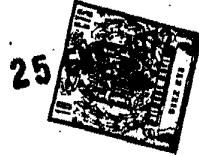


PATENTE DE INVENCION

1300.P11.12E.53.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C-07</u>	<u>A-01</u>
SUBCLASE <u>e</u>	<u>N</u>



*Memoria Descriptiva* **375323**

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE  
LA UREA DE EFECTO ANTIPARASITARIO.

*Solicitante* PECHINEY-PROGIL, entidad francesa, residente en  
Quartier de la Dargoire, 69-Lyon, Francia.

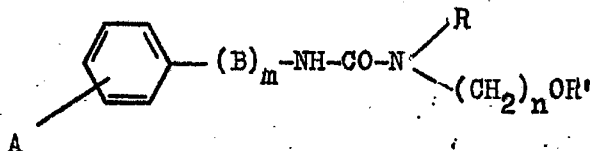
La presente invención se refiere a nuevos productos químicos derivados de la urea y a la utilización de estos compuestos como antiparasitarios.

Más precisamente la presente invención se refiere  
5. a nuevos fenilos-, bencilos- o benzoil-ureas, que responden

375323

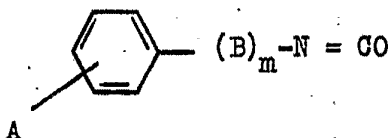


a la fórmula general:



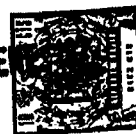
fórmula en la que A representan uno o varios sustituyentes idénticos o diferentes elegidos entre los agrupamientos siguientes: H, halógeno, alquilo, alquilo halogenado, alcoxi; B es un radical CO ó CH<sub>2</sub>; m = 0 ó 1; R y R' son radicales alquilos (idénticos o diferentes) que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y n = 2 ó 3.

Los nuevos productos según la invención se obtienen por acción de un isocianato de fenilo o de bencilo o de benzoilo de fórmula:



Entre los isocianatos así utilizables se pueden citar principalmente:

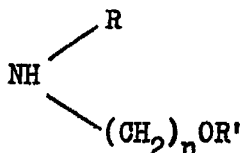
- 15. - los isocianatos de O-m, p-clorofenilo,
- los isocianatos de 2,4 - 2,5 - 3,5 - 2,6 diclorofenilo,
- los isocianatos de 2,4,5 ó 2,4,6 triclorofenilo
- 20. y los homólogos bromados, yodados o fluorados de estos isocianatos.



Los isocianatos de mono, di o de trialquilo-  
-fenilo tales como:

- los isocianatos de metil, etil, sec.butil, terbutilfenilo,
- 5. - los isocianatos de mono o di trifluormetil-fenil, etc.

sobre una amina secundaria de fórmula:



tal como la N-metil N-metoxi etilamina,  
10. la N-metil N-metoxipropilamina,  
la N-etil N-metoxietilamina,  
la N-etil N-metoxipropilamina,  
la N-butil N-butoxietilamina  
la N-butil N-metoxipropilamina, etc.

15. La reacción se efectúa en general en presencia de un disolvente orgánico químicamente inerte frente a los productos de reacción, tal como un hidrocarburo alifático o cicloalifático eventualmente clorado y de preferencia aromático tal como: benceno, tolueno, xileno, etc.

20. La temperatura de reacción puede, según el medio reaccional, estar comprendida entre 10 y 200° y de preferencia entre 60° y 100°.

La reacción se efectúa de forma prácticamente cuantitativa.

Ejemplo 1

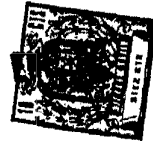
Se cargan en un matraz 3,76 g (0,02 moles) de 3,4 diclorofenil isocianato y 50 cm<sup>3</sup> de benceno anhidro, a continuación se cuele sobre esta solución 1,78 g (0,02 moles) de N-metil N beta-metoxietil amina. Se calienta a reflujo durante 1 hora, se concentra bajo vacío; el aceite obtenido cristaliza por refrigeración; se separan 5,4 g de:

5. N-3,4 diclorofenil, N'-metil, N'-metoxietilurea (nº 1)  
 10. - rendimiento: 98,2 %  
 - fusión : 82º.

<u>Análisis:</u> C %	Calculado	47,65	Encontrado	47,69
H %	Calculado	5,05	"	5,27
N %	Calculado	10,10	"	9,94

15. Utilizando el mismo procedimiento general con diferentes aminas y diferentes isocianatos de fenilo, se obtienen los productos siguientes:

nº	A	m	R	n	R'	Constantes físicas	Rdt.
2	H	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	líquido	98,1 %
3	H	0	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	44º	99,1 %
4	3,4 dicloro	0	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	52º	98,3 %
5	p-CH <sub>3</sub> O	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	69º	99,2 %
6	p-CH <sub>3</sub> O	0	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	pasta	98,4 %
7	p-Cl	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	95º	99,0 %
8	p-Cl	0	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	85º	99,8 %
9	p-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	76º	97,2 %
10	p-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	83-84º	96 %



nº	A	m	R	n	R'	Constantes físicas	Rdt.
11	m-CF <sub>3</sub>	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	45º	90,6 %
12	m-CF <sub>3</sub>	0	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	62º	81 %
13	p-n-propoxi	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	80º	100 %
14	p-n-propoxi	0	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	52º	100 %
15	p-n-butoxi	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	85º	100 %
16	p-n-butoxi	0	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	46º	68,5 %

Ejemplo 2

5. Se colocan en un matraz 4,2 g (0,03 moles) de bencilisocianato y 40 cm<sup>3</sup> de benceno anhidro, a continuación se cuele sobre esta solución 2,9 g (0,032 moles) de N-metil-N-metoxietil-amina. Esta mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora, se concentra la solución, el aceite pardo claro obtenido cristaliza en frío. Se separan 7 g de:

N-bencil-N'-metil-N'-metoxietilurea (nº 17)

10. - rendimiento: 100 %  
 - fusión : 44º

<u>Análisis</u>	C %	Calculado	64,86	Encontrado	64,72
	H %	Calculado	8,10	"	8,31
	N %	Calculado	12,61	"	12,63

15. Utilizando el mismo procedimiento, pero con otros isocianatos de bencilo y otras aminas, se obtienen los compuestos siguientes:

nº	A	B	m	R	n	R'	Constantes físicas	Rendimiento
18	H	CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	Aceite	66,6 %
19	p-Cl	CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	58º	86,8 %
20	p-Cl	CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	26-28º	87,5 %
21	3,4-dicloro	CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	Aceite	59,6 %
22	3,4-dicloro	CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	Aceite	80,2 %

### Ejemplo 3

Se introducen en un matraz 5,44 g (0,03 moles) de p-clorobenzoilisocianato y 50 cm<sup>3</sup> de benceno anhidro, a continuación se cuele sobre esta solución 2,67 g (0,03 moles) de N-metil-N-metoxi etilamina. Se calienta a reflujo durante 1 hora, a continuación se concentra bajo presión reducida; el aceite obtenido cristaliza en frío, estos cristales se recrystalizan en benceno. Se obtienen 6,8 g de:

N-p clorobenzoil, N'-metil, N'-metoxietilurea (nº 23)

- rendimiento: 83,9 %

- fusión: 101º

Análisis C % Calculado 53,23      Encontrado 53,46

15.                    H % Calculado 5,54                    "                    5,54

                      N % Calculado 10,35                    "                    9,69

Utilizando un procedimiento de preparación análogo con otros isocianatos de benzoil y otras aminas, se obtienen los compuestos siguientes:



nº	A	B	m	R	n	R'	Constantes físicas	Rdt.
24	p-Cl	CO	1	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	78º	96 %
25	H	CO	1	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	Aceite	42,8 %
26	H	CO	1	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	Aceite	60 %
27	3-Cl	CO	1	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	Aceite	56,7 %
28	3-Cl	CO	1	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	Aceite	77,4 %
29	p-CH <sub>3</sub> O	CO	1	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	Aceite	99 %
30	p-CH <sub>3</sub> O	CO	1	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	Aceite	37 %
31	p-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	1	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	92º	64,6 %
32	p-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO	1	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	75º	50 %
33	p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	83º	90 %
34	m-OCH <sub>3</sub> ter-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	86,5ºC	78,2 %
35	m-Cl-p isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	57,3ºC	72 %
36	m-F p. isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	76,4ºC	94,5 %
37	m-OCH <sub>3</sub> p.isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	73,3ºC	91,4 %
38	m-Br p.ter C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	95º	80,8 %
39	m-Cl p.ter C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	0	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	99º	84,8 %

Los productos según la invención poseen interesantes propiedades pesticidas, principalmente herbicidas y fungicidas que permiten utilizarles como materias activas de composiciones antiparasitarias de uso agrícola-



la o industrial.

375323

- En efecto, según la naturaleza de los sustituyentes del núcleo fenilo, bencilo o benzoilo, así como según el valor de R, R' y n, según las dosis y las condiciones de empleo, se obtienen compuestos que son:
5. - bien fungicidas activos sobre ciertos hongos parásitos de los cultivos, de las recolecciones y de los materiales almacenados o utilizados,
  10. - bien herbicidas de acción total, activos a la vez sobre gramíneas y sobre dicotiledóneas y más particularmente utilizables en el desherbado industrial y de una manera más general, siempre que se desee desembarazar una superficie dada de toda vegetación,
  15. - bien herbicidas de acción selectiva, activos sobre ciertas especies vegetales y selectivos sobre otras, lo que permite utilizarles para aplicaciones agrícolas, cuando se quiere preservar un cultivo de la concurrencia nefasta que ejerce sobre el mismo las adventicias.
  20. Ciertos productos presentan su máximo de actividad en tratamientos de pre-nacimiento, es decir, antes del nacimiento del cultivo y de las malas hierbas; otros por el contrario pueden utilizarse sobre cultivos y adventicias ya brotadas de la tierra.
  25. La elección del mejor productos así como las condiciones y dosis de empleo, se resolverá en cada caso particular, según la naturaleza del problema a resolver.  
Los ejemplos siguientes tienen simplemente por objeto ilustrar las propiedades pesticidas de las composiciones según la invención y no limitan evidente-
  - 30.

-375323



mente las utilizaciones posibles de estos productos a las especies vegetales que se mencionan.

Ejemplo 4

5. Los ensayos herbicidas se han realizado en el invernadero ensayando los productos a la dosis única de 10 kg/Ha y según las dos técnicas de tratamiento.

a) en tratamiento pre-brote, es decir, después de la siembra y antes del nacimiento de las plantas.

10. b) en tratamiento de post-brote del nacimiento, cuando cada especie está al estado de plantuela de un tamaño que varía según las especies, entre 5 y 10 cm.

15. Cada herbicida se ha ensayado tras formulación conveniente en forma de una suspensión en agua obtenida a partir de un polvo humectable al 20 % de materia activa. El control de los resultados se efectúa 30 días después de la fecha de tratamiento.

20. En estos ensayos los productos números 1, 2, 4, 11, 13 y 15, se revelan como excelentes herbicidas de pre-brote contra especies vegetales tales como el Raigras (Lolium italicum) y el mijo (Panicum miliaceum), el vulpino (Alopecurus myosuroides). Los productos números 1, 4, 11, 12, 13 y 15 se revelan muy activos contra especies vegetales tales como el Timo (Brassica napus). Los productos números 7, 11 y 12 son muy activos en post-brote contra dicotiledóneas tales como el Timo.

25. El compuesto n° 33 es muy selectivo sobre el trigo, maíz, cebada, arroz y cacahuetes con una buena actividad contra hierbajos nocivos tales como:

30. Hierba de Barnyard (Echinochloa crus-galli)  
Raigrass (Lolium sp.)

375323



- Vulpino (Alopecurus myosuroides)
- Amaranto (Amarantus sp.)
- Quenopodios (Chenopodium sp.)
- Mostaza blanca (Sinapis alba)
- 5. Alfarjon (Polygonum fagopyrum)

La proporción de uso es de 0,5 a 4 kg/ha.

10. En la proporción de 2 kg/ha el compuesto nº 35 es muy selectivo sobre trigo, maíz, y destruye los mismos hierbajos nocivos que el compuesto nº 33. Se obtienen los mejores resultados en el tratamiento de post-emergencia.

Ejemplo 5: Ensayo en pleno campo

15. Se tratan parcelas de trigo (variedad Champlain) en post-brote del cultivo (cereal en estado: 1 hoja) y en pre-nacimiento de las adventicias con formulaciones al 50 % de materia activa, diluidas con el fin de aportar 2-4 y 8 kg/Ha de materia activa nº 4 (N-dicloro 3,4-fenil N'-metil N'-metoxipropilurea).

20. Seis meses después del tratamiento, se procede a la recogida de los resultados evaluando en porcentaje la eficacia sobre las adventicias (100 % = destrucción completa) y la selectividad sobre el cereal (100 % = selectividad perfecta).

Los resultados son los siguientes:

25.

Dosis de empleo	Porcentaje de destrucción de las adventicias	Selectividad
2	Raigras ( <u>Lolium italicum</u> ) : 90 %	100 %
	Noctuela ( <u>Agrostis spica-venti</u> ) : 100 %	
	Ravenella ( <u>Raphanis raphanistrum</u> ) : 100 %	
	Quenopodio ( <u>Chenopodium s p.</u> ) : 100 %	





espolvoreo, granulados), bien a ser diluidas, en general con agua.

5. Los productos destinados a contener la materia activa con la concentración conveniente, pueden ser líquidos (diluyentes orgánicos ó inorgánicos) ó sólidos (en general cargas minerales, tales como talco, tierra de batan, diatomeas....)

10. Entre los adyuvantes utilizables se pueden citar también los tensioactivos, los antiapelmazantes, los adhesivos, desfloculantes etc... productos destinados a dar formulaciones fácilmente utilizables y también a permitir a las materias activas ejercer tanto como sea posible su acción pesticida.

15. Detalles sobre estas formulaciones figuran principalmente en las obras siguientes:

- D.E.H. FREAR - Chemistry of the Pesticides - 3ª edición (1958), 6ª parte, pp. 409 a 422
- FRYER & EVANS - Weed Control Handbook -- pp.101 a 106, 5ª edición (1968) - Blackell Editor
- 20. - D.C. TORGESON - FUNGICIDES - Vol. 1 (1967) - Chap. 6 Formulation pp. 153 a 185 - Academic Press.

N O T A

25. 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 Francia con fecha y número siguientes:
30. 10 de enero de 1969, nº 6 900.478; acogándose por



b) Tratamiento sobre hojas de viña.

El tratamiento se efectúa con el mismo polvo humectable (diluido con el fin de tener 0,01 g/l de materia activa) sobre una hoja de viña en supervivencia, que se inocula a continuación con Plasmopara viticola responsable del mildew de la vid.

5.

En estas condiciones, el producto nº 19 da una protección total contra este hongo parásito.

10.

Además de sus aplicaciones agrícolas, los productos según la invención son susceptibles de utilizarse en otros campos en los que, de manera corriente se emplean ya derivados de la urea: farmacia, cosmética, detergentes, cueros, pinturas, etc.

15.

Para su utilización práctica, los compuestos según la invención pueden utilizarse puros, pero lo más frecuente es que sean puestos en forma de composiciones (denominadas formulaciones) que contienen además de la materia activa, cargas y adyuvantes diversos destinados a facilitar el empleo para el utilizador.

20.

Estas formulaciones son numerosas y pueden ser sólidas (polvos para espolvoreo, polvo humectable, granulados...) o líquidas (emulsión, soluciones...) y están destinadas, bien a utilizarse tal cuales (polvos para espolvoreo, granulados), bien a ser diluidas, en general con agua.

25.

Los productos destinados a contener la materia activa con la concentración conveniente, pueden ser líquidos (diluyentes orgánicos o inorgánicos) o sólidos (en general cargas minerales, tales como talco, tierra de batan, diatomeas...).

30.

375323



Entre los adyuvantes utilizables se pueden citar también los tensioactivos, los antiapelmazantes, los adhesivos, defloculantes, etc... productos destinados a dar formulaciones fácilmente utilizables y también a permitir a las materias activas ejercer tanto como sea posible su acción pesticida.

5.

Detalles sobre estas formulaciones figuran principalmente en las obras siguientes:

10.

- D.E.H. FREAR - Chemistry of the Pesticides - 3ª edición (1958), 6ª parte, pp. 409 a 422
- FRYER & EVANS - Weed Control Handbook - pp. 101 a 106, 5ª edición (1968) - Blackell Editor
- D.C. TORGESON - FUNGICIDES - Vol. 1 (1967) - Chap. 6 Formulation pp. 153 a 185 - Academic Press.

15.

N O T A

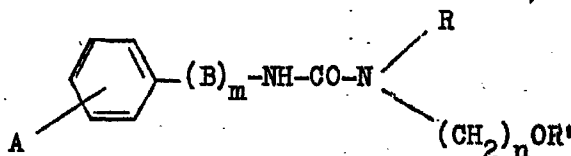
20.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Francia con el nº 6 900.478 de 10 de enero de 1.969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE LA UREA DE EFECTO ANTIPARASITARIO; caracterizándose por lo siguiente:

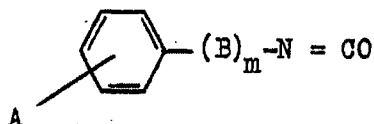
25.



1.- Procedimiento para la obtención de derivados de la urea de efecto antiparasitario de fórmula general:

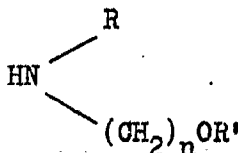


5. fórmula en la que A representa uno o varios sustituyentes idénticos o diferentes elegidos entre los agrupamientos siguientes: H, halógeno, alquilo, alquilo halogenado, alcoxi; B es un radical CO ó CH<sub>2</sub>; m = 0 ó 1; R y R' son radicales alquilos (idénticos o diferentes) que contienen de 1 a 4 átomos de carbono; n = 2 ó 3, caracterizado porque se hace reaccionar un isocianato de fórmula:
- 10.



en la que A, B y m tienen el significado anteriormente indicado con una amina secundaria de fórmula:

15.



en la que R y R' tienen el significado anteriormente indicado, en presencia de un disolvente inerte, tal como un hidrocarburo alifático o cicloalifático eventualmente clorado y a una temperatura comprendida entre 10 y 200°C,

375323

- 16 -

375323



preferentemente entre 60 y 100°C.

2.- Procedimiento para la obtención de derivados de la urea de efecto antiparasitario, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 ENE. 1972

PECHINEY-PROGIL.

A. GOMEZ ACEBO Y MORA  
n.º. Firmado: F. Hernández Ruiz