



288082

PATENTE DE INVENCION

=====

O.Z. 21 876

=====

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de mezclas herbicidas".

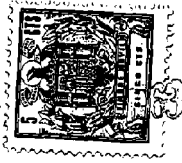
Solicitante:

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, Alemania.

Es conocido, emplear derivados de la urea trisustituídos como medios herbicidas, - por ejemplo N-p-clorofenil-N'-dimetilurea o - N-3,4-diclorofenil-N'-dimetilurea. Estos herbicidas tienen, sin embargo, el inconveniente -

5.

288082



de que hacen inservible el terreno para cultivos agrícolas para un período relativamente largo. En parte presentan sólo una selectividad pequeña, particularmente cuando son empleados para el procedimiento de aplicación de los herbicidas durante el brote de las plantas útiles en cultivos tales como cereales.

5.

10.

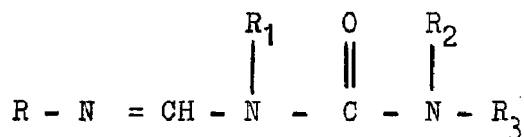
15.

20.

25.

Además, ya se conoce el, el emplear ácidos fenoxiacéticos substituídos para la lucha selectiva contra las malas hierbas latifoliadas en cultivos de cereales. Estas substancias activas pueden emplearse, sin embargo, sólo relativamente tarde, después del despunte de los cereales. Su efecto se hace visible sólo lentamente después de su aplicación. Cultivos especiales de gran valor, por ejemplo los vitícolas o los del tabaco, son extraordinariamente sensibles a la acción perjudicial de estas substancias activas, porque ya pequeñas cantidades de estas substancias aplicadas sin intención sobre estos cultivos son suficientes para destruir o perjudicar muy sensiblemente las plantas útiles .

Se ha encontrado que las iminometilureas de fórmula general



288082



- en donde R y R₁ significan radicales alifáticos iguales o diferentes, eventualmente substituídos por grupos alcoxilo o grupos dialquilamino, con 1 hasta 4 átomos de carbono en el radical alifático, y R₂ y R₃ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, radicales alifáticos, cicloalifáticos, aril-alifáticos o aromáticos, eventualmente substituídos por halógeno, grupos alcoxilo o grupos dialquilamino, presentan buena compatibilidad con amoz, algodón y especies de cereales y son a la vez de buena acción herbicida sobre plantas dicotiledóneas y hierbas anuales.
- 5.
- 10.

- Los medios herbicidas según la invención se distinguen particularmente por la ventaja del comienzo rápido de su eficacia, así como por su breve acción posterior en comparación con otros derivados de la urea.
- 15.

- Los medios pueden emplearse por ejemplo en forma de soluciones, emulsiones, suspensiones o en forma de polvo. Las modalidades de aplicación dependen enteramente de los fines a los que se las destinen. Deben garantizar en todo caso una buena división de las sustancias activas.
- 20.
- 25.

- Para la preparación de soluciones directamente pulverizables, se tienen en cuenta las fracciones de aceites minerales de punto de ebullición, desde medio, hasta elevado, por ejemplo queroseno o aceite Diesel, así como tam
- 30.

288082



- bién, aceites de alquitrán, aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos cíclicos, por ejemplo tetrahidronaftalina y naftalinas alquiladas, a las cuales se adicionan las sustancias activas según la invención, eventualmente empleando disolventes auxiliares apropiados, por ejemplo xilol.
- 5.
- Soluciones en disolventes de bajo punto de ebullición tales como alcoholes, por ejemplo etanol, isopropanol o metilciclóhexanol; cetonas, por ejemplo acetona o ciclohexanona; éteres, por ejemplo tetrahidrofurano o dioxano; hidrocarburos, por ejemplo benzol, xilol, toluol; hidrocarburos clorurados, por ejemplo cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetano, cloruro de etileno o tricloroetileno entran menos en consideración para la aplicación directa, pero más bien en combinación con emulsionantes apropiados para preparar concentrados para la preparación de emulsiones acuosas.
- 10.
- 15.
- 20.
- Formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados de emulsiones, pastas o polvos humectables (polvos para pulverizar) añadiéndoles agua. Para la preparación de emulsiones, las sustancias pueden homogeneizarse en agua mediante productos humectantes o dispersantes como tales o disueltas en uno de los disolventes arriba mencionados.
- 25.
- 30.
- Como emulsionantes o dispersantes -

288082



5. pueden emplearse tanto emulsionantes cationac-
tivos, tales como compuestos del amonio cuater-
nario, como también anionactivos tales como -
jabón, jabón blando, monoésteres sulfúricos -
alifáticos de cadena larga, así como ácidos -
sulfúricos alifáticos de cadena larga, así co-
mo ácidos sulfónicos alifato-aromáticos, ácido
ligninsulfónico, ácidos alcoxiacéticos de cade-
na larga, además también emulsionantes no ionó-
genas, por ejemplo éteres polietilénicos de -
alcoholes grasos y productos de condensación -
del óxido polietilénico. Pero también pueden
prepararse concentrados constituidos por subs-
tancias activa, producto emulsionante o disper-
santes y eventualmente disolvente, que se pres-
tan para ser diluidos con agua. Compuestos que
presentan una basicidad suficiente, puede, tam-
bién después de su salificación con ácidos, em-
plearse como sales en solución acuosa.
- 10.
- 15.
20. Productos para pulverizar pueden pre-
pararse mezclando las sustancias activas o mo-
liéndolas con un vehículo sólido. Como tales
entran en consideración por ejemplo: talco, -
tierra de insusorios, caolín, bentonita, carbo-
nato de calcio, ácido bórico, fosfato de calcio,
25. pero también harina de madera, harina de cor-
cho, carbón y otros materiales. Granulados es-
parcibles pueden obtenerse por ejemplo emplean-
do sulfato de amonio como vehículo. Por otra -
30. parte, los vehículos pueden también impregnar-

288082

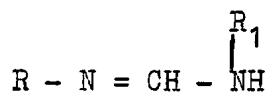


se con soluciones de las sustancias activas e en disolventes líquidos. Añadiéndoles productos humectantes y coloides protectores, se pueden obtener preparados pulverulentos o pastas que pueden suspenderse en agua y que pueden emplearse como medios para pulverizar.

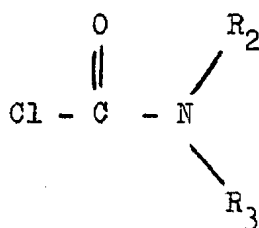
- Las diversas modalidades de aplicación pueden adaptarse mejor a las diversas finalidades, en la forma acostumbrada añadiendo -
10. sustancias que mejoran la división, la adherencia, la resistencia a las lluvias y el poder de penetración tales como ácidos grasos, resinas, humectantes, emulsionantes, colas o alginatos. Asimismo se puede ensanchar el espectro biológico de la eficacia añadiendo sustancias con propiedades bactericidas, fungicidas o propiedades que influyen el crecimiento de las plantas, por ejemplo ácidos fenoxicarbosílicos
15. substituídos, anilidas de ácidos carboxílicos - substituídas, derivados de la triazina y de la urea, por ejemplo N- β -cloro-fenil-N'-isobutini- lurea o N--ciclooctil-N'-dimetil-urea, ésteres -
20. clorurados de ácidos grasos, ácido anhidro-benzoflantranílico, así como combinando las sustancias activas con fertilizantes.
- 25.

Las nuevas sustancias activas, pueden prepararse en forma de por sí conocida mediante reacción de N, N'-formanidinas disubstituídas de la fórmula general

288082



- a) con isocianatos R_2NCO , o
- b) con cloruros carbámicos



y un compuesto alcalino
 en donde R, R₁, R₂ y R₃ tienen la significación anteriormente mencionada.

5.

Como ejemplos para las formamidinas que entran en consideración como compuestos de partida mencionaremos:

N, N'-dimetil-formamidina

10. N, N'-dietil-formamidina

N, N'-dipropil-formamidina

N, N'-diisobutil-formamidina

N, N' -bis-(β-dimetilaminopropil)-formamidina

N, N' -bis-(β-metoxipropil)-formamidina

15.

Como isocianatos pueden emplearse por ejemplo:

etil-isocianato

i-propil-isocianato

n-butil-isocianato

20.

5-etil-n-hexil-isocianato



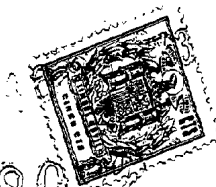
288082

- dodecil-isocianato
- cloroetil-isocianato
- β -dimetilamino-propil-isocianato
- allil-isocianato
- 5. bencil-isocianato
- p-metoxibencil-isocianato
- ciclohexil-isocianato
- ciclooctil-isocianato
- fenil-isocianato
- 10. p-etoxifenil-isocianato
- p-clorofenil-isocianato
- 3,4-diclorofenil-isocianato

Como cloruros carbámicos entran en -
consideración por ejemplo los compuestos si--
15. guientes:

- cloruro carbámico
- cloruro dimetilcarbámico
- cloruro dietilcarbámico
- cloruro pirrolidin-N-carboxílico
- 20. cloruro metil-i-octil-carbámico
- cloruro metil-fenil-carbámico
- cloruro di-p-clorofenil-carbámico

La formamidina N,N'-disubstituída con
viene emplearla como tal para la preparación,
25. sin embargo también puede emplearse una sal -
por ejemplo el hidrocloreuro, pero en este caso
hay que añadir aún una cantidad equivalente de
un compuesto alcalino, preferentemente una ami-
na terciaria, por ejemplo trietilamina, tributi-
30. lamina o piridina.

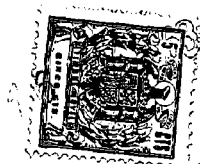


288062

- Tanto en el caso (a) como en el caso (b), la reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 0 y 150°C., preferente-
mente entre 20 y 110°C., en disolventes iner-
tes, por ejemplo éter dietílico, éter diisopro-
pílico, dioxano, tetracloruro de carbono, ben-
zol, clorobenzol, toluol o éter de petróleo. -
Es conveniente hacer reaccionar los participan-
tes en la reacción en la relación molar 1:1 en
5. en manera tal que, en el caso (a), se princi-
10. pia la preparación con la formamidina substitui-
da disueta en el disolvente y se deja fluir -
entonces el isocianato, eventualmente diluido -
con un disolvente, y en el caso (b) se princi-
15. pia la preparación con la formaidina substitui-
da, juntamente con un compuesto alcalino prefe-
rentemente una amina terciaria, por ejemplo -
trietilamina, tributilamina o piridina, en el -
disolvente, y entonces se añade el cloruro car-
bámico substituído, eventualmente diluído en un
20. disolvente. Para la elaboración, se filtra -
eventualmente primero de la sal precipitada,
se evapora la solución y se purifica el residuo
mediante recristalización o destilación a va-
25. cío.

Los siguientes ejemplos ilustran la
preparación de las nuevas substancias activas:

- 12.- A 360 partes (partes en peso) de
dimetilformamidina, disueltas en 1000 partes e
30. de benzol, se dejan fluir 305 partes de etili-



288082

socianato en el transcurso de 4 horas, disueltas en 600 partes de benzol. Con ello la mezcla de reacción se calienta de 15° a 40°. Terminada la adición, se sigue hirviendo a reflujo otras 3 horas más, se elimina el disolvente mediante destilación y se destila el aceite remanente, obteniendo así 548 partes de N-etil-N'-metil-N'-(metiliminometilen)-urea con punto de ebullición de 115°C.

5.

10. Análisis:

		C	H	N	O
$C_6H_{13}N_3O$	calculado	50,3	9,09	29,4	11,2
[143]	encontrado	50,3	9,4	28,9	11,3

15.

2°.- A 72 partes de dimetilformamida, disueltas en 800 partes de benzol anhidro, se dejan fluir lentamente a temperatura ambiente 150 partes de 2-etil-n-hexilisocianato. Con ello la temperatura de la mezcla de reacción sube a 45°C., a continuación se sigue hirviendo a reflujo otras 3 horas más. El aceite que queda después de evaporar el benzol se destila a vacío obteniendo así 170 partes de N-2'-etil-n-hexil-N'-metil-N'-(metil-iminometilen)-urea con punto de ebullición de 147 hasta 150°C.

20.

25. Análisis:

		C	H	N	O
$C_{12}H_{15}N_3O$	calculado	63,44	11,01	18,5	7,05
[197]	encontrado	63,0	11,2	19,1	7,0



288602

3ª.- 188 partes de ciclohexilisocianato, disueltas en 400 partes de toluol, se añaden gota a gota a 108 partes de dimetilformamidina, disueltas en 400 partes de toluol.

- 5. Terminada la adición, se hierve a reflujo durante 3 horas, se elimina el disolvente mediante destilación y se destila a vacío el aceite que queda, obteniendo así 240 partes de N-ciclohexil-N'-metil-N'-(metiliminometilen)-urea
- 10. con punto de ebullición₁₃ de 138 hasta 140° C.

Análisis:

		C	H	N	O	
15.	$C_{10}H_{19}N_3O$	calculado	60,9	9,7	21,3	8,1
	[197]	encontrado	60,9	10,0	21,6	7,4

4ª.- 460 partes de ciclooctil-isocianato y 215 partes de dimetilformamidina, en cada caso disueltas en 1500 partes de benzol, se hacen reaccionar de la manera descrita en 3ª. y se elaboran. Mediante destilación del producto crudo que queda, se obtienen 546 partes de N-ciclooctil-N'-metil-N'-(metiliminometilen)-urea con punto de ebullición₀₃ de 115°C.

- 20. se elaboran. Mediante destilación del producto crudo que queda, se obtienen 546 partes de N-ciclooctil-N'-metil-N'-(metiliminometilen)-urea con punto de ebullición₀₃ de 115°C.

Análisis:

		C	H	N	O	
25.	$C_{12}H_{23}N_3O$	calculado	64,0	10,2	18,7	7,1
	[225]	encontrado	64,3	10,7	18,4	6,6

- 30. 5ª.- 108 partes de dimetilformamidina disueltas en 400 partes de benzol, y 179 partes



de fenilisocianato, disueltas en 400 partes - de benzol, se hacen reaccionar de la manera - descrita en 3º.- La masa cristalina que queda después de eliminar el benzol, diante destilación se hace recristalizar en éter de petróleo/acetato de etilo (10:1), con lo cual - se obtienen 25 partes de N-fenil-N-metil-N'-(metiliminometilen)-urea con punto de fusión de 49 hasta 52°C.

10. Análisis:

		C	H	N	O
$C_{10}H_{13}N_3O$	calculado	62,8	6,81	22,0	8,4
[191]	encontrado	63,0	6,8	21,7	8,7

6º.- 153,5 partes de p-clorofenilisocianato se añaden lentamente gota a gota a 72 partes de dimetilformamidina, disueltas en 800 partes de éter diisopropílico y a continuación se hierven a reflujo durante 5 horas. El residuo que queda después de eliminar el disolvente mediante destilación se hace recristalizar éter de petróleo/acetato de etilo, con lo cual se obtienen 170 partes de N-p-clorofenil-N'-metil-N'-(metiliminometilen)-urea con el punto de fusión de 83 hasta 85°C.

20. Análisis:

		Cl
$C_{10}H_{12}N_3OCl$	calculado	15,76
[225,5]	encontrado	15,6

7º.- A una mezcla de 360 partes de dimetilformamidina y 606 partes de trietilamina, disueltas en 1000 partes de benzol, se de-

30.

288082

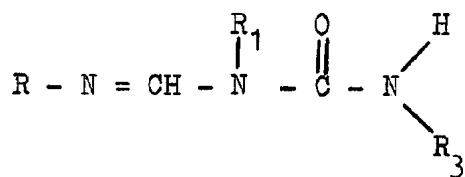


5. jan fluir a 20 hasta 35°C. 540 partes de cloruro dimetilcarbámico, disueltas en 300 partes de benzol, se calienta entonces a 50 hasta 60°C. durante 5 horas, se aspira la mezcla de reacción enfriada del hidrocioruro de trietilamina y se evapora el disolvente. Destilando a vacío el aceite remanente, se obtienen 478 partes de N,N,N'-trimetil-N'-(metilimino-metilen)-urea con el punto de ebullición ¹² de 102°C.
- 10.

Análisis:

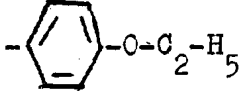
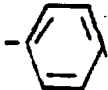
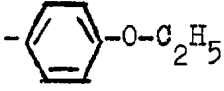

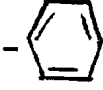

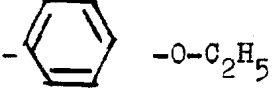
		C	H	N	O
$C_6H_{12}N_3O$	calculado	50,3	9,1	29,4	11,2
[143]	encontrado	50,5	9,2	29,2	11,3

15. La tabla siguiente contiene otras substancias activas obtenibles de la manera descrita.

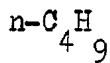
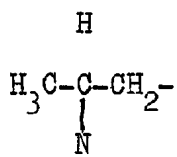
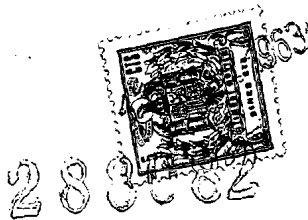


R = R₁

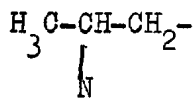
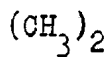
R₃

CH ₃		p. fus.	119 hasta 121°C.
n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	p. ebull. _{0,5}	110 - 112° C.
n-C ₃ H ₇	2-etil-n-hexilo	p. ebull. _{0,4}	120 - 123° C
n-C ₃ H ₇		p. ebull. _{0,5}	136 - 140° C
n-C ₃ H ₇		p. fus.	39 - 40° C
n-C ₄ H ₉	2-etil-n-hexilo	p. ebull. _{0,5}	139 - 141° C
n-C ₄ H ₉		p. ebull. ₁	130 - 132° C
n-C ₄ H ₉		p. ebull. _{0,5}	hasta 142 - 148° C
i-C ₄ H ₉		p. ebull. _{0,2}	116 - 120° C
i-C ₄ H ₉		p. fus.	47 - 49° C

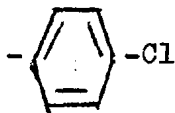
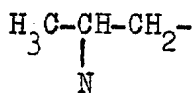
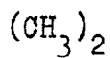
R = R₁



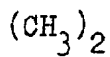
p. ebull. 0,8 hasta 1,5
154 - 165° C



p. ebull. 1 166 - 168° C



p. ebull: 0,5 177 - 180° C





La buena acción herbicida de los medios según la invención se va ilustrada por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

5. En el invernáculo, 3 Kg. de N-p-etoxifenil-N'-metil-N'-(metiliminometilen)-urea, suspendidos en 1000 litros de agua, se pulverizaron por hectárea sobre las plantas siguientes:
- Hordeum vulgare (cebada), Sinapis alba (mostaza), -
10. Chenopodium album (quenopodio blanco), Urtica urens (ortiga) y Galinsoga parviflora (escabiosa).

Al cabo de 3 - 4 días, las plantas comienzan a marchitarse desde las puntas de las hojas y se mueren. Al cabo de 10 - 12 días, mostaza, quenopodio blanco, ortiga y escabiosa se han muerto -

15. casi por completo, en la cebada no se puede observar depresión alguna del crecimiento. De eficacia semejante como la N-p-etoxifenil-N'-metil-N'-(metiliminometilen)-urea son:

20. N-fenil-N'-n-propil-N'-(n-propiliminometilen)-urea
N-fenil-N'-i-butil-N'-(i-butiliminometilen)-urea
N-fenil-N'-n-butil-N'-(n-butiliminometilen)-urea
N-p-clorofenil-N'-metil-N'-(metiliminometilen)-urea
N-ciclohexil-N'-metil-N'-(metiliminometilen)-urea

25. EJEMPLO 2

- Bandejas de barro de 25 x 30 cm. se llena terreno legamoso arenoso infestado con malas hierbas, y en la capa superior se siembran semillas de Hordeum vulgare (cebada). Sobre el terreno así
30. preparado se pulveriza N-p-clorofenil-N'-metil-N'-

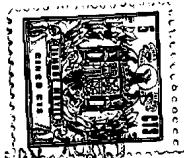


288082

- metil-N'-(metiliminometilen)-urea en una cantidad que corresponde a 3 kg. por cada hectárea, dispersando en 1000 litros de agua con ayuda de ligninsulfonato sódico como agente dispersante. Las plantas brotan normalmente. Dentro de 3 hasta 4 semanas después del despunte se han muerto de las malas hierbas% Chenopodium album (quenopodio blanco), Stellaria media (pamplina, hierba pajarera), Sinapis alba (mostaza), Urtica urens (ortiga) y Galinsoga parviflora (escabiosa), mientras que la cebada sigue creciendo sin daño.

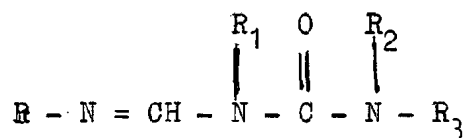
N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada Ale-
manis, con fecha 15 de Mayo de a.962, bajo el número B 67.266/IVa/45 l, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solbita Patente de Invención por 20 años en España "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MEZCLAS HERBICIDAS"; caracterizandose por lo siguiente:



288082

1ª.- "Procedimiento de obtención de mezclas herbicidas", caracterizado porque una iminometilenurea de la fórmula



5. donde R y R₁ significan radicales alifáticos iguales o distintos, en caso dado sustituidos por grupos de amino alxílico o dialquílico, y con 1 hasta 4 átomos de carbono en el radical alifático, y R₂ y R₃ son iguales o distintos y significan hidrógeno, radicales alifáticos, cicloalifáticos, ariloalifáticos o aromáticos, en caso dado sustituidos por halógeno, grupos de amino alcoxílico o dialquílico, se mezcla con los aditivos usuales.
- 10.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizada porque la N-p-etoxifenil-N'-metil-N'-(metil-iminometileno)urea se mezcla con los aditivos usuales.

20. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la N-p-clorofenil-N'-metil-N'-(metil-iminometileno)-úrea se mezcla con los aditivos usuales.

4ª.- "Procedimiento de obtención de mezclas herbicidas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.



1963

288082

Esta Memoria consta de DIECINUEVE -
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 MAY. 1963

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGE
SELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACIBO Y MOGOT
D. E.