



ESPAÑA

18 ES 19 21 22

NÚMERO	455243
FECHA DE PRESENTACION	

10 A 1

18 NOV 1977
PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:	61 PAIS
61 NÚMERO	62 FECHA
P 26 08 473.1	27 febrero 1976
	Alemania

63 FECHA DE PUBLICIDAD	64 CLASIFICACION INTERNACIONAL	65 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; A01N.	

66 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTER β - (ETOXICARBONILA MINO)-FENILICO DE ACIDO N-METILCARBANILICO COMO AGENTE HERBICIDA PARA ALGODON".

67 SOLICITANTE (ES)

Schering Aktiengesellschaft

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1 Berlin 65, Müllerstrasse 170-172 y 4619 Bergkamen, Waldstrasse 14 (Alemania)

68 INVENTOR (ES)

Dr. Friedrich Arndt y Dr. Gerhard Boroschewski

69 TITULAR (ES)

70 REPRESENTANTE

Carlos Fernández Candelas

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de ester β -(etoxi-carbonilamino)-fenílico de ácido N-metilcarbanílico como agente herbicida para algodón.

5 La represión de malas hierbas en cultivos de algodón plantea problemas. Dado que la planta de algodón es una planta dicotiledónea, reacciona ciertamente de modo especialmente sensible frente a agentes químicos de represión de malas hierbas, cuando entra en contacto directo con estos agentes.

10 Por lo tanto, hubo de desarrollarse un procedimiento especial de represión de malas hierbas, que se realiza del siguiente modo:

1. Buen tratamiento previo de las semillas, para que el algodón pueda brotar rápidamente y uniformemente. Con medios auxiliares mecánicos se forman hileras de siembra elevadas para que entre las hileras de siembra resulten depresiones de terreno, en las cuales posteriormente se puedan combatir las malas hierbas con agentes de contacto.

2. Bien sea antes o después de la formación de las hileras de siembra se incorpora para combatir las malas hierbas un herbicida en sí conocido.

3. Al sembrar el algodón se efectúa un tratamiento con otros herbicidas en sí conocidos, tales como N-(3-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetilurea (memoria de patente británica 914.779), o N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetilurea (memoria de patente británica 691.403), en general en

forma de rociado en banda para la represión adicional de hierbas que eventualmente germinen y de malas hierbas dicotiledoneas.

5 4. Tratamiento mecánico de la tierra en combinación con rociados por debajo de las hojas. Tan pronto como el algodón tiene por lo menos 15 cm de altura, estos rociados se pueden llevar a cabo. En una repetición de -- una hasta tres veces se utilizan agentes tales como metano arsonato monosódico (memoria de patente de los Estados Unidos 2.442.372) o combinaciones de metano arsonato de monosódico con N-(3-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetilurea, 10 2,4-bis-(isopropilamino)-6-metiltio-S-triazina (memoria de patente británica 814.948), N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetilurea o N-(3,4-diclorofenil)-N'-metoxi-N'-metilurea 15 (memoria de patente británica 852.422).

5. Con el tratamiento mecánico de la tierra se cubren con la tierra levantada al mismo tiempo los brotes de malas hierbas en el centro de la hierba y junto al borde de de las hierbas de la planta de cultivo. Se repite varias veces el tratamiento mecánico de la tierra. 20

Este procedimiento de represión, por consiguiente, no sólo es extraordinariamente costoso, sino que tampoco es satisfactorio para resolver el problema de las malas hierbas en algodón, ya que a fin de cuantas siempre 25 han de eliminarse todavía plantas de malas hierbas por cavado a mano o por escardado.

El presente invento tiene por lo tanto la misión de crear un procedimiento para la preparación de un agente

herbicida para el algodón que, al mismo tiempo que evite las desventajas de los agentes conocidos, haga posible una represión técnicamente sencilla de malas hierbas en algodón en cualquier etapa de desarrollo de la planta de algodón.

Esta misión es resuelta de acuerdo con el invento mediante un procedimiento para la preparación de un agente, que está caracterizado porque contiene éster β-(etoxicarbonilamino)-fenílico de ácido N-metilcarbanílico como sustancia activa.

Con el presente invento se simplifica esencialmente el estado de la técnica de represión de malas hierbas y por consiguiente se facilita y abarata. El agente de acuerdo con el invento puede ser aplicado en cualquier etapa de desarrollo del algodón, siendo el algodón sometido directamente a rociado por arriba, con el fin de afectar también a las malas hierbas que se encuentran en inmediata contigüidad a las plantas de algodón.

Por consiguiente es posible una aplicación adecuada frente a las malas hierbas existentes. No obstante, se combaten también malas hierbas en germinación. El rociado puede ser repetido varias veces, sin consecuencias desventajosas para el algodón o los cultivos sucesivos. -- El rociado es ampliamente independiente del tipo de la tierra y de condiciones climáticas desfavorables después del rociado. Pueden suprimirse todas las medidas mecánicas de tratamiento de la tierra que sirven para combatir las malas hierbas. El compuesto de acuerdo con el invento posee

un amplio espectro de efectos.

El compuesto a utilizar de acuerdo con el inven
to puede ser aplicado bien sea sólo bien sea conjuntamen-
te con otras sustancias activas. Eventualmente se pueden
5 añadir, según la finalidad deseada, también otros agentes
exfoliadores, de protección de las plantas o pesticidas.

Una activación del efecto o de la velocidad del
efecto se puede lograr, por ejemplo, mediante aditivos --
acrecentadores del efecto, tales como disolventes orgáni-
cos, agentes humectantes y aceites. Esto permite disminuir
10 la cantidad empleada de la sustancia activa propiamente di
cha.

Convenientemente, la sustancia activa caracteri
zada o sus mezclas se utilizan en forma de preparados, ta
15 les como polvos, agentes para espolvorear, emulsiones o -
suspensiones, con adición de sustancias de vehículo o agenu
tes diluyentes líquidos y/o sólidos y eventualmente de --
agentes humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares
de dispersión.

20 Sustancias de vehículo líquidas apropiadas son,
por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos,
tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexanona, isofou
rona, dimetilsulfoxido, dimetilformamida, y además frac--
ciones de aceites minerales.

25 Como sustancias de vehículo sólidas son apropia
das tierras minerales, por ejemplo Tonsil, gel de sílice,
talco, caolín, arcilla de atapulgita, piedra caliza, áci-
do silícico y productos vegetales, por ejemplo harinas.

Como sustancias tensioactivas pueden mencionarse: por ejemplo, ligninsulfonato cálcico, plioxietilen-alcohilefenolésteres, ácidos naftalenosulfónicos y sus sales, ácidos fenolsulfónicos y sus sales, condensados de formaldehido, alcoholulfatos grasos así como ácidos benzenosulfónicos sustituidos y sus sales.

La proporción de la sustancia activa en los diferentes preparados puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, los agentes contienen alrededor de 10 a 80% en peso de sustancias activas, alrededor de 90 a 20% en peso de sustancias de vehículo líquidas o sólidas, así como eventualmente hasta 20% en peso de sustancias tensioactivas.

La aplicación del agente puede efectuarse de modo usual, por ejemplo con agua como vehículo en cantidades de caldo de rociado desde aproximadamente 100 hasta 1.000 litros/hectárea. También es posible una utilización de los agentes según el procedimiento denominado de "volumen bajo" o de "volumen ultrabajo", igual que su aplicación en forma de los denominados microgranulados.

La preparación del compuesto a utilizar según el invento puede efectuarse, por ejemplo:

a) haciendo reaccionar éster etílico de ácido 3-hidroxicarbanílico con N-metil-anilina y fosgeno en un disolvente orgánico; o

b) haciendo reaccionar una sal de metal alcalino de éster etílico de ácido 3-hidroxicarbanílico, especialmente la sal sódica, con un halogenuro de N-metil-N-fenil-

carbamóilo en un disolvente orgánico;

c) haciendo reaccionar éster β -etoxicarbonilamino-fenílico de ácido clorofórmico con N-metilanilina en un disolvente en presencia de un aceptador de ácidos y --
5 aislando de manera en sí conocida el producto de reacción.

Los siguientes ejemplos explican la preparación del compuesto según el invento.

Preparación de éster β -(etoxicarbonilamino)-fenílico de ácido N-metilcarbanílico.

10 A. En una solución de 9,89 g (0,1 moles) de -- fosgeno en 50 ml de dioxano se incorpora gota a gota con agitación a 20 hasta 25°C una solución de 18,1 g (0,1 moles) de éster etílico de ácido β -hidroxicarbanílico y 24,2 g (0,2 moles) de N-metilanilina en 50 ml de dioxano.

15 Luego se pone en ebullición a reflujo durante 90 minutos, después del enfriamiento se vierte en hielo/agua se extrae con éter el carbamato, y la solución etérea se lava con lejía de sosa diluida y con hielo/agua y se seca con sulfato de magnesio. Tras la eliminación del éter por
20 evaporación cristaliza el carbamato al añadir bencina ligera.

Rendimiento: 26,7 g = 85% de la teoría.

Punto de fusión 103 a 104°C.

25 B. 18,1 g de éster etílico de ácido β -hidroxi-carbanílico son disueltos en una solución de 0,1 moles de etilato de sodio en 50 ml de etanol absoluto. La solución es concentrada por evaporación en vacío y la sal sódica -- es recogida en 100 ml de metilisobutil-cetona. A 70°C se

añade gota a gota con agitación una solución de 16,9 g de cloruro de N-metil-N-fenilcarbamoilo en 40 ml de metil-
isobutil-cetona. Se continua agitando a 70°C durante 45 -
minutos. Después del enfriamiento se lava a 0°C con agua
5 y con lejía de sosa diluída, se seca con sulfato de mag--
nesio y se concentra por evaporación bajo presión reduci-
da. El residuo cristaliza en éter/pentano.

Rendimiento: 20 g de éster β -(etoxicarbonilami-
no)-fenílico de ácido N-metilcarbanílico = 64% de la teo-
10 ria; punto de fusión 103-104°C.

C. Una solución de 330 g de N-metilanilina en -
1 litro de acetato de etilo es mezclada con 1 litro de -
agua. A continuación se incorpora gota a gota con agita--
ción y enfriamiento a alrededor de 10-14°C en 25 minutos
15 una solución de 750 g de éster β -etoxicarbonilamino-feni-
lífico de ácido clorofórmico en 1,5 litros de acetato de -
etilo y al mismo tiempo una solución de 426 g de carbona-
to de potasio en 1,5 litros de agua.

Se agita luego a 10°C durante 30 minutos más. -
20 Después se separa la fase orgánica y se lava a 0°C con le-
jía de sosa diluida, con ácido clorhídrico diluido y con
agua. Se seca con sulfato de magnesio y se concentra por
evaporación bajo presión reducida. El residuo oleoso cris-
taliza en éter/pentano.

25 Rendimiento: 770 g de éster β -(etoxicarbonila-
mino)-fenílico de ácido N-metilcarbanílico = 79,5% de la
teoría. Punto de fusión; 103-104°C.

D. La preparación puede efectuarse también por

hidrogenación del éster 3-nitrofenílico de ácido N-metilcarbanílico por ejemplo en presencia de níquel Raney y subsecuente reacción del éster 3-amino-fenílico de ácido N-metilcarbanílico con éster etílico de ácido clorofórmico.

5 El éster $\overline{3}$ -(etoxicarbonilamino)-fenílico de ácido N-metilcarbanílico es soluble en éster, acetona, ciclohexanona, isoforona y dimetilformamida. Es insoluble en agua y bencina.

10 El siguiente ejemplo explica el efecto herbicida para el algodón del compuesto a utilizar según el invento.

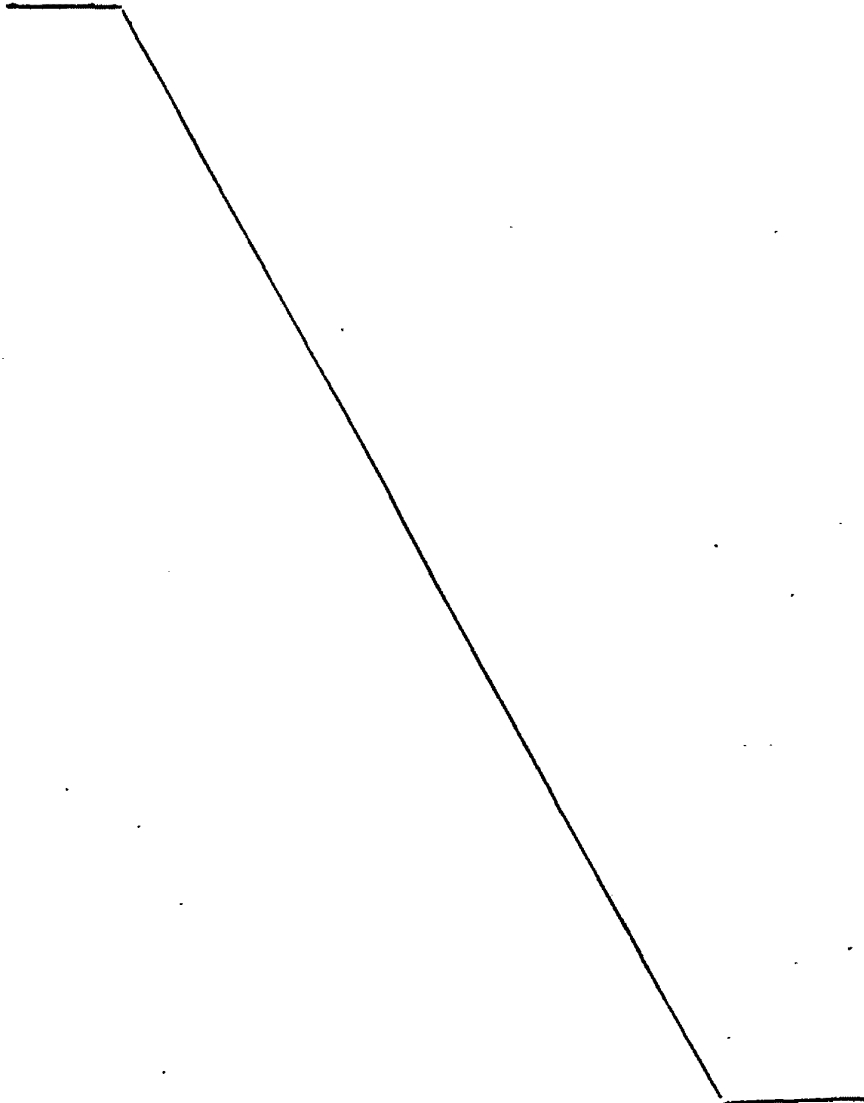
EJEMPLO

15 En el invernadero se tratan las plantas seguidamente mencionadas, según el procedimiento de después del brote (post-emergence) con éster $\overline{3}$ -(etoxicarbonilamino)-fenílico de ácido N-metilcarbanílico en unas cantidades de empleo de 1 y 3 kg de sustancia activa/hectárea, emulsionadas en 500 litros de agua por hectárea. Como agentes comparativos sirvieron en las cantidades de empleo abajo especificadas N-(3-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetilurea, 2,4-bis (isopropilamino)-6-metiltio-S-triazina, N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetilurea, N-(3,4-diclorofenil)-N'-metoxi, N'-metilurea y metonoarsonato monosódico.

25 El éxito del tratamiento fue comprobado por evaluación (0 = total destrucción, 10 = ningún deterioro).

Los valores que aparecen en la tabla siguiente se ponen de manifiesto la buena compatibilidad del agente se-

gún el invento con los cultivos mientras que los agentes comparativos conocidos dañaban considerablemente a las plantas de cultivo en el caso de rociados sobre las hojas. Además de ello, el compuesto de acuerdo con el invento se distinguía por un excelente efecto contra malas hierbas. A diferencia de ello, el efecto herbicida del agente comparativo no era satisfactorio con muchos importantes tipos de malas hierbas.



Compuestos de acuerdo con el invento

kg/ha de SA

algodón

Datura sp.

Ipomea sp.

Sida sp.

Abutilon sp.

Xanthium sp.

Eleusine indrea

Amaranthus sp.

Setaria i.

Echinochloa c.g.

Ester $\sqrt{3}$ -(etoxicarbonilamino)-fenílico/ de ácido N-metilcarbanílico

Agentes comparativos

N-(3-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetilurea	1	4	2	1	2	3	2	6	0	1	2
2,4-bis(isopropilamino)-6-metil-1,3,5-triazina	1	2	2	0	4	2	3	3	0	0	1
N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetilurea	0,5	2	2	2	3	3	2	7	0	0	1
N-(3,4-diclorofenil)-N'-metoxi,N'-metilurea	1	2	2	2	2	3	3	4	0	0	3
Metanoarsonato monosódico	1	2	6	5	4	5	4	3	0	1	1
<u>NO TRATADO</u>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

0 = destrucción total

10 = ningún deterioro

- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para la preparación de éster -
3-(etoxicarbonilamino)-fenílico de ácido N-meticarbanfili
co como agente herbicida para algodón, caracterizado porque
5 a) se hace reaccionar éster etílico de ácido 3-hidroxicarba
nílico con N-metil-anilina y fosgeno en un disolvente orgá-
nico; o b) se hace reaccionar una sal de metal alcalino de
éster etílico de ácido 3-hidroxicarbanfílico, especialmente
la sal sódica, con cloruro de N-metil-N-fenilcarbamoilo en
10 un disolvente orgánico, o c) se hace reaccionar éster 3-eto
xicarbonilamino-fenílico de ácido clorofórmico con N-metila
mina en un disolvente en presencia de un aceptador de áci--
dos y se aísla el producto de reacción.

2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ES-
15 TER 3-(ETOXICARBONILAMINO)-FENILICO DE ACIDO N-METILCARBA
NILICO COMO AGENTE HERBICIDA PARA ALGODON".

Tal como se describe y reivindica en la presen
te Memoria Descriptiva que consta de once hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 21 ENE. 1977

CARLOS FERNANDEZ DE NOVIAS
P.R.

