

18



262563

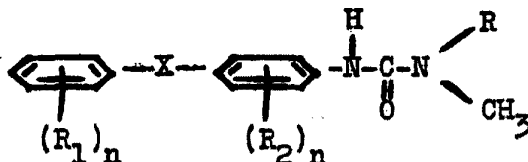
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MEDIOS HERBICIDAS",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada
en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos derivados
del ácido carbámico de fórmula general



en la que significan:

- R hidrógeno o un radical alkilo inferior,
5. R₁ y R₂ hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alkilo,
 halogenoalkilo, trifluometilo, alcoxi, un grupo ni-



262563⁸

tro o grupo nitrilo, simbolizando

- X oxígeno o azufre, y
n un número entero de 1 a 3.

Estos compuestos son apropiados para la influencia en el crecimiento de las plantas y para la lucha contra las malas hierbas.

Ureas, o bien tioureas N-sustituídas, han encontrado aplicación técnica diversa según la naturaleza y el número de los N-sustituyentes. Como productos intermedios de colorantes, como colorantes, como productos auxiliares textiles por ejemplo como productos de blanqueo ópticos y como productos de lavar, como antioxidantes y como lubricantes, han sido propuestas ureas sustituidas. Pero particularmente compleja es la elaboración de las amidas de ácido carbámico N-sustituidas en el orden de actividad quimioterápico o bien farmacológico. Diarilureas que contienen grupos de trifluometilo son recomendadas como medios protectores contra la polilla; la alfa-naftiltioureas obra como medio para la destrucción de roedores. Diferentes diaril-tioureas han sido preparadas e investigadas como medios tuberculostáticos, y la 4-n-butoxi-4'-dimetil-aminodifenil-tiourea encuentra aplicación contra la lepra.

En los últimos años ha encontrado atención la aplicación de las N-fenil-N',N'-dimetilureas, especialmente de sus productos de halogenosustitución nuclear, como substancias de efecto herbicida (Science 114,493 a 94 [19517]). Según indicaciones de la literatura (Chemistry and Industry 1957, página 1106) han sido examinadas alrededor de 1000 preparaciones de urea con respecto a su efecto herbicida, a cuyo efecto la N-4-clorofenil-N',N'-dimetilurea, la N-3-clorofenil-N',N'-

262563



5.

-dimetilurea, la 3,4-diclorofenil-N',N'-dimetilurea y la 3,4,5-triclorofenil-N',N'-dimetilurea sobresalen en relación al feniluretano en virtud de sus eficacias particulares. Medidos en la "Hill-Reaction" resultaron para estas cuatro preparaciones valores de inhibición relativos en el orden de magnitud de 125:250:2500:2500 (feniluretano = 1), mientras que la N-4-metoxifenil-N',N'-dimetilurea muy afín presentó comparativamente sólo un valor de inhibición de 1:10.

10.

Ahora bien, se ha encontrado que sorprendentemente las N-4-fenoxi-fenil-N'-metilureas, o bien sus derivados substituídos por átomos de halógeno, grupos alkilo, trifluometilo, alcoxi, nitro o bien nitrilo, y más próximos derivados que corresponden a la fórmula general mencionada al principio, presentan excelentes propiedades herbicidas. Esta verificación es tanto más notable, cuanto que a las N-fenoxifenil-N'-arilureas o bien tioureas descritas en las memorias de patente estadounidenses 2 311 062, 2 715 643 y 2 649 476 no corresponde ningún efecto herbicida.

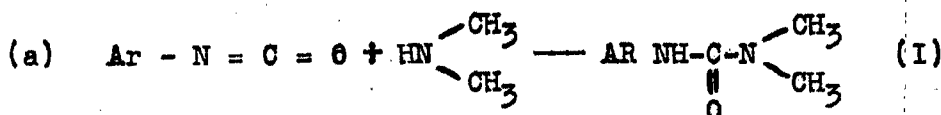
15.

20.

Estos compuestos de fórmula mencionada al principio pueden ser preparados con aplicación de métodos de por sí conocidos, pudiendo ser empleados de principio todos los procedimientos usuales para la preparación de derivados de la urea. A continuación están relacionados unos cuantos esquemáticamente, sin que haya de tener lugar una enumeración completa:

25.

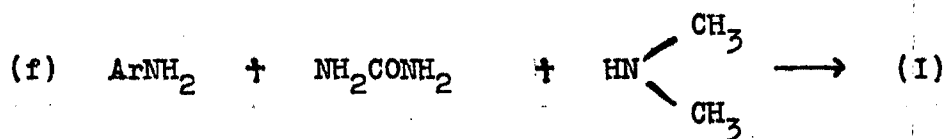
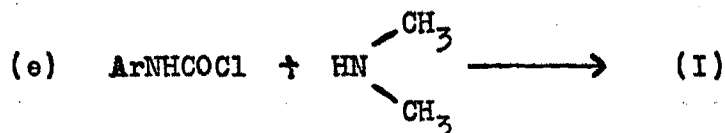
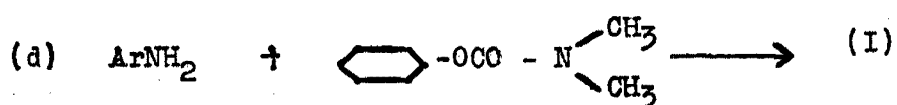
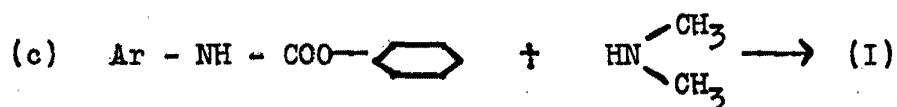
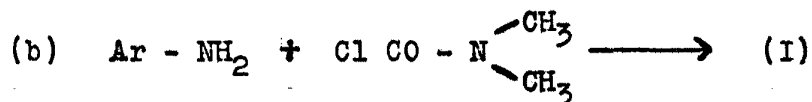
(Para el radical de éter difenílico de fórmula mencionada al principio se selecciona la denominación Ar y para R el grupo metilo)





262563

En vez de isocianato también se puede recurrir a formadores de isocianato.



Entre los numerosos compuestos según la invención se menciona a título de ejemplos los siguientes:

5. N-4-(fenoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea,
N-4-(p-clorofenoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea,
N-4-(p-clorofenoxi)-fenil-N'-monometilurea,
N-4-(fenoxi)-fenil-N'-monometilurea,
N-4-(p-cresoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea,
10. N-4-(o-clorofenoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea,
N'-4-(o-cresoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea,
N-4-(m-cresoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea,
N-4-(fenoxi)-fenil-N'-metil-N'-butilurea,
N-4-(m-xilenoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea,
15. N-4-(o,p-diclorofenoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea,
N-4-(fenoxi)-3-clorofenil-N',N'-dimetilurea,
N-4-(p-cresoxi)-3-clorofenil-N',N'-dimetilurea,



282563

- N-4-(tiofenil)-fenil-N',N'-dimetilurea,
N-4-(fenoxi)-3-trifluometilfenil-N',N'-dimetilurea,
N-4-(p-cresoxi)-3-trifluometilfenil-N',N'-dimetilurea,
N-4-(p-cloro-m-cresoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea,
5. N-4-(p-metoxifenoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea.
- Los compuestos son elaborados según la invención para su aplicación práctica en preparaciones que constituyen el objeto del presente invento. Las sustancias activas pueden ser aplicadas en forma emulsionada o dispersada, o en productos de espolvoreamiento, por sí solas, o juntamente con otros medios herbicidas, como por ejemplo aril-alkilureas tri- y tetrasubstituídas, ácidos fenoxialcancarboxílicos halogenados, ácidos benzoicos halogenados, o bien ácidos fenilacéticos, ácidos grasos halogenados, o bien de sus sales, ésteres y amidas, con bórax u otras sales inorgánicas, como sales de escombrerías, con cianamida de calcio, urea y otros abonos, o bien productos antiparasitarios, como por ejemplo hidrocarburos clorados o ésteres fosfóricos. Por otra parte resultan apropiadas para la combinación asimismo sustancias activas de efecto básico, como aminas terciarias o cuaternarias con efecto herbicida, como por ejemplo la dodecilhexametenilimina o sus sales, el dibromuro de 1,1'-etilen-2,2'-dipiridilio. En estos medios pueden ser elaborados igualmente carbamatos o bien tiolcarbamatos, o bien ésteres ditiocarbámicos de efecto herbicida, o derivados de la s-triazina. Igualmente pueden ser utilizados juntamente heterociclos de efecto herbicida, como por ejemplo el 2-clorobenzotiazol, el 3-amino-1,2,4-triazol, la hidrazida de ácidos maleico, la 3,5-dimetil-tetrahidro-1,3,5,2,4-tiadiazin-2-tiona, pero también materias herbicidas más sencillas, como el pentaclorofenol, dinitrocresol, dinitro-
10.
15.
20.
25.
30.



262563

butilfenol, el ácido naftilftalámico o el isotiocianato de metilo.

5. Para la preparación de soluciones directamente esparcibles, entran en consideración por ejemplo fracciones de aceite mineral de orden de ebullición elevado hasta medio, como aceite de Diesel o queroseno, además aceites dealquitrán de hulla y aceites de origen vegetal o animal, así como hidrocarburos, como naftalinas alquiladas, tetrahidronaftalina, eventualmente con empleo de mezclas de xileno, ciclohexanoles, cetonas, además hidrocarburos clorados, como tetracloroetano, tricloroetileno o tri- y tetraclorobencenos.

15. Formas de aplicación acuosas son preparadas a base de concentrados de emulsión, pastas o polvos de pulverización humectables mediante adición de agua. Como emulgentes o dispersantes entran en cuenta productos no ionógenos, por ejemplo productos de condensación de alcoholes alifáticos, aminas o ácidos carboxílicos con un radical de hidrocarburo de cadena larga de aproximadamente 10 a 30 átomos de carbono con óxido de etileno, como el producto de condensación de alcohol octadécílico y 25 a 30 moles de óxido de etileno, él de ácido graso de soja y 30 moles de óxido de etileno, o el de oleilamina técnica y 15 moles de óxido de etileno, o el de dodecilmercaptano y 12 moles de óxido de etileno. Entre los emulgentes anionactivos a los que se puede recurrir, se cita la sal sódica del éster sulfúrico de alcohol dodecílico, la sal sódica del ácido dodecilbencensulfónico, la sal potásica o trietanolamínica del ácido oleico o del ácido abiético, o de mezclas de estos ácidos, o la sal sódica de un ácido sulfónico de petróleo. Como dispersantes cationactivos entran en consideración compuestos de amonio cuaternarios, como el bromuro de cetil-piridinio,
- 20.
- 25.
- 30.



282563

o el cloruro de dioxietilbencildodecilamonio.

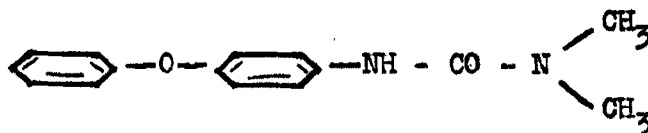
5. Para la preparación de medios de espolvoreamiento o esparcimiento se puede recurrir como sustancias de vehículos sólidas a talco, caolín, bentonita, carbonato de calcio, fosfato cálcico, pero asimismo a carbón, harina de corcho y harina de madera y a otros materiales de origen vegetal. Las diversas formas de aplicación pueden estar provistas de modo usual por adición de sustancias que mejoran la dispersión, la adherencia, la solidez a lluvia, o aptitud de penetración; como sustancias de tal naturaleza se menciona ácidos grasos, resinas, cola, caseína o por ejemplo también alginatos y otros más. Muy conveniente es asimismo la producción de las preparaciones en forma granulada.

10.

15. Según la substitución de las amidas de ácido carbámico elaboradas en los medios según la invención, éstos resultan apropiados, tanto para la destrucción selectiva de malas hierbas entre plantas de cultivo, como asimismo para matar y destruir totalmente el crecimiento de plantas no deseado. Al efecto se entiende por malas hierbas también plantas de cultivo indeseables, es decir plantadas antes o en la cercanía.

20.

E J E M P L O 1.



25. 211 g de isocianato de 4-fenoxi-fenilo (punto de ebullición 11 mm 163 a 166°C) son disueltos en 200 cc de acetonitrilo e incorporados paulatinamente bajo fuerte agitación en 220 cc de dimetilamina al 40% en 1500 cc de agua. La N-4-fenoxifenil-N',N'-dimetilurea se precipita pronto. Se agita

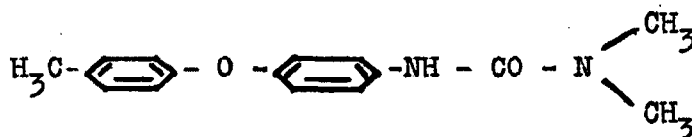
262563



- 310 g de isocianato de 4-fenil-tiofenil (punto de ebullición 0,06 mm; 132 a 136°C) son disueltos en 300 cc de acetona e incorporados a gotas bajo enérgica agitación a 195 cc de solución de dimetilamina acuosa en 1500 cc de agua. En breve se segrega la N-4-(tiofenil)-fenil-N',N'-dimetilurea. Es separada por filtración, bien lavada con agua y ácido acético poco diluído y secado al vacío a 60°C. El rendimiento bruto es de 366 g; el punto de fusión está situado a 120 - 121°C. Recristalizado de alcohol queda el punto de fusión situado a 122 a 123°C del producto puro.
- 5.
- 10.

$C_{15}H_{16}ON_2S$ Calculado: N 10,29%, S 11,77%,
 Encontrado: N 10,05%, S 11,48%.

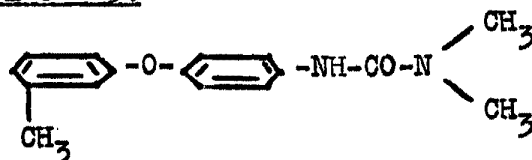
E J E M P L O 4.



- 450 g de isocianato de 4-(p-cresoxi)-fenilo (punto de ebullición 0,03 mm; 117 a 118°C) son disueltos en 450 cc de acetonitrilo y adicionadas bajo enérgica agitación a 270 g de solución acuosa de dimetilamina al 40% en 2500 cc de agua. Se termina la elaboración de la N-4-(p-cresoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea del modo descrito en el ejemplo 1. El rendimiento bruto es de 530 g; el punto de fusión está situado a 161,5 a 164°C. Recristalizado de alcohol está situado el punto de fusión del producto puro a 166-167°C.
- 15.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Calculado: C 71,09%, H 6,71%, N 10,36%,
 Encontrado: C 71,22%, H 6,99%, N 10,60%.

E J E M P L O 5.





262563

La N-4-(m-cresoxil)-fenil-N',N'-dimetilurea es preparada del mismo modo con arreglo al ejemplo 4. Funde a 135 a 136°C

C₁₆H₁₈O₂N₂ Calculado: C 71,09%, H 6,71%, N 10,36%,
Encontrado: C 71,00%, H 6,82%, N 10,41%,

EJEMPLO 6.



5. 25 g de isocianato de 4-fenoxi-fenilo son tratados del modo descrito en el ejemplo 1 con una solución acuosa de monometilamina. La N-4-(fenoxi)fenil-N'-metilurea funde, recristalizada de alcohol, a 166-167°C.

C₁₄H₁₄O₂N₂ Calculado: C 69,40%, H 5,83%, N 11,56%,
Encontrado: C 69,35%, H 5,86%, N 11,63%.

EJEMPLO 7.

10. 20 partes de N-4-(fenoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea y 80 partes de talco son finísimamente molidas en un molino de bolas. La mezcla obtenida sirve como medio de espolvoreamiento.

EJEMPLO 8.

15. 20 partes de N-4-(fenoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea, o N-4-(p-clorofenoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea son disueltas en una mezcla de 48 partes de alcohol diacetónico, 16 partes de xileno, y 16 partes de un producto de condensación a base de óxido de etileno con ácidos grasos superiores, por ejemplo de ácido graso de soja y 30 moles de óxido de etileno. Este concentrado puede ser transformado por dilución con agua en emulsiones de toda concentración deseada.



18
2563

EJEMPLO 9.

80 partes de N-4-(fenoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea, o partes iguales de N-4-(p-cresoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea son mezcladas con 4 partes de un medio de humectación, por ejemplo de la sal sódica del ácido butilnaftalinsulfónico, 1 a 3 partes de un coloide protector, por ejemplo lejía residual de sulfito y 15 partes de una substancia de vehículo inerte sólida, como caolín, creta, kieselgur, y seguidamente son finamente molidas. El polvo humectable obtenido puede ser amasado antes del uso con agua y da una suspensión dispuesta para el uso.

5.

10.

EJEMPLO 10.

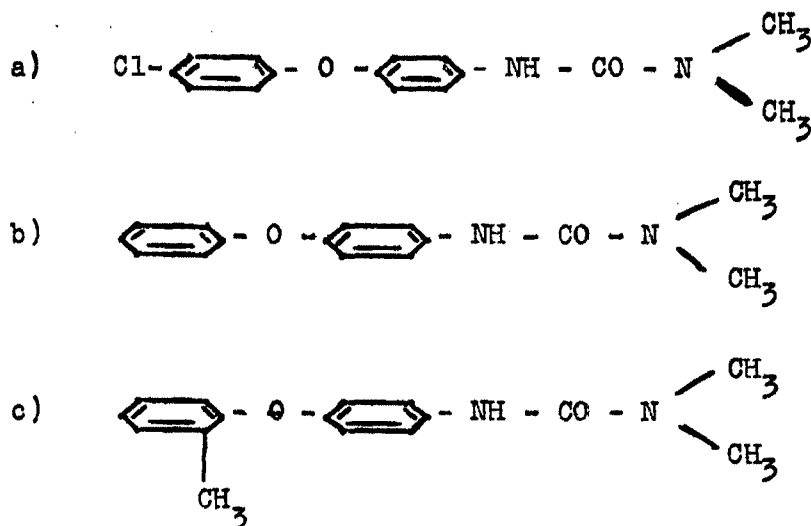
10 partes de 4-fenoxi-fenil-N',N'-dimetilurea son disueltas en 90 partes de aceite de alquitrán de hulla, aceite Diesel o aceite para husos.

15.

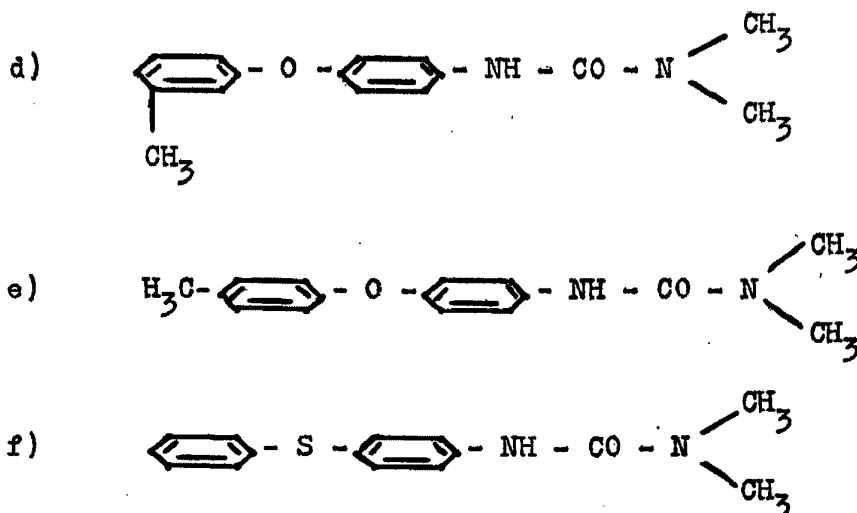
EJEMPLO 11.

10 g de los compuestos a), b), c), d), e) y f) son mezclados individualmente con 2 g de lejía residual de celulosa de sulfito y 100 cc de agua siendo sometidos seguidamente a una trituration intensiva, por lo cual se originan dispersiones estables de partícula fina. Los compuestos a) hasta f) corresponden a las fórmulas siguientes:

20.



2625613



E J E M P L O 12.

80 partes de los compuestos a), b), e) y f) son mezcladas con 16 partes de caolín y 4 partes de un emulgente suministrado por la Ninol Inc. Chicago, bajo la denominación de marca "TOXIMUL MP" y finamente molidas. Las mezclas pueden utilizarse como polvos de pulverización.

E J E M P L O 13.

Macetas son llenadas de tierra en el invernáculo y sembradas con semillas de las plantas siguientes: Avena sativa, Sorghum sudanense, Dactylis glomerata, Sinapis alba, Lepidium sativum, Calendula chrysantha. La tierra es regada y su superficie tratada en el día de la siembra con dispersiones de los compuestos formulados según el ejemplo 11. La cantidad gastada corresponde a 10 Kg de substancia activa por hectárea. Cuatro semanas después del tratamiento las plantas de ensayo tratadas con los compuestos a), b), c), d) y f) han quedado extinguidas entera o casi enteramente. Con el compuesto e) no bastó la duración de ensayo para la completa destrucción de Dactylis glomerata.

E J E M P L O 14.

En el invernáculo son llenadas macetas con tierra y sembradas con semilla de las plantas siguientes: Sorghum suda-



18 N
262533

nense, *Dactylis glomerata*, *Sinapis alba*, *Lepidium sativum* y *Calendula chrysantha*. Diez a catorce días después de la siembra las plantas son tratadas con caldos de pulverización a base de las dispersiones preparadas según el ejemplo 11. La cantidad gastada corresponde en cada caso a 10 kg de substancia activa por hectárea. Dos a tres semanas después del tratamiento han quedado todas las plantas de ensayo entera o casi enteramente extinguidas.

E J E M P L O 15.

10. Un campo es liberado antes de comenzar el ensayo de todas las malas hierbas anuales y sembrado con las plantas de ensayo siguientes:

15. Avena sativa, *Setaria italica*, *Allium cepa*, *Brassica rapa*, *Sinapis alba*, *Raphanus raphanistrum*, *Linum usitatissimum*, Soja max, *Trifolium pratense*, *Trifolium repens*, *Beta vulgaris*, *Phaseolus vulgaris*, *Spinacia oleracea* y *Lactuca sativa*. En el día de la siembra el campo es tratado con las dispersiones de los compuestos a), b) y f) producidas a base de los polvos de pulverización preparados según el ejemplo 12. La cantidad gastadas es de 5 kg. de substancia activa por hectárea. Treinta días después del tratamiento han quedado extinguidas todas las plantas de ensayo entera o casi enteramente. Igualmente la mala hierba que se presenta entre las hileras queda destruída o intensamente perjudicada. Son logrados resultados análogos, si 20. el tratamiento del campo no tiene lugar, sino cuatro semanas después de la siembra de las plantas de ensayo.



una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de Noviembre de 1960.

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

p.a.

JAMÉ SERA MIRALLES

[Handwritten signature]

262563

tr:jpt
R/mr.