CH ₃	p.f. 172-175°
	2	H	H	H	C ₂ H ₅	p.f. 93-96°
	3	H	H	H	n-C ₃ H ₇	p.f. 89-91°
	4	H	H	H	isoC ₃ H ₇	p.f. 92-94°
	5	H	H	H	n-C ₄ H ₉	p.f. 98-101°
	6	H	H	H	tert.C ₄ H ₉	sólido
15.	7	H	H	H	-CH ₂ CH ₂ -Cl	p.f. 138-141°
	8	H	H	H	-CH ₂ -O-CH ₃	
	9	H	H	H		
	10	H	4-Cl	H	n-C ₄ H ₉	p.f. 124-126°
	11	H	4-Cl	H	-CH ₂ -O-CH ₃	p.f. 110-114°
20.	12	H	4-Cl	H	tert.C ₄ H ₉	p.f. 102-105°
	13	H	4-Cl	H	isoC ₃ H ₇	p.f. 140-144°
	14	H	4-Cl	H	CH ₃	p.f. 191-193°
	15	H	4-Cl	H	C ₂ H ₅	p.f. 105-108°
	16	H	4-Cl	H	nC ₃ H ₇	p.f. 112-113°

Comp. nº	R ₁	R ₂	R ₅	R ₆	Constante física
	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	p.f. 152-154°
	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	p.f. 124-128°
5.	3-Cl	4-Cl	H	tert.C ₄ H ₉	sólido
	H	4-Br	CH ₃	CH ₃	p.f. 113-115°
	2-Cl	4-Cl	H	isoC ₃ H ₇	p.f. 92-93°
	H	4-Cl	CH ₃	CH ₃	p.f. 131-132°
	2-Cl	4-Cl	CH ₃	CH ₃	sólido
10.	4-t.C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	p.f. 162-165°
	4-t.C ₄ H ₉	H	H	C ₂ H ₅	sólido
	4-t.C ₄ H ₉	H	H	nC ₃ H ₇	sólido
	4-t.C ₄ H ₉	H	H	tert.C ₄ H ₉	aceite
	H	4-CH ₃ O	H	H	
	H	4-CH ₃ O	H	CH ₃	p.f. 182-184°
15.	H	4-CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	p.f. 106-110°
	H	4-CH ₃ O	H	isoC ₃ H ₇	p.f. 129-131°
	H	4-(CH ₃) ₂ N-	H	CH ₃	
	H	4-C ₂ H ₅ O	H	CH ₃	
	H	4-C ₂ H ₅ O	H	isoC ₃ H ₇	
	H	4-NO ₂	H	CH ₃	
20.	H	3-CF ₃	H	CH ₃	p.f. 150-151°
	H	3-CF ₃	H	C ₂ H ₅	
	H	3-CF ₃	H	H	
	H	3-CF ₃	CH ₃	CH ₃	
	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	aceite
	H	3-CF ₃	H	nC ₄ H ₉	
25.	H	H	H	-C ₆ H ₅	p.f. 132-134°
	H	H	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 184-186°
	H	H	H	-C ₆ H ₄ -CH ₃ (4)	p.f. 153-154°
	H	4-t.C ₄ H ₉	H	-C ₆ H ₅	p.f. 131-133°
	3-Cl	4-Cl	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	
	3-Cl	4-Cl	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	p.f. 210-213°

Comp. nº	R ₁	R ₂	R ₅	R ₆	Constante física	
	48	3-Cl	4-Cl	H	-C ₆ H ₃ Cl(3) isoC ₃ H ₇ (4)	p.f.172-175°
	49	H	H	H	-C ₆ H ₄ -CF ₃ (4)	p.f.188-190°
	50	H	H	H	-C ₆ H ₃ Cl(3)CF ₃ (4)	p.f.207-208°
5.	51	H	H	H	-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ (3,5)	p.f.196-198°
	52	H	H	H	-C ₆ H ₄ -F(4)	p.f.159-161°
	53	H	H	H	-C ₆ H ₄ -CF ₃ (3)	p.f.172-173°
	54	H	4-Cl	H	-C ₆ H ₄ -CF ₃ (3)	p.f.187-190°
	55	H	4-Cl	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f.204-205°
10.	56	H	4-Cl	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	p.f. 204-205°
	57	H	4-Cl	H	-C ₆ H ₃ Cl(3) isoC ₃ H ₇ (4)	p.f. 150-151°
	58	H	4-Cl	H	-C ₆ H ₅	p.f. 148-150°
	59	2-Cl	4-Cl	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	sólido
	60	4-t.C ₄ H ₉	H	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 131-133°
15.	61	4-t.C ₄ H ₉	H	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	p.f. 68-71°
	62	4-t.C ₄ H ₉	H	H	-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ (3,5)	p.f. 58-60°
	63	H	3-CF ₃	H	-C ₆ H ₄ (CF ₃)(3)	
	64	H	3-CF ₃	H	-C ₆ H ₄ (CF ₃)(4)	
	65	H	4-CH ₃	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	
20.	66	H	4-C ₂ H ₅ O	H	-C ₆ H ₄ -CF ₃ (3)	
	67	H	3-CF ₃	H	-C ₆ H ₅	p.f. 141-143°
	68	H	3-CF ₃	H	-isoC ₃ H ₇	p.f. 116-118°
	69	2-Cl	4-Cl	H	-C ₆ H ₅	p.f. 163-164°
	70	2-Cl	4-Cl	H	-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ (3,5)	p.f. 110-113°
	71	2-Cl	4-Cl	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 152-153°
25.	72	4-t.C ₄ H ₉	H	H	-C ₆ H ₄ (CF ₃)(3)	p.f. 136-140°

lo mismo que los carbamatos siguientes, de la fórmula

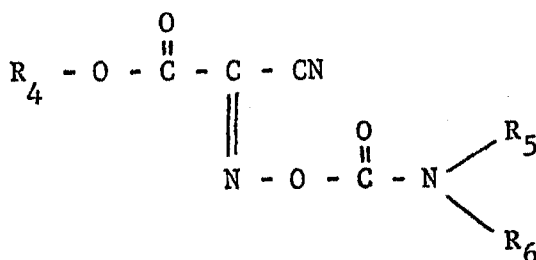


Comp. no	X	R ₁	R ₂	R ₅	R ₆	Constante física	
10.	73	CH ₃	H	H	H	CH ₃	p.f. 97-99°
	74	COCH ₃	H	H	H	CH ₃	
	75	H	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	p.f. 137°
	76	H	H	H	H	CH ₃	p.f. 92-94°
	77	H	H	4-Cl	H	CH ₃	p.f. 133-136°
15.	78	H	H	4-(CH ₃) ₂ N	H	CH ₃	
	79	CH ₃	H	4-(C ₂ H ₅) ₂ N	H	CH ₃	
	80	CH ₃	3-NO ₂	H	H	CH ₃	
	81	H	3-CF ₃	H	H	CH ₃	
	82	-COOC ₂ H ₅	3-CF ₃	H	H	CH ₃	
20.	83	H	4-CH ₃ O	H	H	CH ₃	
	84	CH ₃	4-CH ₃ O	H	H	CH ₃	
	85	H	3-NO ₂	H	H	CH ₃	
	86	H	2-NO ₂	H	H	CH ₃	
	87	-COCH ₃	H	H	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	
25.	88	-COCH ₃	H	H	H	-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ (2,4)	
	89	H	H	H	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 145-146°
	90	H	2-Cl	6-Cl	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 142-144°
	91	CH ₃	H	H	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 105-106°
	92	-COCH ₃	H	H	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 297-298°
	93	H	H	4-Cl	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 151-152°
	94	H	H	4-Cl	H	-C ₆ H ₅	p.f. 106-109°

Comp. nº	X	R ₁	R ₂	R ₅	R ₆	Constante física
95	H	H	4-Cl	H	-C ₆ H ₄ -CH ₃ (3)	p.f. 119-121°
96	H	H	4-Cl	H	-C ₆ H ₄ -F(4)	p.f. 130-132°
97	H	H	4-Cl	H	-C ₆ H ₄ NO ₂ (4)	
5. 98	-COOC ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	
99	-COOCH ₃	H	H	H	CH ₃	
100	-COOt.C ₄ H ₉	H	H	H	CH ₃	
101	-COOCH ₃	H	4-Br	H	CH ₃	
102	-COOC ₂ H ₅	H	3-CF ₃	H	CH ₃	
10. 103	-COOCH ₃	H	4-Cl	H	-C ₆ H ₅	
104	-CONHCH ₃	H	H	H	CH ₃	
105	-CONH ₂	H	H	H	CH ₃	
106	-CONHisoC ₃ H ₇	H	H	H	CH ₃	
107	-CONHCH ₃	H	4-CH ₃	H	CH ₃	
15. 108	-CONHCH ₃	H	4-Cl	CH ₃	CH ₃	
109	-CONHisoC ₄ H ₉	H	H	H	CH ₃	
110	-CONHt.C ₄ H ₉	H	4-Cl	H	CH ₃	

Comp. no	Ar	X	R ₅	R ₆	Constante física
131	H ₂ N-CO-	-CN	H	C ₂ H ₅	p.f. 116-120°
132	H ₂ N-CO-	-CN	H	-CH ₂ CH ₂ -Cl	p.f. 141-142°
133	H ₂ N-CO-	-CN	H	-nC ₃ H ₇	p.f. 113-116°
5. 134	H ₂ N-CO-	-CN	H	-isoC ₃ H ₇	p.f. 125-126°
135	H ₂ N-CO-	-CN	H	-nC ₄ H ₉	p.f. 92-96°
136	H ₂ N-CO-	-CN	H	-C ₆ H ₅	p.f. 174-175°
137	H ₂ N-CO-	-CN	H	-C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	p.f. 182-183°
10. 138	C ₂ H ₅ OOC-	-CN	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 147-148°
139	C ₂ H ₅ OOC-	-CN	H	CH ₃	p.f. 101-103°
140	2-tienilo	-CN	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	aceite
141	(5Cl)2-tienilo	-CN	H	CH ₃	p.f. 186°
142	(5Cl)2-tienilo	-CN	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 185°
143	(5Cl)2-tienilo	-CN	H	-C ₆ H ₃ Cl(4)CF ₃ (3)	p.f. 184°

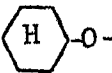
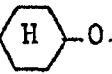
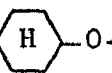
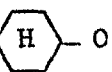
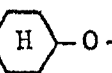
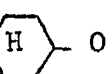
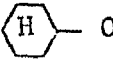
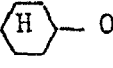
y los carbamatos siguientes, de la fórmula













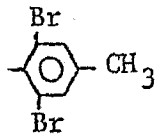
5.

Comp. nº	R ₄	R ₅	R ₆	Constante física
144	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	p.f. 162°-163°
145	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	p.f. 147°-148°
146	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₅	p.f. 149-150°
10. 147	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₄ NO ₂ (3)	p.f. 166-167°
148	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₄ Cl(3)	p.f. 162-163°
149	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 157-158°
150	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₄ Cl(2)	p.f. 136-138°
151	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	p.f. 127-128°
15. 152	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₄ (OC ₄ H ₉ (i))(4)	p.f. 139-140°
153	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	p.f. 162-163°(desc.)
154	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₃ Cl(3)Br(4)	p.f. 170-171°
155	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,5)	p.f. 164-165°
156	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₃ CH ₃ (2)Cl(3)	p.f. 118-120°
157	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₃ CH ₃ (2)Cl(4)	p.f. 119-120°
20. 158	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₃ Br(2)CH ₃ (4)	p.f. 134-135°
159	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ (2,4)	p.f. 115-117°
160	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₃ Cl(2)NO ₂ (4)	p.f. 165-166° (desc.)
161	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 143-145°
162	CH ₃ O-	H	-CH ₃	p.f. 122-123°
25. 163	CH ₃ O-	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	p.f. 72-74°

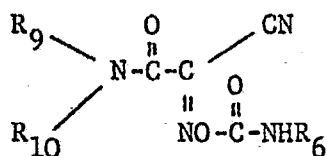
Comp. No.	R ₄	R ₅	R ₆	Constante física
164	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₅	p.f. 130-132°
165	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₄ Cl(2)	p.f. 81-82°
166	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₄ Cl(3)	p.f. 139-141°
5. 167	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 156-157°
168	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	p.f. 117-119°
169	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	p.f. 136-137°
170	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₄ NO ₂ (3)	p.f. 145-147°
171	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₄ CH ₃ (4)	p.f. 121-122°
172	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₄ (O-C ₄ H ₉ (i))(4)	p.f. 127-128°
10. 173	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	p.f. 160-161°
174	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,5)	p.f. 136-137°
175	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	p.f. 141-142°
176	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₃ Cl(2)NO ₂ (4)	p.f. 133-134°
177	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ (3,5)	p.f. 155-157°
15. 178	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₃ CH ₃ (2)Cl(4)	p.f. 90-91°
179	C ₂ H ₅ -O	H	-C ₆ H ₂ Cl ₃ (2,4,5)	p.f. 137-139°
180	C ₂ H ₅ -O	H	-CH ₃	p.f. 104-106°
181	C ₂ H ₅ -O	H	-CH ₂ Cl ₂	p.f. 73-75°
182	(s)C ₄ H ₉ -O	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 128°-130°
20. 183	(s)C ₄ H ₉ -O	H	-C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	p.f. 93°-95°
184	(s)C ₄ H ₉ -O	H	-C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	p.f. 109-110°
185	(s)C ₄ H ₉ -O	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	p.f. 140-141°
186	(s)C ₄ H ₉ -O	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,5)	p.f. 100-101°
187	(s)C ₄ H ₉ -O	H	-C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	p.f. 126-127°
25. 188	(s)C ₄ H ₉ -O	H	-CH ₃	p.f. 80-81°
189	(s)C ₄ H ₉ -O	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	p.f. 57-59°
190	CH ₂ =CH-CH ₂ -O	H	C ₆ H ₅	p.f. 103-105°
191	CH ₂ =CH-CH ₂ -O	H	C ₆ H ₄ Cl(3)	p.f. 118-120°
192	CH ₂ =CH-CH ₂ -O	H	C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 131-132°
30. 193	CH ₂ =CH-CH ₂ -O	H	C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	p.f. 106-107°
194	CH ₂ =CH-CH ₂ -O	H	C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	p.f. 121-123°

Comp. nº	R ₄	R ₅	R ₆	Constante física
195	CH ₂ =CH-CH ₂ -O	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	p.f. 126-127°
196	CH ₂ =CH-CH ₂ -O	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,5)	p.f. 130-131°
197	CH ₂ =CH-CH ₂ -O	H	C ₆ H ₂ Cl ₃ (2,4,5)	p.f. 124-126°
5. 198	CH ₂ =CH-CH ₂ -O	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	p.f. 61-63°
199	 -O-	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 141-142°
200	 -O-	H	-C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	p.f. 94-96°
10. 201	 -O-	H	-C ₆ H ₄ Cl(4)	p.f. 162-163°
202	 -O-	H	-C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	p.f. 131-132°
203	 -O-	H	-C ₆ H ₂ Cl ₃ (2,4,5)	p.f. 124-126°
15. 204	 -O-	H	-CH ₃	p.f. 99-101°
205	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}- \end{matrix}$	H	-C ₆ H ₄ Cl(3)	p.f. 136° (desc.)
20. 206	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}- \end{matrix}$	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	p.f. 138° (desc.)
207	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3\text{O}- \end{matrix}$	H CH ₃	-C ₆ H ₂ Cl ₃ (2,4,5) -CH ₃	p.f. 161° (desc.) p.f. 105-106°
25. 208	CH ₃ O	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	p.f. 156° (desc.)
209	 -O-	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	p.f. 107-108°
210	 -O-	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	p.f. 162-163°
211	CH ₃ O-	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	p.f. 162-163°

Comp. nº	R ₅	R ₆	R ₉	R ₁₀	Constante física
	H	C ₆ H ₅			p.f. 124-125°
	H	C ₆ H ₄ Cl(4)			p.f. 125-127°
5.	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)			p.f. 155-157°
	H	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)			p.f. 145° (desc.)
	H	-CH ₃			p.f. 90° (desc.)
	H	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	p.f. 46-50°
10.	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	p.f. 62-66°
	H	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	aceite
	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	p.f. 90°
	H	CH(CH ₃) ₂	H	H	p.f. 206-207°
	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	p.f. 72-76°
15.	H	CH ₂ CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	p.f. 99-101°
	H	C ₆ H ₄ Cl(3)			p.f. 159-161°
	H	C ₆ H ₄ CF ₃ (3)			p.f. 130-132°
20.	H	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)			p.f. 176-178°
	H	C ₆ H ₅	H	-C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	p.f. 163° (desc.)
	H	C ₅ H ₄ Cl(4)	H	-C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	p.f. 180° (desc.)
	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	H	-C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	p.f. 161° (desc.)
25.	H	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	H	-C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	p.f. 169° (desc.)

Comp. nº	R ₅	R ₆	R ₉	R ₁₀	Constante física
243	H	C ₆ H ₅	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 179° (desc.)
244	H	C ₆ H ₄ Cl(3)	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 154° (desc.)
245	H	C ₆ H ₄ Cl(4)	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 172° (desc.)
5. 246	H	C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 165° (desc.)
247	H	C ₆ H ₄ CH ₃ (3)	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 152° (desc.)
248	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 176° (desc.)
249	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,5)	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 185° (desc.)
250	H	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 162° (desc.)
10. 251	H	C ₆ H ₃ CH ₃ (2)Cl(4)	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 154° (desc.)
252	H	C ₆ H ₃ CH ₃ (2)Cl(3)	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 140° (desc.)
253	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	p.f. 172° (desc.)
254	H	C ₆ H ₉ Cl(3)	H	-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ (3,5)	p.f. 165° (desc.)
255	H	C ₆ H ₄ Cl(4)	H	-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ (3,5)	p.f. 179° (desc.)
15. 256	H	C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	H	-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ (3,5)	p.f. 188° (desc.)
257	H	C ₆ H ₄ Cl(4)	H	-C ₆ H ₃ Cl(2)NO ₂ (4)	p.f. 187° (desc.)
258	H	C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	H	-C ₆ H ₃ Cl(2)NO ₂ (4)	p.f. 198° (desc.)
259	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	H	-C ₆ H ₃ Cl(2)NO ₂ (4)	p.f. 198° (desc.)
260	H	C ₆ H ₃ Cl(2)NO ₂ (4)	H	-C ₆ H ₃ Cl(2)NO ₂ (4)	p.f. 185° (desc.)
20. 261	-CH ₃	-CH ₃			p.f. 104-105°
262	-CH ₃	-CH ₃	H	-C ₆ H ₃ CH ₃ (2)Cl(3)	p.f. 164° (desc.)
263	-CH ₃	-CH ₃	H	-C ₆ H ₄ CF ₃ (3)	p.f. 115-117°
264	-CH ₃	-CH ₃	H	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,5)	p.f. 162-164°
25. 265	-CH ₃	-CH ₃			p.f. 71-72°
266	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,5)	H		p.f. 120° (desc.)

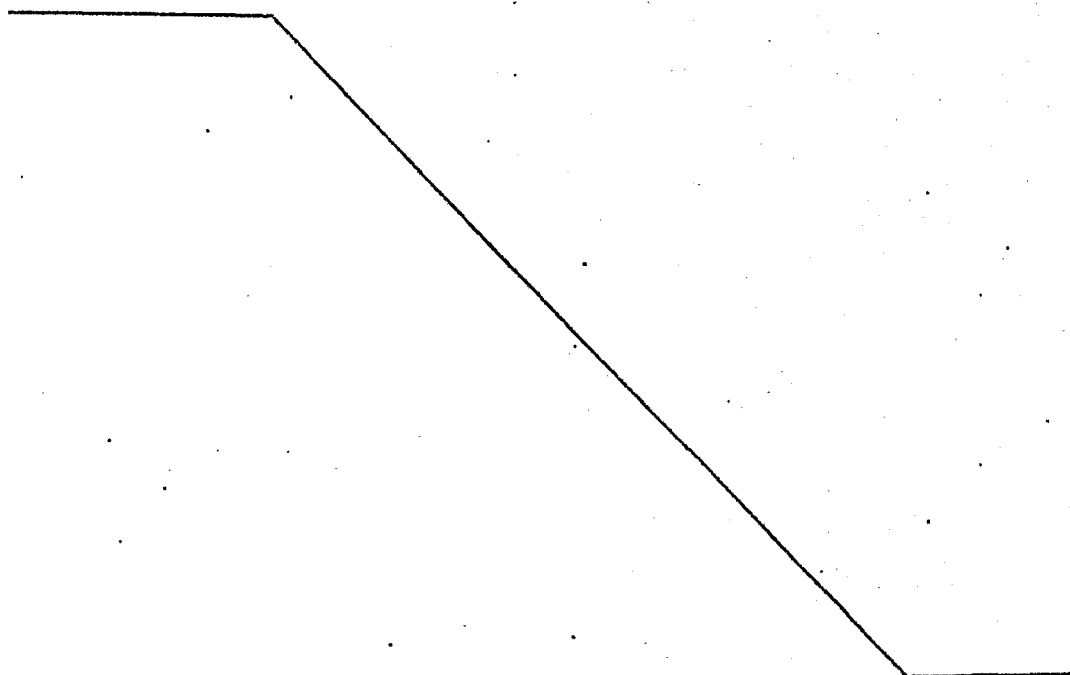
Comp. nº	R ₅	R ₆	R ₉	R ₁₀	Constante física
	H	C ₆ H ₄ Cl(3)	H	CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 154° (desc.)
	H	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	H	CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 175° (desc.)
	H	C ₆ H ₃ Cl(3)CF ₃ (4)	H	CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 139° (desc.)
5.	H	C ₆ H ₄ Cl(4)	H	CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 170° (desc.)
	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	H	CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 164° (desc.)
	H	-CH ₃	H	CH ₂ CH=CH ₂	p.f. 111-113°
	H	CH(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₅	p.f. 103-105°
	H	C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	p.f. 78-90°
10.	H	C ₄ H ₉	H	C ₂ H ₅	p.f. 70,5-74°
	H	C ₃ H ₇	H	CH ₃	p.f. 67-70°
	H	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	p.f. 116-118,5°
	H	C ₄ H ₉	H	CH ₃	p.f. 107-109°
	H	CH ₂ -CH ₂ -Cl	H	CH ₃	p.f. 105-106°
15.	H	C ₆ H ₄ Cl(4)	H	nC ₃ H ₅	p.f. 177-178°
	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	H	nC ₃ H ₅	p.f. 180° (desc.)
	H	C ₆ H ₃ Cl(3)CH ₃ (4)	H	nC ₃ H ₅	p.f. 166-167°
	H	-CF ₃	H	nC ₃ H ₅	p.f. 124-126°
	H	C ₆ H ₄ Cl(3)	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	p.f. 190° (desc.)
20.	H	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	aceite
	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	p.f. 173° (desc.)
	H	C ₆ H ₃ Cl(3)CF ₃ (4)	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	p.f. 182° (desc.)
	H	C ₆ H ₄ CF ₃ (4)	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,5)	p.f. 169° (desc.)
	H	CH ₃ CH ₂ Cl	H	H	p.f. 141-142°
25.	H	-CH ₃	H	CH ₃	p.f. 167-168°



5.	Comp. No	R ₆	R ₉	R ₁₀	Constante física
	291	C ₆ H ₄ Cl(3)	H	CH ₃	p.f. 177-178°
	292	C ₆ H ₄ Cl(3)	H	C ₂ H ₅	p.f. 166-167°
	293	C ₆ H ₄ Cl(3)	H	H	p.f. 203° (desc.)
	294	C ₆ H ₄ Cl(3)	CH ₃	CH ₃	p.f. 125-128°
10.	295	C ₆ H ₄ Cl(4)	H	CH ₃	p.f. 198-200°
	296	C ₆ H ₄ Cl(4)	H	H	p.f. 203° (desc.)
	297	C ₆ H ₄ Cl(4)	H	C ₂ H ₅	p.f. 180° (desc.)
	298	C ₆ H ₄ Cl(4)	CH ₃	CH ₃	p.f. 161-162°
	299	C ₆ H ₃ CH ₃ (4)Cl(3)	H	CH ₃	p.f. 180° (desc.)
15.	300	C ₆ H ₃ CH ₃ (4)Cl(3)	CH ₃	CH ₃	p.f. 144-146°
	301	C ₆ H ₃ CH ₃ (4)Cl(3)	H	C ₂ H ₅	p.f. 163-163,5°
	302	C ₆ H ₃ CH ₃ (4)Cl(3)	H	C ₄ H ₉ (n)	p.f. 142-145°
	303	C ₆ H ₃ CH ₃ (4)Cl(3)	H	H	p.f. 163-166°
	304	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	H	CH ₃	p.f. 195° (desc.)
20.	305	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	H	C ₂ H ₅	p.f. 175,5° (desc.)
	306	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	H	C ₄ H ₉	p.f. 167,5-170°
	307	C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	H	H	p.f. 192-193°
	308	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	H	CH ₃	p.f. 198° (desc.)
	309	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	H	C ₂ H ₅	p.f. 185° (desc.)
25.	310	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	H	H	p.f. 183° (desc.)
	311	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	H	C ₃ H ₇ (n)	p.f. 172° (desc.)
	312	C ₆ H ₃ CF ₃ (3)Cl(4)	H	C ₄ H ₉ (n)	p.f. 174-177°

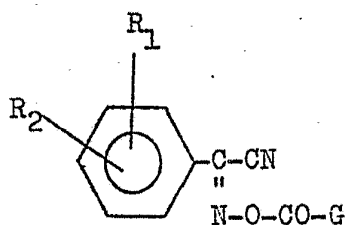
Cômp. nº	R ₆	R ₉	R ₁₀	Constante física
				p.f. 156-158°
				p.f. 191° (desc.)
				p.f. 183-185°
5.				p.f. 167-169°
				p.f. 149-150°
				p.f. 183° (desc.)
				p.f. 193° (desc.)
				p.f. 180° (desc.)
10.				p.f. 189° (desc.)
				p.f. 134-135°
				p.f. 155-157°
				p.f. 170° (desc.)
				p.f. 170-174°
15.				p.f. 200° (desc.)
				p.f. 159° (desc.)
				p.f. 194° (desc.)
				p.f. 190° (desc.)
				p.f. 109-110°
				p.f. 175° (desc.)
20.				p.f. 162-163,5°
				p.f. 156° (desc.)
				p.f. 177° (desc.)
				p.f. 116-120°
25.				p.f. 119,5-124°
				p.f. 113-116°
				p.f. 163-164°
				p.f. 197° (desc.)
				p.f. 205° (desc.)
				p.f. 200° (desc.)
30.				p.f. 206° (desc.)
				p.f. 197° (desc.)
				p.f. 197° (desc.)

	Comp. no	YR ₇	R ₁₀	Constante física
	354	OC ₆ H ₅	H	p.f. 149° (Desc.)
	355	OCH ₃	H	p.f. 170° (Desc.)
	356	OC ₃ H ₇ (iso)	H	p.f. 171-173°
	357	OCH ₃	CH ₃	p.f. 97-98,5°
5.	358	OC ₄ H ₉ (n)	H	p.f. 165-167°
	359	OC ₃ H ₇ (iso)	CH ₃	p.f. 109-110°
	360	O(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₃	p.f. 75-76°
	361	OCH ₃	H	p.f. 120-121°
	362	OCH ₃	CH ₃	p.f. 73-74°
10.	363	OC ₆ H ₅	-CONH ₂	p.f. 168° (desc.)
	364	OCH ₃	-CONH ₂	p.f. 171-172°
	365	SC ₂ H ₅	H	p.f. 124-125°
	366	OC ₄ H ₉ (n)	-CONH ₂	p.f. 173° (Desc.)
	367	OC ₃ H ₇ (iso)	-CONH ₂	p.f. 173° (Desc.)
15.	368	SC ₂ H ₅	-CONH ₂	p.f. 179° (Dec.)
	369	SC ₂ H ₅	CH ₃	p.f. 76-78°



A la manera del ejemplo 3 o por uno de los métodos que se han indicado antes pueden sintetizarse los componentes siguientes, de la fórmula

5.



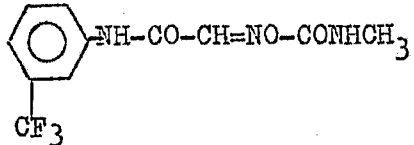
10.	Comp. nº	R ₁	R ₂	G	Constante física
	370	H	H	-O-C ₆ H ₅	p.f. 105-108°
	371	H	H	-O-isoC ₃ H ₇	p.f. 108-110°
	372	H	H	-O-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	aceite
	373	H	H	-O-CH ₃	p.f. 108-110°
15.	374	H	H	-O-CH ₂ -CCl ₃	sólido
	375	H	H	-O-C ₆ H ₄ NO ₂ (4)	sólido
	376	H	H	-S-nC ₄ H ₉	
	377	H	H	-O-tert.C ₄ H ₉	p.f. 85-86°
	378	H	H	-S-C ₂ H ₅	p.f. 59-62°
20.	379	3-Cl	4-Cl	-S-C ₂ H ₅	aceite
	380	H	4-Cl	-S-C ₂ H ₅	aceite
	381	2-Cl	4-Cl	-S-C ₂ H ₅	aceite
	382	H	4-CH ₃	-S-C ₂ H ₅	aceite
	383	H	H	-O-C ₆ H ₄ Cl(4)	
25.	384	H	4-Cl	-O-sek.C ₄ H ₉	
	385	H	3-CF ₃	-O-CH ₃	
	386	H	3-CF ₃	-O-C ₆ H ₅	
	387	H	3-CF ₃	-S-C ₂ H ₅	
	388	H	3-CF ₃	-S-CH ₃	
30.	389	H	4-Br	-S-C ₂ H ₅	

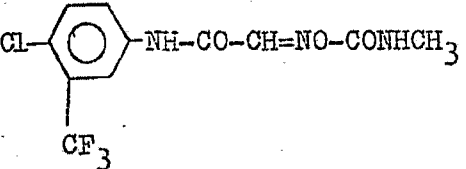
Nº 398 $\text{H}_5\text{C}_6\text{-C(Cl)=NO-CO-NHCH}_3$ aceite

Nº 399 $\text{H}_5\text{C}_2\text{O-CO-C(CN)=NO-CO-SC}_2\text{H}_5$ aceite

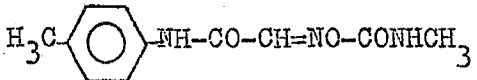
Nº 400 $\text{H C O-CO-C(CH}_3\text{)=NO-CO-NHCH}_3$ p.f. 83-85º

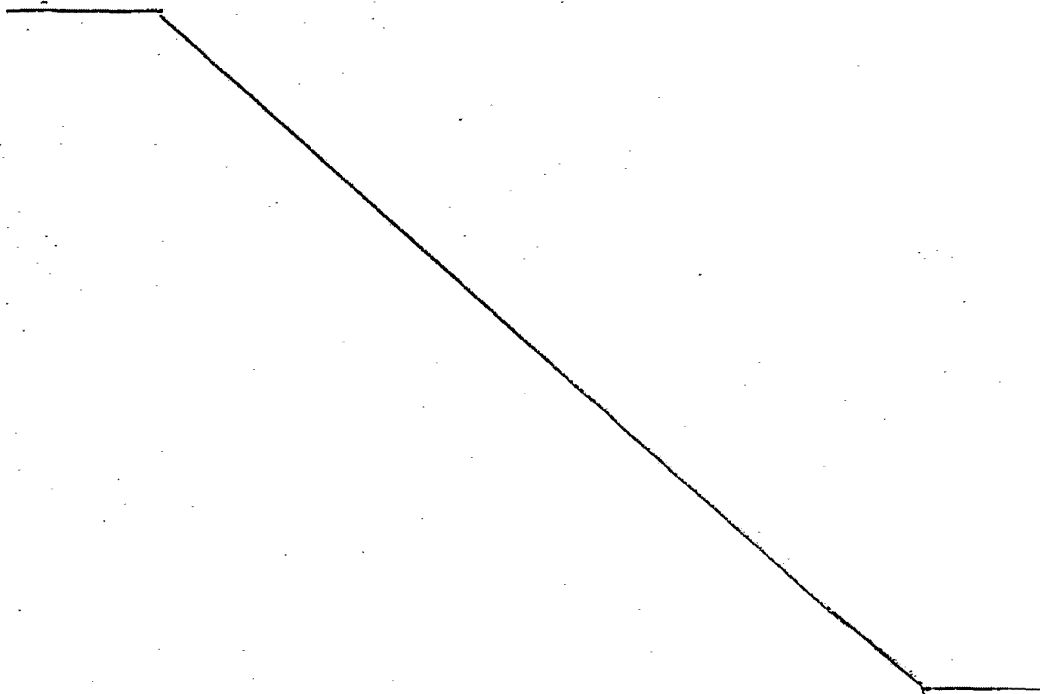
5.

Nº 401  p.f. 126º (Desc.)

Nº 402  p.f. 145º (Desc.)

10.

Nº 403  p.f. 170º (Desc.)



Como ya se ha indicado, para el empleo de los compuestos de la fórmula I en la protección de las plantas de cultivo frente a los productos químicos agrarios entran en cuenta diversos métodos y diversas técnicas:

5.

1) Desinsectación de las semillas

a) Desinsectación de las semillas con una materia activa formulada como polvo para aspersiones, por sacudimiento en un receptáculo hasta la distribución uniforme sobre la superficie de las semillas (desinsectación en seco). Se emplean para ello alrededor de 10 a 500 g de materia activa de la fórmula I (40 g a 2 kg de polvo para aspersiones), por cada 100 kg de semillas.

10.

b) Desinsectación de las semillas con un concentrado de emulsión de la materia activa de la fórmula I según el método a). (Desinsectación en húmedo).

15.

c) Desinsectación por sumersión de las semillas en un caldo con 50 a 3200 ppm de materia activa de la fórmula I durante 1 a 72 horas y eventual secamiento consecutivo de las semillas. (Desinsectación por sumersión).

20.

25.

La desinsectación de las semillas o el tratamiento del brote ya germinado son naturalmente los métodos de aplicación preferidos, porque el tratamiento con la materia activa está dirigido por completo al cultivo propuesto. Como norma se emplean de

10 a 500 g, y preferentemente de 50 a 250 g, de sustancia activa por 100 kg de semillas, pero según el método, que permite también la adición de otras materias activas o de microsubstancias nutritivas, se puede discrepar en más o en menos de las concentraciones límite indicadas. (Desinsectación por repetición).

2) Aplicación a partir de mezcla para tanque

Se emplea una preparación líquida de una mezcla de antídoto y herbicida (relación cuantitativa mutua entre 1:20 y 5:1) y la cantidad de herbicida aplicada es de 0,1 a 6 kg por hectárea. Tal mezcla para tanque se aplica de preferencia antes o inmediatamente después de la siembra o bien se incorpora a 5 - 10 cm de profundidad en el terreno no sembrado todavía.

3) Aplicación en los surcos de sembradura

El antídoto se deposita en forma de concentrado de emulsión, polvo para aspersiones o granulado en los surcos abiertos para la siembra, ya sembrados, y después de cubrir los surcos de la manera normal se aplica el herbicida por el método de preemergencia.

Como principio, el antídoto puede pues aplicarse antes del pesticida, junto con él o después de él y su empleo puede hacerse sobre las semillas o en el terreno, antes o después de la siembra o en

ciertos casos también después de la brotación de las plantas sembradas.

4) Dispensación controlada de la materia activa

5. La materia activa, en solución, se impregna en soportes minerales de granulado o en granulados polimerizados (urea-formaldehído) y se deja secar. En ocasiones puede aplicarse una cobertura (granulados de envoltura), la cual permite dispensar dosificada la materia activa durante un período determinado.

10. Como se comprende, pueden usarse asimismo todos los demás métodos de aplicación de materias activas. De ello se dan ejemplos más adelante.

15. Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse por sí solos o junto con soportes y/o otras materias suplementarias. Los soportes apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser líquidos o sólidos y corresponden a las materias que son usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias minerales naturales o regeneradas, 20. disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes o abonos.

El contenido de materia activa en los agentes listos para el comercio se halla entre 0,1 y 90 %.

25. Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I pueden hallarse en las formas de elaboración

siguientes (los porcentajes de peso indicados entre paréntesis significan cantidades ventajosas de la materia activa):

Formas de elaboración

5.

sólidas:

Agentes de espolvoreo y agentes de esparcimiento (hasta 10 %), granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos, pellas (gránulos) (1 a 80 %).

10.

Formas de elaboración

líquidas:

a) Concentrados de materia activa dispersables en agua:

15.

polvos para aspersiones (polvos humectables) y pastas (25 a 90 % en el envase comercial, 0,01 a 15 % en solución lista para el uso), concentrados de emulsión y concentrados de solución (10 a 50 %; 0,01 a 15 % en solución lista para el uso).

b) Soluciones (0,1 a 20 %), aerosoles.

20.

Las materias activas de la fórmula I pertenecientes a este invento pueden formularse de la manera siguiente, por ejemplo:

Agentes de espolvoreo:

25.

Para preparar: a) un agente de espolvoreo al 5 % y b) un agente de espolvoreo al 2 % se emplean las materias siguientes:

5. a) 5 partes de materia activa y
95 partes de talco;
b) 2 partes de materia activa,
1 parte de ácido silícico ultradisperso y
97 partes de talco.

Se mezclan las materias activas con las materias de vehículo y se muele. En esta forma se puede espolvorear la mezcla para el uso.

Granulado:

10. Para preparar un granulado al 5 % se usan las materias siguientes:

- 5 partes de materia activa,
0,25 partes de epíclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
15. 3,50 partes de polietilenglicol y
91 partes de caolín (de tamaño granular
0,3 a 0,8 mm).

20. Se mezcla la substancia activa con la epíclorohidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; se añaden luego el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora en vacío la acetona.

Polvos para aspersiones:

25. Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 70 %; b) un polvo para aspersiones al 40 %; c) y d) polvos para aspersiones al 25 % y e) un polvo para

aspersiones al 10 %, se emplean los ingredientes siguientes:

5. a) 70 partes de materia activa,
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,
3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalinsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído,
10 partes de caolín y
12 partes de creta de Champagne;
10. b) 40 partes de materia activa,
5 partes de ácido ligninsulfónico, sal sódica,
1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico, sal sódica, y
54 partes de ácido silícico;
15. c) 25 partes de materia activa,
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
1,9 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
1,5 partes de dibutil-naftalinsulfonato sódico,
20. 19,5 partes de ácido silícico,
19,5 partes de creta de Champagne y
28,1 partes de caolín;
25. d) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxietilen-etanol,
1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,

- 8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
- 16,5 partes de kieselgur y
- 46 partes de caolín;
- e) 10 partes de materia activa,
- 5. 3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
- 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído y
- 82 partes de caolín.

10. Se mezclan íntimamente en mezcladoras apropiadas las materias activas con las materias suplementarias y se muele en los molinos correspondientes y con los rodillos a propósito. Se obtienen polvos para aspersiones de excelente capacidad de humectación y cernimiento en el aire, los cuales pueden diluirse con agua para formar suspensiones de la concentración que se desee.
- 15.

Concentrados emulgibles:

20. Para preparar un concentrado emulgible al 25 % se emplean las materias siguientes:
- 25 partes de materia activa,
 - 2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
 - 10 partes de una mezcla de sulfonato de alquilarilo y éter poliglicólico de alcohol graso,
 - 25. 5 partes de dimetilformamida y
 - 57,5 partes de xileno.

De tales concentrados pueden prepararse

por dilución con agua emulsiones de la concentración que se desee.

Prueba del antídoto en solución nutritiva, método de postemergencia

5. Metódica general:

Se llenan con Zonolith granulado unos pequeños floreros de plástico (diámetro superior: 6 cm) que están agujereados por la cara inferior y se siembran las semillas de cultivo. Luego se coloca la maceta en un segundo florero de plástico transparente (diámetro superior: 7 cm) en el que se hallen 50 cc de agua, la cual asciende por capilaridad y humecta las semillas. A partir del 5° día se compensa con solución nutritiva de Hewitt la pérdida constante de agua. A partir del 15° día, cuando ya las plantas de cultivo se hallan en el estadio de 1 1/2 a 2 hojas, se añaden a la solución nutritiva, completada otra vez hasta 50 cc,

10.

15.

20.

10 ppm del antídoto en ensayo + la cantidad de herbicida que se indica más abajo.

A partir del 16° día se compensa otra vez la pérdida de líquido con solución nutritiva de Hewitt, pura. Durante todo el curso de la prueba la temperatura es de 20 a 23° y la humedad relativa del aire, de 60 a 70 %.

25.

A las 3 semanas de la adición del herbicida y del antídoto se efectúa la evaluación según una escala

lineal de 1 a 9, en la cual 1 significa deterioro total de la planta y 9 significa estado indemne .

Variantes del ensayo:

5. 1) 15 ppm de éster propargiltiólico del ácido α -{4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)-fenoxi}-propiónico en trigo de la clase "Zenith".
- 2) 4 ppm de 4-etilamino-6-tercibutilamino-2-cloro-s-triacina en trigo de la clase "Zenith".
10. 3) 2 ppm de éster n-butoxiético del ácido α -{4-(p-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}-propiónico en maíz de la clase "Orla".
- 4) 8 ppm de éster n-butoxiético del ácido α -{4-(p-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}-propiónico en mijo sorgo de la clase "Funk G-522".
15. 5) 4 ppm de Prometryn = 2,4-bis-(isopropil-amino)-6-metiltio-s-triacina en mijo sorgo de la clase "Funk G-522".
- 6) 8 ppm de éster metílico del ácido α -{4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)-fenoxi}-propiónico en trigo de la clase "Zenith".
- 20.

Los compuestos de la fórmula I consiguen en estos ensayos buena acción antidotal. Como ejemplos cabe exponer los resultados siguientes:

	<u>Variante de ensayo</u>	<u>Compuesto n°</u>	<u>Nota de la influencia del herbicida sin / con antídoto</u>
	1	91	6 / 8
	6	54	3 / 7
5.	6	372	2 / 5

Prueba del antídoto en solución nutritiva, método de preemergencia

10. Se prepara una solución nutritiva de Hewitt que contiene la cantidad de herbicida indicada más adelante y 10 ppm del antídoto en ensayo.

15. Se emplean semillas de cultivo que en la concentración que se indica en esta prueba deberían según las expectativas ser perjudicadas por el herbicida utilizado y se las siembra en Zonolith granulado (= vermiculita expandida) que se halla en una maceta de plástico (diámetro superior: 6 cm) agujereada en la cara inferior. Se coloca esta maceta en una segunda maceta de plástico transparente (diámetro superior:

20. 7 cm) en la que se hallan alrededor de 50 cc de la solución nutritiva preparada con herbicida y antídoto; la solución asciende capilarmente por el material que llena la pequeña maceta y humecta las semillas y las plantas en germinación. Cada día se completa la pérdida de líquido con solución nutritiva de Hewitt, pura,

25. hasta los 50 cc. A las 3 semanas del principio de la prueba se evalúa ésta según una escala lineal de 1 a 9,

en la que 1 significa el deterioro total de la planta y 9 significa estado indemne. La solución de control empleada paralelamente carece de la adición de antidoto.

5.

Se emplean:

1) 4 ppm de Prometryn = 2,4-bis-(isopropil-amino)-6-metiltio-s-triacina en mijo sorgo de la clase "Funk G-522".

10.

2) 4 ppm de 4-etilamino-6-tercibutilamino-2-cloro-s-triacina en trigo de la clase "Farnese".

3) 4 ppm de éster n-butoxiético del ácido α -(4-(p-trifluorometilfenoxi)-fenoxi)-propiónico en cebada de la clase "Mazurka".

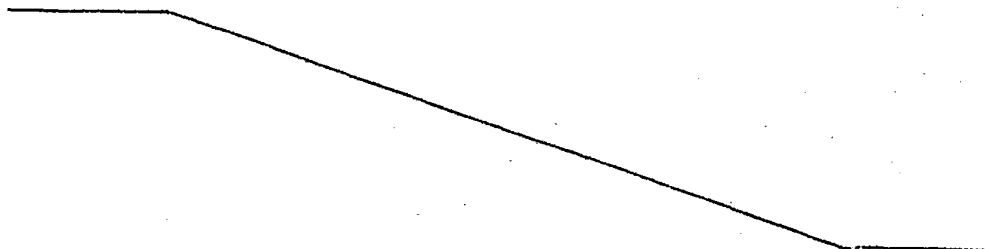
15.

4) 5 ppm de Metolchlor = N-(1-metil-2-metoxi-etil)-N-cloroacetil-2-etil-6-metilanilina en mijo sorgo de la clase "Funk G-522".

5) 1 ppm de 2-metoxi-4,6-(γ -metoxi-propilamino)-s-triacina en remolacha azucarera de la clase "Kleinwanzleben".

20.

Los compuestos de la fórmula I consiguen en estos ensayos buena acción antidotal. Como ejemplos cabe citar los resultados siguientes:



	<u>Variante de ensayo</u>	<u>Compuesto n°</u>	<u>Nota de la influencia del herbicida sin / con antídoto</u>
	2	73	2 / 5
	4	93	2 / 5
5.	4	396	2 / 5
	4	4	3 / 7
	4	19	2 / 6 (con 1 ppm de concentración de antídoto)
	5	19	2 / 5
10.	5	36	1 / 5
	3	96	2 / 5
	5	112	1 / 7 (con 1 ppm de concentración de antídoto)
	4	52	2 / 5
15.	4	51	2 / 5

Prueba del antídoto por imbibición de las semillas
(Seed Soaking)

Se impregnan durante 48 horas con soluciones de las sustancias de ensayo de 10 o 100 ppm semillas de arroz de la clase IR 8. A continuación se dejan secar las semillas durante unas 2 horas, hasta que ya no se pegan. Se llenan con barro arenoso unas macetas de plástico rectangulares (8 x 8 cm, 10 cm de altura) hasta 2 cm del borde. Se siembran 4 g de semillas por cada maceta y se las cubre muy ligeramente (más o menos en el diámetro del grano de semilla). Se mantiene en estado

húmedo (no encharcado) la tierra y luego se añaden a elección el herbicida N-(1-metil-2-metoxietil)-N-cloroacetil-2-etil-6-metilanilina o el N-propoxi-etil-N-cloroacetil-2,6-dietilanilina en solución diluída y en cantidad que corresponda según cálculo a 1,5 kg de sustancia activa por hectárea. A los 18 días de la plantación se evalúa según una escala lineal de 1 a 9, en la que 1 significa deterioro total de la planta y 9 significa estado indemne.

10. Los compuestos de la fórmula I manifiestan en este ensayo buena acción antidotal. Como ejemplos cabe citar los resultados siguientes:

	Compuesto n°	Nota de la influencia del herbicida sin / con antídoto	
15.	100 ppm	396	2 / 5
		397	2 / 5
	10 ppm	90	1 / 4
		138	2 / 5

Prueba del antídoto en preemergencia (prueba fundamental)

20. Metódica general:

Se llenan con tierra de jardín unas macetas pequeñas (diámetro superior: 6 cm), se siembran en ella las plantas de cultivo, se las cubre y se aprieta la tierra ligeramente. Luego se rocía la sustancia que se ha de probar como antídoto, en forma de solución diluída (obtenida a partir de un polvo para aspersiones)

y en cantidad que correspona a 4 kg de substancia activa por hectárea. Inmediatamente después se rocía el herbicida de manera correspondiente. Tras 18 días de reposo a unos 20 - 23° C y con 60 a 70 % de humedad relativa del aire, se evalúa según una escala lineal de 1 a 9 en la que 1 significa deterioro total de la planta y 9 significa estado indemne. Sirven de control plantas sin protección de antídoto.

Se emplearon:

5. 10. 1) 1,5 kg de SA/ha de éster n-butoxiético del ácido α -{4-(p-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}-propiónico en maíz de la clase "Orla 264".
- 2) 1,5 kg de SA/ha de Metolachlor = N-(1-metil-2-metoxietil)-N-cloroacetil-2-etil-6-metilanilina en mijo sorgo de la clase "Funk G-522".
15. 3) 2,0 kg de SA/ha de Prometryn = 2,4-bis-(isopropilamino)-6-metiltio-s-triacina en soja.
- 4) 2,0 kg de SA/ha de 4-etilamino-6-tercibutilamino-2-cloro-s-triacina en trigo de la clase "Farnese".
20. 5) 4,0 kg de SA/ha de Prometryn = 2,4-bis-(isopropilamino)-6-metiltio-s-triacina en mijo sorgo de la clase "Funk G-522".
- 6) 2,0 kg de SA/ha de éster n-butoxiético del ácido α -{4-(p-trifluorometilfenoxi)-fenoxi}-propiónico en cebada de la clase "Mazurka".
- 25.

7) 1,0 kg de SA/ha de N-metoxietil-N-cloro-acetil-2,6-dimetilanilina en maíz de la clase "Anjou 196".

5. Los compuestos de la fórmula I consiguen en estos ensayos buena acción antidotal. Como ejemplos cabe citar los resultados siguientes:

Variante de ensayo	Compuesto n°	Nota de la influencia del herbicida sin / con antidoto
10. 6	138	4 / 7
5	398	1 / 4
4	31	2 / 4
7	51	2 / 5
3	378	2 / 5

15. Acción antidotal en el arroz plantado, con aplicación separada (antidoto en preemergencia; herbicida en post-emergencia)

20. Se llenaron hasta 2 cm del borde con tierra en estado de humedad encharcada unas macetas de plástico (8 x 8 cm, 10 cm de altura). La substancia que se había de ensayar como antidoto se roció sobre la superficie en solución diluída y en cantidad correspondiente a 4 kg de SA/ha. En las macetas así preparadas se transplantaron unas plantas de arroz de la clase "IR-8" en el estadio de las 1 1/2 a las 2 hojas. Al día siguiente se elevó hasta 1,5 cm aproximadamente el nivel del agua

c 25.

5. y a los 4 días del transplante se añadieron al agua, en forma de granulado, 0,75 kg de SA/ha de 2-etil-amino-4-(1,2-dimetil-n-propilamino)-6-metiltio-s-triacina. Durante la prueba la temperatura fue de 26 a 28° C y la humedad relativa del aire, de 60 a 80 %. A los 20 días del tratamiento con el herbicida se evaluó según una escala lineal de 1 a 9 en la que 1 significa deterioro total de la planta y 9 significa estado indemne. Sirvieron de control plantas sin protección de antídoto.

10.

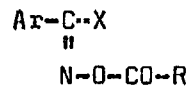
Los compuestos de la fórmula I logran en este ensayo buena acción antidotal. Como ejemplos cabe citar los resultados siguientes:

15. Compuesto n°	Nota de la influencia del herbicida sin / con antídoto
396	3 / 6
42	5 / 7

N O T A

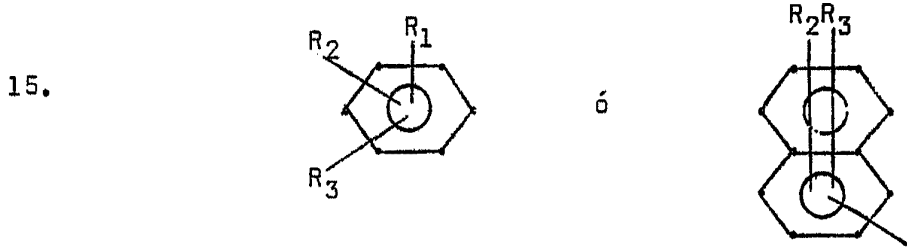
20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para la preparación de derivados de oxima, en especial oximocarbamatos y oximocarbonatos, de la fórmula general I, que constituyen la materia activa en la composición de agentes fitoprotectores, especialmente indicados para impulsar el crecimiento de los vegetales y para prevenir la influencia de productos agresivos de la Química agraria en las plantas de cultivo,



10. en la que

Ar significa, a elección,
 - un radical fenílico o naftílico de la fórmula



20. - un anillo furánico o tiofénico, eventualmente substituido por halógeno, por NO₂ o por alquilo inferior, o

- uno de los radicales -COOR₄ o -CO-R₈;

X - CN, alcanoílo inferior, un radical de éster carboxílico, -COOH, hidrógeno, un radical carbonamídico, halógeno o alquilo inferior;

25. R₁ - hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, alcoílo inferior o un radical fenoxílico en posición para eventualmente substituido, dos veces a lo sumo, por halógeno, -CN NO₂ o CF₃;

R₂ y R₃ - independientemente uno de otro, hidrógeno

halógeno, NO_2 , alquilo inferior, haloalquilo o alcoxilo inferior;

5. R_4 - un grupo alifático, cicloalifático o aralifático, aunque un radical aromático puede estar substituído fundamentalmente tal como se ha indicado para R_2 y R_3 y suplementariamente con $-\text{CN}$;

R a elección,

10.

a) un radical $-\text{N}(\text{R}_5)(\text{R}_6)$, donde R_5 representa hidrógeno o alcoxilo inferior o significa R_6 , mientras que R_6 significa un grupo alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico, pero un radical aromático puede estar substituído fundamentalmente tal como se ha indicado para

15.

R_2 y R_3 ,

b) un radical $-\text{YR}_7$, donde Y denota oxígeno o azufre y R_7 tiene el significado que se ha indicado para R_6 ;

20.

y

R_8 , a elección,

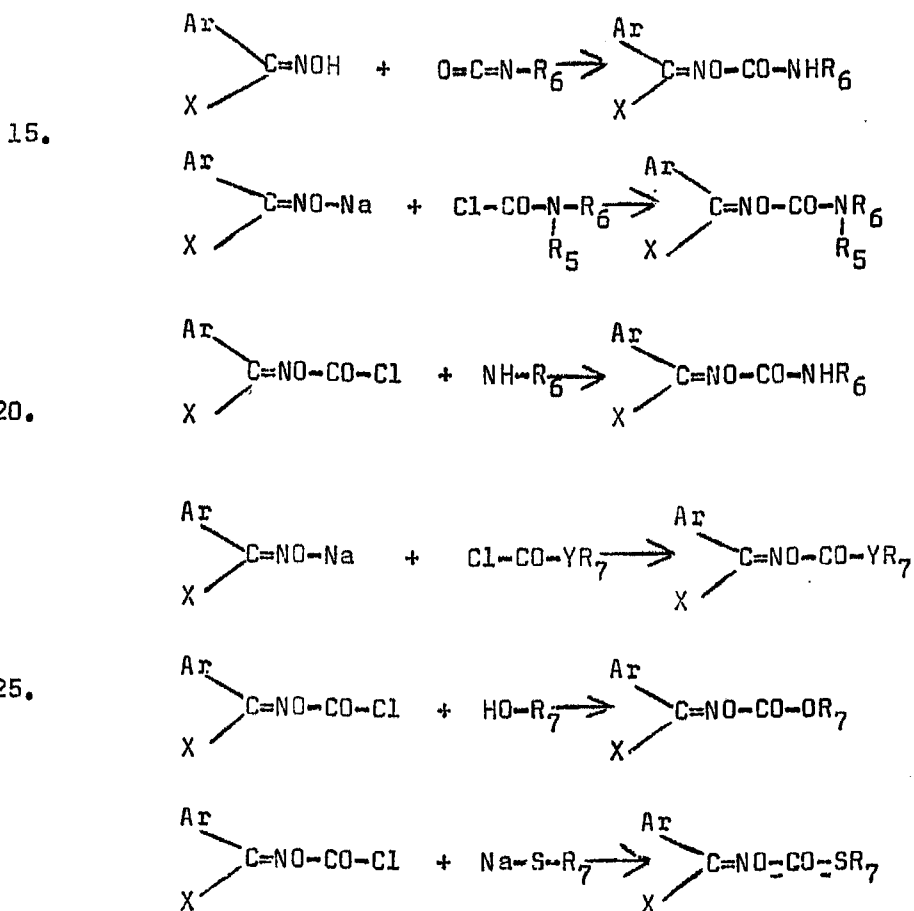
25.

a) un radical $-\text{N}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})$, donde R_9 representa hidrógeno, alquilo inferior o cicloalquilo y R_{10} tiene el significado de R_6 o denota hidrógeno; o bien R_9 y R_{10} junto con el $-\text{N}$ forman un anillo de 3 a 7 eslabones, el cual puede estar substituído con grupos de alquilo inferior,

b) un radical $-\text{NH}-\text{CONHR}_{10}$,

5. obtenibles por reacción de la oxima libre fundamental (o respectivamente su sal alcalina) (A), con la amina $\text{HN}(\text{R}_5)(\text{R}_6)$ deseada o el alcohol o tialcohol H-YR_7 deseados (o respectivamente su sal alcalina) (B) y con fosgeno, (C),

10. caracterizado en que uno de los dos componentes A) o B) de la reacción participa en ella como un producto intermedio obtenido por fosgenación y reacciona con el otro componente B), o respectivamente A), a temperaturas en la escala de -10°C hasta unos 150°C , preferentemente de 20°C hasta 120°C , en un disolvente indiferente, según uno de los esquemas siguientes:



donde

Ar, X, R₅, R₆, R₇ e Y

tienen el mismo significado que se les ha asignado para la fórmula I,

5.

mientras que

Na designa un metal alcalino, de preferencia el sodio.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse como componente de reacción fosgenado B) un isocianato O=C=N-R₆, donde R₆ significa un grupo alifático o un radical, eventualmente substituído por halógeno, por alquilo inferior, por CF₃, por metoxilo o por etoxilo, fenílico.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse como componente de reacción B) el isocianato de metilo.

20.

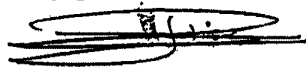
4. Procedimiento para la preparación de derivados de oxima, en especial oximocarbamatos y oximocarbonatos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 58 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

p.a. JAIME ISERN

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO