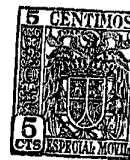


254162



254162

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

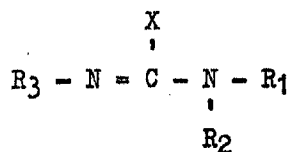
la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor de E.I. duPONT DE NEMOURS AND COMPANY, Entidad norteamericana, residente en WILMINGTON 98 - DELAWARE -EE.UU.-

por

"METODO PARA OBTENER UN NUEVO COMPUESTO CONSISTENTE EN UN

ALFA-HALOFORMAMIDINA DE LA FORMULA

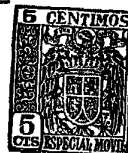


INVENTOR: Donald L. Smathers, de nacionalidad norteamericana.

PRIORIDADES: Sol. EE.UU. nº 781.477 del 19/12/58
" " nº 798.613 " 11/3/59
" " nº 806.230 " 14/4/59

MEv

254 162



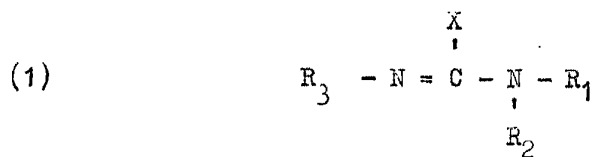
Esta invención se relaciona con el descubrimiento de que una nu
va clase de alfa-haloformamidas son herbicidas destacadamente efica
ces. También se relaciona la invención con composiciones herbicidas
y métodos que emplean esas alfa-haloformamidas.

- 5.- Ciertos compuestos de fenilurea sustituida son herbicidas muy
conocidos que han obtenido una amplia aceptación comercial. Sin em-
bargo, esas fenilureas sustituidas se caracterizan generalmente por
una escasa solubilidad en aceite, habiendo requerido por ello el em-
pleo de agentes humectantes, agentes superficialmente activos o agen-
tes diluentes o extensores sólidos en formulaciones en las que se -
10.- aplican esos herbicidas para los hierbajos a extinguir. Durante va-
rios años se ha tratado de hallar herbicidas de urea sustituida de
elevada solubilidad en aceite que permitiesen la preparación y uso de
soluciones muy concentradas de esos herbicidas en un disolvente oleo-
15.- so a fin de facilitar su formulación y aplicación.

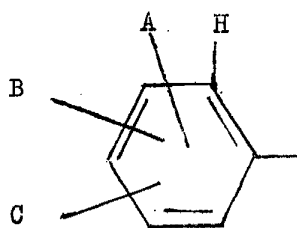
- De acuerdo con esta invención, se ha descubierto una clase de
alfa-haloformamidas soluble en aceite que, a su contacto con agua,
se hidroliza en las mencionadas ureas sustituidas, herbicidamente ac
tivas. Estas haloformamidas son de naturaleza no polar y forman so-
20.- luciones estables con aceites de hidrocarburos en todas las proporcio
nes. Estos compuestos muestran una superior acción herbicida por con-
tacto, destruyendo rápidamente las plantas indeseables, posiblemente
porque en solución oleosa penetran en las plantas con mayor rapidez
que la correspondiente urea sustituida. Los compuestos de esta inven-
25.- ción son fácilmente hidrolizados por la humedad del suelo, o después
de la penetración en el tejido vegetal, en la correspondiente urea
sustituida, tras lo cual se supone que tiene lugar la acción herbici-
da.

- Las alfa-haloformamidas precursoras de las ureas herbicidas
30.- se hallan representadas por la siguiente fórmula:

- 3 -
254 162

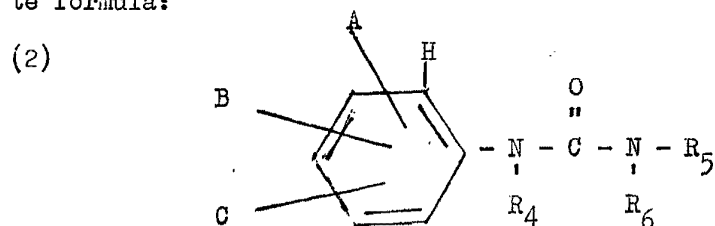


en la que X es un halógeno; R₁ es un radical orgánico alifático, preferiblemente metilo, etilo, alilo, metoxi o propinilo; R₂ y R₃ son diferentes radicales orgánicos alifáticos o aromáticos, preferiblemente alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo arilo representado por la estructura:



en la que A es hidrógeno, halógeno, alquilo de menos de 5 carbonos, alcoxi de menos de 5 carbonos o nitro; B es hidrógeno, halógeno o alquilo de menos de 5 carbonos; y C es hidrógeno o halógeno; con la condición de que uno y solamente uno de R₂ y R₃ sea arilo; y de que cuando R₂ sea arilo, R₁ ha de ser metilo o etilo; y las sales de estas alfa-haloformamidas.

Las haloformamidas hidrolizan fácilmente en las ureas di- y tri-sustituídas herbicidamente activas, muy conocidas, de la siguiente fórmula:



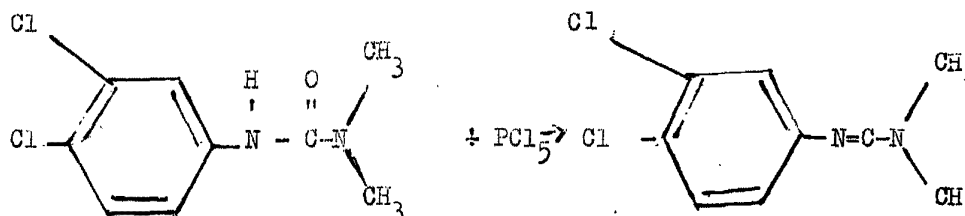
en la que R₄ es hidrógeno o un radical orgánico alifático, preferiblemente metilo o etilo; R₅ es hidrógeno o un radical orgánico alifático, preferiblemente metilo, etilo, alilo, metoxi o propinilo; R₆ es un radical orgánico alifático, preferiblemente un radical alquilo de 1 a 5 átomos de carbono; y A, B y C tienen el mismo significado que anterior

254 162



La ecuación (6) ilustra específicamente este proceso mostrando la formación de N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamida, mediante la reacción de pentacloruro de fósforo con 1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea.

5.-



(6)

+ POCl₃ + HCl

10.-

En general, se emplean cantidades gramo-moleculares aproximadamente iguales de fenilurea sustituida y pentahaluro de fósforo. Preferiblemente, la cantidad de pentahaluro de fósforo usada supera algo a la de la fenilurea sustituida en la proporción de 1,0 a 1,2 equivalentes gramo-moleculares por un equivalente gramo-molecular de fenilurea sustituida. Ordinariamente se halla presente un adecuado medio líquido inerte en la proporción de 1 a 20 partes por peso por cada parte por peso de medio líquido inerte por cada parte por peso de fenilurea sustituida. Un gran número de líquidos alifáticos o aromáticos inertes, sustituidos o sin sustituir, son adecuados para su empleo como medios en esta reacción. Los hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos aromáticos clorados son especialmente adecuados por disolver notables cantidades de las ureas de arilo.

15.-

20.-

El proceso de fabricación de los productos de esta invención implica el mantenimiento de la mezcla de reacción antes definida a una temperatura adecuada, con o sin agitación, hasta que se haya completado esencialmente la evolución del haluro de hidrógeno.

25.-

La temperatura empleada depende de la particular urea que se use y, en cierto modo, de la cantidad de ésta. La temperatura puede mantenerse entre 10 y 140°C, siendo conveniente y preferible mantenerla entre 15 y 30°C. A temperaturas muy superiores a éstas se observan indeseables reacciones colaterales. Al ceder la evolución del haluro de

30.-

254 162



5.- hidrógeno se calienta la mezcla resultante hasta quedar totalmente com-
pletada aquella evolución, destilándose luego ordinariamente la resul-
tante solución de alfa-haloformamidina sustituida. En esta destilación,
que se lleva preferiblemente a cabo bajo un vacío parcial, se separa
el oxihaluro de fósforo formado en la reacción, juntamente con una por-
ción o la totalidad del medio de la reacción.

10.- La alfa-haloformamidina sustituida que queda es sustancialmente
pura, excepto en lo que se refiere al restante disolvente inerte, sien-
do adecuada para su empleo en las formulaciones herbicidas y métodos
que aquí se describen más adelante. Si se desea, puede purificarse más
la alfa-haloformamidina sustituida mediante destilación a una presión
considerablemente inferior a la empleada para la separación del disol-
vente.

15.- Con frecuencia es conveniente regar la removida mezcla de reac-
ción con un gas no reactivo tal como nitrógeno o aire seco para faci-
litar la separación del haluro de hidrógeno. Sin embargo, la completa
separación del haluro de hidrógeno no es crítica. Naturalmente, el ha-
luro de hidrógeno presente no separado, formará la correspondiente sal
con la alfa-haloformamidina. Tales mezclas de la alfa-haloformamidina
20.- y la correspondiente sal de haluro de hidrógeno pueden emplearse en
aplicaciones herbicidas.

25.- Cuando se hace reaccionar el pentafluoruro de fósforo con feni-
lureas sustituidas, es de ordinario conveniente llevar a cabo la reac-
ción con la arilurea en un sistema cerrado y a elevada temperatura.
Las alfa-fluoroformamidinas de esta invención pueden prepararse tam-
bién mediante la reacción de la análoga alfa-cloroformamidina con un
agente fluorador común en un sistema cerrado y a elevada temperatura,
según comprenderán fácilmente los especialistas en la materia.

30.- Las alfa-haloformamidinas forman sales con muchos ácidos, in-
cluyéndose los haluros de hidrógeno tales como el fluoruro, el cloru-
ro y el bromuro de hidrógeno, con otros ácidos tales como el fosfó-

254 162



5.- rico y el sulfúrico y con ácidos órgano-sulfónicos tales como el benzenosulfónico, toluenosulfónico, xilenosulfónico, ácidos alquil-naftalenosulfónicos, el dodecylbencenosulfónico, los naftalenosulfónicos, el metanosulfónico, el etanosulfónico, los alcanosulfónicos superiores y mezclas de ácidos sulfónicos. Para muchos usos herbicidas, esas sales son igualmente satisfactorias, particularmente las sales solubles en aceites. Por consiguiente, cuando en la presente descripción y reivindicaciones se hace referencia a las haloformamidas, se entiende incluido no sólo el compuesto en estado libre sino además en forma de una sal.

10.- Como queda dicho, los compuestos de esta invención son útiles en aplicaciones herbicidas. Cuando se aplican en dosis apropiadas, son eficaces para el control de plantas de hojas anchas, hierbas, enredaderas leñosas y matorrales. Pueden utilizarse como esterilizadores del terreno y también como herbicidas de acción preventiva o destructiva en cosechas económicas. Son especialmente eficaces para aplicación foliar, encontrando un destacado uso en el tratamiento localizado de hierbajos nocivos.

15.- En la práctica, los compuestos de esta invención pueden aplicarse a zonas a proteger de vegetación indeseable, en cualquiera de una serie de composiciones.

20.- En una composición preferente de acuerdo con esta invención, el compuesto de fórmula igual a la indicada antes es disuelto en un diluyente líquido orgánico alifático o aromático, sustituido o sin sustituir, hallándose presente el compuesto de esta invención en cantidad suficiente para producir un efecto herbicida. Los compuestos se formulan ordinariamente como concentrados oleosos para facilidad de su manejo, hallándose presente el ingrediente activo en una proporción del 5 al 98% por peso y preferiblemente del 25 al 95%. Esta formulación concentrada puede emplearse en algunos casos sin dilución, pe

254 162



ro en muchos de ellos, la mayoría, será más conveniente diluirla más con aceites de hidrocarburos para una cobertura más uniforme. La concentración efectiva de pulverización será inferior al 50% y ordinariamente variará entre el 0,25 y el 10% para la mayoría de las aplicaciones.

5.-

Las composiciones líquidas que incluyen los compuestos de esta invención pueden prepararse mezclando el compuesto con el disolvente líquido orgánico inerte seleccionado. Por inerte se entiende que el disolvente no posee ningún átomo hidrógeno activo ni otras agrupaciones reactivas. Estos aceites deben estar exentos de agua para impedir una hidrólisis prematura del derivado alfa-haloformamida y la resultante separación del correspondiente herbicida de urea sustituida de la formulación. Esta característica inerte del disolvente es esencial a fin de que éste no cause ninguna descomposición u otra reacción que obstaculizaría la actividad herbicida de la composición o daría lugar a la formación de subproductos indeseados. Así, como el disolvente ha de ser inerte, no puede separar el átomo alfa-halógeno esencial para los compuestos de la presente invención.

10.-

15.-

20.-

25.-

Dentro de la descripción del diluyente líquido orgánico inerte que se ha dado, el diluyente particular no es especialmente crítico, pudiendo escogerse fácilmente por especialistas en la materia, de acuerdo con factores tales como las condiciones de almacenaje, economía de los materiales, clima y, particularmente, la temperatura de fabricación, almacenaje y uso, seguridad y facilidad de manipulación, método según el cual ha de aplicarse la composición en zonas a proteger, naturaleza del efecto deseado, etc.

30.-

Puede emplearse un gran número de hidrocarburos alifáticos y aromáticos como disolventes de los compuestos de esta invención. Ejemplos típicos son los octanos, e hidrocarburos alifáticos de peso molecular superior, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, dietilbenceno,

254 162



5.- cumeno, cimeno, butilbencenos, naftalenos alquilados e hidrocarburos aromáticos de superior peso molecular. Particularmente adecuadas son las mezclas de tales hidrocarburos. Como ejemplos típicos de las mezclas de hidrocarburos que pueden emplearse figuran los aceites diesel, fueloils, kerosenos, parafina y aceites isoparafínicos, disolvente Stoddard y similares, y los aceites herbicidas comerciales tales como el "Lion Herbicidal Oil nº 6" y el "Conoco Weed Oil". Preferiblemente, los hidrocarburos empleados tienen un punto de ebullición de 100 a 400°C, puesto que hidrocarburos con puntos de ebullición inferiores presentan un serio peligro de incendio.

10.- Los hidrocarburos alifáticos y aromáticos clorados son también adecuados y en muchos casos pueden ser especialmente ventajosos debido al escaso peligro de incendio. Ejemplos típicos son el tetracloroetileno, tricloroetileno, dicloruro de etileno, dicloropropano, diclorobutano, dicloropentano, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, tricloroetano, tetracloroetano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, diclorobenceno y clorotolueno. Los clorofluorocarburos comercialmente disponibles pueden usarse en ciertas formulaciones específicas, especialmente en composiciones propulsoras. Ejemplos de tales clorofluorocarburos son el clorodifluorometano, diclorodifluorometano, fluorotriclorometano y tetrafluorodichloroetano.

15.- Hay otros numerosos diluentes orgánicos inertes adecuados para su empleo en esta invención. Entre ellos se encuentran compuestos tales como el nitrobenceno, bromobenceno y dibromobenceno.

20.- Los diluentes preferibles son el xileno, clorobenceno, naftalenos alquilados, aceites diesel, fueloils, kerosenos, aceites parafínicos y los aceites herbicidas comerciales que incluyen a los antes mencionados. Es evidente para los especialistas en la materia la posibilidad de usar otros diluentes. Debido a factores tales como coste, toxicidad, combustibilidad u otras propiedades indeseables, algu-

25.-
30.-

254 162



nos diluentes son menos preferibles que otros.

También es posible mezclar una solución en aceite relativamente concentrada de las alfa-haloformamidas de esta invención con agua inmediatamente antes de la expulsión por la tobera de pulverización en ciertas aplicaciones.

5.-

Las composiciones según esta invención pueden incluir también otros diversos ingredientes, tales como inhibidores de corrosión, agentes deshidratantes y similares, según se comprenderá fácilmente. Tales aditivos serán naturalmente compatibles con los otros ingredientes de

10.-

la composición, ordinariamente solubles en el particular disolvente empleado y similarmente no reactivos con el compuesto de alfa-haloformamida. Entre los adecuados inhibidores de la corrosión figuran las sales amónicas cuaternarias anhidras, tales como el cloruro de cetiltrimetilamonio, triésteres del ácido fosfórico, tales como el fosfato de tricresilo, y ciertas aminas terciarias tales como la trifenilamina.

15.-

Entre los agentes deshidratantes particularmente útiles figuran el sulfato magnésico anhidro, el sulfato cálcico anhidro y el gel de sílice. Algunos de estos agentes secadores no se disuelven por supuesto, en las soluciones de nuestra invención.

20.-

Con frecuencia es conveniente añadir del 1 al 10% de una amina terciaria alifática superior, de elevado peso molecular, para que se combine con el haluro de hidrógeno que pueda hallarse presente en la composición. Entre las aminas terciarias especialmente adecuadas figuran la trietilamina, triisooctilamina, tridecilamina y trilaurilamina.

25.-

Los compuestos y composiciones de esta invención pueden usarse también conjuntamente con otros conocidos herbicidas. Cuando sean compatibles y no reactivos según se indica anteriormente, pueden mezclarse uno o más de esos otros herbicidas con las alfa-haloformamidas de esta invención o, si fuese necesario o conveniente, formularlos separada-

30.-

mente y aplicarlos luego simultánea o subsiguientemente a las mismas zonas. Para algunos usos es conveniente usar una urea herbicida conjunta-

254 162



5.- mente con los compuestos y composiciones de esta invención, tales como 1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea, 1,1-dimetil-3-(p-clorofenil) urea, 1,1-dimetil-3-fenilurea, 1-n-butil-1-metil-3-(3,4-diclorofenil) urea, 1-metoxi-1-metil-3-(3,4-diclorofenil)urea, 1-metoxi-1-metil-3-(p-clorofenil)urea y 1,1,3-trimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea.

10.- Otros conocidos herbicidas que pueden utilizarse conjuntamente con los compuestos y composiciones de esta invención son la 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triazina, 2-cloro-4,6-bis(metoxipropil-amino)-s-triazina, 2,4-bis(isopropilamino)-6-metoxi-s-triazina amino-triazola, ácido 2,3,6-triclorobenzoico y sales del mismo, ácido 2,3,5,6-tetraclorobenzoico y sales del mismo, 2-cloro-N,N-dialilacetamida, ácido N,N-dipropiltiolcarbámico (éster etilo), ácido 2,2-dicloropropiónico y sales del mismo, ácido metilarsónico y sales del mismo, boratos, cloratos, sulfamato amónico, ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, éster isopropilo de ácido N-fenilcarbámico, éster isopropilo de ácido N-(p-clorofenil)carbámico, ácido tricloroacético, hidrazida maleica, dinitro-seg-butilfenol, ácido 2,3,6-triclorofenilacético y dibromuro de 5,6-dihidro-(4A,6A)-dipirido-(1,2-A,2',1'-C)-pirazinio.

20.- De acuerdo con una modalidad de esta invención, el particular diluyente líquido de hidrocarburo empleado puede ser del tipo Propulsor "Freon" para proporcionar una composición de pulverización Aerosol autocontenida, útil para aplicaciones de jardinería. Tales formulaciones contienen uno o más propulsores "Freon" y a menudo otros diluentes líquidos.

25.- El método herbicida para uso de las alfa-haloformamidas comprende la aplicación de uno o más de tales compuestos, ordinariamente en una composición herbicida del tipo antes descrito, al lugar o zona a proteger contra indeseables desarrollos vegetales. La alfa-haloformamida se aplica, naturalmente, en cantidad suficiente para

30.-



254162

efectuar la deseada acción herbicida. La aplicación puede hacerse directamente sobre el lugar o zona y su vegetación durante el período de infestación. También puede efectuarse por anticipado a una infestación de hierbajos.

- 5.- La dosificación empleada puede determinarse fácilmente por los especialistas mediante técnicas ordinarias. Depende, naturalmente, del particular ingrediente activo empleado, de la naturaleza de la formulación usada, del tipo de tratamiento, del tipo de vegetación a controlar, de las condiciones climáticas y de factores similares. En general, se obtiene un completo control de la vegetación con proporciones de 10 a 50 libras por acre del compuesto de alfa-haloformamidina sustituida. La aplicación de proporciones de 0,25 a 4 libras aproximadamente por acre del compuesto de formamidina para tratamientos preventivos o destructivos oportunamente iniciados, proporciona un excelente control de los hierbajos anuales de hoja ancha y fina en las plantas cosechables, tales como algodón, caña de azúcar, piña y espárragos.

Para una mejor comprensión de la invención, se ofrecen los siguientes ejemplos, además de los indicados anteriormente.

20.- Ejemplo 1

N,N-Dimetil-N'-fenil-alfa-cloroformamidina

- 25.- Se calienta a la temperatura de reflujo una mezcla de 164 partes por peso de 1,1-dimetil-3-fenilurea, 1.500 partes de clorobenceno y 208 partes de pentacloruro de fósforo. Se prolonga el calentamiento, a reflujo, hasta completarse esencialmente la evolución del cloruro de hidrógeno. Se destila la resultante solución de la reacción para separar el disolvente y subproductos volátiles, quedando en el matraz la N,N-dimetil-N'-fenil-alfa-cloroformamidina. Si se desea, puede obtenerse un producto más puro mediante destilación, con punto de ebullición de 96 a 99°C/1 mm.
- 30.-

254 162



Ejemplo 2

N,N-dimetil-N'-(p-clorofenil)-alfa-cloroformamidina

- 5.- Se calienta a la temperatura de reflujo una mezcla de 198 partes por peso de 1,1-dimetil-3-p-clorofenilurea, 1.000 partes de clorobenceno y 208 partes de pentacloruro de fósforo. Se continúa el calentamiento, a reflujo, hasta completarse esencialmente la evolución del cloruro de hidrógeno. Se destila la resultante solución de la reacción para separar el disolvente y los subproductos volátiles, quedando en el matraz la N,N-dimetil-N'-(p-clorofenil)-alfa-cloroformamidina.
- 10.- Si se desea, puede obtenerse un producto más puro mediante destilación con p.e. de 117-120°C/1 mm.

Ejemplo 3

N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina

- 15.- Se calienta a la temperatura de reflujo una mezcla de 233 partes por peso de 1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea, 1.400 partes de clorobenceno y 208 partes de pentacloruro de fósforo. Se prolonga el calentamiento, a reflujo, hasta completarse sustancialmente la evolución del cloruro de hidrógeno. Se destila la resultante solución de la reacción para separar el disolvente y los subproductos volátiles, quedando en el matraz la N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina. Si se desea puede obtenerse por destilación un producto más puro, con p.e. de 129 a 131°C/1 mm.
- 20.-

Ejemplo 4

N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina

- 25.- Se calienta a la temperatura de reflujo una mezcla de 233 partes por peso de 1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea, 1.500 partes de xileno y 208 partes de pentacloruro de fósforo. Se prolonga el calentamiento, a reflujo, hasta completarse sustancialmente la evolución del cloruro de hidrógeno. Se destila la resultante solución de la reacción para separar los subproductos volátil y el exceso de disolvente,
- 30.-

254 162



quedando en el matraz la N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina esencialmente pura.

Ejemplo 5

N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina

- 5.- A una mezcla agitada de 370 partes por peso de pentacloruro de fósforo en 460 partes de clorobenceno se añade gradualmente una mezcla de 400 partes de 1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea en 304 partes de clorobenceno. Al completarse la adición se agita la mezcla resultante durante 15 minutos a temperatura autógena y luego se calienta a la temperatura de reflujo. La reflujo se prolonga hasta completarse esencialmente la evolución del cloruro de hidrógeno. Se destila la resultante solución a reducida presión para separar las impurezas volátiles, incluyendo el subproducto de oxiclورو de fósforo, y el disolvente clorobencénico. El residuo que queda en el matraz es N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina esencialmente pura, adecuada para su uso en las composiciones herbicidas de esta invención.

Ejemplo 6

N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-bromoformamidina

- 20.- A una mezcla agitada de 440 partes por peso de pentabromuro de fósforo en 900 partes de clorobenceno se añade gradualmente una mezcla de 233 partes de 1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea en 180 partes de clorobenceno. Al completarse la adición se agita la resultante mezcla durante treinta minutos a la temperatura autógena y luego se calienta a la temperatura de reflujo hasta completarse esencialmente la evolución del bromuro de hidrógeno. Se destila la resultante solución a reducida presión para separar las impurezas volátiles, incluyendo el subproducto de oxibromuro de fósforo y clorobenceno. El residuo que queda en el matraz es N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-bromoformamidina adecuada para su uso en las composiciones herbicidas de esta invención.

- 30.- Entre las alfa-haloformamidinas que pueden prepararse según las



254 162

reacciones generales de los anteriores ejemplos, figuran: la N,N-di-
 metil-N'-(p-metoxifenil)-alfa-cloroformamidina, la N,N-dimetil-N'-(p-
 etoxifenil)-alfa-cloroformamidina, la N,N-dimetil-N'-(m-fluorofenil)-
 alfa-cloroformamidina, la N,N-dimetil-N'-(2,4-difluorofenil)alfa-bro-
 moformamidina, la N,N-dimetil-N'-(2,4-dimetil-fenil)-alfa-bromoforma-
 midina, la N,N-dimetil-N'-(p-bromofenil)-alfa-cloroformamidina y la
 N,N-dimetil-N'-(4-cloro-5-nitro-2-metilfenil)-alfa-cloroformamidina.

Ejemplo 7 a 23

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se hacen reaccionar
 las siguientes fenilureas sustituidas (partes por peso entre paréntesis)
 con 208 partes de pentacloruro de fósforo usando 1.500 partes de
 clorobenceno para formar las correspondientes alfa-cloro-formamidinas
 sustituidas. Las resultantes haloformamidinas se hidrolizarán en las
 fenilureas de nuevo a su contacto con agua.

Ejemplo Nº	Fenilurea sustituida	Alfa-cloroformamidina sustituida
7	1,1-dietil-3-(3,4-diclorofenil)urea (261)	N,N-dietil N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina
8	1-n-butil-1-metil-3-(3,4-diclorofenil)urea (275)	N-n-butil-N-metil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina
9	1-metil-1-isopropil-3-(3,4-diclorofenil)urea (261)	N-metil-N-iso-propil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina
10	1-seg-butil-1-metil-3-(3,4-diclorofenil)urea (273)	N-seg-butil-N-metil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina
11	1,1-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)urea (198)	N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina
12	1,1-dimetil-3-(3-cloro-4-metilfenil)urea (212)	N,N-dimetil-N'-3-(cloro-4-metilfenil)-alfa-cloroformamidina
13	1,1-dimetil-3-(2,4,5-triclorofenil)urea (268)	N,N-dimetil-N'-3-(2,4,5-triclorofenil)-alfa-cloroformamidina

254 162



	14	1,1-dimetil-3-(4-cloro-3-nitro-fenil)urea (243)	N,N-dimetil-N'-(4 cloro-3-nitrofenil)-alfa-cloroformamidina
	15	1,1-dimetil-3-(4-metilfenil)-urea (178)	N,N-dimetil-N'-(4-metilfenil)-alfa-cloroformamidina
5.-	16	1-metil-1-n-propil-3-fenilurea (192)	N-metil-N-n-propil N'-fenil-alfa-cloroformamidina
	17	1-metil-1-isopropil-3-fenilurea (192)	N-metil-N-iso-propil-N'-fenil-alfa-cloroformamidina
10.-	18	1-n-butil-1-metil-3-fenilurea (206)	N-n-butil-N-metil-N'-fenil-alfa-cloroformamidina
	19	1-metoxi-1-metil-3-(4-cloro-fenil)urea (214)	N-metoxi-N-metil-N'-(4-clorofenil)-alfa-cloroformamidina
	20	1-metoxi-1-metil-3-(3,4-diclorofenil)-urea (249)	N-metoxi-N-metil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina
15.-	21	1,1-dimetil-3-(3-cloro-4-iso-propilfenil)urea (241)	N,N-dimetil-N'-(3-cloro-4-iso-propilfenil)-alfa-cloroformamidina
	22	1,3-dimetil-3-(3,4-diclorofenil)-urea (233)	N,N'-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina
20.-	23	1,3-dimetil-3-fenilurea (164)	N,N'-dimetil-N'-fenil-alfa-cloroformamidina

Ejemplos 24-27

Seguindo el procedimiento del ejemplo 6, se hacen reaccionar las siguientes fenilureas sustituidas (partes por peso entre paréntesis) con 440 partes de pentabromuro de fósforo usando 1.080 partes de clorobenceno para formar las correspondientes alfa-bromoformamidinas sustituidas:

Ejemplo Nº.	Fenilurea sustituida	Alfa-bromoformamidina sustituida	
24	1,1-dimetil-3-(p-clorofenil)-urea (198)	N,N-dimetil-N'-(p-clorofenil)-alfa-bromoformamidina	
30.-	25	1-n-butil-1-metil-3-(3,4-diclorofenil)-urea (275)	N-n-butil-N-metil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-bromoformamidina



254 162

5.- Se prepara esta solución destilando el disolvente de cloroben-
ceno usado en la fabricación de la alfa-cloroformamidina hasta que que-
da solamente un 5% y añadiendo luego keroseno. Se aplica esta composi-
ción a hierbajos perennes nocivos en la proporción de 40 libras por
acre del ingrediente acitvo en 50 galones de keroseno. Este tratamien-
to proporciona un buen control de la hierba "matasanos", la "Johson",
la correhuela menor de campo y el euforbio de hojas.

Ejemplo 31

10.- N-(n-butil)-N-metil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidi-
na 25%
Xileno 75%

15.- Se aplica esta solución directamente y sin ulterior dilución en
forma de pulverizado destructor en la proporción de 4 libras por acre
de ingrediente activo, para el control de la hierba de era, la "hier-
ba-cangrejo", hierba roquera, y ambrosia presentes en un semillero que
contiene tuya, alheña, abeto noruego y evónimo, obteniéndose un exco-
lente control de los hierbajos sin perjuicio para las plantaciones or-
namentales.

Ejemplo 32

20.- N-(n-butil)-N-metil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidi-
na 20%
Tetracloroetileno 80%

25.- Se aplica la anterior composición directamente y sin ulterior di-
lución a una plantación ornamental de tejo, pino y abeto noruego infes-
tada de brotes esporádicos de "hierba-cangrejo" y hierba roquera. Se
aplica una proporción de 4 libras por acre del ingrediente activo en
forma de pulverización localizada a los hierbajos, proporcionando un
excelente control de éstos y ningún daño a los arbustos ornamentales.

Ejemplo 33

30.- N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina 90%
Cloruro de cetiltrimetilamonio(inhibidor de corrosión) 2%
Monoclorobenceno 8%



254 162

Se prepara esta composición disolviendo cloruro de cetiltrimetilamonio en el concentrado obtenido mediante la destilación de la mayor parte del monoclorobenceno de la mezcla de reacción.

5.- Se aplica preventivamente en la proporción de 1,6 libras por acre (ingrediente activo) en 25 galones de aceite diesel para el control de hierbas anuales y hierbajos de hoja ancha en los espárragos. El tratamiento se aplica antes de la aparición de los brotes de espárragos.

Ejemplo 34

10.-	N,N-dimetil-N'-(p-clorofenil)-alfa-cloroformamidina	85%
	Fosfato de tricresilo (inhibidor de corrosión)	3%
	Xileno	12%

15.- Se añade esta composición al "Lion Herbicidal Oil N^o.6" y se pulveriza en la proporción de 12 libras por acre (ingrediente activo) en 100 galones de aceite herbicida. Este tratamiento proporciona un excelente control de la "hierba-cangrejo", "semillas de trigo voluntarias", correguela hembra, "hierba de botones" y hierba roquera presentes en una estación de ferrocarril.

Ejemplo 35

20.-	N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina	50%
	Sulfonato de petróleo soluble en aceite	5%
	Xileno	45%

25.- Se inyecta esta composición líquida concentrada en agua o una emulsión de agua y aceite en una tobera de pulverización para su aplicación a vías férreas, en la proporción de 15 libras por acre (ingrediente activo) para el control de hierbajos de hoja ancha y estrecha perennes y anuales.

Ejemplo 36

30.-	N-(n-butil)-N-metil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina	25%
	Propulsor "Freon"	25%
	Propulsor "Freon 12"	25%

254 162



Cloruro de metileno	15%
Xileno	10%

5.- Se envasa a presión esta composición en condiciones rigurosamente anhidras, en una bomba Aerosol. Se aplica en forma de pulverización localizada en una proporción de 2 libras por acre (ingrediente activo) para el control de hierbas roqueras en césped de hierba azul.

Ejemplo 37

10.-	N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina	93%
	N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-cloroformamidina (sal hidroclicrica)	3%
	Monoclorobenceno	4%

15.- Se diluye esta composición líquida con un aceite herbicida comercial, "Conoco Weed Oil". Se aplica la solución resultante en la proporción de 10 libras de ingrediente activo en 100 galones de aceite por acre al borde de una carretera infestado de una heterogénea población de hierbajos, obteniéndose un excelente control del cadillo, la ambrosía, la "hierba-cangrejo", la "Johnson" y otras especies de hoja ancha y estrecha.

Ejemplo 38

20.-	N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-bromoformamidina	40%
	Xileno	60%

25.- Se diluye esta solución con keroseno en el lugar de aplicación y se efectúa ésta en la proporción de 15 libras por acre de ingrediente activo en 100 galones de disolvente total, a una heterogénea población de hierbajos en una zona que rodea a un almacén, obteniéndose un excelente control de la "hierba-cangrejo", bromo, ambrosía gigante, "bien granada", "cuartos de cordero" y otras especies anuales y perennes.

Ejemplo 39

30.-	N,N-dimetil-N'-(p-clorofenil)-alfa-bromoformamidina	92%
	Monoclorobenceno	8%

254 162



5.- Se obtiene este concentrado líquido destilando la mayor parte del disolvente clorobencénico usado en la fabricación de la alfa-bromoformamidina. Se extiende con un aceite herbicida comercial, "Conoco Weed Oil", 10 libras de la composición en 100 galones de aceite, y se aplica a razón de 10 libras de ingrediente activo por acre a una vegetación desarrollada alrededor de una subestación de suministro eléctrico. Se extirpan los hierbajos de hoja ancha y estrecha, permaneciendo la zona libre de desarrollo vegetal durante un prolongado período.

Ejemplo 40

10.- N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-alfa-fluoroformamidina 95%
Xileno 5%

15.- Se diluye esta composición líquida con un aceite herbicida comercial, "Lion Herbicidal Oil n° 6". Se aplica la solución resultante a razón de 30 libras de ingrediente activo por acre en 150 galones de aceite, a una vegetación desarrollada alrededor y en el interior de un patio de almacenamiento de maderas, quedando destruido el follaje formado por la "hierba matasanos", "Johnson", hierba de agua, ambrosia, cadillo, "vara dorada" y otras especies de hierbajos allí existentes, no apareciendo ningún rebrote de plantas durante todo el período de desarrollo.

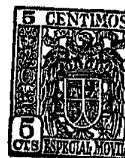
20.-

Ejemplo 41

25.- N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)alfa-cloroformamidina 79%
Triisooctilamina 5%
Monoclorobenceno 16%

30.- Se extiende esta composición líquida con aceite diesel (4 libras de la composición en 20 galones de aceite diesel) y se aplica a razón de 4 libras de ingrediente activo por acre a un terreno sembrado de pino. El tratamiento se aplica en forma de pulverización posterior a la aparición de los hierbajos. La pulverización se dirige de manera que entre en contacto con las pinas un mínimo del pulverizado. Este trata-

254 162



miento proporciona excelente control de la existente población de hierbas indeseables y un prllongado control residual de las hierbas anuales, sin daño alguno para las piñas.

REIVINDICACIONES

5 En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

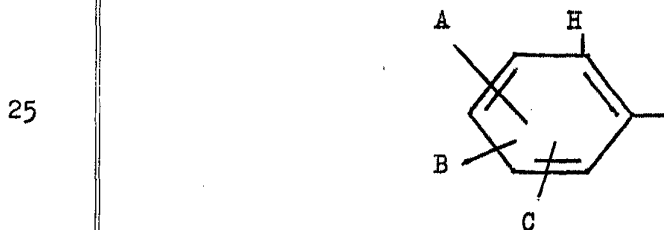
1ª. Método para obtener un nuevo compuesto consistente en un alfa-haloformamidina de la fórmula



caracterizado porque comprende la reacción de una fenilurea sustituida con un pentahaluro de fósforo.

15 2ª. Método según reivindicación 1ª, caracterizado porque X es un halógeno; R es un radical orgánico alifático, preferiblemente escogido del grupo consistente en metilo, etilo, alilo, metoxi y propinilo; y uno cualquiera entre R₂ y R₃ es un grupo arilo y el otro un radical orgánico alifático o aromático, preferiblemente escogido del grupo consistente en alquilo de menos de 6 átomos de carbono, siempre que cuando R₂ sea arilo, R₁ sea un radical alquilo preferiblemente escogido del grupo consistente en metilo y etilo; teniendo dicho grupo arilo la estructura:

20



en la que A se escoge del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, alquilo de menos de 5 átomos de carbono, alcoxi de menos de 5 átomos de carbono y nitro; B se escoge del grupo consistente en hidrógeno,

30

254 162



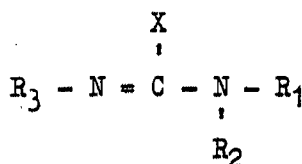
halógeno y alquilo de menos de 5 átomos de carbono; y C se escoge del grupo consistente en hidrógeno y halógeno; y las sales de dichas alfa-haloformamidas.

3. Método según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque X es cloro.

4. Método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque comprende un diluyente líquido, órgano inerte que en cantidad suficiente produce efectos herbicidas.

5. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque la composición comprende un alfa-halo formamida que se hidroliza para formar una sustituida herbicidamente activa.

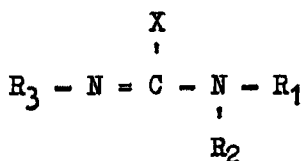
6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque dicha alfa-haloformamida se halla representada por la fórmula



en la que X es un halógeno; R_1 es un radical orgánico alifático y R_2 y R_3 son diferentes radicales orgánicos alifáticos o aromáticos, uno de los cuales ha de ser aromático.

7. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque la composición contiene adicionalmente una amina terciaria alifática de elevado peso molecular.

8. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "METODO PARA OBTENER UN NUEVO COMPUESTO CONSISTENTE EN UN ALFA-HALOFORMAMIDINA DE LA FORMULA



Todo conforme queda descrito en la presente memoria que consta de veintitres páginas escritas a máquina.

Madrid, 14 diciembre 1959
ALFONSO UNGRIA

254 162



Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria
que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas.

Madrid, 14 Diciembre 1959

ALFONSO UNGRIA

5.-