



27 MAY. 1934

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24.900.

354 44

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES
HERBICIDAS"

- - - - -

Solicitante:

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

- - - - -

Ya es conocido el empleo como herbicidas,
de los derivados de la urea, por ejemplo la l-p-clg
rofenil-3,3-dimetilurea. Sin embargo, su acción no
satisface en todos los respectos.

5. Se ha descubierto ahora que son buenos



partir de los derivados de hidrazina correspondientes, los cuales pueden ser transformados, en una o en dos etapas, en los compuestos descritos por medio de la reacción con halogenuros de ácido carbámico, preferentemente los cloruros del ácido carbámico, eventualmente en presencia de agentes capaces de aceptar los hidrácidos, o con isocianatos.

En los párrafos siguientes, se describe más en detalle la preparación de las sustancias activas objeto de la presente invención.

1a

A una disolución constantemente agitada de 4,6 partes en peso de metilhidrazina en 100 partes en peso de éter se añade lentamente, a una temperatura de entre 10 y 20°C, una disolución de 15,5 partes en peso de m-clorofenil-isocianato en 50 partes en peso de éter. Se continúa agitando el conjunto por 6 horas a 20 - 30°C para luego separar por filtración, la 2-metil-4-(m-clorofenil)-semicarbazida obtenida, cuyo punto de fusión está comprendido entre 153 y 155°C (cristales blancos).

De manera análoga, se puede obtener la 2-metil-4-(2,5-diclorofenil)-semicarbazida (punto de fusión: 172 a 174°C); en este caso se emplea para la reacción, en lugar de las 15,5 partes en peso de m-clorofenilisocianato, 18,9 partes en peso de 2,5-diclorofenilisocianato.

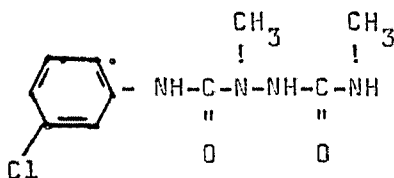
1 b

A una disolución en continua agitación de 20,0 partes en peso de 2-metil-4-(m-clorofenil)-semicarbazida y 8,5 partes en peso de piridina en 100



partes en peso de benceno se añaden, a 20°C, una diso-
 lución de 5,7 partes en peso de metilisocianato en
 50 partes en peso de benceno. Después de calentar
 la mezcla en continua agitación durante 6 horas a
 5. 60°C, se separa por filtración la 1-(*m*-clorofenil)-
 -3,6-dimetil-hidrazodicarboxilamida obtenida, cuyo
 punto de fusión está comprendido entre 194 y 196°C.
 El compuesto así obtenido tiene la siguiente fórmu-
 la estructural:

10.



2

Una mezcla de 23,4 partes en peso de 2-me-
 til-4-(2,5-diclorofenil)-semicarbazida, 10 partes
 en peso de piridina y 5,7 partes en peso de metil-
 20. isocianato se calienta durante 8 horas, en una bom-
 ba vibratoria, a 80°C. Después de añadir al produc-
 to de reacción 100 partes en peso de agua y remover
 el conjunto cuidadosamente, se separa el prpducto
 por filtración y se lo seca en el aire. Se trata de
 25. la 1-(2,5-diclorofenil)-3,6-dimetil-hidrazodicarbo-
 xílamida, cuyo punto de fusión está comprendido en-
 tre 214 y 216°C.

3

Una disolución constantemente agitada de
 30. 4,6 partes en peso de metilhidrazina en 100 partes



en peso de éter se mezcla lentamente, a una temperatura de entre 10 y 20°C, con una disolución de 5,7 partes en peso de metilisocianato en 50 partes en peso de éter. Se continúa agitando el conjunto por 3 horas, a 20-30°C, para luego filtrar y separar la 2,4-dimetil-semicarbazida obtenida. P.F. = 148 a 150°C.

10. 10,3 partes en peso de la 2-metil-4-metil-semicarbazida así obtenida y 0,5 partes en peso de piridina se disuelven en 100 partes en peso de benceno y se mezclan luego, a unos 20°C y bajo constante agitación, con una disolución de 15,4 partes en peso de m-clorofenil-isocianato en 50 partes en peso de benceno. A continuación, se calienta la mezcla 15. constantemente agitada, durante 6 horas, a 60°C, para luego separar por filtración la 1-(m-clorofenil)-4,6-dimetilhidrazodicarboxilamida obtenida. Recristalizada en metanol, funde entre 204 y 206°C.

20. Según el mismo método, se obtiene la 1-(2,5-diclorofenil)-4,6-dimetilhidrazodicarboxilamida de P.F. = 193 a 194°C, si en lugar de las 5,7 partes en peso de metilisocianato, se emplean 518,8 partes en peso de 2,5-diclorofenil-isocianato y se somete la semicarbazida formada a la reacción 25. ulterior arriba descrita.

30. En el caso de emplear, en lugar del isocianato de metilo, el isocianato de isopropilo o bien de p-etoxifenilo, se obtiene la 2-metil-4-isopropilsemicarbazida o bien la 2-metil-4-p-etoxifenil semicarbazida y, a partir de estos compuestos, me-



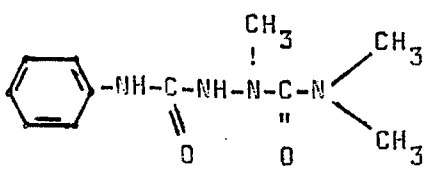
dante la reacción ulterior más arriba descrita, los correspondientes derivados de 4-metil-6-isopropil- o bien 4-metil-6-p-etoxifenil-hidrazodicarboxil amida.

5. 4

A una disolución de 9,2 partes en peso de metilhidrazina en 100 partes en peso de éter se aña de lentamente, a una temperatura de entre 10 y 20°C y bajo agitación constante, una disolución de 10,75 partes de cloruro de dimetilcarbamilo en 50 partes de éter. A continuación, se calienta la mezcla siempre agitada, por 6 horas, a 20 - 30°C, después de lo cual se filtra la mezcla de reacción.

15. Como residuo, queda el hidrocloreuro de la metilhidrazina. Al someter el filtrado a una destilación fraccionada, se obtiene la 2,4,4-trimetilsemicarbazida (P.E.₂ = 74 a 78°C).

20. 5,85 partes en peso de la 2,4,4-trimetilsemicarbazida así preparada se disuelven en 100 partes en peso de benceno y se mezclan a 20°C aproximadamente, y bajo buena agitación, con 6 partes en peso de fenilisocianato. Después de calentar la mezcla siempre agitada, durante 6 horas, a 60°C, se separa por filtración la 1-(fenil)-4,6,6-trimetilhidrazodicarboxilamida obtenida, cuyo punto de fusión está comprendido entre 168 y 170°C. Este compuesto tiene la fórmula estructural siguiente:





Los compuestos herbicidas objeto de la presente invención pueden aplicarse en forma de disoluciones, emulsiones, suspensiones o polvos. La forma de aplicación en cada caso más apropiada depende de la finalidad del empleo de los compuestos siendo, sin embargo, importante que esté asegurada siempre la fina repartición de la sustancia activa.

Como agentes auxiliares para obtener disoluciones directamente pulverizables, entran en consideración las fracciones de aceites minerales de punto de ebullición mediano hasta elevado, por ejemplo queroseno o aceite Diesel, como asimismo aceites de alquitrán de hulla y aceites de procedencia vegetal o animal, además de hidrocarburos cíclicos, tales como tetrahidronaftalina y naftalinas alquiladas.

Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables) a los que se añade agua. Para obtener emulsiones, las sustancias pueden homogeneizarse en agua en su forma inicial o en forma disuelta en un disolvente, mediante humectantes o dispersantes. Existe asimismo la posibilidad de preparar, a partir de la sustancia activa, un emulgente o dispersante y eventualmente un disolvente, concentrados diluibles con agua. Los compuestos de la presente invención pueden aplicarse igualmente en forma de granulado.

Existe también la posibilidad de añadir insecticidas, fungicidas, bactericidas y otros herbi



cidas o de mezclar los compuestos de la presente in
vención con abonos.

Para obtener los productos en forma de
polvo, las sustancias activas se mezclan o se mue-
len junto con una carga.

En los siguientes ejemplos se explica en
detalle la aplicación de los productos objeto de la
presente invención.

EJEMPLO 1

10. En la arena arcillosa introducida en macetas de plástico (diámetro: 8 cm) colocadas en el in
vernadero, se sembraron semillas de maíz (zea mays),
algodón (gossypium sp.), remolachas (beta vulgaris),
col (brassica sp.), espiguilla anual (poa annua), alo
pecuro (alopecurus myosuroides), avena loca (avena
15. fatua) y agróstide (agrostis spica venti). La tie-
rra así preparada se trató, a continuación, con
3 kg/ha de 1-(m-clorofenil)-4,6-dimetilhidrazodicar-
boxilamida (I) y, a título de comparación, con la
20. misma cantidad de 1-p-clorofenil-3,3-dimetilurea
(II), aplicando ambas sustancias activas en forma
dispersada en 500 litros de agua por hectárea. Tres
a cuatro semanas después, se pudo constatar que el
compuesto I es superior al producto II en cuanto a
25. la compatibilidad con las plantas de cultivo.

En la siguiente tabla se indica el resul-
tado obtenido en este experimento.

30.	Sustancia activa	
	I	II
<hr/>		



	Sustancia activa	
	I	II
Plantas de cultivo:		
Maiz	10	20-30
Algodón	10	20
Remolachas	0-10	90-100
Col	10	100
Malashierbas:		
Espiguilla anual	100	90-100
Alopecuro	90-100	80-90
Avena loca	90-100	90
Agróstide	100	100

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

EJEMPLO 2

Sobre las plantas maiz (zea mays), arroz (oryza sativa), cebada (hordeum vulgare), trigo (triticum sativum), ortiga menor (urtica urens), pamplina de canarios (Stellaria media), cenizo (chenopodium album), mostaza silvestre (sinapis arvensis) y camomila (matricaria chamomilla), de entre 3 y 18 cm de altura de crecimiento, se pulverizaron 3 kg de 1-(3,4-diclorofenil)-4,6-dimetil-hidrazodicarboxilamida (I) P.F. = 248 - 250°C y, comparativamente, la misma cantidad de 1-p-clorofenil-3,3-dimetilurea (II), ambos compuestos en forma dispersada en 500 litros de agua por hectárea. De un control efectuado al cabo de 3 a 4 semanas resultó que el compuesto I



posee una mejor compatibilidad con las plantas de cultivo que el producto II.

	Sustancia activa	
	I	II
5.	<hr/>	
	Plantas útiles:	
	Maíz	0 20-30
	Arroz	10 60-70
	Cebada	0-10 70
10.	Trigo	0-10 90
	Plantas indeseables:	
	Ortiga menor	100 100
	Pamplina de canarios	90-100 90-100
	Cenizo	90-100 90-100
15.	Mostaza silvestre	100 100
	Camomila	90-100 90-100

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

La misma eficacia biológica que el compuesto I de los ejemplos 1 y 2, la tienen las sustancias activas siguientes:

- 1-fenil-4,6-dimetil-hidrazodicarboxilamida; P.F. 184 a 186°C
- 1-(m-clorofenil)-4-metil-6-etilhidrazodicarboxilamida; P.F. 192 a 194°C
- 1-(2,5-diclorofenil)-4,6-dimetilhidrazodicarboxilamida; P.F. 193 a 194°C
- 1-(o-clorofenil)-4-metil-6-alilhidrazodicarboxilamida; P.F. 94 a 96°C
- 1-(fenil)-4,6,6-trimetil-hidrazodicarboxilamida P.F. 168 a 170°C



- 1-(p-clorofenil)-3,6-dimetil-hidrazodicarboxilamida; P.F. 208 a 210°C
- 1-(o-clorofenil)-3,6-dimetil-hidrazodicarboxilamida; P.F. 192 a 194°C
5. 1-(3,4-diclorofenil)-3,6-dimetil-hidrazodicarboxilamida; P.F. 196 a 198°C
- 1-(p-etoxifenil)-3-metil-6-(3,4-diclorofenil)-hidrazodicarboxilamida; P.F. 205 a 207°C
10. 1-fenil-4-metil-6-isopropil-hidrazodicarboxilamida; P.F. 198 a 200°C
- 1-(m-clorofenil)-4-metil-6-isopropil-hidrazodicarboxilamida; P.F. 196 a 198°C
- 1-(m-clorofenil)-4-metil-6-acetoximetil-hidrazodicarboxilamida; P.F. 132 a 134°C
15. 1-(m-clorofenil)-4-metil-6-p-clorofenil-hidrazodicarboxilamida; P.F. 198 a 200°C
- 1-(3,4-diclorofenil)-4-metil-6-o-etoxifenil-hidrazodicarboxilamida; P.F. 216 a 218°C
20. 1-(2,5-diclorofenil)-4-metil-6-p-etoxifenil-hidrazodicarboxilamida; P.F. 84 a 86°C
- 1-(2,5-diclorofenil)-4-metil-6-o-etoxifenil-hidrazodicarboxilamida; P.F. 105 a 113°C
- 1-(ciclododecil)-4-metil-6-metil-6-p-etoxifenil-hidrazodicarboxilamida; sustancia semisólida.

25.

N O T A

Describe 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

30.

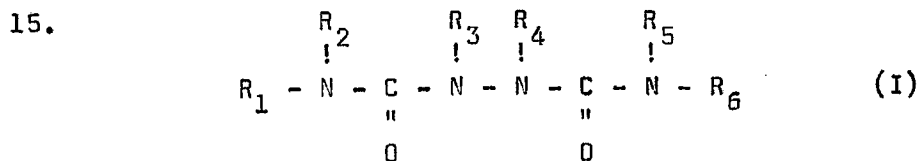


fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 27 de mayo de 1967, nº B 92.742; acogiéndose por tanto a los

5. beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

10.

1ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas, a base de hidrazodicarboxilamidas sustituidas, de fórmula general:



20. en la que R₁ representa un radical fenilo eventualmente sustituido en una o en varias posiciones por halógeno, grupos alquilo inferior, alcoxi inferior, haloalquilo inferior o nitro, un radical cicloalifático eventualmente sustituido en una o varias posiciones por halógeno o grupos alquilo inferior, R₂, R₃, R₄ y R₅ son iguales o diferentes y significan hidrógeno o un radical alifático saturado o no saturado eventualmente sustituido en una o en varias posiciones por halógeno, y R₆ es un radical fenilo eventualmente sustituido en una o varias posiciones

25.

30.

27 MAY 1968

dos arriba indicados, y X representa un átomo de halógeno, y, opcionalmente, en una segunda etapa, el producto así obtenido se mezcla con un material de carga sólido o líquido.

5. 2ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid,

27 MAY. 1968

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
Firmado: F. Hernández Ruiz