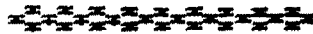




344462

344462

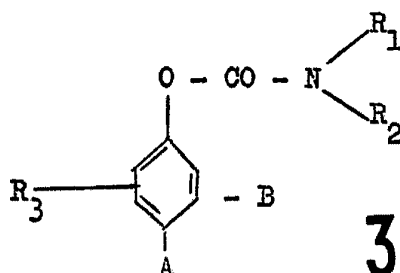
MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en 1 BERLIN
65, Müllerstrasse 170-172 (Alemania);
por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
NUEVOS COMPUESTOS HERBICIDAS".



El presente invento se refiere a un procedimiento de preparación de productos herbicidas de acción selectiva conteniendo nuevas N-carbamoi-loxi-fenil-ureas.

5. El efecto herbicida de 3-(N-alquilcarbamoi-loxi)-fenil-ureas, por ejemplo, N,N-dimetil-N'-(3-(N"-butilcarbamoi-loxi terc.)-fenil)-urea, es ya conocido (patente belga núm. 661.399). Sin embargo, estos compuestos tienen una selectividad insuficiente o nula frente a plantas útiles.

10. Se ha descubierto ahora que los medios conteniendo uno o varios compuestos de la fórmula general



344462

5. en la que representan:

R_1 hidrógeno o alquilo

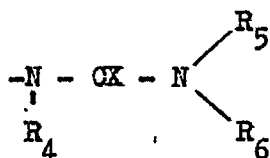
R_2 arilo, alquilo o cicloalquilo sustituido de forma simple o múltiple eventualmente por alquilo y/o halógeno de alquilo y/o alcoxi y/o alquilmercapto y/o halógeno y/o el grupo nitro,

10.

R_3 hidrógeno o alquilo,

A y B son distintos y representan respectivamente hidrógeno o el resto

15.



en el que R_4 significa hidrógeno o alquilo, R_5 hidrógeno o alquilo, R_6 alquilo o alcoxi,

R_5 y R_6 juntamente con el átomo N, un anillo heterocíclico conteniendo en caso dado más átomos N y/u O, y

20.

X oxígeno o azufre y, si B representa hidrógeno, R_2 puede representar también alquilo,

tienen efecto herbicida y están particularmente indicados para exterminar malas hierbas en cultivos de plantas útiles.



- Así con su aplicación, contrariamente a lo que sucede con las sustancias activas conocidas citadas más arriba, no sufren daños sorprendentemente las dicotiledóneas sensibles, tales como, por ejemplo, remolachas azucareras y algodón. Esta acción selectiva se extiende tanto a la aplicación por el método de prebrotadura - por ejemplo por rociado sobre la simiente - como a la aplicación por el método de postbrotadura - por tratamiento de los cultivos que ya han brotado -, existiendo por tanto una auténtica selectividad. La compatibilidad de las plantas útiles
5. frente a los medios a emplear según la idea del invento es notable, pues incluso grandes cantidades de aplicación hasta 5 kg sustancia activa/ha no originan ningún daño de las plantas cultivadas.
- 10.

- El empleo de los herbicidas sugeridos por el invento va unido, por consiguiente, a un sensible progreso técnico, pues debido a la gran selectiva de los mismos es posible, por ejemplo, combatir de modo seguro las malas hierbas en cultivos de remolacha y algodón sin perjudicar a éstos en absoluto.
- 15.

- Huelga señalar expresamente que los herbicidas sugeridos por el invento no están indicados solamente para combatir selectivamente las malas hierbas sino también, con la debida dosificación, para exterminar todo crecimiento no deseado de plantas.
- 20.

- Como sustancias activas están indicados especialmente los compuestos en los que, en la fórmula general señalada más arriba, R₂ representa fenilo, 2-,3-,4-tolilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2-,3-,4-clorofenilo, 4-fluorfenilo, 4-bromofenilo, 4-yodofenilo, 3,4-diclorofenilo, 2,5-diclorofenilo, 3-cloro-4-metilfenilo, 3-trifluormetilfenilo, 4-nitrofenilo, 4-metoxifenilo, 4-metilmercaptofenilo, α-naftilo, bencilo, 4-clorobencilo,
- 25.

344462



restos alquilo con hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, alilo, propilo, isopropilo, etc., restos cicloalquílicos, tales como ciclohexilo, etc., R₁, R₃, R₄, y R₅ cada uno de por sí hidrógeno o alquilo inferior, por ejemplo, metilo o etilo, etc., R₆ alquilo inferior o alcoxi inferior, por ejemplo, metilo, etilo, metoxi o etoxi, etc., R₅ y R₆ juntamente con el átomo N el grupo morfolino, piperidino o pirrolidino, etc., y X oxígeno o azufre.

Los compuestos utilizables según el invento son, por ejemplo, los siguientes:

	NOMBRE DEL COMPUESTO	CONSTANTE FISICA
	N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	p.f. = 174 a 175,5º C
15.	N,N-dimetil-N'-metil-N'-(3'-(N''-(3''-metil-fenil)-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	p.f. = 96 a 97º C
	N-metil-N'-(3-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	p.f. = 151 a 152º C
	N-etil-N'-(3-(N''-etil-N''-(2'-metilfenil)-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	p.f. = 129 a 130º C
20.	N,N-dimetil-N'-metil-N'-(3-(N''-(4'-metil-fenil)-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	p.f. = 154 a 155º C
	N,N-dimetil-N'-metil-N'-(3-(N''-(3'-metil-fenil)-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	p.f. = 96 a 97º C
25.	N-etil-N'-(3-(N''-etil-N''-(2'-metilfenil)-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	p.f. = 129 a 130º C
	N-metil-N'-(3-(N''-metil-N''-(3'-metilfenil)-carbamoi-loxi)-fenil)-tiourea	resinificada
	N,N-tetrametilen-N'-(3-(N''-etil-N''-(2'-metilfenil)-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	p.f. = 162 a 163º C
30.	N,N-tetrametilen-N'-(3-(N''-etil-N'-(3'-metilfenil)-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	p.f. = 162,5 a 163,5º C



- N-metil-N'-(3-(N''-(4'-metilfenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 167 a 168^o C
- N-metil-N'-(3-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-tiourea p.f. = 126 a 127^o C
- 5. N-metil-N'-(3-(N''-etil-N''-(2'-metilfenil)-carbamoiłoxifenil)-tiourea resinificada
- N,N-tetrametilen-N'-(3-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 163 a 164^o C
- 10. N,N-tetrametilen-N'-(3-(N''-fenil-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 167 a 171^o C
- N-metil-N'-(3(N''-fenil-carbamoiłoxi)-fenil)-tiourea p.f. = 142 a 144^o C
- N-etil-N'-(3-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 137 a 138^o C
- 15. N-etil-N'-(3-(N''-(2'-metilfenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 120 a 121^o C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(3'-trifluor-metilfenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 158 a 159^o C
- 20. N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(3' nitrofenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 156^o C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(4'-clorofenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 156,5 a 158^o C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(4' bromofenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 162 a 163^o C
- 25. N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(4'-yodofenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 169 a 171^o C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(3'-clorofenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 164 a 166^o C
- 30. N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(4'-metilfenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 166 a 167^o C
- Morfolino-N-ácido carboxílico-3-(N'-fenil-carbamoiłoxi)-anilida p.f. = 177 a 177,5^o C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N''-etil-N''-(3'-metilfenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 126^o C
- 35. N-metil-N'-etil-N'-(3-(N''-etil-N''-fenil-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 87 a 88^o C
- N-metil-N'-etil-N'-(3-(N''-etil-N''-(2'-metilfenil)-carbamoiłoxi)-fenil)-urea p.f. = 111 a 112^o C

344462²⁵



- N-metil-N'-metil-N'-(3-(N"-etil-N"-3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 119 a 120² C
- N-etil-N'-(3-(N"-etil-N"-4'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 61 a 62² C
- 5. N,N-dimetil-N'-(3-(N"-etil-N"-4'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 146 a 147² C
- N-metil-N'-(3-(N"-metil-N"-fenilcarbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 153 a 154² C
- 10. N-etil-N'-(3-(N"-metil-N"-fenilcarbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 138 a 139² C
- N-metil-N'-(3-(N"-metil-N"-3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 128 a 130² C
- N-metil-N'-(3-(N"-etil-N"-2'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 151 a 152² C
- 15. N-metil-N'-(3-(N"-etil-N"-3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 122 a 123² C
- N-metil-N'-(3-N"-3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 151 a 152² C
- 20. N,N-dimetil-N'-(3-(N"-metil-N"-2'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 160 a 161² C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N"-metil-N"-4'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 102 a 103² C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N"-metil-N"-fenilcarbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 138 a 139² C
- 25. N,N-dimetil-N'-(3-(N"-etil-N"-3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 113 a 114² C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N"-4'-fluorfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 159 a 160² C
- 30. N,N-dimetil-N'-(3-(N"-etil-N"-2'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 125 a 126² C
- N-metil-N'-metil-N'-(3-(N"-4'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 162 a 163² C
- N-metil-N'-metil-N'-(3-(N"-2'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 137 a 138² C
- 35. N-metil-N'-metil-N'-(3-(N"-3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 117 a 118² C
- N-etil-N'-(3-(N"-etil-N"-2'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 129 a 130² C



- N,N-tetrametilen-N'-(3-(N"-etil-N''-(2'-metil-fenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 162 a 163^o C
- 5. N-etil-N'-(3-(N"-etil-N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 110 a 111^o C
- N-etil-N'-(3-(N"-fenilcarbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 147 a 148^o C
- N-metil-N'-(3-(N"-fenilcarbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 135 a 136^o C
- 10. N-metil-N'-(3-(N''-(2'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 149 a 150^o C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(3',4'-diclorofenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 159 a 160^o C
- 15. N,N-dimetil-N'-(3-(N''-α-naftil-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 165 a 167^o C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(4'-bromofenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 162 a 163^o C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(4'-fluorfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 159 a 160^o C
- 20. N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(4'-yodofenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 169 a 170^o C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(2',3'-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 159 a 160^o C
- 25. N,N-dimetil-N'-metil-N'-(3-(N''-fenilcarbamoiloxi)-fenil)-urea resinificada
- N,N-dietil-N'-(3-(N''-fenilcarbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 142 a 144^o C
- N,N-dimetil-N'-(3-(N''-fenilcarbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 157 a 159^o C
- 30. N,N-dietil-N'-(3-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 143 a 145^o C
- N,N-dimetil-N'-metil-N'-(3-N''-metil-N''-fenilcarbamoiloxi)-fenil)-urea $n_D^{20} = 1,5650$
- 35. N,N-dimetil-N'-metil-N'-(3-(N''-etil-N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea $n_D^{20} = 1,5547$
- N,N-dimetil-N'-metil-N'-(3-(N''-etil-N''-(2'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea $n_D^{20} = 1,5524$



- CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccccc1 $n_D^{20} = 1,5650$
- CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 172 a 174^o C
5. CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 169 a 171^o C
- CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 245 a 247^o C
10. CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 160 a 162^o C
- CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 144 a 145^o C
- CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 115 a 117^o C
15. CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 133 a 137^o C
- CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 130 a 133^o C
20. CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 118 a 120^o C
- CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 146 a 149^o C
- CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 173 a 174^o C
25. CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 123 a 125^o C
- CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 115 a 116^o C
30. CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 191 a 194^o C
- CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 198 a 199^o C
- CN(C)C(=O)N(C)C(=O)N(C)C(=O)c1ccc(cc1)C p.f. = 143 a 145^o C



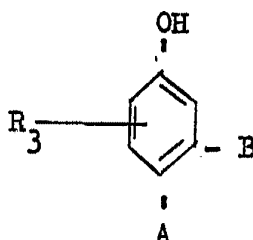
344462

- N,N-dimetil-N'-(4-(N''-(4'-clorofenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 245 a 246° C
- N-etil-N'-(4-(N''-fenilcarbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 221 a 222° C
5. N-etil-N'-(4-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 223° C (descomposición)
- N-metil-N'-(4-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiourea p.f. = 148 a 150° C
10. N-metil-N'-(4-(N''-(4'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiourea p.f. = 173 a 175° C
- N-etil-N'-(4-(N''-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f. = 227 a 228° C
- N-etil-N'-(4-(N''-butilcarbamoiloxi terc.)-fenil)-urea p.f. = 186° C (descomposición)

15. Las nuevas sustancias activas a emplear según el invento pueden prepararse, por ejemplo, por los métodos siguientes:

Por reacción de hidroxifenilureas o tioureas de la fórmula general

20.



eventualmente en forma de las sales alcalinas, por ejemplo, de la sal sódica o potásica,

a) con isocianatos de la fórmula general

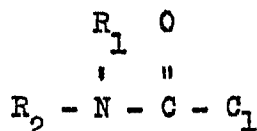
25.





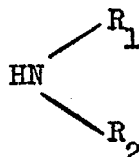
convenientemente en un disolvente orgánico, como por ejemplo, tetrahidrofurano y dimetilformamida, y en caso dado bajo adición simultánea de un catalizador, de preferencia de una base orgánica, como por ejemplo, trietilamina, ó

- 5. b) con carbamoilcloruros de la fórmula general



convenientemente en un disolvente orgánico, por ejemplo, piridina, y en caso dado añadiendo de paso una base orgánica o inorgánica, por ejemplo, trietilamina, o

- 10. c) con fosgeno, empleando convenientemente un disolvente orgánico, por ejemplo, tetrahidrofurano, acetato de etilo o cloruro de etileno, y en caso dado añadiendo de paso una base inorgánica u orgánica, por ejemplo, lejía de sosa o N,N-dimetilanilina, al estado del correspondiente éster del ácido clorofórmico, al cual se hace reaccionar entonces con un compuesto de la fórmula general



- 20. convenientemente a temperaturas entre 5°C y temperatura ambiente en agua o un disolvente orgánico, por ejemplo, acetato de etilo o tetrahidrofurano, en caso dado añadiendo al mismo tiempo un agente enlazador de ácido, como por ejemplo, las bases antes mencionadas, u óxidos, hidróxidos y carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, teniendo R₁, R₂, R₃, A, B y X en las referidas fórmulas el significado señalado más arriba.



Con los siguientes ejemplos se explica la preparación de las nuevas sustancias activas.

Preparación de N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea

5.

18,0 g (0,1 mol) de N,N-dimetil-N'-(3-hidroxifenil)-urea se disuelven en una mezcla de 25 ml de dimetilformamida y 50 ml de tetrahidrofurano y se deslía la solución con 0,5 ml de trietilamina y 13,3 g (0,1 mol) de 3-metilfenilisocianato. Al cabo de 2 horas a temperatura ambiente se deslía la solución con 400 ml de éter, después de lo cual se separa el carbamato por cristalización.

10.

Rendimiento: 26,3 g = 84 % del teórico.

p.f. : 174 a 175,5° C

15.

N: calculado 13,42 % hallado 13,34 %

Preparación de N,N-dimetil-N'-(3-(N''-metil-N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea

20.

La sal sódica preparada a partir de 9,0 g de N,N-dimetil-N'-(3-hidroxifenil)-urea se recoge en 50 ml de acetonitrilo. Agitando se van incorporando a porciones 9,2 g de N-metil-N-(3-metilfenil)-carbamoilcloruro a 25°C. Se sigue agitando durante 30 minutos a 50°C. Después de enfriarse hasta temperatura ambiente se vierte la solución en unos 200 ml de agua, después de lo cual se separa el carbamato por cristalización.

25.

Rendimiento: 14,3 g = 87,5 % del teórico;

p.f.: 126° C.

344462

25



Preparación de N,N-dimetil-N'-(4-(N"-fenilcarbamoiloxi)-fenil)-
urea

5. 12,6 g (0,07 mol) de N,N-dimetil-N'(4-hidroxifenil)-
urea se disuelven en 80 ml de tetrahidrofurano y se deslía la so-
lución con 0,5 ml de trietilamina y 8 ml de fenilisocianato. Des-
pués de unas horas a temperatura ambiente cristaliza el carbama-
to al añadir bencina ligera.

Rendimiento: 20,9 g = 99,8 % del teórico;

p.f. 172 a 174^o C.

10. Preparación de N,N-dimetil-N'-(4-(N"-metil-N"-fenilcarbamoiloxi)-
fenil)-urea

15. La sal sódica preparada a partir de 18,0 g (0,1 mol)
de N,N-dimetil-N'-(4-hidroxifenil)-urea fué recogida en 50 ml
de acetonitrilo. A 20 hasta 25^oC se añadió a gotas, bajo remoción
simultánea, una solución de 17,0 g de N-metil-N-fenilcarbamoil-
cloruro en 100 ml de acetonitrilo y se continuó removiendo 30
minutos a 50^oC. Después de filtrar y lavar con agua helada se
concentró por evaporación con presión reducida y el residuo se
recristalizó a partir de acetato de etilo.

20. Rendimiento: 23,7 g = 76 % del teórico

p.f. : 198 a 199^o C.

25. Las nuevas 3 ó 4-hidroxifenil-ureas que se necesitan
como productos de partida para la reacción pueden prepararse
por ejemplo, por reacción de m ó p-aminofenoles con carbamoilclo-
ruros, isocianatos, esencias de mostaza o con fosgeno o tiofos-
geno, seguida de la reacción con amoníaco o aminas.

En la tabla siguiente se señalan algunos productos
de partida.



	N-(3-hidroxifenil)-N'-metilurea	p.f.: 137,5 a 138,5º C.
	N-etil-N'-(3-hidroxifenil)-urea	p.f.: 135 a 136º C
	N,N-dimetil-N'-(3-hidroxifenil)-urea	p.f.: 190 a 193 º C
	N,N'-dimetil-N-(3-hidroxifenil)-urea	p.f.: 123 a 124º C
5.	N-(3-hidroxifenil)-N,N',N'-trimetilurea	p.f.: 105 a 106º C
	N-(3-hidroxifenil)-N,N'-tetrametilenurea	p.f.: 138 a 139º C
	Morfolin-N-ácido carboxílico-3-hidroxianilida	p.f.: 180 a 181º C
	N-(3-hidroxifenil)-N'-metiltiourea	p.f.: 164º C
	N-etil-N'-(4-hidroxifenil)-urea	p.f.: 196 a 197º C
10.	N-(4-hidroxifenil)-N,N',N'-trimetilurea	p.f.: 133 a 135º C
	N,N-dimetil-N'-(4-hidroxifenil)-urea	p.f.: 225 a 227º C

Las sustancias activas se aplican por sí solas o si se desea mezcladas entre sí y/o con otros herbicidas y/o demás sustancias, por ejemplo, fertilizantes, convenientemente en una forma de preparados habitual para combatir las malas hierbas, como por ejemplo, polvos, agentes para esparcir, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, bajo adición de sustancias de soporte líquidas y/o sólidas o diluyentes, y, en caso dado, de medios humectantes, adhesivos, emulsionantes y/o dispersantes.

Sustancias de soporte líquidas apropiadas son agua, aceites minerales u otros disolventes orgánicos, como por ejemplo, xilol, ciclohexanol, ciclohexanona, cloroformo, tetracloruro de carbono, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etc. Como sustancias de soporte sólidas interesan, por ejemplo, cal, caolín, greda, talco, arcilla rojiza y otras arcillas. Como sustancias surfactivas están indicadas, entre otras, sales de ácidos ligninsulfónicos, sales de ácidos benzolsulfónicos alcoholados, amidas de



ácido sulfonadas y sus sales, aminas polietoxiladas y alcoholes.

La preparación de las distintas formas de preparados puede llevarse a cabo del modo conocido, por ejemplo, por molienda o mixti6n.

- 5. El efecto herbicida de los medios sugeridos por el invento se desprende de los siguientes ejemplos de ensayo.

Ejemplo 1

Con una cantidad de aplicaci6n de 5 kg de sustancia activa/ha, suspendidos en 600 litros de agua/ha, se logr6 en remolachas azucareras la siguiente selectividad:

	Sustancia activa	Por el m6todo de pre brotadura pulverizado sobre las semillas	Por el m6todo de postbrotadura
15.	N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea	100 %	100 %
20.	N,N-dimetil-N'-(3-(N''-butil-carbamoiloxi terc.)-fenil)-urea	0 %	0 %

Ejemplo 2

- 25. En un suelo arcilloso se sembraron semillas monog6rmicas de remolacha azucarera as6 como 6lsine (Stellaria media), pipirigallo (Galinsoga parviflora) y hierba cana (Senecio vulgaris). Sobre las semillas se rociaron las sustancias activas en una cantidad de 5 kg sustancia activa/ha, suspendidos en 600 litros de agua/ha. Luego se cubrieron las semillas con tierra
- 30. y se dejaron germinar. Las plantas empezaron a brotar a los 10 d6as. Incluso despu6s de 4 semanas no se observ6 ning6n da6o para el crecimiento de las remolachas tratadas con el medio

344462

25 1967



sugerido por el invento, en tanto que las malas hierbas habían sido exterminadas. El producto ya conocido no reveló en cambio ninguna selectividad con las remolachas.

5.	<u>Sustancia activa</u>	<u>Stellaria media</u>	<u>Galinsoga parviflora</u>	<u>Senecio vulgaris</u>	<u>Remolacha azucarera</u>
	N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea	0	0	0	10
10.	N,N-dimetil-N'-(3-(N''-butil carbamoiloxi terc.)-fenil)-urea	0	0	0	0
	Sin tratar	10	10	10	10
	0 = totalmente exterminado 10 = no dañado				

15.

Ejemplo 3

Remolachas azucareras, álsine (Stellaria media), pipirigallo (Galinsoga parviflora) y hierba cana (Senecio vulgaris) fueron tratados con los medios antes señalados, después que las plantas echaron las primeras hojas de follaje y se encontraban en el estado joven. La cantidad empleada fué de 5 kg de sustancia activa/ha suspendidos en 600 litros de agua/ha. En este tratamiento por el método de postbrotadura, el medio sugerido por el invento no destruyó más que las malas hierbas, mientras que al cabo de 4 semanas después del tratamiento, las remolachas no habían experimentado ningún detrimento en su crecimiento. El producto conocido destruyó en cambio también las plantas útiles.

20.

25.



Sustancia activa	Stellaria media.	Galinsoga parviflora	Senecio vulgaris	Remolacha azucarera
5. N,N-dimetil-N'-(3-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea	0	0	0	10
N,N-dimetil-N'-(3-(N''-butil carbamoiloxi terc.)-fenil)-urea	0	0	0	0
10. Sin tratar	10	10	10	10

0 = totalmente exterminado
10 = no dañado

Ejemplo 4

15. En un suelo arcilloso se sembraron semillas de guisantes así como álsine (Stellaria media), pipirigallo (Galinsoga parviflora) y hierba cana (Senecio vulgaris). Las sustancias activas se aplicaron por riego en una cantidad de 3 kg de sustancia activa/ha suspendidos en 600 litros de agua/ha. Las plantas brotaron al cabo de unos 8 días. Después de 4 semanas, los guisantes tratados con el medio sugerido por el invento tampoco habían experimentado ningún detrimento en su crecimiento, en cambio se exterminaron las malas hierbas. El producto conocido no acusó ninguna selectividad.

	Stellaria media	Galinsoga parviflora	Senecio vulgaris	Guisantes
25. N,N-dimetil-N'-(3-(N''-metil-N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea p.f.:126° 0	0	0	0	10
30. N,N-dimetil-N'-(3-(N''-butil carbamoiloxi terc.)-fenil)-urea:	0	0	0	0
Sin tratar	10	10	10	10

0 = totalmente exterminado
10 = no dañado



344462

Ejemplo 5

Guisantes, álsine (*Stellaria media*), pipirigallo (*Galinsoga parviflora*) y hierba cana (*Senecio vulgaris*) fueron tratados en el estado tierno con los medios mencionados. La cantidad empleada ascendió a 3 kg sustancia activa/ha, suspendidos en 600 litros de agua/ha. Con este tratamiento, el medio sugerido por el invento exterminó solo las malas hierbas, pero no los guisantes, que incluso 4 semanas después del tratamiento no habían sufrido ningún detrimento en su crecimiento. El producto conocido, en cambio, destruyó también las hierbas útiles.

	<u>Stellaria media</u>	<u>Galinsoga parviflora</u>	<u>Senecio vulgaris</u>	<u>Guisantes</u>
15. N,N-dimetil-N'-(3-(N"-metil-N"- <u>(3'-metilfenil)-carbamoiloxi</u>)-fenil)-urea p.f. = 126°C	0	0	0	10
20. N,N-dimetil-N'-(3-N"-butil-carbamoiloxi terc.)-fenil)-urea	0	0	0	0
Sin tratar	10	10	10	10

0 = totalmente exterminado
10 = no dañado

25. Ejemplo 6

Con una cantidad de 5 kg de sustancia activa/ha, suspendidos en 600 litros de agua/ha se consiguió en remolachas azucareras y algodón la siguiente selectividad.



Sustancia activa	Por el método de prebrotadura al regar semillas remolacha azucarera		Por el método de postbrotadura	
	remolacha	Algo-	remolacha	Algo-
	azucarera	dón	azucarera	dón
5. N,N-dimetil-N'-(4-(N"-fenil carbamoiloxi)-fenil)-urea	100 %	100 %	100 %	100 %
10. N,N-dimetil-N'-(3-N"-butil-carbamoiloxi terc.)-fenil)-urea	0 %	0 %	0 %	0 %

Ejemplo 7

En un suelo arcilloso se sembraron semillas de remolachas azucareras (Beta vulgaris) así como Sinapis ssp. y Solanum. ssp. Sobre las semillas se regaron las sustancias activas en una cantidad de 5 kg de sustancia activa/ha, suspendidos en 600 litros de agua/ha. Luego se cubrieron las semillas con tierra y se las dejó germinar. Las plantas empezaron a brotar al cabo de 10 días. Incluso después de 4 semanas, en las remolachas tratadas con el medio sugerido por el invento no se observó ningún detrimento, o ningún daño sensible, del crecimiento de las mismas, en tanto que la Sinapis y Solanum habían sido exterminadas. El producto conocido no reveló, en cambio, ninguna selectividad con las remolachas azucareras.

Compuesto	Sinapis ssp.	Solanum ssp.	Remolachas azucareras
N,N-dimetil-N'-(4-(N"-fenil-carbamoiloxi)-fenil)-urea	0	0	10
30. N,N-dimetil-N'-(4-(N"- (3'-metilfenil) -carbamoiloxi)-fenil)-urea	0	0	10
N,N-dimetil-N'-(4-(N"-metil-N"-fenil carbamoiloxi)-fenil)-urea	0	0	8

../.

344462

25



(continuación)

	Compuesto	Sinapis ssp.	Solanum ssp.	Remolachas azucareras
	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-hexil-carbamiloiloxi)-fenil)-urea	0	0	10
5.	N,N-dimetil-N'-(3-(N"-butilcarbamiloiloxi terc.)-fenil)-urea	0	0	0
	0 = totalmente exterminado			
	10 = ningún daño			

Ejemplo 8

10. Remolachas azucareras (Beta vulgaris) algodón (Gossypium ss.), Sinapis ssp. y Solanum ssp. fueron tratados con los medios mencionados una vez que las plantas habían echado las primeras hojas de follaje, y se encontraban en el estado tierno. La cantidad aplicada fué de 5 kg de sustancia activa/ha, suspendidos en 600 litros de agua/ha. En este tratamiento por el método de postbrotaadura, los medios sugeridos por el invento exterminaron la Sinapis y Solanum, en tanto que las remolachas y el algodón no acusaron ningún daño, o sólo uno insignificante, en el crecimiento. En cambio, el producto conocido exterminó todo.

	Compuesto	Sinapis ssp.	Solanum ssp.	Remolacha azucarera	Algodón
	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-fenil-carbamiloiloxi)-fenil)-urea	0	0	10	10
	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-3-metil-fenil)-carbamiloiloxi)-fenil)-urea	0	0	10	10
25.	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-butilcarbamiloiloxi ter.)-fenil)-urea	0	0	8	10
	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-alil-carbamiloiloxi)-fenil)-urea	0	0	10	10



(continuación)

	Compuesto	Sinapis ssp.	Solanum ssp.	Remolacha azucarera	Algodón
5.	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-etil-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	0	2	10	10
	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-iso-butyl-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	2	2	10	10
10.	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-pro-pil-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	0	0	8	10
	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-butil-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	0	0	9	10
15.	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-p-tolil-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	1	1	10	10
	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-metil-N"-fenil-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	0	0	10	10
20.	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-dime-til-propil-carbamoi-loxi)-fe-nil)-urea	0	0	-	10
	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-hexil-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	0	0	-	10
25.	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-octil-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	1	0	10	10
	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-ciclo-hexil-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	0	0	8	10
30.	N,N-dimetil-N'-(4-(N"-2,3-dime-tilfenil)-carbamoi-loxi)-fenil)-urea	0	0	10	10
	N,N-dimetil-N'-(3-(N"-butilcar-bamoi-loxi terc.)-fenil)-urea	0	0	0	0

0 = totalmente exterminado
10 = ningún daño



344462

Ejemplo 9

Remolachas azucareras (*Beta vulgaris*), algodón (*Gossypium ssp.*) y *Sinapis ssp.* fueron tratados con los medios señalados después que las plantas habían formado las primeras hojas de follaje y se encontraban en estado tierno. La cantidad aplicada fué de 5 kg de sustancia activa/ha, suspendidos en 600 litros de agua/ha. En este tratamiento por el método de postbrotadura, los medios sugeridos por el invento exterminaron sólo la *Sinapis*, en tanto que las remolachas ni el algodón experimentaron ningún detrimento, o sólo uno insignificante, del crecimiento. Por el contrario el producto conocido destruyó todo.

	Compuesto	Sinapis	Remolacha azucarera	Algodón
15.	N,N-dimetil-N'-(4-(N''-(2,4-dimetilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea	0	10	10
	N,N-dimetil-N'-(4-(N''-(4'-clorofenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea	1	10	10
20.	N-etil-N'-(4-(N''-fenil-carbamoiloxi)-fenil)-urea	7	10	10
	N-etil-N'-(4-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea	7	10	10
	N-metil-N'-(4-(N''-(3'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiourea	5	10	10
25.	N-metil-N'-(4-(N''-(4'-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-tiourea	3	10	10
	N-etil-N'-(4-(N''-metilfenil)-carbamoiloxi)-fenil)-urea	7	10	10
30.	N-etil-N'-(4-(N''-butil-carbamoiloxi terc.)-fenil)-urea	7	10	10
	N,N-dimetil-N'-(3-(N''-butilcarbamoiloxi terc.)-fenil)-urea	0	0	0

0 = totalmente exterminado
10 = ningún daño

25 ABO 1967

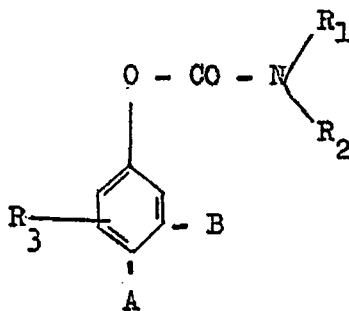
344462

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento de preparación de nuevos compuestos herbicidas de la fórmula general

5.



en la que representan:

R₁ hidrógeno o alquilo,

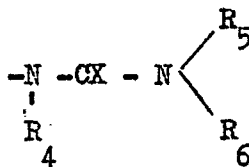
R₂ arilo, aralquilo o cicloalquilo sustituido de forma simple o múltiple, eventualmente por alquilo y/o halogenuro de alquilo y/o alcoxi y/o alquilmercapto y/o halógeno y/o el grupo nitro,

10.

R₃ hidrógeno o alquilo,

A y B son distintos y representan respectivamente hidrógeno o el resto

15.



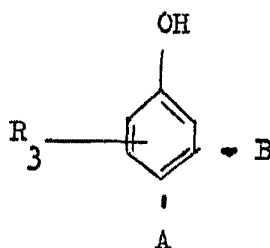
en el que R₄ significa hidrógeno o alquilo, R₅ hidrógeno o alquilo, R₆ alquilo o alcoxi, R₅ y R₆ juntamente con el átomo N, un anillo heterocíclico conteniendo en caso dado más átomos N y/u O, y X oxígeno o azufre, y si B representa un átomo de hidrógeno, R₂ puede representar también alquilo, caracterizado porque se hacen reaccionar hidroxi

20.

25
1967

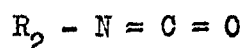
344462

fenilureas de la fórmula general



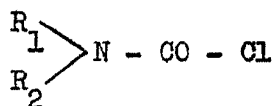
5. eventualmente en forma de las sales alcalinas

a) con isocianatos de la fórmula general



convenientemente en un disolvente orgánico y en caso dado añadiendo un catalizador, ó

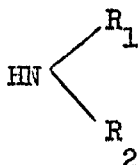
10. b) con carbamoilcloruros de la fórmula general

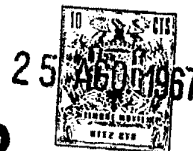


convenientemente en un disolvente orgánico y en caso dado añadiendo una base, ó

15. c) con fosgeno, convenientemente haciendo uso de un disolvente orgánico y añadiendo en caso dado una base, al estado del correspondiente éster del ácido clorofórmico que es condensado luego al estado de producto final con un compuesto de la fórmula general

20.





344462

convenientemente en agua o en un disolvente orgánico, añadiendo en caso dado un agente enlazador de ácido, teniendo R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , A, B y X en las referidas fórmulas generales el significado mencionado más arriba.

5. 2.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS HERBICIDAS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 AGO. 1967

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELAS
P. F.

