



.....
A01N
.....

P A T E N T E 428712
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FENILUREAS SUBSTITUIDAS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a fenilureas substituídas, al procedimiento para prepararlas, a agentes fitosanitarios que contienen como materias activas estos nuevos compuestos y al procedimiento para combatir selectivamente las malas hierbas en las plantaciones de cultivo con empleo de las nuevas materias activas o de los agentes que las contienen.

Fenilureas de acción herbicida se han dado a conocer por la literatura en número extraordinariamente grande. Del acopio literario que se halla a disposición

24 11



5. del experto cabe remitir a las patentes siguientes, como reveladoras del estado de la técnica en este aspecto : patente alemana 935.165, patentes norteamericanas 2.705.195, 2.764.478 y 2.876.088 y la solicitud de patente alemana P 19 66 298.7-41.

10. En la patente norteamericana 2.876.088 se hace referencia, por ejemplo, a diversas clases, conocidas por una serie de patentes norteamericanas correspondientes a la patente alemana 935.165, de fenilureas substituídas esterilizadoras de la tierra. Como compuestos herbicidas totales especialmente aptos para el objeto de esta patente norteamericana se indican fenilureas que pueden estar substituídas por alquilo, y respectivamente también por halógeno, en cualquier posición del radical fenílico y que llevan junto al nitrógeno, no ligado aromáticamente, grupos metílicos, por ejemplo. Fenilureas herbicidas de este tipo se describen también en la patente norteamericana 2.705.195. Además, por la patente norteamericana n^a 2.764.478 se conocen fenilureas herbicidas que en la posición 3 del radical fenílico están substituídas obligatoriamente por un grupo metílico y suplementariamente en cualquier otro lugar del radical fenílico por halógeno. Un representante de este grupo de compuestos, la 1,1-dimetil-3-(3-metil-4-cloro-fenil)-urea, se indica en dicha patente norteamericana como herbicida selectivo eficaz por el método de preemergencia en los cultivos de algodón y maíz.

15. En cambio, la solicitud publicada de patente alemana P 19 66 298.7-41, por ejemplo, señala la inutilidad de este compuesto para el empleo como agente para combatir

20.

25.

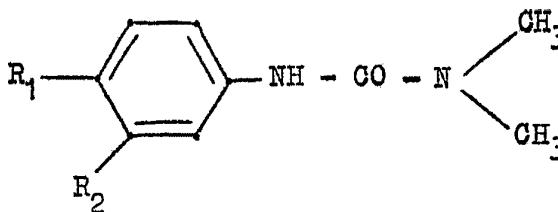


- selectivamente las malas hierbas en los cereales. Igualmente impropias para el uso herbicida selectivo en los cereales y en una serie de otros cultivos de plantas útiles, como, por ejemplo, el maíz y la soja, son las conocidas fenilureas halogenadas 1,1-dimetil-3-(4-clorofenil)-urea y 1,1-dimetil-3-(3,4-dicloro-fenil)-urea. En el algodón, la aplicación de estos dos compuestos conduce a la aniquilación de los cultivos o respectivamente a graves perjuicios para ellos.
- 5.
10. A tenor de las enseñanzas del estado de la técnica el experto había de suponer, por un lado, que para lograr acción herbicida selectiva se han de aplicar con preferencia fenilureas metil-sustituídas en la posición 3 del radical fenílico y que además esta aplicación está limitada a cultivos específicos de plantas útiles; y por otro lado, que las fenilureas con alquil-sustitución más alta en la posición 3 del radical fenílico no entran en consideración para los fines prácticos como herbicidas selectivos a causa de su acción fitotóxica demasiado fuerte e inespecífica.
- 15.
- 20.
- Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que las nuevas materias activas conformes al invento que aquí se expone, las cuales no presentan la constitución que en la literatura se supone determinante para la acción herbicida selectiva, no sólo muestran, contrariamente a las indicaciones de la patente norteamericana 2.876,088, excelentes propiedades herbicidas selectivas en una serie de cultivos de plantas útiles, sino que en eficacia contra las malas hierbas y tolerancia por parte de los cultivos
- 25.



son también considerablemente superiores a las fenilureas de constitución homóloga expuestas en la patente norteamericana n° 2.764.478.

5. Las nuevas fenilureas conformes a este invento corresponden a la fórmula I



10.

en la que

R_1 significa hidrógeno o cloro y

R_2 significa etilo, isopropilo o butilo terciario.

15.

Tienen selectividad muy marcada entre las malas hierbas y los cultivos de plantas útiles, aún con cantidades de aplicación bajas, los compuestos de este invento correspondientes a la fórmula I en los que R_1 significa hidrógeno :

20.

1,1-dimetil-3-(3'-etil-fenil)-urea,

1,1-dimetil-3-(3'-isopropil-fenil)-urea y

1,1-dimetil-3-(3'-terciobutil-fenil)-urea,

lo mismo que el compuesto de este invento

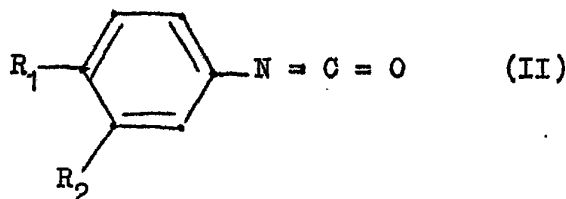
1,1-dimetil-3-(3-etil-4-cloro-fenil)-urea.

25.

Las nuevas fenilureas de la fórmula I se preparan por métodos conocidos y son aplicables en principio todos los procedimientos usuales para la preparación de derivados de urea, incluidos los que se utilizan para la fabricación en gran escala. Es muy conveniente, por ejemplo, la



reacción de un isocianato de la fórmula II



donde

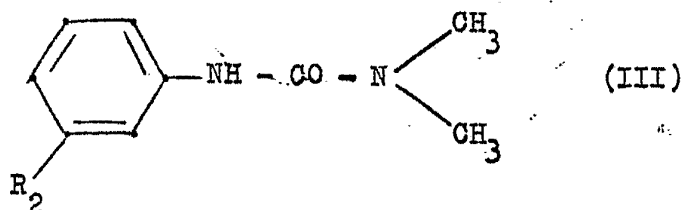
R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en la fórmula I,

10. con dimetilamina, en un disolvente o diluyente inerte para los componentes de la reacción (por ejemplo, benceno, tolueno, dioxano y similares). La reacción se lleva a cabo convenientemente en una gama de temperatura entre la temperatura del ambiente y unos 80° C. Terminada la reacción,
15. las fenilureas conformes a este invento se precipitan, con el enfriamiento, de la mezcla reaccional o bien se hacen precipitar de ella por adición de agua helada. Después de filtrar el precipitado así obtenido, se cristalizan las fenilureas a partir de disolventes apropiados o mezclas de estos disolventes, como, por ejemplo, benceno/hexano.
- 20.

Los isocianatos empleados como material de partida en esta reacción, o respectivamente las aminas empleadas para su preparación, o bien son compuestos conocidos, o bien se preparan de manera análoga a los métodos conocidos por el estado de la técnica para la preparación de tales compuestos.

25.

Otro procedimiento para la preparación de las nuevas fenilureas de la fórmula I consiste en la reacción de compuestos de la fórmula III



5.

donde

R_2 tiene el mismo significado que en la fórmula I,

con cloro o con un agente donador de cloro.

10.

Los derivados de urea que sirven de materiales de partida se cloran o broman, de conveniencia, en presencia de un disolvente o agente de distribución en el que están disueltos o suspendidos, así como eventualmente en presencia de un agente aceptor de ácido (por ejemplo, acetato sódico).

15.

En calidad de disolventes o agentes de distribución para los materiales de partida de la fórmula III que se han de clorar o bromar son aptos, por ejemplo, el ácido acético glacial, hidrocarburos halogenados como el tetracloruro de carbono, clorobenceno, etc.

20.

Agentes donadores de cloro que se emplean para la cloración de los compuestos de la fórmula III son en particular el cloruro de sulfurilo o también compuestos orgánicos donadores de cloro.

25.

De conveniencia la cloración de los compuestos de la fórmula III se realiza en presencia de portadores de halógeno, como, por ejemplo, hierro, antimonio, sales de éstos o azufre. Por lo demás, se utilizan las técnicas acostumbradas para halogenar en el núcleo los compuestos aromáticos. Como gama preferida de temperatura para la



cloración que se ha descrito vale la de 0^o a 100^o C y el tiempo de reacción es de 1/2 hora a 100 horas. La elaboración final de la mezcla reaccional se efectúa de modo análogo al descrito antes para el primer procedimiento de

5. preparación.

Los materiales de partida de la fórmula III corresponden a los productos finales de la fórmula I en el caso de que R₁ sea hidrógeno y en consecuencia se obtienen por el primer procedimiento descrito antes para la preparación de las fenilureas de la fórmula I.

10.

Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento de este invento con inclusión de la preparación de las materias de partida. Otras materias activas de la fórmula I que se preparan por uno de los procedimientos descritos están reseñadas en la tabla adjunta. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

15.

EJEMPLO 1

a) Isocianato de 3-isopropil-fenilo

20.

Por el método descrito en HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, volumen VIII, página 122 (1952) se hacen reaccionar con fosgeno 167 g de 3-isopropil-anilina. Con rendimiento casi cuantitativo se obtiene isocianato de 3-isopropil-fenilo. Punto de ebullición: 90^o/11 mm de Hg.

25.

b) 1,1-dimetil-3-(3-isopropil-fenil)-urea.

En una solución de 55 cc de dimetilamina acuosa al 40% y 200 cc de dioxano se instilan 64,5 g de isocianato de 3-isopropil-fenilo. Mediante adición de agua helada, recogida del precipi -



tado y secamiento de éste se obtienen 72 g de 1,1-dimetil-3-(3-isopropil-fenil)-urea. Punto de fusión: 102-103° (a partir de benceno/hexano).

EJEMPLO 2

5.

1,1-dimetil-3-(3-etil-4-cloro-fenil)-urea

Se disuelven en 250 cc de ácido acético glacial 37 g de 1,1-dimetil-3-(3-etil-fenil)-urea y se añaden, a 15°, 18,5 cc de cloruro de sulfurilo en el curso de una hora. Se deja en agitación

10.

por una noche, a la temperatura del ambiente, y luego se trata la mezcla reaccional con 1 litro de agua helada. Se separa el precipitado resultante y se le cristaliza a partir de

15.

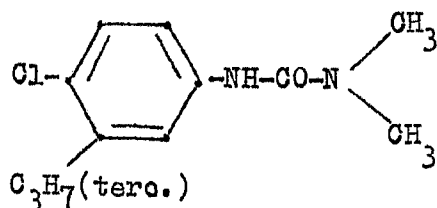
benceno/hexano. Rendimiento: 22 g de 1,1-dimetil-3-(3-etil-4-cloro-fenil)-urea. Punto de fusión: 138 - 140°.

T A B L A

Constitución

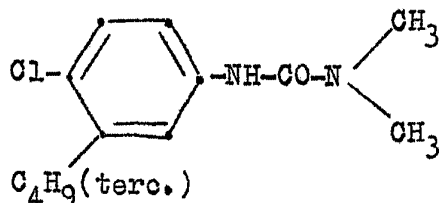
Punto de fusión

20.



102° - 103°

25.



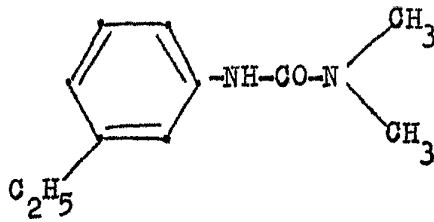
163° - 164°



Constitución

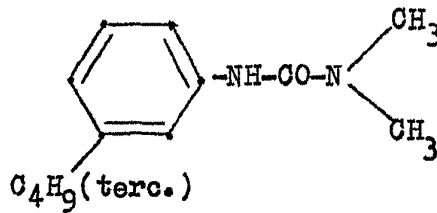
Punto de fusión

5.



123° - 124°

10.



84°

15.

Los compuestos de este invento tienen muy buenas propiedades herbicidas contra las gramíneas, como las plantas miliares de los géneros Setaria, Digitaria, Echinochloa, etc.; contra las gramíneas, como las especies de Lolium, Alopecurus, Avena fatua, etc.; y también contra muchas malas hierbas dicotiledóneas, como Amaranthus,

20.

Sesbania, Chrysanthemum, Sinapsis, Ipomoea, Pastinaca, etc., sin que se perjudique, ni siquiera en cantidades de aplicación altas, el cultivo útil previsto. Como cultivos útiles cabe citar en particular el algodón y además el maíz, la soja, la alfalfa, el sorgo y los cereales,

25.

como trigo, cebada y centeno. El empleo de las materias activas se realiza antes o después de la brotación de las plantas de cultivo y de las malas hierbas y plantas adventicias. Las cantidades de aplicación por hectárea se hallan entre 0,2 y



16,0 kg de materia activa, y preferentemente entre 0,5 y 4,0 kg de materia activa.

EJEMPLO 3

Acción herbicida en la aplicación de las materias activas antes de la brotación (preemergencia) de las plantas.

5. Inmediatamente después de la siembra de las plantas de experimentación se aplican a la superficie del terreno las materias activas en forma de suspensión acuosa, hecha a partir de polvos para aspersiones al 25 %. Luego se guardan los semilleros en el invernadero a 22-23° C y con 50 a 70 % de humedad relativa del aire.

Cada materia activa se aplica en cantidad correspondiente a 4 kg, 2 kg, 1 kg y 0,5 kg de materia activa por hectárea.

15. Se evalúa el ensayo al cabo de 5, de 15 y de 25 días. La calificación se efectúa según el siguiente índice de 9 grados :

1 = plantas extintas

2 a 4 = grados intermedios de afectación (más del 50 % con daños irreversibles)

5 a 8 = grados intermedios de afectación (menos del 50% con daños irreversibles)

9 = plantas indemnes (testigos).

En este ensayo,

25. la 1,1-dimetil-3-(3-etil-4-cloro-fenil)-urea,
la 1,1-dimetil-3-(3-etil-fenil)-urea y
la 1,1-dimetil-3-(3-isopropil-fenil)-urea

se muestran muy eficaces contra las gramíneas-plantas m -
liares y malas hierbas dicotiledóneas, con muy buena tole-

29 JUL.



rancia en el algodón, el maíz, el sorgo, la soja, el trigo y la cebada.

EJEMPLO 4

Acción herbicida en la aplicación de las materias activas

5. después de la brotación (post-emergencia) de las plantas

Se tratan las plantas de experimentación, en el estadio bifoliar a cuatrifoliar, con suspensiones acuosas de las materias activas, obtenidas a partir de polvos para aspersiones al 25 %. Las cantidades de aplicación corresponden a 4 kg, 2 kg, 1 kg y 0,5 kg de materia activa por hectárea. Después del tratamiento, se guardan las plantas en el invernadero a 22-25° C y con 50 a 70 % de humedad relativa del aire.

10. Se evalúa el ensayo al cabo de 14 días y de 21 días. La evaluación se efectúa según el siguiente índice de 9 grados :

- 1 = plantas extintas
- 2 a 4 = grados intermedios de afectación (más del 50 % con daños irreversibles)
- 20. 5 a 8 = grados intermedios de afectación (menos del 50% con daños irreversibles)
- 9 = plantas indemnes (testigos)

Los compuestos conformes a este invento actúan en esta prueba uniformemente bien contra las gramíneas indeseadas y además combaten las malas hierbas latifoliadas, con muy buena compatibilidad para los cultivos. Especialmente buenos en la acción contra las malas hierbas y en la compatibilidad para los cultivos se muestran también en este ensayo los compuestos destacados en el Ejemplo 3.



- Para la lucha selectiva contra las malas hierbas en los cultivos de plantas útiles los compuestos de la fórmula I conformes a este invento se utilizan de diversas maneras. Así, se los puede formular junto con materia de vehículo apropiado y/o agentes de distribución apropiados, formando agentes que, en forma de medios de espolvoreo, polvos para aspersiones, emulsiones, granulados, etc., se utilizan para influir en el crecimiento de los vegetales. La transformación de las materias activas de este invento para darles la forma de aplicación más favorable pertenece al estado de la técnica, es decir, al conocimiento general de los expertos en la materia. En forma ilustrativa, pero no limitativa, se explica a continuación con detalle la preparación de algunos de tales agentes. Las partes significan aquí siempre partes en peso.
5. de vehículo apropiado y/o agentes de distribución apropiados, formando agentes que, en forma de medios de espolvoreo, polvos para aspersiones, emulsiones, granulados, etc., se utilizan para influir en el crecimiento de los vegetales. La transformación de las materias activas de este invento para darles la forma de aplicación más favorable pertenece al estado de la técnica, es decir, al conocimiento general de los expertos en la materia. En forma ilustrativa, pero no limitativa, se explica a continuación con detalle la preparación de algunos de tales agentes. Las partes significan aquí siempre partes en peso.
10. partes significan aquí siempre partes en peso.
15. partes significan aquí siempre partes en peso.
- A) Agente de espolvoreo
- Se muelen finamente partes iguales de la materia activa de la fórmula I y de ácido silícico precipitado. Por mezcla con caolín o talco pueden hacerse de la molturación agentes de espolvoreo que contienen preferentemente de 1 a 6 % de materia activa.
20. contienen preferentemente de 1 a 6 % de materia activa.
- B) Polvo para aspersiones
- Para preparar un polvo para aspersiones se mezclan y muelen finamente los componentes siguientes, por ejemplo :
25. siguientes, por ejemplo :
- 50 partes de la materia activa de la fórmula I
20 partes de H₂SiO₃ (ácido silícico muy adsorbente)
25 partes de Bolus alba (caolín)

3,5 partes del producto de reacción de p-terciocetilfenol y óxido de etileno y
1,5 partes de sal sódica del ácido 1-bencil-2-esteril-bencimidazol-6,3'-disulfónico.

5. C) Concentrado de emulsión

La materia activa puede formularse como concentrado de emulsión según la receta siguiente :

Se mezclan :

10. 20 partes de la materia activa de la fórmula I
70 partes de xileno y

10 partes de una mezcla de un producto de reacción de un alquilfenol con óxido de etileno y dodecibencensulfonato cálcico.

15. Al diluir con agua hasta la concentración deseada, se origina una emulsión apta para aspersiones.

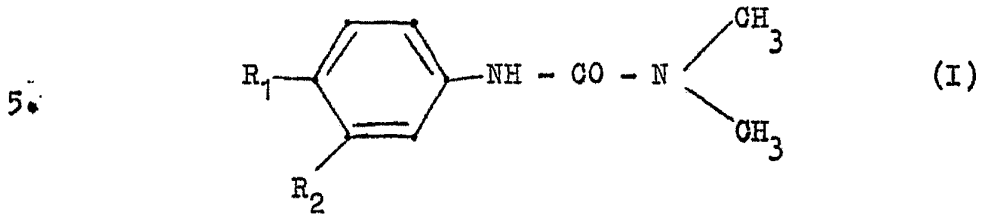
20. A los agentes de este invento que se han descrito pueden mezclarse otras materias activas o agentes biocidas. Así, los nuevos agentes, además de contener los compuestos de la fórmula I que se han citado, pueden contener, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos, nematocidas u otros herbicidas más, con el fin de ensanchar el espectro de acción, y además, si se quiere, también fertilizantes, oligoelementos, etc.

25. REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 11051/73 del 30 de julio de 1973.

M/E

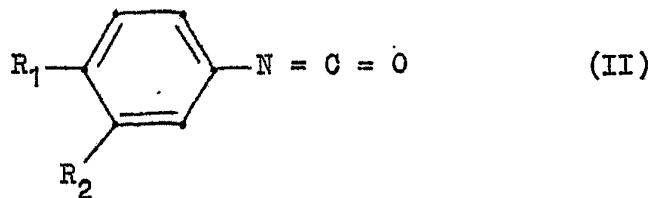
1.- Procedimiento para la preparación de fenil-
ureas substituidas, de la fórmula I



en la que

10. R_1 significa hidrógeno o cloro y
 R_2 significa etilo, isopropilo o butilo terciario, que constituyen la materia activa en agentes para influir en el crecimiento de las plantas, caracterizado por hacerse reaccionar con dimetilamina un isocianato de la fórmula II

15.

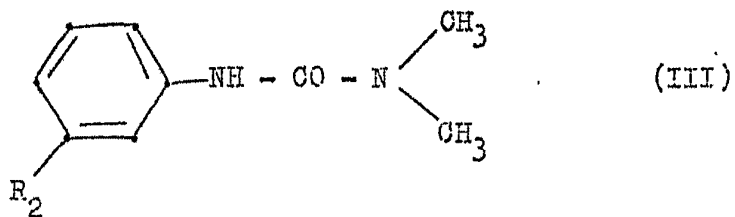


20. donde

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente, cuando en la fórmula I R_1 es cloro y R_2 es etilo, isopropilo o butilo terciario, se hace reaccionar un compuesto de la fórmula III

M/E



5.

donde

R₂ tiene el mismo significado que en la fórmula I, con cloro o con un compuesto donador de cloro.

10.

3.- Procedimiento para la preparación de fertilizantes substituídas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, a 29 de julio de 1974.

p. a.

JAIMÉ SEBÉN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA

MCE

M.A.