

REF.: CASE N° 67

422,946



CO 7D//A01N

N° 422.946

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NIPPON SODA COMPANY LIMITED

RESIDENCIA: SHIN-OHTEMACHI BUILDING, OHTEMACHI,

CHIYODA-KU TOKIO, JAPON

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE

UN COMPUESTO HERBICIDA

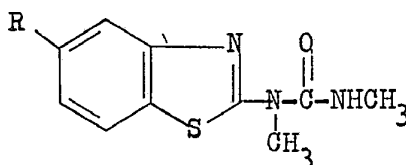
Prioridad: Patente japonesa n.º 13768/73 del 5-2-73



1           Esta invención se refiere a nuevos compuestos, compo-  
siciones herbicidamente activas y a un método para combatir  
las malas hierbas o maleza.

5           Un objeto de esta invención es preparar composiciones  
herbicidas selectivas y un método de destrucción de las plan-  
tas indeseables. Otro objeto es preparar formulaciones que  
presentan una actividad selectiva como herbicidas de pre-  
emergencia y de post-emergencia.

10           Se ha encontrado que las composiciones de esta inven-  
ción poseen una actividad herbicida selectiva superior. Los  
compuestos de esta invención presentan la siguiente fórmula  
química:



20           donde R está seleccionado entre el grupo formado por isopro-  
pilo y terc-butilo.

25           Ya se sabe que la 1,3-dimetil-1-(2-benzotiazolil)urea  
posee intensas propiedades herbicidas como han demostrado las  
patentes estadounidense nº 2.756.135 e inglesa nº 1.085.430.  
Presenta propiedades herbicidas selectivas cuando se utiliza  
en los cultivos de algodón, trigo y cebada; sin embargo, no  
puede ser utilizada para el control selectivo de las malas  
hierbas en los cultivos de arroz porque posee una actividad  
herbicida intensa en el tratamiento del terreno y fitotoxici-  
dad para las plantas de arroz. Además, cuando se aplica des-  
pués de la emergencia en los cultivos de trigo, en los que  
30           las plantitas ya han crecido hasta una buena altura, es difí-



1 cil controlar perfectamente estas malas hierbas sin causar da-  
ños a las plantas cultivadas.

5 También se ha descrito en la publicación de la patente  
alemana P 2.150.107.5 que la 1,3-dimetil-1-[2-(5-metilbenzo-  
tiazolil)]urea es altamente selectiva en los cultivos de tri-  
go y destruye solamente las malas hierbas, incluso aunque ya  
se hayan desarrollado las malas hierbas y el trigo. Pero  
no puede utilizarse en los cultivos de arroz porque es muy  
fitotóxica para las plantas del arroz igual que la 1,3-dime-  
10 til-1-(2-benzotiazolil)urea.

Los inventores han sintetizado diversas benzotiazolil-  
ureas y han examinado su actividad herbicida, habiendo descu-  
bierto que la 1,3-dimetil-1-(2-benzotiazolil)urea que contie-  
ne en la posición 5 del anillo de benzotiazol un sustituyente  
15 como el isopropilo o el terc-butilo, es muy adecuada para el  
control selectivo de las malas hierbas en los cultivos de  
arroz.

El compuesto de esta invención no daña a las plantas  
de arroz mientras que destruye por completo a las malas hier-  
20 bas anuales tales como cerreig, monocoria, cupresus, etc. y  
a las malas hierbas perennes como esparto, vellosa, etc.

No es necesario decir que los compuestos de esta inven-  
ción presentan una actividad superior contra el cerreig  
25 (Echinochloa oryzicola), pamplina (Stellaria neglecta), ver-  
dolaga común (Portulaca oleracea), cerraja común (Sonchus  
oleraceus), almorejo verde (Setaria viridis), pata de galli-  
na gigante (Digitaria adscendens), cenizo (Chenopodium album)  
y otros en pulverizaciones foliares; además, estos compuestos  
30 presentan una selectividad especialmente alta en la aplica-  
ción al trigo, cebada y algodón, incluso si esta aplicación



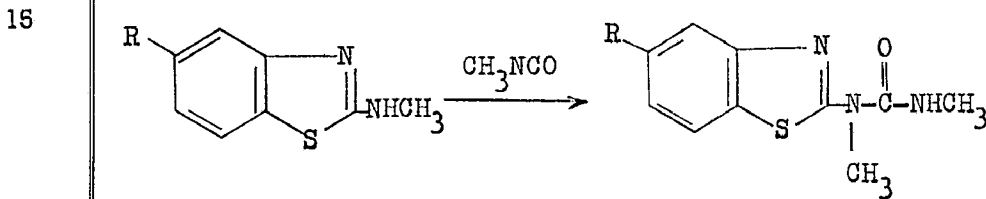
1970

1 se realiza en cualquier fase de crecimiento de las malas hier-  
bas, lo mismo que ocurre con la 1,3-dimetil-1-(2-benzotiazol-  
lil)urea.

5 Consiguientemente, los compuestos de esta invención  
pueden ser utilizados para controlar las malas hierbas no so-  
lamente en los cultivos de trigo sino también en los cultivos  
de arroz, porque no hay ningún riesgo de fitotoxicidad para  
la planta de arroz ni para el trigo.

10 Otra ventaja de los compuestos de esta invención es  
que presentan poca toxicidad para los animales de sangre ca-  
liente y los peces.

Los compuestos de esta invención, por ejemplo, pueden  
ser preparados por la reacción ilustrada a continuación:

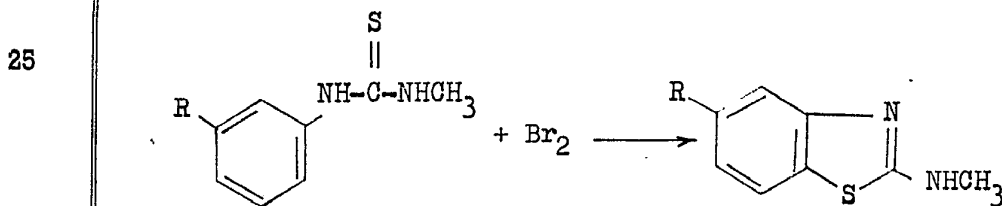
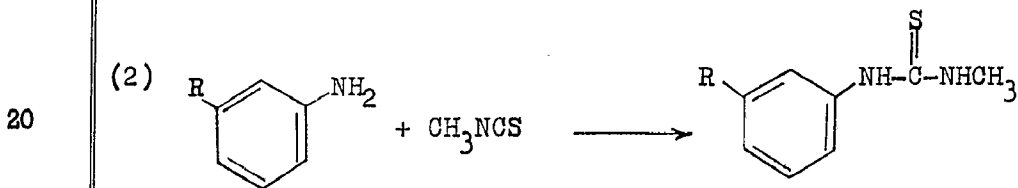
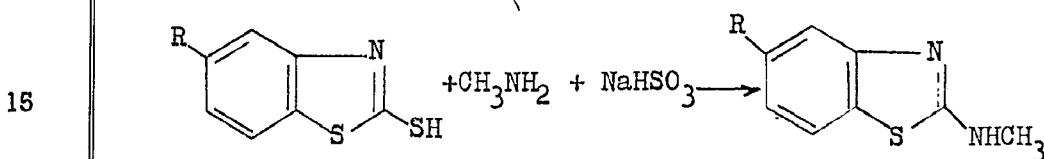
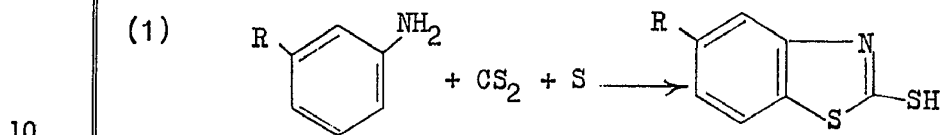


20 La reacción puede llevarse a cabo habitualmente en un  
disolvente inerte apropiado como acetona, alcohol, éter,  
benceno, etc., a una temperatura comprendida entre 0°C y el  
punto de ebullición del disolvente empleado, preferiblemente  
en presencia de trietilamina, durante un periodo de tiempo  
25 adecuado de acuerdo con las otras condiciones de la reacción.  
Una vez terminada la reacción, se aísla el producto deseado  
de la mezcla por técnicas convencionales. Por ejemplo, la mez-  
cla de reacción puede verse en agua o puede agregarse agua  
a aquélla. El producto precipitado se separa de la solución  
acuosa por filtración. En lugar de esto, puede destilarse el  
30 disolvente de la mezcla de reacción a presión reducida. El



1 compuesto separado puede lavarse después con agua, si es ne-  
cesario, y purificarse por recristalización en un disolvente  
orgánico como acetona, alcohol, etc.

5 El material de partida anterior puede prepararse de  
acuerdo con las siguientes ecuaciones:



30



1 En el caso de que R en la fórmula de la meta-alquil-  
anilina en las ecuaciones (1) y (2) sea un grupo metilo, es  
muy difícil obtener solamente el 5-metil-(2-metilamino)-  
benzotiazol porque con frecuencia se obtiene también como  
5 sub-producto el 7-metil-(2-metilamino)benzotiazol.

Pero cuando R es isopropilo o tero-butilo, solamente  
se obtiene el 5-isopropil o tero-butil-(2-metilamino)benzo-  
tiazol, ya que raras veces se forma el 7-isopropil o tero-  
butil -(2-metilamino)benzotiazol debido al impedimento es-  
10 térico del grupo isopropilo o tero-butilo.

Ejemplo comparativo de acuerdo con la

Ecuación 1

5-Metil(2-mercapto)benzotiazol

15 En un autoclave de 3 litros se introducen 963 g de  
m-toluidina, 820 g de disulfuro de carbono y 288 g de azu-  
fre y la reacción se lleva a cabo a una temperatura de  
220-230°C y agitando durante cuatro horas; la presión en  
el autoclave es de 50 kg/cm<sup>2</sup>.

20 Después de enfriar, se obtienen 904 g de 5-metil-  
(2-mercapto)benzotiazol (rendimiento: 55,5 %).

Simultáneamente se obtienen 487 g de 7-metil-(2-mer-  
capto)benzotiazol, como subproducto.

5-Tero-butil(2-mercapto)benzotiazol

25 En un autoclave de 3 litros se introducen 1341 g de  
meta-tero-butylaninila, 820 g de disulfuro de carbono y  
288 g de azufre y la reacción se lleva a cabo en las mismas  
condiciones que en el caso anterior. Después de enfriar, se  
obtienen 1765 g de 5-tero-butil-(2-mercapto)benzotiazol  
(rendimiento: 88,3 %).

30 No se obtiene nada en absoluto de 7-tero-butil-(2-



1 mercapto)benzotiazol.

Ejemplo comparativo de acuerdo con la

Ecuación 2

5-Metil-(2-metilamino)benzotiazol

5 Se disuelven 28,2 g de 1-(3-metilfenil)-3-metiltio-  
urea en 190 g de cloroformo, se añaden 2,5 g de bromo a la  
solución clorofórmica a una temperatura de 45 a 50°C a lo  
largo de un periodo de 30 minutos y se continúa agitando  
entre 50 y 60°C durante cinco horas y media.

10 Después de enfriar, los 27,1 g obtenidos de la sal  
cruda hidrobromuro de 2-metilamino-benzotiazol se vierten  
en 420 g de agua y se agita a una temperatura de 70-80°C  
durante 30 minutos.

15 Después de enfriar a 50°C, se filtra la sal hidrobromo-  
muro de 5-metil-(2-metilamino)benzotiazol y después se neu-  
traliza, obteniéndose 8,6 g de 5-metil-(2-metilamino)ben-  
zotiazol (rendimiento: 30,6 %).

20 Simultáneamente se obtienen como subproducto 6,2 g  
de 7-metil-(2-metilemino)benzotiazol por neutralización del  
filtrado anterior (rendimiento: 22,4 %).

5-Terc-butil-(2-metilamino)benzotiazol

25 Se siguen los mismos procedimientos de reacción  
que en los casos anteriores, utilizando 10 g de 1-(3-terc-  
butilfenil)-3-metiltiourea y 7,4 g de bromo, a una tempera-  
tura de reacción de 5 a 10°C y de esta forma se obtienen

30



1 4,7 g de 5-terc-butyl-(2-metilamino)benzotiazol con un punto de fusión de 160-164°C (rendimiento: 47 %).

No se obtiene nada en absoluto de 7-terc-butyl-(2-metilamino)benzotiazol.

5 Teniendo en cuenta los rendimientos de los ejemplos anteriores, es evidente que el procedimiento para la producción de los compuestos de esta invención es superior.

10 Los métodos de preparación de compuestos típicos de esta invención se ilustran mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Preparación de 1,3-dimetil-1-[2-(5-terc-butyl)benzotiazolil]urea

15 Se disuelven 22 g de 5-terc-butyl-(2-metilamino)benzotiazol en 70 ml de acetona, se añaden unas gotas de trietilamina a la solución acetónica y después se añaden gradualmente y agitando 6,3 g de isocianato de metilo. Se continúa agitando a la temperatura ambiente durante un periodo de quince minutos. A continuación la mezcla de reacción se vierte en unos 200 ml de agua para precipitar la sustancia deseada. El precipitado se recoge por filtración, se lava con agua y se seca. Esta sustancia se recristaliza en alcohol y se obtienen 21,8 g de cristales blancos de 1,3-dimetil-1-[2-(5-terc-butylbenzotiazolil)]urea con un punto de fusión de 109-110°C.

20

25

EJEMPLO 2

Preparación de 1,3-dimetil-1-[2-(5-isopropilbenzotiazolil)]urea

30 Se disuelven 20,5 g de 2-metilamino-5-isopropilbenzo-



1        tiazol en 70 ml de acetona, se añaden algunas gotas de trietilamina a la solución acetónica y después se agregan gradualmente y agitando 20 g de isocianato de metilo. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 15 minutos.

5                A continuación, la mezcla de reacción se vierte en unos 200 ml de agua para precipitar la sustancia deseada. El precipitado se recoge por filtración, se lava con agua y se seca. Esta sustancia se recristaliza en alcohol, obteniéndose 20 g de cristales blancos de 1,3-dimetil-1-[2-(5-isopropilbenzotiazolil)]urea con un punto de fusión de 99-101°C.

10

              En esta invención, es deseable utilizar una cantidad apropiada de ingrediente activo superior a 30 g por cada 100 áreas, preferiblemente de 50 a 100 g por 100 áreas (un "área" son "100 metros cuadrados"), utilizándola selectivamente de acuerdo con el tipo de plantas a destruir, el método de aplicación y el tipo de composición. El compuesto puede ser aplicado a las plantas o al terreno tal como se obtiene o en forma de polvo mojable, concentrado emulsionable, polvo fino, gránulos u otras formas generalmente utilizadas en las composiciones pesticidas que se preparan mezclando el ingrediente activo con vehículos adecuados. Como vehículos sólidos, se utilizan el talco, la bentonita, arcilla, tierra de diatomeas, vermiculita, etc. Como vehículos líquidos se utilizan el agua, alcohol, benceno, xileno, ciclohexano, ciclohexanona, queroseno, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etc. Incidentalmente, los polvos mojables o los concentrados emulsionables que contienen la cantidad adecuada del compuesto activo se suspenden o emulsionan en agua y después se pulverizan sobre el follaje de las malas hierbas o sobre el terreno alrededor de las plantas cultivadas. Además, los compuestos pueden

15

20

25

30



1 ser utilizados en mezcla con los herbicidas conocidos tales  
como derivados de triazina, derivados de tiolcarbamato y  
otros.

5 A continuación incluimos algunos ejemplos de esta in-  
vención. Todos los compuestos y aditivos principales no deben  
considerarse limitados por los datos en estos ejemplos.

EJEMPLO 3

<u>Polvo mojable</u>	<u>Partes en peso</u>
1,3-dimetil-1-[2-(5-isopropilbenzotia-	
10 zolil)]urea	70
Alquilsulfonato sódico	6
Tierra de diatomeas	24

15 Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se mi-  
cronizan formando partículas finas. De esta forma se obtiene  
un polvo mojable que contiene un 70 % de ingrediente activo.  
En la práctica, se diluye hasta una cierta concentración con  
agua y se pulveriza en forma de suspensión.

EJEMPLO 4

<u>Concentrado emulsionable</u>	<u>Partes en peso</u>
20 1,3-dimetil-1-2 [(5-terc-butilbenzotia-	
zolil)]urea	40
Eter polioxietilenfenílico	5
Xileno	35
Dimetilformamida	20

25 Los ingredientes se mezclan y disuelven. En consecuen-  
cia, se obtiene un concentrado emulsionable que contiene  
40 % del ingrediente activo. En la práctica se diluye hasta  
cierta concentración con agua y después se pulveriza en forma  
de emulsión.

30



1

EJEMPLO 5

<u>Formulación en polvo fino</u>	<u>Partes en peso</u>
1,3-dimetil-1-[2-(5-terc-butylbenzotiazolil)]urea	10
5 Talco	38
Arcilla	37
Bentonita	10
Alquilsulfato sódico	5

10

Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se micronizan hasta obtener partículas finas. En consecuencia, se obtiene una formulación en polvo fino que contiene 10 % de ingrediente activo. En la práctica, se aplica directamente.

15

Los superiores efectos herbicidas selectivos de los compuestos de esta invención quedan claramente ilustrados mediante los siguientes ensayos.

Como compuestos comparativos, se emplearon la 1,3-dimetil-1-(2-benzotiazolil)urea y la 1,3-dimetil-1-[2-(5-metilbenzotiazolil)]urea.

20

Ensayo 1

En unas macetas de 9 cm de diámetro y 6 cm de profundidad se compacta la tierra hasta una profundidad de 1 cm y se siembran 60 semillas de arroz y cereig y se cubre ligeramente con tierra. Estas macetas se llenan de agua y después las plantas experimentales se dejan crecer hasta la fase de 1 y 3 hojitas.

25

A continuación se aplica en la superficie de la tierra la formulación en polvo fino preparada en el Ejemplo 5.

30

Al cabo de 14 días, se observa el grado de daños causados a las plantas experimentales y se calcula mediante una tabla de valores de 0 a 5, que tiene el siguiente significado:



- 1                    0 : efecto nulo
- 1 : algunas manchas ligeramente quemadas
- 2 : daño marcado a las hojas
- 3 : algunas hojas y partes de los tallos parcialmente
- 5                    muertos
- 4 : planta parcialmente destruída
- 5 : planta completamente destruída o no se produce la germinación.

Los resultados se encuentran en la Tabla I.

10

TABLA I

	Compuesto de ensayo	Propor- ción de aplica- ción,(g/ 10 áreas)	<u>Primera hojita</u>		<u>Tercera hojita</u>	
			Planta de arroz Cerreig	Planta de arroz Cerreig	Planta de arroz Cerreig	Planta de arroz Cerreig
15	1,3-dimetil-	1000	1	5	1	5
	1-[2-(5-iso-	500	0	5	0	5
	propilbenzo-	250	0	5	0	5
	tiazolil)]- urea	125	0	5	0	4
20	1,3-dimetil-	1000	0	5	0	5
	1-[2-(5-terc-	500	0	5	0	5
	butilbenzotia	250	0	5	0	5
	zolil)]urea	125	0	5	0	4
25	1,3-dimetil-	1000	5	5	4	5
	1-(2-benzotia	500	5	5	2	5
	zolil) urea	250	4	5	2	3
		125	3	3	1	1

25

Ensayo 2

Los compuestos de ensayo se formularon en forma de polvo mojable de manera similar a la del Ejemplo 3, se preparó una suspensión acuosa diluyendo el polvo mojable y esta suspensión se pulverizó sobre las hojas y tallos de un arroz de tierras altas y de cerreig en unas tinas de 780 cm<sup>2</sup>.

30



1 Al cabo de 21 días, se observó el grado de daños causados a las plantas experimentales y se estimó mediante los valores 0-5 que tienen los significados dados en el Ensayo 1. Los resultados se encuentran en la Tabla II.

5 TABLA II

Compuesto de ensayo	Concentración (ppm)	Arroz de tierras altas	Cerreig
1,3-dimetil-1-[2-(5-isopropilbenzotiazolil)]urea	500	0	5
	250	0	5
	125	0	5
1,3-dimetil-1-[2-(5-terc-butylbenzotiazolil)]urea	500	0	5
	250	0	5
	125	0	5
1,3-dimetil-1-(2-benzotiazolil) urea	500	4	5
	250	3	5
	125	2	4

15 Ensayo 3. Ensayo en campo

20 Se prepara un polvo mojable al 70 % de 1,3-dimetil-1-[2-(5-terc-butylbenzotiazolil)]urea de esta invención de forma similar a la del Ejemplo 3 y se diluye hasta una cierta concentración con agua.

25 La suspensión acuosa antes mencionada se pulveriza cuando el trigo y las malas hierbas han crecido hasta las siguientes fases:

30



	<u>Planta experimental</u>	<u>Fase</u>	<u>Abreviatura</u>
1	trigo	3,5 hojitas	-
	pelosa ( <u>Poa annua</u> )	Aparición del re- toño	P.a.
5	cola de zorra acuática ( <u>Alo- pecurus aequalis</u> )	"	A.a.
	hierba gallinera común ( <u>Stellaria media</u> )	Principio de la floración	S.m.
	ortiga muerta de hojas abra- zantes ( <u>Lamium amplexicaule</u> )	"	L.a.
	bolsa de pastor ( <u>Capsella bursa</u> )	"	C.b.
10	cuchillas ( <u>Galium aparine</u> )	"	G.a.
	( <u>Cerastium arvense</u> )	"	C.a.
	verónica bizantina ( <u>Veronica persica</u> )	"	V.p.

15 Al cabo de 50 días, se observó el grado de daños cau-  
sado a las plantas experimentales y se estimó mediante la  
misma clasificación del Ensayo 1.

Los resultados se encuentran en la Tabla III.

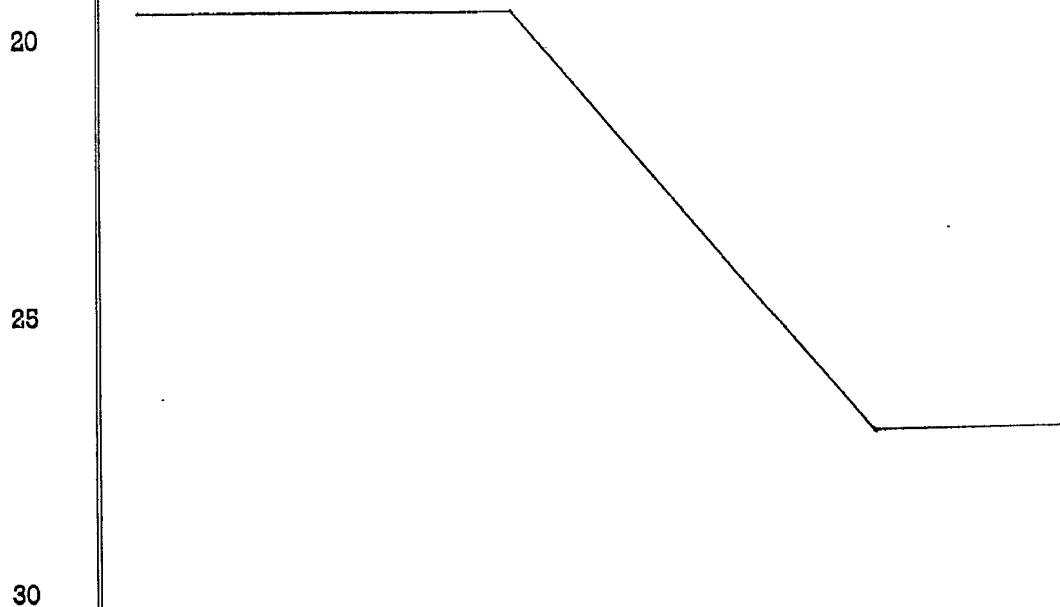




TABLA III

Compuesto de ensayo	Cantidades del compuesto (g de ingrediente activo/Ha)	Planta experimental									
		Trigo	P.a.	A.a.	S.m.	L.a.	C.b.	G.a.	C.a.	V.p.	
1,3-dimetil-1-[2-(5-terc-butylbenzotiazolil)]urea	1000	1	4	4	5	5	5	5	5	5	5
	500	0	1	0	5	5	5	4	5	5	5
1,3-dimetil-1-[2-(5-metilbenzotiazolil)]urea	1000	0	0	1	5	5	4	2	4	0	0
	500	0	0	1	4	4	5	0	0	0	0

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA III

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Cantidades del compuesto (g de ingrediente activo/Ha)</u>	<u>Trigo</u>	<u>P.a.</u>	<u>A.a.</u>
5	1,3-dimetil-1-[2-(5-terc-butylbenzotiazolil)] urea	1000	1	4	4
		500	0	1	0
	1,3-dimetil-1-[2-(5-metil benzotiazolil)] urea	1000	0	0	1
		500	0	0	1

10

15

20

25

30



TABLA III

ades del com  
(g de ingre  
activo/Ha)

Planta experimental

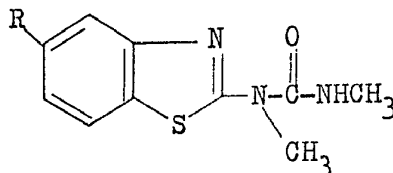
	<u>Trigo</u>	<u>P.a.</u>	<u>A.a.</u>	<u>S.m.</u>	<u>L.a.</u>	<u>C.b.</u>	<u>G.a.</u>	<u>C.a.</u>	<u>V.p.</u>
1000	1	4	4	5	5	5	5	5	5
500	0	1	0	5	5	5	4	5	5
1000	0	0	1	5	5	4	2	4	0
500	0	0	1	4	4	5	0	0	0



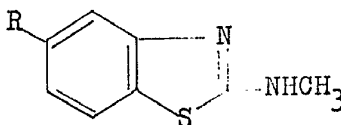
1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1.- Un procedimiento para la producción de un compues-  
to herbicida de fórmula



10 donde R está seleccionado entre el grupo formado por iso-  
propilo y terc-butilo, que consiste en hacer reaccionar un  
compuesto de fórmula:



15 donde R tiene el significado dado anteriormente, con isocia-  
nato de metilo.

20 2.- Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN COMPUESTO HERBICI  
DA.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre  
sente memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas  
mecanografiadas.

Madrid, 5 de febrero 1.974

BERNARDO UNCLIA

P. R.

