



ESPAÑA

10 ES 11 21 10 A1
NUMERO 470888
FECHA DE PRESENTACION 16 JUN 1978
Concedido el Registro de la Propiedad Industrial con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

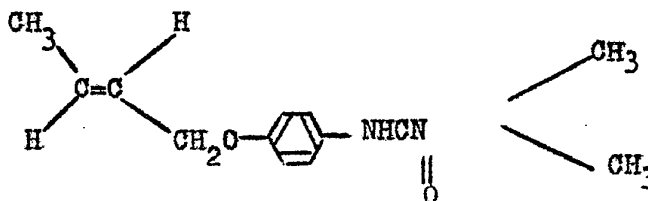
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 70990/1977			32 FECHA 17-6-1977			33 PAIS JAPON		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL A01N; C07C			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
54 TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para la preparación de una composición activa como herbicida para aplicación en arrozales.								
71 SOLICITANTE (ES) HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (sociedad japonesa).								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE TOKYO (JAPON) 2,4-chome, Nihonbashi-Hongoku-cho, Chuo-ku.								
72 INVENTOR (ES) 1) Hiroshi OHYAMA, 4) Jyotaro TAMURA, 2) Sane TAKADA, 5) Iwao TAKEYOSHI, 3) Yoshio WATANABE. (todos de nacionalidad japonesa).								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE D. CARLOS ROEB UNGENEUER.								

POOR
QUALITY

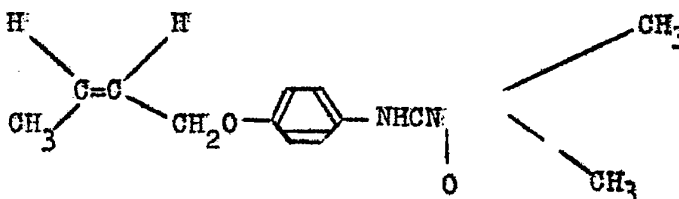
1 El presente invento se refiere a un procedimiento para la
 2 preparación de una composición activa como herbicida para
 3 aplicación en arrozales, más especialmente a una nueva 3-
 4 (4-crotiloxifenil)-1, 1-dimetil urea (a que se hará men-
 5 ción en lo que sigue simplemente como " el compuesto de
 6 este invento"). El objeto de este invento es la prepara-
 7 ción de un nuevo compuesto, que tenga un efecto selectivo
 8 también sobre Echinochloa spp. tal como Echinochloa crus-
 9 galli var. oryzicola en la etapa de 4-5 hojas que hasta
 10 ahora eran difíciles de exterminar en un arrozal.
 11 La 3-(4-crotiloxifenil)-1,1-dimetil urea preparada según
 12 el presente invento tiene un sustituyente conteniendo un
 13 doble enlace y, por lo tanto, existen isómeros de las for-
 14 mas trans- y cis como se ilustra en las siguientes extruc-
 15 turas químicas.

20 Forma Trans:



Punto de fusión : 115-116°C)

25 Forma Cis:



Punto de fusión: 133-134°C)

1 Estos isómeros poseen respectivamente diferentes propieda-
des físicas. Tanto la forma trans- como la cis, el presen-
te invento puede incluir una mezcla de estas dos formas en
5 cualquier proporción y a no ser que se mencione de otro
modo específicamente, la expresión " el compuesto del in-
vento" según se usa aquí, deberá entenderse como incluyen-
do todos los compuestos arriba indicados. La Echinochloa
crus-galli var. oryzicola, a la que se aplica principal-
10 mente el herbicida según el invento, es la planta más tí-
pica de las especies Echinochloa que aparecen en un arro-
zal y es una especie de zizafia. La Echinochloa crus-galli
var. oryzicola puede crecer a partir de una región de poca
15 profundidad hasta una región considerablemente profunda, de
profundidad sumergida. El estado de las plantas jóvenes se
asemeja mucho a aquél del arroz, pero su crecimiento es
más rápido que aquel del arroz. Cuando la Echinochloa crus-
20 galli var. oryzicola crece hasta llegar a ser una planta
adulta, su altura es mayor que aquella del arroz y, por
lo tanto, sobresale mostrando sus hojas por encima del
arroz. Cuando la Echinochloa crus-galli var. oryzicola se
25 hace gruesa, la planta de arroz queda a la sombra y la
cantidad de luz recibida por el arroz del arrozal queda li-
mitada. Así se rebaja la función del arroz del arrozal pa-
ra la foto-síntesis o para absorción de nutrientes, dando
30 por resultado la inhibición del crecimiento del arroz del

1 arrozal con un efecto adverso sobre la cantidad de la co-
secha. Además, de acuerdo con la reciente expansión de va-
rias máquinas agrícolas, por ejemplo, de una máquina com-
binada, cuando la *Echinochloa crus-galli* var *oryzicola* se
5 retiene durante la recolección, sus semillas se mezclan con
el arroz cosechado causando por ello la reducción en la
calidad del arroz. Por lo tanto, ha sido un problema de
importancia al cultivar el arroz del arrozal el saber cómo
destruir eficazmente las plantas de *Echinochloa* de las
10 especies, tales como *Echinochloa crus-galli* var. *oryzico-*
la.

Hasta ahora, se había desarrollado un número de nuevos
herbicidas y se han puesto en práctica con el fin de re-
15 solver tal problema. Como ejemplos de tales herbicidas
pueden incluirse aquellos para el uso en un arrozal, que
contienen como componentes eficaces, 2,4-diclorofenil-4'-
nitro-feniléter (NIP), 2,4,6-triclorofenil-4'-nitrofenil-
20 eter (CNP), 2,4-diclorofenil-3'-metoxi-4'-nitrofenil-éter
(clometoxinilo), 5-terciario-butil-3-(2,4-dicloro-5-iso-
propoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-ona (oxadiazona), 2-cloro-
2', 6'-dietil-N-(butoximetil)-acetanilida (butacloro), 2-
25 4-bis (etilamino)-6-metiltio-1,3,5-triacina (simetryne)
s-etil hexahidro-1H-acetina-1-carbotioato (Molinate), 4-
clorobencil-N,N-dietiltioicarbamato (Benthiocarb), N-O,O-
di-n-propil-ditiofosforilacetil)-2-metilpiperidina (Pipe-

1 rophos), etc.

5 Estos herbicidas exhiben efecto herbicida sobre Echinochloa
crus-galli var. oryzicola en la etapa desde la pre-emergen-
cia hasta aproximadamente la etapa de dos hojas. La etapa
inicial de crecimiento de Echinochloa crus-galli oryzicola
ocurre en un arrozal transplantado, antes o después del
transplante del arroz y, en un campo de arroz directamente
10 sembrado, la emergencia inicial del mismo arroz del arro-
zal, cuando el arroz es todavía una planta joven, que po-
see una resistenciaa muy débil contra agentes químicos. Por
lo tanto, la aplicación de los herbicidas al arrozal en
tal etapa no podría ser en gran cantidad, porque cada uno
15 de los herbicidas anteriormente mencionados es comparati-
vamente menos selectivo. Bajo la situación corriente, por
lo tanto, los productos químicos se aplican en tal canti-
dad, que se encuentre en un alcance, donde no se produce
daño químico al arroz, dando por resultado un control in-
20 completo de Echinochloa crus-galli var, oryzicola. Por lo
tanto, se dice que se retiene un cierto grado de Echino-
chloa crus-galli var. oryzicola. Además, la emergencia de
Echinochloa crus-galli var. oryzicola dura mucho tiempo,
25 y por lo tanto, no puede controlarse la emergencia tardía
de Echinochloa cris-galli var. oryzicola por solamente una
aplicación de productos químicos.

30 Por las razones arriba mencionadas se generaliza el así

1 llamado control sistemático en un arrozal transplantado,
donde el tratamiento con productos químicos se realiza
dos veces, es decir, antes o después del transplante del
arroz y alrededor de 20 días después del transplante del
5 arroz. Sin embargo, si la Echinochloa crus-galli var. ory-
zicola, que se ha mantenido viva después de la primera
aplicación de productos químicos, ha crecido a la etapa de
3 a 5 hojas al tiempo, en que se hace la segunda aplica-
10 ción de los productos químicos, tal Echinochloa crus-ga-
lli var. oryzicola no puede controlarse, ni siquiera con
la segunda aplicación y este es el problema. Por lo tanto,
hay un fuerte deseo para el desarrollo de un herbicida, que
15 tenga un fuerte poder para destruir la Echinochloa de
edad de las especies, tales como Echinochloa crus-galli
var. oryzicola.

Además, para arrozales directamente sembrados se desea mu-
cho desarrollar un herbicida, que tenga mayor selectividad
20 entre el arroz del arrozal y las especies de Echinochloa
y que sea estable ante las jóvenes plantas de sementera del
arroz, poco después de su emergencia.

25 Con el propósito de dar satisfacción a estos deseos, se ha
preparado una variedad de compuestos y se han efectuado
ensayos herbicidas repetidos con los mismos. Entre aquellos
compuestos, 3-(4-(2-cloro-buteniloxi)fenil)-1,1-dimetil
30 urea (CBPDU) de la serie de fenil urea sustituida, se en-

1 contró previamente que era útil, pero ahora, como resulta-
do de más detenidas investigaciones, con vistas a desarro-
llar herbicidas más excelentes para el uso en un arrozal,
basados en los hallazgos arriba indicados, ha podido es-
5 tablecerse el presente invento. En comparación con CBPDU,
el compuesto según el invento tiene un poder más incremen-
tado para destruir *Echinochloa crus-galli* var. *oryzicola*,
en la etapa de 5 hojas, y tiene propiedades menos dañinas
10 químicamente sobre el arroz del arrozal y, por lo tanto,
son muy deseables para conseguir los objetivos anterior-
mente mencionados y, de acuerdo con ellos, son altamente
útiles.

15 Una serie de compuestos de fenil urea sustituidos se des-
cribe en la publicación de patente japonesa nº.2.329/1973
con su fórmula general. Sin embargo, el compuesto según el
invento no se ilustra concretamente en la arriba citada
20 publicación de patente. El mismo es completamente nuevo.
De acuerdo con la arriba citada publicación de patente se
ilustran propiedades herbicidas de una serie de compuestos
similares al del invento contra avena, trigo, remolacha,
25 crisantemo, alubias, cáñamo, maíz, mostaza de hoja, trébol
y cola de zorra con sus ejemplos de ensayo. Tal descrip-
ción, sin embargo, no es otra cosa que la sugerencia de que
los compuestos de la serie de fenil urea sustituida pueden
30 usarse como herbicidas para el uso de campos de terreno

1 elevado. Por lo tanto, de la descripción de la publicación
arriba indicada nadie podría esperar que el compuesto del
invento, que es nuevo y no está descrito en dicha publica-
ción de patente, tenga la selectividad entre géneros, en-
5 tre el arroz del arrozal y las especies de Echinochloa, y
además son especialmente eficaces para destruir también
Echinochloa spp. en la etapa de 4 a 5 hojas que se han con-
siderado como imposibles de destruir con los herbicidas
de la técnica anterior. Además, como tales herbicidas de
10 fenil urea sustituida, según se describen en la arriba ci-
tada publicación de patente, ya se han conocido anterior-
mente 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil urea (DCMU), 3-(3,4-
15 diclorofenil)-1-metoxi-1-metil urea (Linuron), etc, y es-
tos herbicidas se utilizan como aquellos para el uso en
un campo de terreno elevado. Con el fin de inhibir la
reacción de Hill, estos herbicidas muestran fuerte activi-
dad herbicida contra varias cizañas dando, por el contra-
20 rio, fuertes daños al arroz del arrozal. Así, los herbici-
das conocidos son pobres en la selectividad. Aunque una
parte de los compuestos de fenil urea sustituida tal como
DCMU, se utiliza como herbicida para el uso en un campo
25 elevado en el cultivo de un tipo limitado de cosechas, nin-
guno de estos compuestos ha sido utilizado actualmente como
herbicida para arroz de arrozal.
La fenil urea sustituida particular, según el presente

1 invento, es un nuevo compuesto que, a diferencia de los
conocidos herbicidas de fenil urea sustituida, tiene ele-
vada selectividad entre géneros entre el arroz del arrozal
y las especies de Echinochloa y procura un nuevo tipo de
5 herbicida, para el uso en un arrozal. Las peculiaridades
características del compuesto según el invento, resultarán
aparentes de los ejemplos de ensayo que se indicarán aquí.
Como se muestra en el ejemplo de ensayo 1, una forma trans
y una forma cis y su mezcla en cualquier proporción son
10 equivalentes en su actividad para destruir Echinochloa y
la selectividad ante arroz de arrozal. El compuesto según
el invento es superior a la 3-(4-(3-cloro-2-buteniloxi)
fenil)-1,1- dimetil urea en la actividad herbicida contra
15 Echinochloa crus-galli var. oryzicola en la etapa de 5
hojas y desde el punto de vista de daños químicos. Además,
la anterior mostró selectividad sobre un amplio alcance.
Además, los compuestos de este invento exhibieron una supe-
rior actividad herbicida contra Echinochloa crus-galli var
20 oryzicola en comparación con un compuesto descrito en la
publicación de patente japonesa nº. 2.329/1973. Además, en
comparación con los conocidos compuestos de fenil urea
25 sustituida, tal como DCMU y Linuron, que destruyen no sólo
Echinochloa crus-galli var. oryzicola, sino también el arroz
y así tienen una actividad no selectiva, los compuestos
según este invento son productos químicos muy diferentes
30

1 de ello.

Además, como se ilustra en el Ejemplo de ensayo 2, el compuesto según el invento muestra similarmente alta actividad herbicida contra *Echinochloa crus-galli var oryzicola* en la etapa de una hoja, como los herbicidas conocidos,

5 pero el compuesto según el invento es capaz de destruir completamente también la *Echinochloa crus-galli var oryzicola* en la etapa de 5 hojas, que es difícil de destruir por los herbicidas conocidos. Además, debe observarse que

10 en cualesquiera de estos casos, no se causa ningún daño químico al arroz del arrozal por el compuesto según el invento. En el ensayo agrícola realizado en un arrozal

15 transplantado se encontró que la *Echinochloa crus-galli var oryzicola*, que no pudo destruirse completamente, aún por un tratamiento sistemático convencional, era susceptible de destruirse completamente por la aplicación del compuesto de este invento. Además, también en el cultivo de

20 sementera directa sumergida, que se dice que es un método, que economiza trabajo en el cultivo del arroz más que el cultivo del transplante, el compuesto del invento es capaz de destruir selectivamente *Echinochloa crus-galli var oryzicola*. Por lo tanto, se considera que el compuesto del invento contribuye al progreso de la técnica en el campo agrícola.

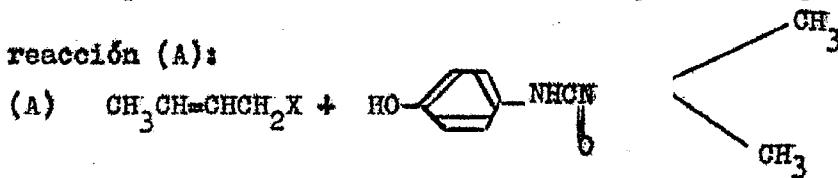
25

30 La aguda toxicidad oral del valor LD₅₀ del compuesto del

1 invento medido en una rata de la cepa SD es más de 2.000
 mg/kg para cualesquiera de las formas trans, cis y una
 mezcla de las mismas en cantidad igual y además el valor
 de toxicidad aguda de pescado TLM (según se define por la
 5 norma oficial expedida por el Ministerio de Agricultura
 y Montes) medido sobre una carpa joven, es más de 20 par-
 tes por millón para cualesquiera de los compuestos arriba
 citados. Esto demuestra que el compuesto según el invento
 es del tipo de herbicidas de inhibición de fotosíntesis
 10 mostrando fuerte toxicidad contra Echinochloa spp., tal
 como Echinochloa crus-galli var oryzicola pero siendo bas-
 tante inocuo para plantas útiles y animales, tales como
 el hombre y el ganado, así como el pescado y, por lo tan-
 15 to, puede usarse con bastante seguridad para herbicida
 destinado al uso en un arrozal.

Según se ha explicado arriba, el compuesto según el in-
 20 vento de ninguna manera puede concebirse en base de la
 técnica anterior, y, por lo tanto, el presente invento
 está establecido en base de su descubrimiento nuevo.

El compuesto según el invento puede prepararse de acuerdo
 25 con un procedimiento mostrado en el siguiente esquema de
 reacción (A):

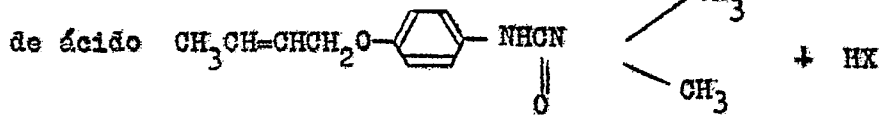


I

II

30

1 agente enlazador



(III)

5 (en que X representa un átomo de halógeno).

Un compuesto de la fórmula general (I) puede prepararse fácilmente por medio de un método ordinario que comprende, por ejemplo, hacer reaccionar un crotil alcohol con un haluro de fósforo o haluro de tionilo en presencia de una base, tal como piridina o haciendo reaccionar 1-buteno-3-ol con un haluro de fósforo o haluro de tionilo acompañando reagrupamiento de alilo. Un compuesto de la fórmula general (II) puede prepararse por ejemplo, de acuerdo con un procedimiento que comprende hacer reaccionar un p-aminofenol con cloruro de dimetilcarbamoilo en presencia de un agente enlazador de ácido (véase la patente sudafricana 6.803.283), un procedimiento, que comprende el hacer reaccionar p-aminofenol con fosgeno y dimetilamina (véase patente británica 1.153.261) o un proceso que comprende el hacer reaccionar p-aminofenol con difosgeno (triclorometil cloroformato) y dimetilamina, como se ilustra en el ejemplo de preparación de referencia dado aquí.

En el procedimiento mostrado por la reacción arriba citada (A), el compuesto I puede usarse como un disolvente para

1 hacer reaccionar el compuesto I con el compuesto II. Or-
dinariamente, sin embargo, se usa preferentemente un di-
solvente orgánico. Como disolvente orgánico, pueden usar-
se casi todos los disolventes orgánicos, tales como hidro-
5 carburos, hidrocarburos halógeno-sustituidos, éteres,
alcoholes, amidas ácidas y dimetilsulfóxidos. Como agente
enlazador de ácido, pueden usarse aminas orgánicas, tales
como trietilamina y piridina o bases inorgánicas, tales
10 como carbonato potásico. Dependiendo del tipo de halóge-
nos, contenidos en un compuesto I, puede añadirse una de
cantidad catalítica de una sal, tal como yoduro de pota-
sio, para abreviar el tiempo de reacción.

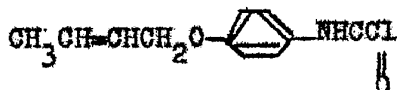
15 La reacción puede proseguir incluso a temperatura ambien-
te, pero generalmente se realiza por calentamiento. Cual-
quier temperatura entre la temperatura ambiente y el pun-
to de ebullición de un disolvente puede seleccionarse y
con preferencia la reacción se efectúa a una temperatura
20 por debajo del punto de ebullición del compuesto I usado.
El tiempo de reacción varia, dependiendo del compuesto
I usado, del disolvente y de la temperatura de reacción.

25 Cuando se usa un disolvente polar, la reacción se comple-
tará en un periodo muy breve de tiempo. Después de com-
pletar la reacción, se separan por filtrado, sales del
agente enlazador de ácido y el disolvente es separado por
30 destilación para dar el compuesto del invento III, que

1 lución acuosa de dimetilamina, la reacción pueda efectuar-
se convenientemente usando un disolvente, que es inmisci-
ble con agua.

5 La reacción generalmente se completa en breve tiempo, pe-
ro el tiempo de reacción puede abreviarse todavía más, bien
sea añadiéndose una sustancia básica, tal como trimetila-
mina o diacetato de dibutilestano u opcionalmente por ca-
lentamiento. Después de completar el tiempo, el compuesto
10 III de este invento es obtenido, en general, separando
por destilación el disolvente. Opcionalmente, sin embargo,
el producto puede separarse añadiendo un disolvente, tal
como benceno y agua.

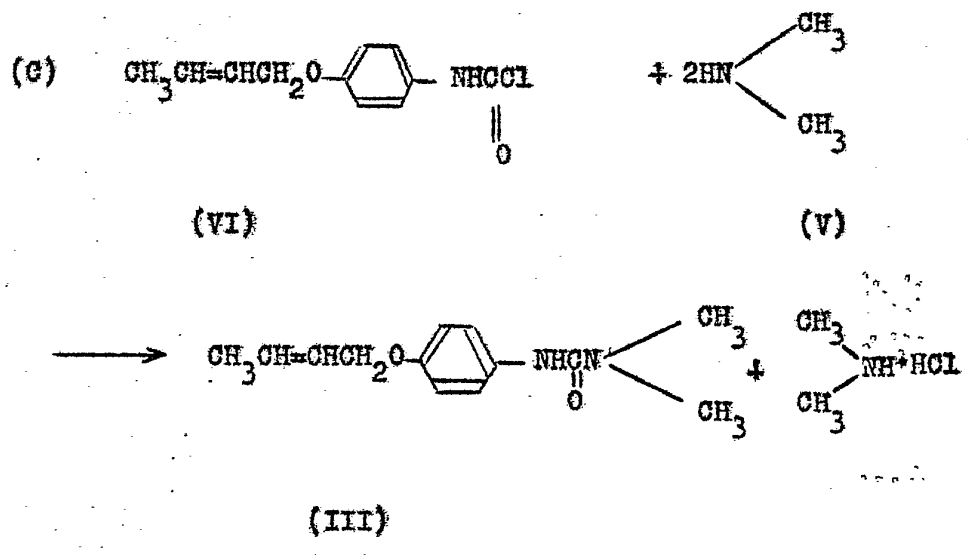
15 Si la reacción no debiera completarse en la preparación
del compuesto IV, existe como precursor un cloruro de
carbomilo en una parte o la mayoría del cual se represen-
ta por la fórmula (VI).



(VI)

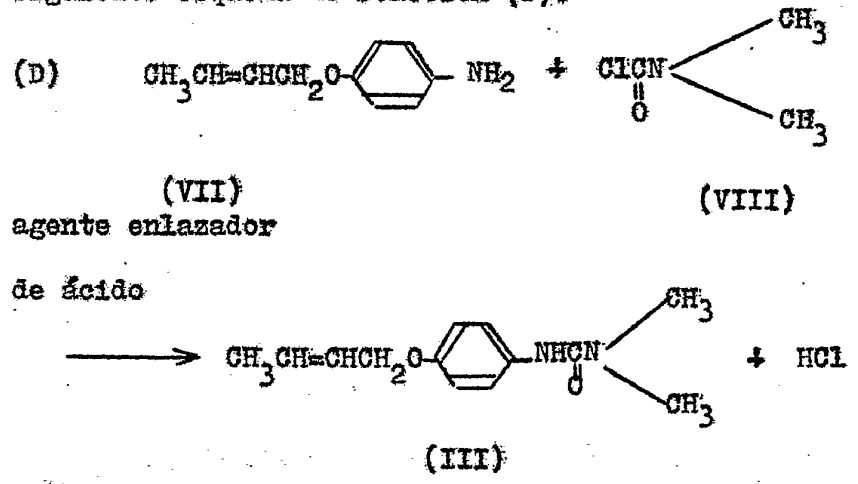
25 Sin embargo de acuerdo con el procedimiento (B) el com-
puesto VI da el compuesto III del invento de acuerdo con
el procedimiento del siguiente esquema de reacción (C)
y no se causa ningún trastorno. Así puede usarse el com-
puesto (VI) en lugar del compuesto de la fórmula (IV).

1
5
10
15
20
25
30



La preparación de acuerdo con el arriba indicado esquema de reacción (C) se ilustra en el Ejemplo de preparación 3 dado aquí.

Los compuestos de este invento pueden ser preparados además de acuerdo con el procedimiento mostrado por el siguiente esquema de reacción (D):



El compuesto de la fórmula (VII) puede prepararse por la reducción de p-crotiloxi-nitrotolueno, que es obtenido por la reacción de condensación entre un crotil haluro y p-ni-

1 trofenol. El compuesto de la fórmula (VIII) se prepara por un procedimiento ordinario, que comprende el hacer reaccionar dimetilamina con fosgeno o difosgeno.

5 El realizar el procedimiento del arriba indicado esquema de reacción (D) se usan en general hidrocarburos, hidrocarburos halógeno-sustituídos o éteres como disolvente, y una base orgánica, tal como trietilamina o piridina o una base inorgánica, tal como carbonato potásico, como agente enlazador de ácido. La reacción prosigue incluso 10 a temperatura ambiente, pero el tiempo de reacción frecuentemente se abrevia por calentamiento. Después de completar la reacción, las sales del agente enlazador de ácido se separan por filtración y el disolvente es separado 15 por destilación para dar el compuesto (III) de este invento. Opcionalmente, sin embargo, puede añadirse un disolvente, tal como benceno para extraer el producto final.

20 La preparación de acuerdo del procedimiento arriba indicado, esquema de reacción (D) se ilustra en el Ejemplo de preparación 4. Debe observarse que la preparación de acuerdo con este invento no deberá limitarse a los ejemplos de 25 preparación dados aquí.

Ejemplo de preparación de referencia:

Preparación de 3-(4-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea.

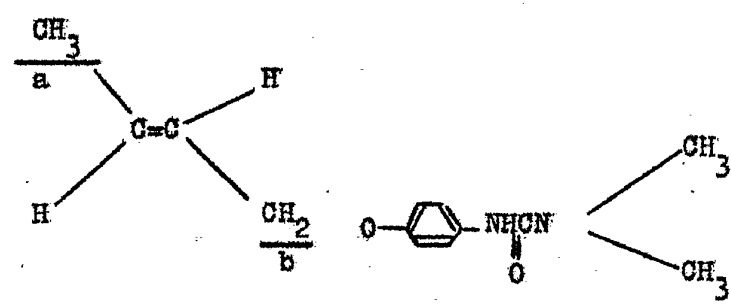
30 En un frasco de 2 litros se colocaron 100 gr. difosgeno

1 (triclorometil cloroformato), 1 litro de etilacetato y
109 gr. de p-aminofenol se añadieron a porciones con agi-
tación y refrigeración y agua de hielo. Después de com-
pletar la adición, la mezcla fué calentada y hecha re-
5 fluir durante 1 hora. Después de enfriar, se añadieron
a gotas 180 gr. de solución acuosa al 50% de dimetilami-
na mientras se refrigeraba con agua y, después de comple-
tar la adición se continuó la agitación, a temperatura
10 ambiente, durante 20 minutos. La masa cristalina resul-
tante fue filtrada con succión, lavada con agua y después
secada para dar 148 gr. del producto final como cristal
blanco (rendimiento: 82,1%). Después de recristalización
15 desde un disolvente mixto de acetona y metanol, el pro-
ducto mostró un punto de fusión de 205-6°C. El compuesto
así obtenido fue utilizando en los siguientes ejemplos
de preparación 1 y 2.

Ejemplo de preparación 1

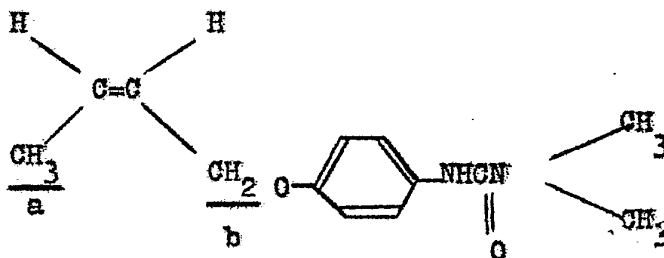
20 Preparación de 3-4-trans-crotiloxifenil)-1,1-dimetil urea.
En un frasco de 300 ml. se colocaron 18,0 gr. de 3-(4-hi-
droxifenil)-1,1-dimetil urea, 13,8 gr. de carbonato po-
tásico anhidro, 9,1 gr. de trans-crotilcloruro y 100 ml.
de acetona y se hicieron refluir durante 5 horas con agi-
25 tación. Después de refrigerar, se añadió agua y benceno,
sacándose la capa de benceno, lavándose después con agua
y secándose sobre sulfato sódico anhidro. El benceno fue
separado por destilación a presión reducida para dar
30

1 22,6 gr. del producto final como cristal blanco (rendi-
 miento 96,4%). Después de recristalización desde un disol-
 vente mixto de ciclohexano y acetona, el producto se fun-
 dió a 115-116°C. El traslado químico para el espectro de
 5 resonancia magnética nuclear (en deuterio cloroformo) fue
 como sigue:



a: 1.75 ppm.

15 Ejemplo de preparación 2. b : 4.43 ppm.
 Preparación de 3-(4-cis-crotiloxifenil)-1,1-dimetil urea.
 En un frasco de 300 ml. se colocaron 18,0 gr. de 3-(4-
 hidroxifenil)-1,1-dimetil urea, 13,8 gr. de carbonato po-
 20 tásico anhidro, 9,1 gr. de cloruro de cis-crotilo y 100 ml.
 de acetona y se hicieron refluir durante 3 horas. En un
 tratamiento similar al del ejemplo de preparación 1, se
 obtuvieron 22,8 gr. del producto final como cristal blanco
 25 (rendimiento 97,3%). Después de recristalización desde un
 disolvente mixto de ciclohexano y acetona, el producto
 arriba indicado se fundió a 133-134°C. El traslado quí-
 mico para espectro de resonancia magnética nuclear /en
 30 deuterocloroformo) fue como sigue:



a: 1.72 ppm

b: 4.55 ppm.

Ejemplo de preparación 3

Preparación de 3-(4-trans-crotyloxifenil)-1,1-dimetil-urée

18,9 gr. de 4-trans-crotyloxifenilisocianato se disolvieron en 100 ml. de benceno y se añadieron, a gotas, 10,0 gr.

de solución acuosa al 50% de dimetilamina, mientras se refrigeraba con agua. Después de completar la adición, se

efectuó ulterior agitación a temperatura ambiente durante

1 hora. La capa de benceno fue extraída, lavada con agua y

después secada sobre sulfato sódico anhidro. El benceno fue

separado por destilación a presión reducida, para dar 23,0

gr. del producto final como cristal blanco (rendimiento:

98,2%). Después de la recristalización desde un disolvente

mixto de ciclohexano y acetona, el producto arriba

indicado se fundió a 115-116°C.

Ejemplo de preparación 4

Preparación de 3-(4-trans-crotyloxifenil)-1,1-dimetil urea.

En un frasco de 500 ml. se colocaron 12,9 gr. de dimetil-

1 carbamoil)cloruro y 9,5 gr. de piridina se añadieron a
gotas, mientras se refrigeraba con agua de hielo, Subsi-
guientemente, se añadió a gotas una solución de 16,3 gr.
de 4-trans-crotiloxianilina en 50 ml. de cloroformo. Des-
5 pués de completar la adición, la arriba citada mezcla de
adición fue calentada y hecha refluir durante 1 hora con
agitación. Después de enfriar, la capa de cloroformo fue
extraída añadiendo agua, lavándose con ácido clorhídrico
10 diluido y, subsiguientemente, con sosa caústica diluida y
después de ello se lavó con agua. Después de secar, la
porción, así tratada, se hizo pasar sobre sulfato sódico
anhidro, se separó el cloroformo por destilación de ello
15 a presión reducida para dar 20,4 gr. del producto final,
como cristal blanco (rendimiento: 87,1%). Después de re-
cristalización desde un disolvente mixto de ciclohexano
y acetona, el producto se fundió a 115-116°C.

20 Cuando el compuesto según el invento se utiliza como her-
bicida para uso en un arrozal, puede ser usado tal como es
o disolviéndolo en un disolvente adecuado, con preferencia
de modo similar a los herbicidas ordinarios, el compuesto
25 del invento se usa en la forma de una preparación, tal
como gránulos, polvo humectable o emulsión, preparados con
diversos soportes y adyuvantes. Además, es posible ampliar
el espectro de aplicación por mezcla con cualquier herbi-
cida, pesticida, bactericida o regulador de crecimiento
30

1 de plantas conocidos.

El presente invento se explicará con mayor detalle por los
siguientes ejemplos, pero el contenido de un componente efi-
caz, soporte y adyuvante y su cantidad a añadir no deberían
5 limitarse solamente a aquellos ilustrados en los ejemplos.
Además, la referencia a partes en los siguientes ejemplos,
significa partes de peso.

Ejemplo 1 (gránulos).

10 10 partes del compuesto del invento (forma trans), 15
partes de betonita, 2 partes de dodecibencenosulfonato de
sodio y 73 partes de arcilla se mezclaron cuidadosamente
y además se mezclaron en una máquina amasadora con la adi-
15 ción de 20 partes de agua. La mezcla así obtenida fue gra-
nulado haciéndola pasar a través de una máquina granulado-
ra y después se secó por medio de un secador fluidizado
para dar un herbicida para uso en un arrozal, conteniendo
20 10% del componente eficaz.

Ejemplo 2

De una manera similar a la del Ejemplo 1, pero usando la
forma cis en lugar de la forma trans, se obtuvo un herbicida
25 para uso en un arrozal conteniendo 10% del componente efi-
caz.

Ejemplo 3.

De una manera similar a la del Ejemplo 1, pero usando 5
30 partes de la forma trans y 5 partes de la forma cis, se

1 obtuvo un herbicida para uso en arrozales, conteniendo 10% del componente eficaz.

Ejemplo 4. (Emulsión).

5 Mezclando y disolviendo 20 partes del compuesto de este invento + (forma trans), 65 partes de xileno y 15 partes de Sorbol (nombre comercial de la emulsión fabricada por Toho Chemical Industry Co., Ltd se obtuvo una emulsión herbicida para uso en un arrozal, conteniendo 20% del componente eficaz.

10 Ejemplo 5 (Emulsión).

De una manera similar a la del Ejemplo 4, pero usando la forma cis en lugar de la forma trans, se obtuvo una emulsión herbicida para uso en arrozales conteniendo 20% del componente eficaz.

15 Ejemplo 6 (Polvo humectable).

20 20 gr. del compuesto de este invento (forma trans), 3 partes de lignosulfonato de calcio, 2 partes de polioxietileno nonilfenil éter y 75 partes de arcilla se mezclaron homogéneamente y se molieron para dar un polvo humectable herbicida, para uso en arrozales, conteniendo 20% del componente eficaz.

25 Además, el hecho de que el herbicida, de acuerdo con el invento, para el uso en arrozales, tiene una alta utilidad y por ello es un excelente agente químico, se demostrará por los siguientes ejemplos de ensayo:

30

1 Ejemplo de ensayo 1. (Ensayo sobre la selectividad entre
 Echinochloa crus-galli var, oryzicola y arroz de arrozal.
 En un tiesto de Wagner de 1/500 áreas se colocó tierra de
 arrozal (terreno aluvial) y se sembraron 50 simientes de
 5 Echinochloa crus-galli var, oryzicola y 30 semillas de
 arroz de arrozal en la capa superficial de dicha tierra, y
 la profundidad de inmersión fue mantenida a alrededor de
 1 cm. Cuando la Echinochloa crus-galli var. oryzicola al-
 10 canzó la fase de 1 hoja y la fase de 5 hojas, se añadió
 a gotas la emulsión de una concentración determinada,
 preparada de acuerdo con el Ejemplo 4. Después de 30 días
 desde el tratamiento con el agente químico, se midieron los
 15 pesos secos de Echinochloa crus-galli var, oryzicola y
 arroz de arrozal y el grado de inhibición fue calculado
 con referencia al área no tratada.

$$\text{Grado de inhibición (\%)} = \frac{\left(\frac{\text{Peso en seco en (área no tratada)}}{\text{Peso en seco en (área tratada)}} \right) - 1}{1} \times 100$$

(Peso en seco en área no tratada)

20 Los productos químicos comparativos usados, es decir DCMU
 y Minuron, fueron los comercialmente disponibles y los pro-
 25 ductos químicos comparativos A y B usados, fueron prepa-
 rados de acuerdo con el procedimiento para formular el
 compuesto de este invento. Los resultados obtenidos se
 ilustran en la Tabla 1.

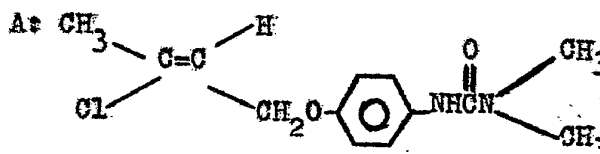
Tabla 1

Productos químicos aplicados	Dosis aplicadas (g. por 10 áreas) Cantidad de com- ponente eficaz)	Inhibición (%) por trata- miento en la etapa de 1 hoja		Inhibición (%) por tratamiento en la etapa de 5 hojas	
		R. Crus-gall var. oryzicola	Arroz de arrozal	R. Crus-gall var oryzicola	Arroz de arrozal
forma <u>trams</u>	900	100	2	100	0
	600	100	0	100	0
	300	100	0	100	0
	150	100	0	100	0
	75	96	0	86	0
forma <u>cls</u>	900	100	3	100	0
	600	100	0	100	0
	300	100	0	100	0
	150	100	0	100	0
	75	95	0	82	0
Compuesto de este invento 4 : 1	900	100	1	100	0
	600	100	0	100	0
	300	100	0	100	0
	150	100	0	100	0
	75	94	0	80	0
Mezcla de formas <u>trams</u> y <u>cls</u> 1 : 1	900	100	3	100	0
	600	100	0	100	0
	300	100	0	100	0
	150	100	0	100	0
	75	96	0	83	0

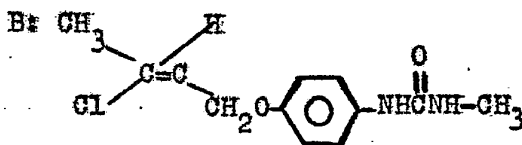
1 10 15 20 25 30

1 En el ejemplo de ensayo arriba indicado y en los siguientes ejemplos de ensayo, los productos químicos comparativos A y B tienen las siguientes estructuras químicas, respectivamente

5 Producto químico comparativo (CBPDU)



10 Producto químico comparativo



15 Ejemplo de ensayo 2 (Ensayo sobre el efecto destructor).
 En un tiesto de hormigón de 1/400 áreas (50 cm. x 50 cm. se colocó tierra de arrozal (terreno aluvial) y se sembraron 200 semillas de Echinochloa crus-galli var. oryzicola en 10 capas de superficie de dicho terreno y el terreno se sumergió con una profundidad de alrededor de 3 cm. Antes de la emergencia de la Echinochloa crus-galli var. oryzicola, se transplantó arroz de arrozal en la etapa de 2,5 hojas (especie Asahi) al régimen de 8 manojos por tiesto, plantando 3 vástagos por manajo. En la etapa de 1 hoja (etapa de 3,5 hojas de arroz de arrozal) y la etapa de 5 hojas (etapa de 7 hojas del arroz de arrozal) de Echinochloa crus-galli var. oryzicola, se aplicaron los

20
25
30

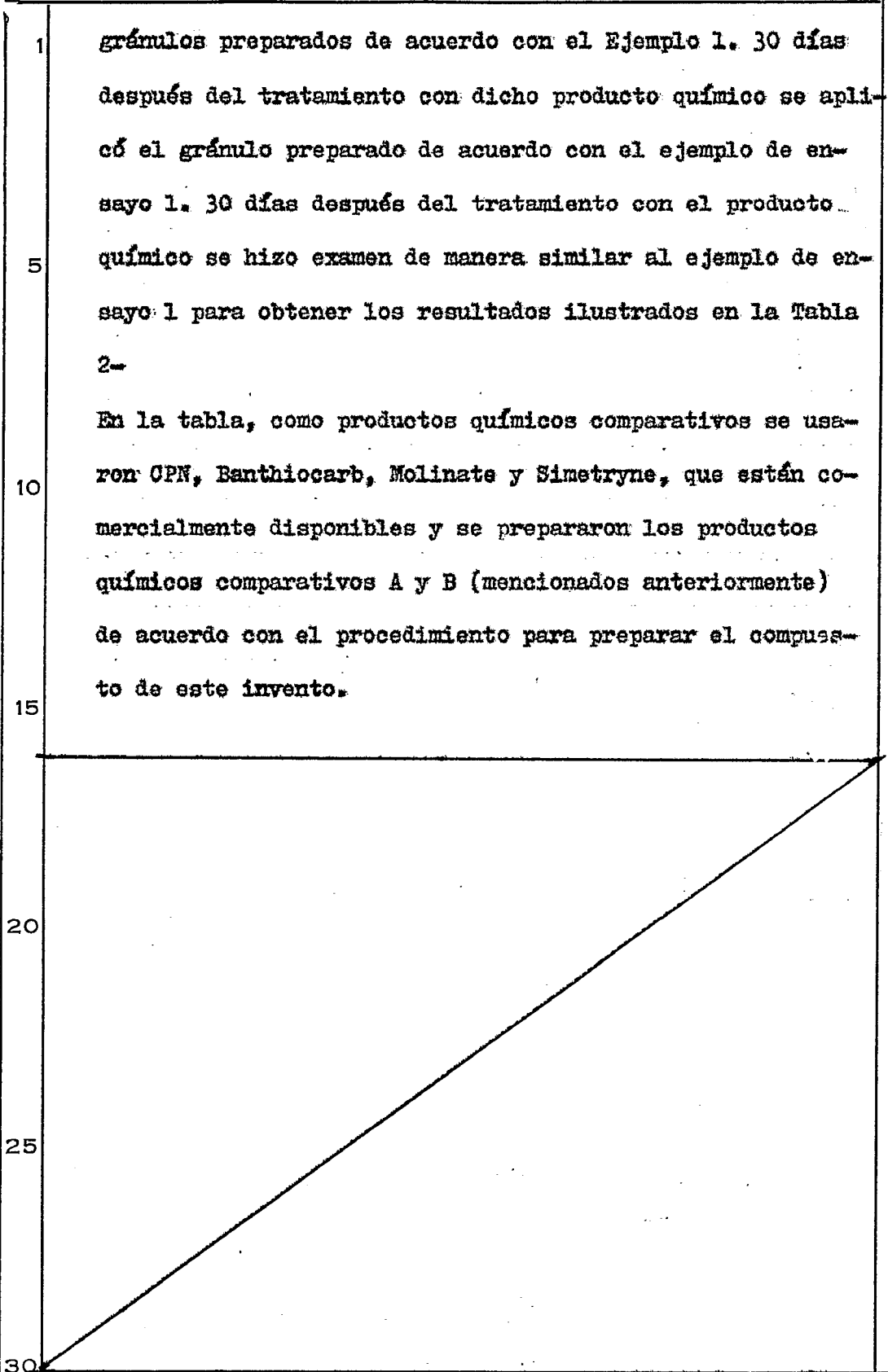


Tabla 2

Productos químicos aplicados

Dosis aplicada (g/10 áreas) (cantidad de componente en l-
caz)

Inhibición (%) por tratamiento en etapa de 1 hoja de *E. oryzae* var. *oryzicola*

E. oryzae-gall. Arroz de var. *oryzicola* arrozal

Inhibición (%) por tratamiento en etapa de 5 hojas de *E. oryzae* var. *oryzicola*

E. oryzae-gall. var. *oryzicola* arroz de *oryzicola* arrozal

Productos químicos de este invento	forma <u>trans</u>	900	100	0	100	0
		300	100	0	100	0
		100	100	0	100	0
Productos químicos de este invento	forma <u>cis</u>	900	100	0	100	0
		300	100	0	100	0
		100	100	0	100	0
Mezcla de las formas <u>trans</u> + <u>cis</u> (1:1)		900	100	0	100	0
		300	100	0	100	0
		100	100	0	100	0
Producto químico comparativo A		900	100	23	98	5
		300	100	0	72	0
		100	100	0	48	0
Producto químico comparativo B		900	100	40	30	7
		300	75	0	0	0
		100	20	0	0	0

(compuesto descrito en la publicación de pte. japonesa 2329/1973).

1 Ejemplo de ensayo 3 (Ensayo en el campo en un arrozal
transplantado).

5 En una arrozal de 10 m² se transplantaron vástagos jóvenes
de arroz (especie Asahi) en la etapa de 2,5 hojas, 30 días
después de revolver la parte sumergida a la profundidad de
3-5 cm. 25 días después del transplante, cuando la Echino-
chloa crus-galli var. oryzicola alcanzó la etapa de 4 hojas
se aplicó una dosis predeterminada del gránulo, preparado
10 de acuerdo con el ejemplo 1. Los resultados del ensayo se
examinaron 60 días después del transplante del arroz de
una manera similar al ejemplo de ensayo 1. Los productos
químicos usados fueron todos aquellos que están comercial-
mente disponibles y en el caso del producto comparativo
15 químico 2, se aplicó CNP 3 días después del transplante
del arroz y después de 25 días, una mezcla de Benthocarb
y Simetryne se aplicó. Los resultados se los mostrados
20 en la Tabla 3.

Tabla 3

Productos químicos aplicados	Dosis aplicada (g/10 áreas) (Cantidad de componente eficaz)	Inhibición (%) de E. crus-galli var. oryzicola	Inhibición (%) de arroz de arrozal
forma <u>trans-</u>	300	100	0
forma <u>cis-</u>	300	100	0
compuestos de este invento			

Continuación Tabla 3

Productos químicos aplicados	Dosis aplicada (g/10 áreas) (Cantidad de componente eficaz)	Inhibición (%) de E. crus-galli var. oryzicola.	Inhibición (%) de arroz de arrozal
forma mezcla de <u>trans</u> <u>cis</u> (1:1)	300	100	0
Productos químicos comparativos			
1. Benthio- carb + Simetryne	210 + 45	35	0
2. Benthio- carb. + (CNP) Simetryne no area/tratada	270 → $\begin{matrix} 210 \\ + \\ 45 \end{matrix}$ 0	83 0	0 0

-27-

Ejemplo de ensayo 4 (Ensayo de campo en un arrozal sembrado directamente sumergido).

En un arrozal de 10 m², se sembraron 30 gr. de semillas

de Behinochloa crus-galli var. oryzicola al tiempo de revolver y la profundidad de inmersión se mantuvo a 3-5 cm, 3 días después de revolver se sembraron 50 gr. de arroz de arrozal en la etapa de emergencia /especies Asahi).

1 Cuando la Echinochloa crus-galli var. oryzicola y el arroz
 alcanzaron las etapas de 2 a 3 hojas, se aplicó una dosis
 predeterminada de la emulsión, preparada de acuerdo con el
 Ejemplo 4, uniformemente por medio de una máquina espar-
 5 cadora manual. Los resultados de los ensayos se examinaron
 21 después de la aplicación de los productos químicos de
 una manera similar al Ejemplo de ensayo 1.
 El producto químico comparativo 1 usado, fue el comercial-
 10 mente disponible y el producto químico comparativo 2 usado
 fue preparado de acuerdo con el Ejemplo 4.

TABLA 4

15 Productos químicos aplicados	Dosis aplicada (G/10 áreas) (cantidad componente eficaz)	Inhibición (%) de E. crus-galli var. oryzicola	Inhibición (%) de arroz de arrozal
20 <u>trans-</u> forma	300	100	0
<u>cis-</u> mezcla de formas	300	100	0
<u>trans</u> <u>cis</u> (1:1)	300	100	0
1. Benthocarb.	300	76	15
2. Molinate	300	83	12
25 área no tratada	0	0	0

Norma de evaluación

Indice de evaluación	Grado de efecto herbicida (inhibición % de cizafia)	Grado de daño químico contra arroz de arrozal.
----------------------	---	--

5	5	100	Completamente destruido
	4	90 - 99	Considerablemente dañado.
	3	80 - 89	Moderadamente dañado
10	2	60 - 79	Un poco dañado
	1	40 - 59	Ligeramente dañado
	0	menos de 39	No dañado

En la tabla arriba indicada, el grado de inhibición fue calculado de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo de ensayo 1.

Ejemplo de ensayo 5.

En un tiesto de Wagner de 1/7500 se cargó tierra cribada de arrozal (tierra aluvial). Después, en la porción central del tiesto se transplantaron dos raíces de arroz de arrozal (especie Asahi) en la etapa de 2 a 3 Hojas y se sembraron en la superficie de la tierra arriba citada 20 semillas de junco de lagunas por tiesto. El tiesto fue sumergido a la profundidad de alrededor de 2 cms. Las otras plantas de *Dopatrium Juncium* y de planta de sombrilla se generaron naturalmente. Después de sembrar, cuando

1 cada una de estas cizañas alcanzó la misma edad de hoja
que se ha definido en la Tabla 5 dada aquí, se aplicó a
gotas a la superficie del tiesto una concentración prede-
terminada de la emulsión preparada de acuerdo con el Ejem-
5 plo 4. El ensayo se realizó repitiendo la misma prueba 3
veces por área y los resultados fueron determinados 20
días después de la aplicación de los productos químicos
respecto al efecto herbicida y a los daños químicos sobre
10 el arroz del arrozal en base de la evaluación según el
índice mostrado más abajo.
Se usaron como productos químicos comparativos los comer-
cialmente disponibles Molinate, Benthiocarb y DCMU. Los
15 resultados obtenidos son los mostrados en la tabla 5.

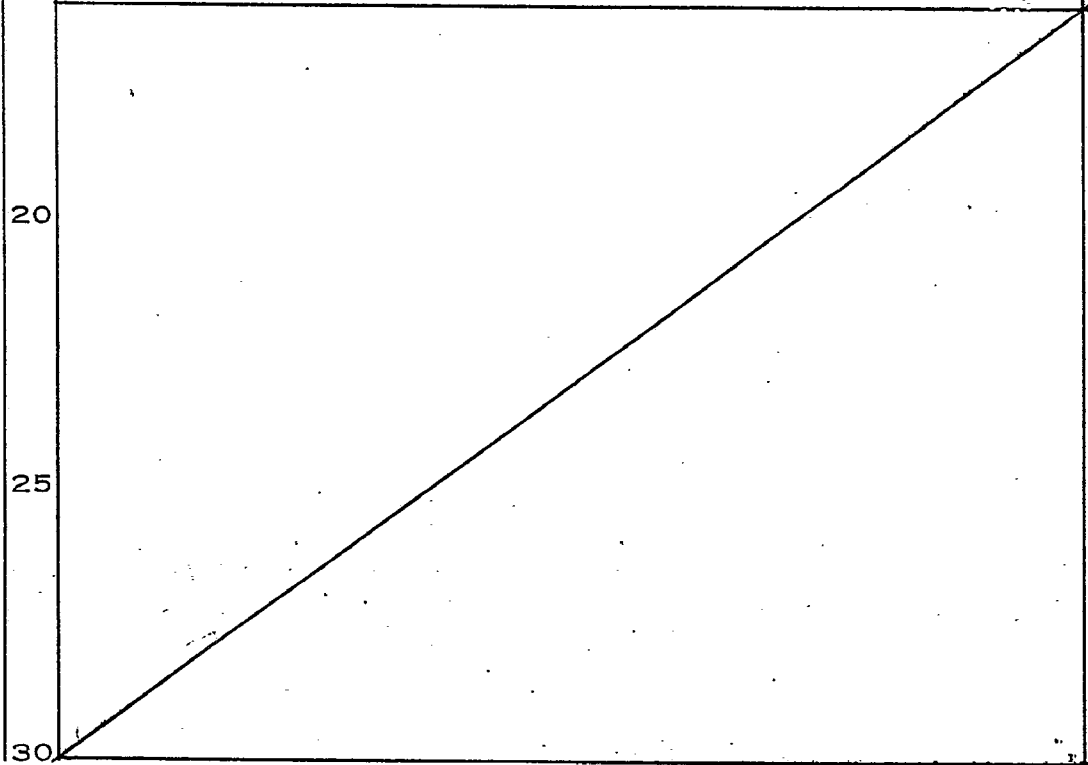


Tabla 5

Compues- tos de este vento	Dosis apli- cada (g/10 aresas) cantidad compuesto eficaz	Edad de hojas	Grado de destrucción de cizafia	Juncus Dopa- trium juncum	Planta de sombria	Daño que miso al arroz del	Juncus 3-5	Grado de destrucción de cizafia	Dopa- trium juncum	Planta de sombria	Daño que miso al arroz
forma trans- forma	600 300										
Compues- tos de este vento	cls- Forma	600 300									
1:1											
merela de for- ma trans- más forma cls-	600 300										
Molli- mate	600 300										

3
retor-
fos

Continuación Tabla 5

Compuestos aplicados	Dosis aplicada cada	Cizañas Edad de hojas (g/10 áreas)	Grado de destrucción de cizaña	Do-pa-trium junceum	Planta de sombrilla	Daño que hizo al arroz del	Grado de destrucción de cizaña	Do-pa-trium junceum	Planta de sombrilla	Daño que hizo al arroz
Productos químicos comparativos	Ben-600 thio-300 carb.	2	5	5	2	2	4	5	5	0
DCMU	600	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5
área no tratada	300	5	5	5	5	5	5	5	4-5	4
da.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

3 retoños

1 10 15 20 25 30

1

La presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

5

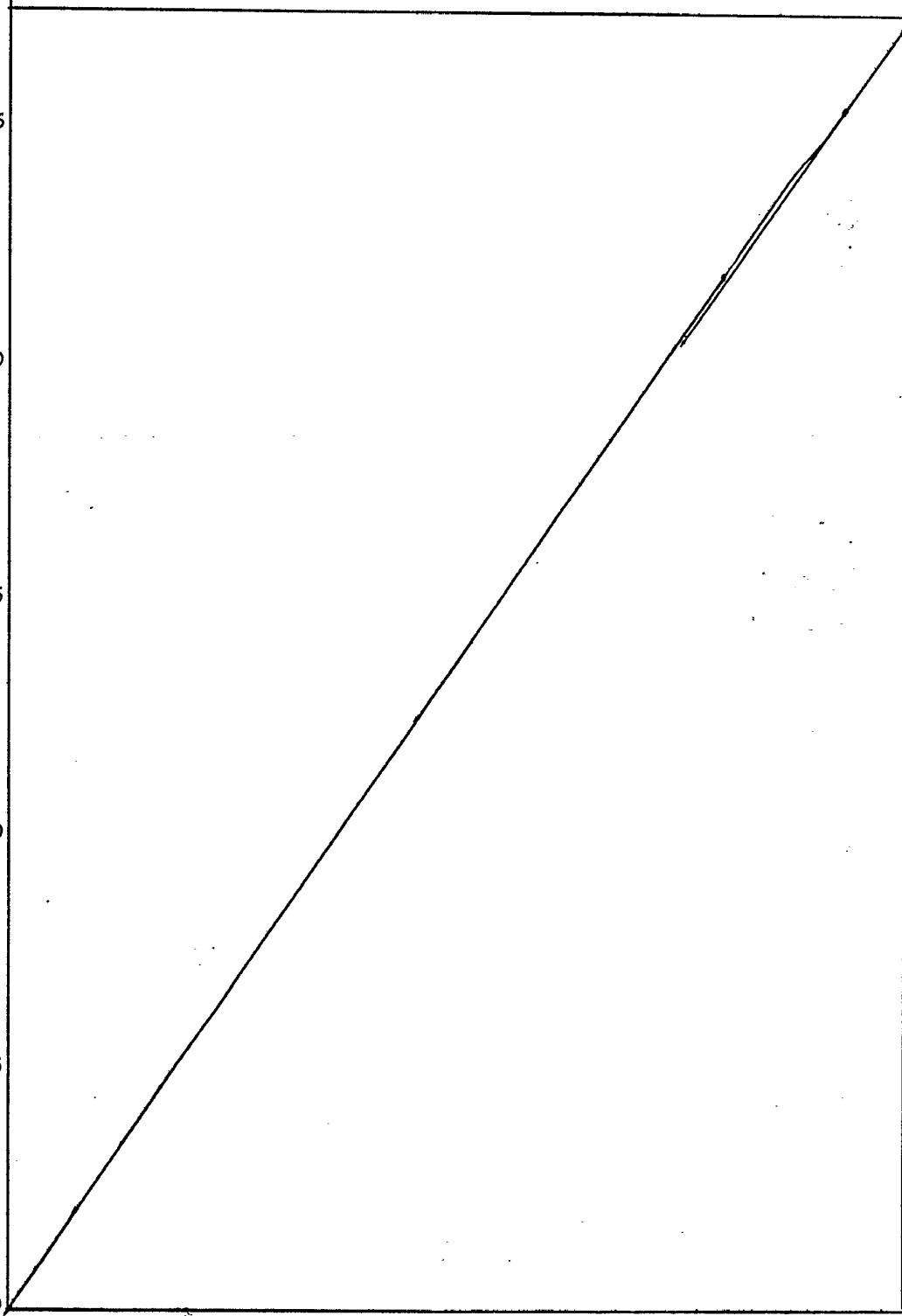
10

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1.- Procedimiento para la preparación de una composición activa como herbicida para aplicación en arrozales, caracterizado porque para la preparación de su componente activo, 3-(4-crotiloxifenil)-1,1-dimetil urea, se hace reaccionar 3-(4-hidroxifenil)-1,1-dimetil urea con haluro de crotilo en presencia de un agente aglutinante ácido, opcionalmente en un disolvente orgánico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar 4-crotiloxifenil isocianato con dimetil amina en un disolvente, preferentemente en presencia de una sustancia básica.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se hace reaccionar 4-crotiloxifenilcarbamoil haluro con la cantidad en exceso de dimetil amina.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se hace reaccionar 4-crotiloxifenil anilina con N,N-dimetil-carbamoil haluro en presencia de un agente aglutinante ácido.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente activo está presente en la forma trans.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente activo está presente en la forma cis.

7.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado

1 porque el componente activo está presente en la forma de
una mezcla trans/cis.

8.- "Procedimiento para la preparación de una composición
activa como herbicida para aplicación en arrozales.

5 Según se describe y reivindica en la adjunta memoria des-
criptiva que consta de 40 hojas de texto, foliadas y escri-
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

16 JUN. 1978

10 CARLOS ROEB
P. P.

Fdo.: Alfonso Sánchez

15

20

25

30