

359487

PATENTE DE INVENCIÓN

O.Z. 25 193

=====



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de derivados de -  
úrea de efecto herbicida".

-----

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, -  
República Federal Alemana.

-----

La presente invención se refiere  
a nuevos y valiosos derivados de úrea y herbicidas  
que contienen a dichos derivados de úrea, así como a  
un procedimiento para combatir el crecimiento inde-  
5. seado de plantas con estos derivados de úrea.

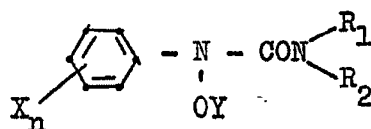


Ya se conoce el emplear los derivados de úrea trisus  
tituídos, por ejemplo la N-4-clorofenil-N'-metil-N'-  
metoxiúrea, para combatir las hierbas malas. Sin em

5. bargo no satisface totalmente su compatibilidad con  
las plantas de cultivo tales como el trigo (*Triticum  
sativum*), la cebada (*Hordeum vulgare*) y el maiz (*Zea  
mays*).

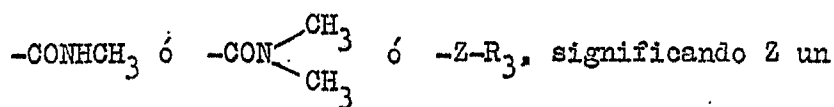
Se ha descubierto que poseen una  
buena eficacia herbicida los derivados de úrea de -  
fórmula,

10.



en la que X significa halógeno (Fluor, cloro, bromo  
ó yodo) o un radical trifluormetilo, nitro, metil-  
sulfonilo ó un radical alquilo inferior o alcoxi, n  
significa uno de los valores 0 a 3, pudiendo los res  
tos X<sub>(1)</sub> a X<sub>(3)</sub> ser iguales o distintos, R<sub>1</sub> signifi-  
ca un resto alifático inferior, R<sub>2</sub> significa hidró-  
geno o, en el caso de que R<sub>1</sub> signifique un radical -  
metilo, el radical metilo e Y significa el radical

15.



20.

resto alifático de cadena recta o ramificado con 1 -  
hasta 5 átomos de carbono y R<sub>3</sub> un radical carboxi o  
la sal correspondiente, o el radical  $\text{-CONHR}_4$ , signi-  
ficando R<sub>4</sub> hidrógeno o un resto alifático inferior.

Como las sales del radical carboxi

25.

en  $\text{-Z-R}_2$  se han de entender las sales alcalinas o al



calino-térreas, por ejemplo, las sales sódicas, potásicas, magnésicas o cálcicas, o las sales amónicas o las sales de aminas orgánicas, por ejemplo, las sales de dimetilamina, trietilamina, trietanolamina o

5. etanolamina.

Las sustancias activas según la presente invención se pueden preparar, por ejemplo, mediante reacción de derivados de N-hidroxiúrea con metilisocianato o cloruro dimetilcarbámico o, por

10. ejemplo, mediante reacción de sales alcalinas o alcalino-térreas de los derivados de N-hidroxiúrea con ácidos haligenocarboxílicos o amidas halogenocarboxílicas, pudiéndose preparar a su vez los derivados de N-hidroxiúrea, por ejemplo, de los correspondientes isocianatos y N-fenilhidroxilaminas sustituidas.

15. Las siguientes explicaciones de ensayos aclaran la preparación de los compuestos de la presente invención.

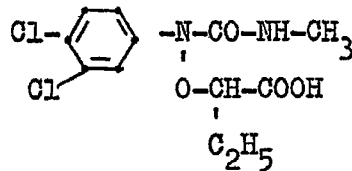
a) 47 partes en peso de N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-N'-metilúrea se suspenden en 200 partes en peso de agua y la suspensión se disuelve, a temperatura ambiente y agitando bien, con 12 partes en peso de hidróxido potásico, que se han disuelto en 20 partes en peso de agua. A la solución así obtenida se

20. agrega, a temperatura ambiente (20°C) una solución de 33,4 partes en peso de ácido  $\alpha$ -bromobutírico en 100 partes en peso de agua que previamente, a 10 hasta 15°C se han transformado con la cantidad equivalente de solución de bicarbonato sódico en la sal sódica correspondiente. A continuación se agita la

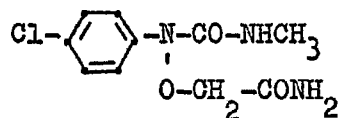
25. 30.



mezcla de reacción durante varias horas a una temperatura de 40 hasta 50°C. La solución se acidifica con ácido clorhídrico diluido (2 N) bajo refrigeración, el precipitado formado se aspira, se lava con agua y se seca. Se obtienen 55 partes en peso de -  
5. N-3,4-diclorofenil-N-[( $\alpha$ -carboxi)-propoxi]-N'-metilúrea; p.f. 134°C. El compuesto tiene la siguiente fórmula estructural:

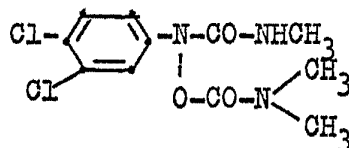


b) 20 partes en peso de N-4-clorofenil-N-hidroxilúrea se suspenden en 100 partes en peso de agua y a temperatura ambiente, agitando bien, se disuelve con 6 partes en peso de hidróxido potásico que se han disuelto en 10 partes en peso de agua. A la solución así obtenida se agrega, gota a gota y a temperatura ambiente (20°C) una solución de 9,3 partes en peso de cloroacetamida en 100 partes en peso de agua. A continuación se agita la mezcla aún durante una hora a temperatura ambiente. El precipitado formado se aspira, se lava con agua y se seca. Se -  
10. obtienen 18 partes en peso de N-4-clorofenil-N-carbamil-metoxi-N'-metilúrea; p.f. 132°C. El compuesto tiene la siguiente fórmula estructural:





- c) 23,5 partes en peso de N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-N'-metilúrea se disuelven en 100 partes en peso de tolueno y 10 partes en peso de piridina. A la solución así obtenida se agregan gota a gota, entre 20 y 40°C, 12 partes en peso de cloruro dimetilcarbaminico. A continuación se agita la mezcla aún durante varias horas a 60°C. Después de enfriar se lava la mezcla con agua, se seca y en vacío se libera del disolvente. El residuo cristalino se recristaliza en metanol. Se obtienen 25 partes en peso de N-3,4-diclorofenil-N-dimetil carbamoil-oxi-N'-metilúrea; p.f. 117 hasta 119°C. El compuesto tiene la siguiente fórmula estructural;



- Los demás compuestos según la presente invención se pueden obtener según procedimientos similares. La temperatura de reacción puede encontrarse en la reacción de los derivados de hidroxilúrea con los derivados de ácido carboxílico entre -0° y + 120°, preferentemente sin embargo entre + 10° hasta + 80°C.

- Como producto de partida para la obtención de los compuestos a emplear según la presente invención entran, por ejemplo, en consideración los siguientes N-fenil-N-hidroxiúreas substituídas:
25. N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-N'-metilúrea  
N-3-clorofenil-N-hidroxi-N'-metilúrea

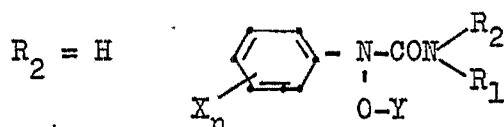
240



- N-4-clorofenil-N-hidroxi-N'-metilúrea
- N-4-bromofenil-N-hidroxi-N'-metilúrea
- N-3-trifluormetilfenil-N-hidroxi-N'-metilúrea
- N-3-tolil-N-hidroxi-N'-metilúrea
- 5. N-4-metoxifenil-N-hidroxi-N'-metilúrea
- N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-N'-isopropilúrea
- N-4-clorofenil-N-hidroxi-N'-etilúrea
- N-3-nitrofenil-N-hidroxi-N'-metilúrea

A continuación se mencionan algu-

10. nas de las nuevas sustancias:



$X_1$	$X_2$	n	$R_1$	Y	p.f.
-	-	0	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> COOH	130°C
-	-	0	-CH <sub>3</sub>	-CH-COOH   CH <sub>3</sub>	108°C
4 Cl	-	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -COOH	132°C
3 Cl	-	1	-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	-CH <sub>2</sub> COOH	105°C
3 Cl	-	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> COOH	140°C
3 Cl	4 Cl	2	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> COOH	145°C
3 Cl	4 Cl	2	-CH <sub>3</sub>	-CH-COOH   CH <sub>3</sub>	160°C
3 Cl	4 Cl	2	-CH <sub>3</sub>	-CH-COOH   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	134°C
3 Cl	-	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>	129°C
4 Cl	-	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>	132°C
-	-	0	-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	-CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>	164°C



3 Cl	4 Cl	2	-CH <sub>3</sub>	-CON $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	119°C
3 Cl	-	1	-CH <sub>3</sub>	-CON $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	137°C
3 CF <sub>3</sub>	-	1	-CH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	119°C
3 Cl	4 Cl	2	-CH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	151°C
3 Cl	4 Cl	2	-CH <sub>3</sub>	-CH-COONa   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	125°C
-	-	0	-CH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	97°C
3 CF <sub>3</sub>	6 Cl	2	-CH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	166°C
3 Cl	4 CH <sub>3</sub>	2	-CH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	122°C
3 Cl	-	1	-CH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	148°C
4 Cl	-	1	-CH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	118°C
4 Br	-	1	-CH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	116°C
2 Cl	4Cl X <sub>3</sub> = 5Cl	3	-CH <sub>3</sub>	-CONHCH <sub>3</sub>	122°C

- Los compuestos según la presente invención se pueden transformar, parcialmente en forma de sales solubles en agua, en herbicidas según métodos conocidos mediante mezcla con materiales de carga sólidos o líquidos, por ejemplo, con agua, hidrocarburos, arcilla, abonos, borax ó tierra de diatomeas. Es posible adicionar agentes de humectación, dispersión y adhesivos así como otras sustancias biológicamente activas, por ejemplo, fungicidas, insecticidas u otros compuestos de efecto herbicida. Los nuevos herbicidas se pueden preparar además como granulados.

- Los ejemplos siguientes muestran la aplicación de los compuestos según la presente invención.



Ejemplo 1

- Se tratan en un invernadero plantas de maíz (*Zea mays*), cebada (*Hordeum vulgare*), trigo (*Triticum sativum*), arroz (*Oryza sativa*), ortiga menor (*Urtica urena*), hierba pajarera (*Stellaria media*), quenopodio blanco (*Chenopodium album*), mostaza silvestre (*Sinapis arvensis*) y manzanilla (*Matricaria chamomilla*), con una altura de crecimiento entre 2 y 12 cm, aproximadamente, respectivamente con
5. 2 kg/ha de las sustancias activas N-3, 4-diclorofenil-N- $\alpha$ -carboxi-propoxi-N'-metil-úrea (I) y N-3,4-diclorofenil-N-dimetil-carbamoil-oxi-N'-metil-úrea (II) y en comparación con N-p-clorofenil-N'-metil-N'-metoxi-úrea (III), respectivamente dispersadas en 500 litros de agua por hectárea.
- 10.
- 15.

Después de 3 a 4 semanas se comprobó que las sustancias activas I y II con un efecto herbicida igual de bueno que la sustancia activa III mostraban una mejor compatibilidad con la cebada, el

20. trigo, el maíz y el arroz.

El resultado del ensayo se desprende de la tabla siguiente:



1968

Sustancia activa

	I	II	III
<b>Plantas útiles:</b>			
Maíz	0	0	30-40
Cebada	0-10	0-10	30-40
Trigo	0	0	40
Arroz	0-10	0-10	30-40
<b>Plantas indeseadas:</b>			
Ortiga menor	90-100	90-100	100
Hierba pajarera	90	90	90
Quenopodio blanco	90-100	90-100	100
Mostaza silvestre	90-100	90-100	100
Manzanilla	90	90	90

0 = ningún daño

100 = daño total

De igual eficacia biológica que I

y II son:

- N-3,4-diclorofenil-N-carboximetoxi-N'-metilúrea
- N-3,4-diclorofenil-N-[( $\alpha$ -carboxi)-etoxi]-N'-metilúrea
- N-fenil-N-carboximetoxi-N'-metilúrea
- N-fenil-N-[( $\alpha$ -carboxi)-etoxi]-N'-metilúrea
- N-3-clorofenil-N-carboximetoxi-N'-metilúrea
- N-4-clorofenil-N-carboximetoxi-N'-metilúrea
- N-4-clorofenil-N-carbamoil-metoxi-N'-metilúrea
- N-3,4-diclorofenil-N-carbamoil-metoxi-N'-metilúrea
- N-3-clorofenil-N-dimetilcarbamoiloxi-N'-metilúrea
- N-3-trifluormetilfenil-N-carboximetoxi-N'-metilúrea

La sal sódica de la N-3,4-dicloro  
fenil-N-[( $\alpha$ -carboxi)-propoxi]-N'-metilúrea.



N-3,4-diclorofenil-N-carboximetoxi-N'-dimetilúrea  
N-3,4-diclorofenil-N-metilcarbamoil-oxi-N'-metilúrea  
N-3-trifluormetil-6-clorofenil-N-metilcarbamoil-oxi-  
N'-metilúrea.

5. Ejemplo 2

- Se llenaron tiestos de 8 cm de diámetro con tierra de arena arcillosa y se sembraron semillas de maíz (*Zea Mays*), trigo (*Triticum sativum*), cebada (*Hordeum vulgare*), ortiga menor (*Urtica urens*),  
10. hierbapajarera (*Stellaria media*), quenopodio blanco (*Chenopodium album*), mostaza silvestre (*Sinapis arvensis*) y manzanilla (*Matricaria chamomilla*). La tierra así preparada se roció con 3 kg/ha de N-fenil-N-(2-carboxi)-etoxi-N'-metilúrea (I) dispersada en 500 li-  
15. tros de agua por hectárea. Después de 4 semanas se comprobó que las plantas ortiga menor, hierba pajare-  
ra, quenopodio blanco, mostaza silvestre y manzanilla se habian muerto casi totalmente, mientras el maíz, la cebada y el trigo seguían creciendo sin daño algu-  
20. no.

De igual eficacia biológica que I son:

- N-3,4-diclorofenil-N-(2-carboxi)-etoxi-N'-metilú-  
rea  
25. N-3,4-diclorofenil-N-(2-carboxi)-propoxi-N'-metil-  
úrea  
N-3-clorofenil-N-carboximetoxi-N'-metilúrea  
N-4-clorofenil-N-carbamoil-metoxi-N'-metilúrea  
N-4-clorofenil-N-dimetilcarbamoil-oxi-N'-metilúrea  
30. N-3,4-diclorofenil-N-dimetilcarbamoil-oxi-N'-metilúrea



- N-4-bromofenil-N-carboximetoxi-N'-metilúrea
- N-3-cloro-4-metilfenil-N-carboximetoxi-N'-metilúrea
- N-3-nitrofenil-N-dimetilcarbamoil-oxi-N'-metilúrea
- N-3-trifluormetilfenil-N-metilcarbamoil-oxi-N'-metilúrea.

5.

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 en Alemania con fecha 24 de octubre de 1.967, bajo el número P 16 43 682.1, acogiéndose por tanto a los 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:

10.

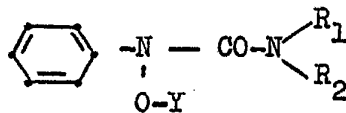
15.

20.

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE UREA DE EFECTO HERBICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

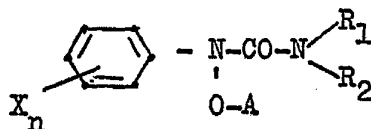
25.

1ª.- Procedimiento para la obtención de derivados de úrea de efecto herbicida, de fórmula general:

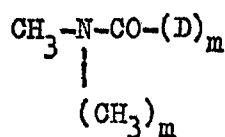




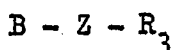
- en la que X significa halógeno, un radical trifluor-  
metilo, nitro, metilsulfonilo ó un radical alquilo -  
inferior ó alcoxi, n significa un valor de 0 a 3, -  
pudiendo los restos  $X_{(1)}$  a  $X_{(3)}$  ser iguales o distin-  
5. tos,  $R_1$  significa un resto alifático inferior,  $R_2$  hi-  
drógeno o, en el caso de que  $R_1$  signifique un radi-  
cal metilo, el radical metilo e Y significa el radi-  
cal  $-\text{CONHCH}_3$  ó  $-\text{CON} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  ó  $-\text{Z}-\text{R}_3$ , significando Z un  
resto alifático de cadena recta o ramificada con l -  
10. hasta 5 átomos de carbono y R un radical carboxi o  
la sal correspondiente ó el radical  $-\text{CONHR}_4$ , signifi-  
cando  $R_4$  hidrógeno o un resto alifático inferior, ca-  
racterizado porque en una primera etapa un compuesto  
de fórmula,



15. en la que  $X_n$ ,  $R_1$  y  $R_2$  tienen los significados arriba  
indicados y A representa hidrógeno o un átomo de un  
metal alcalino o alcalino-térreo, se hace reaccionar  
con un compuesto E; significando E el compuesto,



20. en la que D significa un radical halógeno y m el nú-  
mero 0 ó 1 ó E significa el compuesto,



24 OCT 1968

en la que Z y R<sub>3</sub> tienen los significados arriba indicados y B significa un radical halógeno, y en una segunda etapa el derivado de úrea así obtenido se mezcla con un material de carga sólido o líquido.

5. 2ª.- Procedimiento para la obtención de derivados de úrea de efecto herbicida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 OCT. 1968

BADISCHE ANLEIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GONZALEZ Y MODEI  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz