

37 56 15

1324 E.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION P.C	
CLASE A01	607
SUBCLASE M	c

607 23 ENR 1970
d



375615

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de ROUSSEL-UCLAF, sociedad anónima francesa, establecida en 35 Boulevard des Invalides, París, Francia.

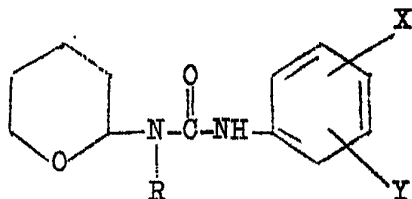
por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE LAS NUEVAS N-ALCOHIL-N-(TETRAHIDROPIRANIL-2)N'-(X,Y-FENIL)UREAS".

(Clase Internacional A01n C07d)

El presente invento tiene como objeto un procedimiento de preparación de nuevas ureas sustituidas.

De modo más preciso, el invento tiene como objeto un procedimiento de preparación de las N-alcohol N-(tetrahidropiranyl-2)N'-(X,Y-fenil)ureas, de fórmula I



(I)

10
9.1.70.

en la cual R representa un radical alcohilo inferior, X representa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo e Y representa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un grupo nitro o un grupo trifluorometilo.

5 Los compuestos I están dotados de notables propiedades pesticidas, especialmente herbicidas, que los hacen aptos para ser utilizados en agricultura, en la lucha contra los organismos perjudiciales, y especialmente en la lucha contra las malas hierbas.

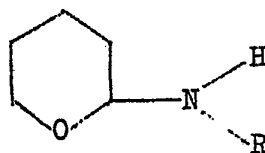
10 Entre estos compuestos, puede citarse muy particularmente la N-metil N-(tetrahidropiranyl-2) N'-(dicloro-3',4'-fenil)-urea.

15 Las propiedades herbicidas de estos compuestos pueden ser puestas en evidencia por ensayos sobre plantas representativas de grandes familias botánicas, tales como avena, trigo, maíz, cola de zorra (gramíneas), remolacha (chenopodiaceas), crisantemo (composáceas), trébol (papi-lionaceas), lino (lináceas) y mostaza (crucíferas).

20 Más adelante se dan detalles sobre los ensayos herbicidas.

El procedimiento de preparación de los compuestos I, ilustrado por el esquema anejo, está caracterizado esencialmente porque se hace reaccionar un alcohilamino-2 tetrahidropirano de fórmula II

25

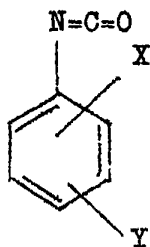


(II)

30 conservando R el significado antes citado, con un isociana
9.1.70.



to de fenilo X, Y-sustituído de fórmula III



(III)

en la cual X e Y conservan los significados antes citados, para obtener la N-alcohol N-(tetrahidropirani-2) N'-(X, Y-fenil) urea, I, correspondiente deseada.

10

La condensación del isocianato de fenilo X, Y-sustituído, III con el alcoholamino-2 tetrahidropirano II, se efectúa, preferentemente, en un éter tal como éter etílico o éter isopropílico.

15 La preparación de los alcoholamino-2 tetrahidropiranos, II, está descrita por C. Glacet y D. Veron, C.R. Academie des Sciences, 248, 1347 (1959).

La preparación del metilamino-2 tetrahidropirano está descrita, a título indicativo, en la parte experimental.

20

El isocianato de dicloro-3,4 fenilo puede ser preparado según el método descrito por Werner Siefken, Annalen, 562, 75 (1949). Los otros isocianatos de fenilo X,Y-sustituídos, III, pueden ser preparados de una manera análoga por acción de una solución toluénica de fosgeno sobre una anilina X,Y-sustituída.

25

Las nuevas ureas sustituidas, obtenidas por el procedimiento del invento, pueden ser empleadas para la preparación de composiciones pesticidas, especialmente herbicidas, que contienen, en calidad de materia activa,

30
9.1.70.



un compuesto I al que se añaden, eventualmente, uno o varios otros agentes pesticidas o uno o varios productos que influyen sobre el crecimiento de las plantas.

5 Estas composiciones pueden presentarse bajo forma de polvos, granulados, suspensiones, emulsiones, so-
luciones que contienen especialmente, además de los prin-
cipios activos, agentes tensioactivos catiónicos, anió-
nicos o no iónicos, polvos inertes tales como talco, arcil-
llas, silicatos, kieselguhr, etc...., un vehículo tal co-
10 mo agua, alcohol, hidrocarburos u otros disolventes orgá-
nicos, un aceite mineral, animal o vegetal, etc.

Por ejemplo, para las utilizaciones herbici-
das, se utilizará un polvo humectable que contiene, en pe-
so, 25% de N-metil-N-(tetrahidropiranyl-2) N'-(dicloro-
15 3,4-fenil) urea, 15% de Ekapersol "S" (producto de conden-
sación del naftalensulfonato de sodio), 0,5% de Brécolane
NVA (alcoholnaftalensulfonato de sodio), 34,5% de Zéosil
39 (sílice hidratada sintética, obtenida por precipita-
ción) y 25% de Vercoryl "S" (caolín coloidal).

20 Estas composiciones herbicidas contienen, en general, de 10 a 80% (en peso) y, preferentemente, de 10 a 50% (en peso), de materia activa.

Estas composiciones pueden ser utilizadas pa-
ra la lucha pesticida, especialmente herbicida.

25 Los ejemplos siguientes ilustran el invento, pero sin aportarle ningún carácter limitativo.

Preparación: Metilamino-2-tetrahidropirano.

Se calienta a reflujo una mezcla de 100 g de dihidropirano y de 400 cm³ de solución acuosa 0,02 N de áci-
do clorhídrico, se mantiene el reflujo durante una hora y

30
9.1.70.



30 minutos, se enfría la mezcla de reacción, se le añade carbonato de potasio y se aísla, por decantación, el aceite sobrenadante.

Al aceite así obtenido se añaden, lentamente, a +5°C, 85 cm³ de solución acuosa de metilamina con una concentración de 35,4 g por 100 cm³, se deja en reposo durante una hora a 20°C, se añade, enfriando, potasa en forma de pastillas, se separa por decantación el aceite sobrenadante, se rectifica bajo presión reducida y se obtienen 30,5 g de metilamino-2 tetrahidropirano, p. de eb. 0,8 mm/Hg = 27°C.

Ejemplo núm. 1: N-metil N-(tetrahidropiranyl-2) N'-(dicloro-3,4' fenil) urea.

En una solución de 30 g de isocianato de dicloro-3,4-fenilo [compuesto obtenido según el método descrito por Werner Siefken, Annalen 562, 75 (1949) 7, en 300 cm³ de éter isopropílico, se añade una solución de 24,3 g de metilamino-2 tetrahidropirano en 700 cm³ de éter isopropílico. Al cabo de una hora, se aísla, por filtración con succión, el precipitado formado, y se obtienen 16 g de producto bruto, p. de f. = 124°C.

Por concentración de las aguas madres etéreas, se obtiene una segunda tanda de 4 g, P. de F. = 124°C.

La fracción principal y la segunda tanda reunidas son cristalizadas en etanol, lo cual proporciona 11,5 g de N-metil N-(tetrahidropiranyl-2) N'-(dicloro-3,4' fenil) urea, P. de F. = 134°C.

Una muestra de este producto es purificada por recristalización en etanol, P. de F. = 135°C.



Análisis: $C_{13}H_{16}Cl_2N_2O_2 = 303,19$

Calculado: C% 51,50 H % 5,32 Cl % 23,39 N % 9,25

Encontrado: 51,6 5,4 23,2 9,1

5 Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

Ejemplo número 2. N-metil N-(tetrahidropirani-
nil-2) N'-(bromo-4' fenil) urea.

10 En una solución de 33 g de isocianato de bromo-4 fenilo (producto descrito en Beilstein, 12, 647 y 12 suplemento, 321, y que es preparado de modo cómodo por acción de una solución de fosgeno sobre la parabromoanilina) en 600 cm³ de éter isopropílico, se introducen 19,2 g de metilamino-2 tetrahidropirano en solución en 200 cm³ de éter isopropílico, se agita durante una hora a la temperatura ordinaria, se aísla, por filtración con succión, el precipitado formado, se seca y se obtienen 51 g de N-metil N-(tetrahidropirani-2) N'-(bromo-4' fenil) urea, P. de F. = 135°C.

20 Una muestra de este producto es cristalizada en acetato de etilo, P. de F. = 136°C.

Análisis: $C_{13}H_{17}BrN_2O_2 = 313,21$

Calculado : C % 49,85 H % 5,47 Br % 25,52 N % 8,95

Encontrado: 49,8 5,4 25,3 8,7

25 Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

De manera análoga, por condensación de isocianato de nitro-4-fenilo (producto descrito en Beilstein, 12, 715 y 2º suplemento, 394) y del metilamino-2 tetrahidropirano, se obtiene la N-metil N-(tetrahidropirani-2) N'-(nitro-4-fenil)urea, P. de F. = 118°C.

30
9.1.70.

375615



Análisis: $C_{13}H_{17}N_3O_4 = 279,29$

Calculado : C % 55,90 H % 6,13 N % 15,04

Encontrado: 56,1 5,9 15,0

5 Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

Igualmente, por condensación del isocianato de nitro-2 fenilo (producto descrito en Beilstein, 12, 695 y 2º suplemento, 373), y del metilamino-2 tetrahidropirano, se obtiene la N-metil N-(tetrahidropiranil-2)

10 N'-(nitro-2'fenil) urea, P. de F. = 68ºC.

Análisis: $C_{13}H_{17}N_3O_4 = 279,29$

Calculado : C % 55,90 H % 6,13 N % 15,04

Encontrado: 56,2 6,2 15,1

15 Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

Igualmente, por condensación del isocianato de fenilo (producto descrito en Beilstein, 12, 437, 1º suplemento, 259 y 2º suplemento 244) y del metilamino-2 tetrahidropirano, se obtiene la N-metil-N-(tetrahidropiranil-2) N'-fenil urea, P. de F. = 124ºC.

20

Análisis: $C_{13}H_{18}N_2O_2 = 234,29$

Calculado : C % 66,64 H % 7,75 N % 11,96

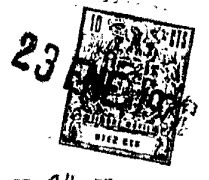
Encontrado: 66,7 7,5 12,0

25 Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

Estudio de las propiedades herbicidas de antes del brote de la N-metil N-(tetrahidropiranil-2) N'-(dicloro-3,4'fenil) urea (o compuesto A).

Los 9 vegetales utilizados (avena, remolacha, trigo, crisantemo, lino, maíz, mostaza, trébol y cola de

30
9.1.70.



zorra) son cultivados en una cubeta de cultivo (23 x 14 x 4 cm) con doble fondo y riego por debajo. Las 9 especies son colocadas, a razón de 20 granos por especie, en líneas con una separación de 3 cm, en una cubeta única y se efectúan 4 repeticiones para cada concentración. Las condiciones de cultivo son las siguientes: temperatura: 20 ± 2°C, humedad: aproximadamente 60%, iluminación: por tubo fluorescente (luz del día + blanco brillante) cada día desde las 6 horas a las 22 horas. La mezcla de tierra utilizada está compuesta por 10 volúmenes de tierra de campo, 10 volúmenes de arena de río y 2 volúmenes de turba.

El tratamiento se efectúa 24 horas después de la siembra y el primer riego se efectúa por aspersión de modo que se arrastra una parte del producto al nivel de los granos.

El producto a estudiar es aplicado en condiciones normalizadas, con la ayuda de un micropulverizador, en dosis de 10; 5; 2,5 y 1,25 kg/ha y con una dilución que corresponde a 560 litros/ha.

Se efectúan igualmente ensayos testigo sin tratamiento.

El control final se efectúa por pesada de las plantículas, 21 días después del tratamiento.

Los resultados son expresados en porcentaje de reducción de la vegetación P.

$$P = \frac{\text{Peso de las plantículas testigos} - \text{Peso de las plantículas tratadas}}{\text{Peso de las plantículas testigos}} \times 100$$

30
9.1.70.

La tabla siguiente expresa los resultados obtenidos

375615



nidos en tratamiento de antes del brote para el compuesto A.

Porcentaje P de reducción de la vegetación.

	10 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha	1,25 kg/ha
Avena	78 %	69 %	74 %	27 %
Trigo	30 %	28 %	30 %	23 %
Maíz	21 %	16 %	14 %	11 %
Cola de zorra	92 %	93 %	91 %	85 %
Remolacha				100 %
Crisantemo				100 %
Lino		100 %	88 %	83 %
Mostaza				100 %
Trébol				100 %

Conclusión: El compuesto A posee una buena actividad herbicida de antes del brote sobre las dicotiledoneas y sobre la cola de zorra. En la dosis de 1,25 kg/ha, es poco activo sobre las gramíneas cultivadas (avena, trigo y maíz).

La actividad herbicida de después del brote del compuesto A puede ser puesta en evidencia por ensayos análogos, sobre las mismas plantas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 20 de Enero de 1.969, bajo el número PV 69-00886, se acoge a los beneficios del artículo

9.1.70.

375615

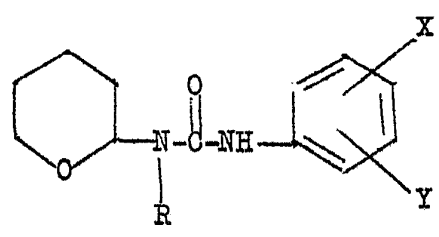
23 EN
1970

51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

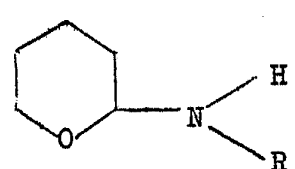
REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento de preparación de las nuevas N-alcohol-N-(tetrahidropiranyl-2) N'-(X,Y-fenil) ureas, de fórmula:



en la cual R representa un radical alcoholo inferior, X representa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, e Y representa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, un grupo nitro o un grupo trifluorometilo, caracterizado por que se hace reaccionar un alcoholamino-2 tetrahidropirano, de fórmula:



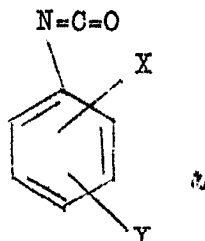
9.1.70.

375615

23 ENE



conservando R el significado antes citado, con un isocianato de fenilo X, Y-sustituído, de fórmula:



5 en la cual X e Y conservan los significados antes citados, para obtener la N-alcohol N-(tetrahidropiranyl-2) N'-(X, Y-fenil) urea correspondiente deseada.

2.- UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE LAS NUEVAS N-ALCOHIL-N-(TETRAHIDROPIRANIL-2)N'-(X,Y-FENIL) UREAS.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 23 ENE 1970

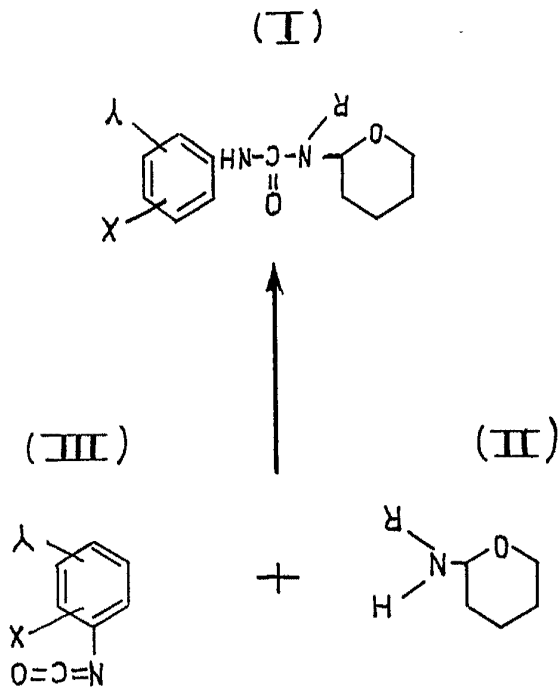
P. A.

Alberto de Lazaburu
For Forer

G.D.S.
9.1.70.

375615

Handwritten signature



375615

HOJA UNICA

RUSSSEL-UGLAR

P-43738