

5-9077A

383768



Case 6856/E

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C07
SUBCLASE	C

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LA FENILUREA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

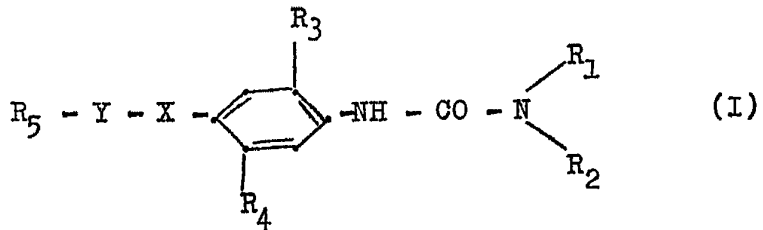
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos compuestos derivados de la fenilurea, a su preparaci3n y a su empleo como materias activas en los agentes antiparasitarios.

Los nuevos compuestos corresponden a la f3rmula

5.



en esta f3rmula:

10. R_1 significa hidr3geno o un radical alqu3lico, alqu3n3lico, alqu3nf3lico, alcox3lico o formi-

383768



- lito;
- R_2 significa un radical alquílico;
- R_3 significa hidrógeno o flúor;
- R_4 significa hidrógeno, halógeno o un radical alquílico o halogenalquílico;
5. R_5 significa los grupos $-C\equiv N$ o $-C\equiv CR_6$ (donde R_6 representa hidrógeno, halógeno o un radical alquílico o halogenalquílico);
- X significa oxígeno o azufre; e
10. Y significa un radical alquilénico, con la salvedad de que cuando R_3 y R_4 significan hidrógeno y R_5 significa el radical $H-C\equiv C$, los símbolos R_1 y R_2 no son metilo.

- Las cadenas alquílicas, alquenílicas y alquínílicas que entran en consideración para R_1 , R_2 , R_4 y R_6 contienen de 1 a 18 o respectivamente 2 a 18 (para los radicales alquenílicos o respectivamente alquínílicos), pero preferentemente de 1 a 4 o respectivamente 2 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden ser ramificados o lineales y estar insubstituidos o substituidos.
15. 20.

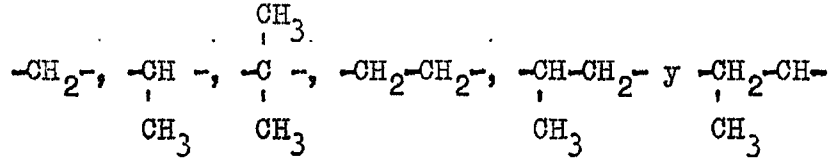
- Por halógeno deben entenderse átomos de F, Cl, Br y J. En el cuadro del invento que aquí se expone entran preferentemente en consideración como radicales alquílicos, alquenílicos y alquínílicos, por ejemplo: metilo, trifluorometilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo normal, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, alilo, metilalilo, cloroalilo, metilpropenilo, propinilo o isobutinilo.
- 25.

Los radicales alquilénicos valederos para Y presentan de 1 a 4, y preferentemente 1 o 2, átomos de carbono y

34074



pueden ser ramificados o lineales y estar insubstituidos o substituidos. Ejemplos de tales radicales son los grupos



5.

Los substituyentes en los radicales alquílicos, alquénílicos, alquínílicos, alquilénicos y fenílicos pueden ser de primer orden o de segundo orden. Por substituyentes de primer orden deben entenderse aquí los donadores de electrones que refuerzan la basicidad. Entran en cuenta, entre otros, los grupos siguientes: átomos de halógeno, como flúor, cloro, bromo o yodo; grupos de alcoxilo y alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, que pueden ser ramificados o no ramificados, pero de preferencia no están ramificados y presentan de 1 a 2 átomos de carbono; grupos alcoxialquilénicos inferiores, para los que valen también las definiciones que se han hecho antes; grupos amínicos primarios, secundarios y, en particular, terciarios, de los que son substituyentes preferidos los grupos alquílicos inferiores y alcanólicos; y grupos hidroxílicos y mercápticos. Para los radicales fenílicos entran todavía en cuenta como substituyentes los grupos alquílicos y mono- y di-halogenalquílicos, para los que valen también las definiciones que se han hecho antes.

10.

15.

20.

25.

Por substituyentes de segundo orden deben entenderse los aceptores de electrones acidificantes. Entran aquí en cuenta, entre otros, los grupos siguientes: grupos nitroso, nitro y ciano; grupos trihalogenalquílicos en los que "halógeno" significa preferentemente flúor y/o cloro; y gru-

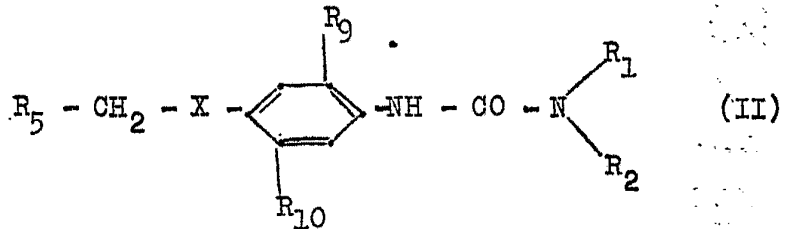


pos alquilsulfinílicos inferiores y alquilsulfónílicos inferiores que presenten un radical alquílico ramificado o no ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, pero preferentemente un radical alquílico no ramificado con 1 o 2 átomos de carbono.

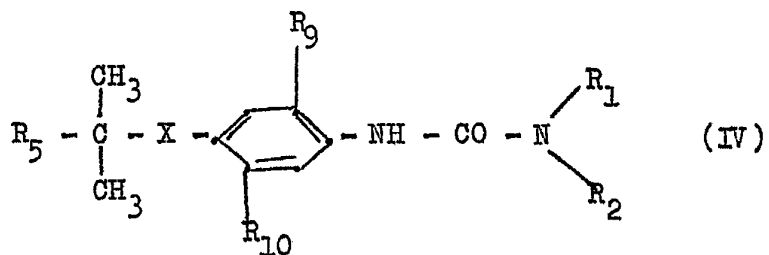
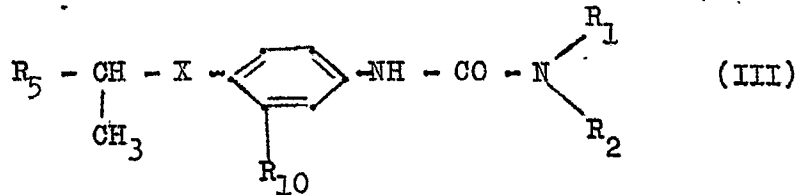
5.

Especial importancia tienen los compuestos de las fórmulas

10.



15.



En estas fórmulas:

20.

R_1 , R_2 , R_5 y X tienen el significado que se ha expuesto antes,

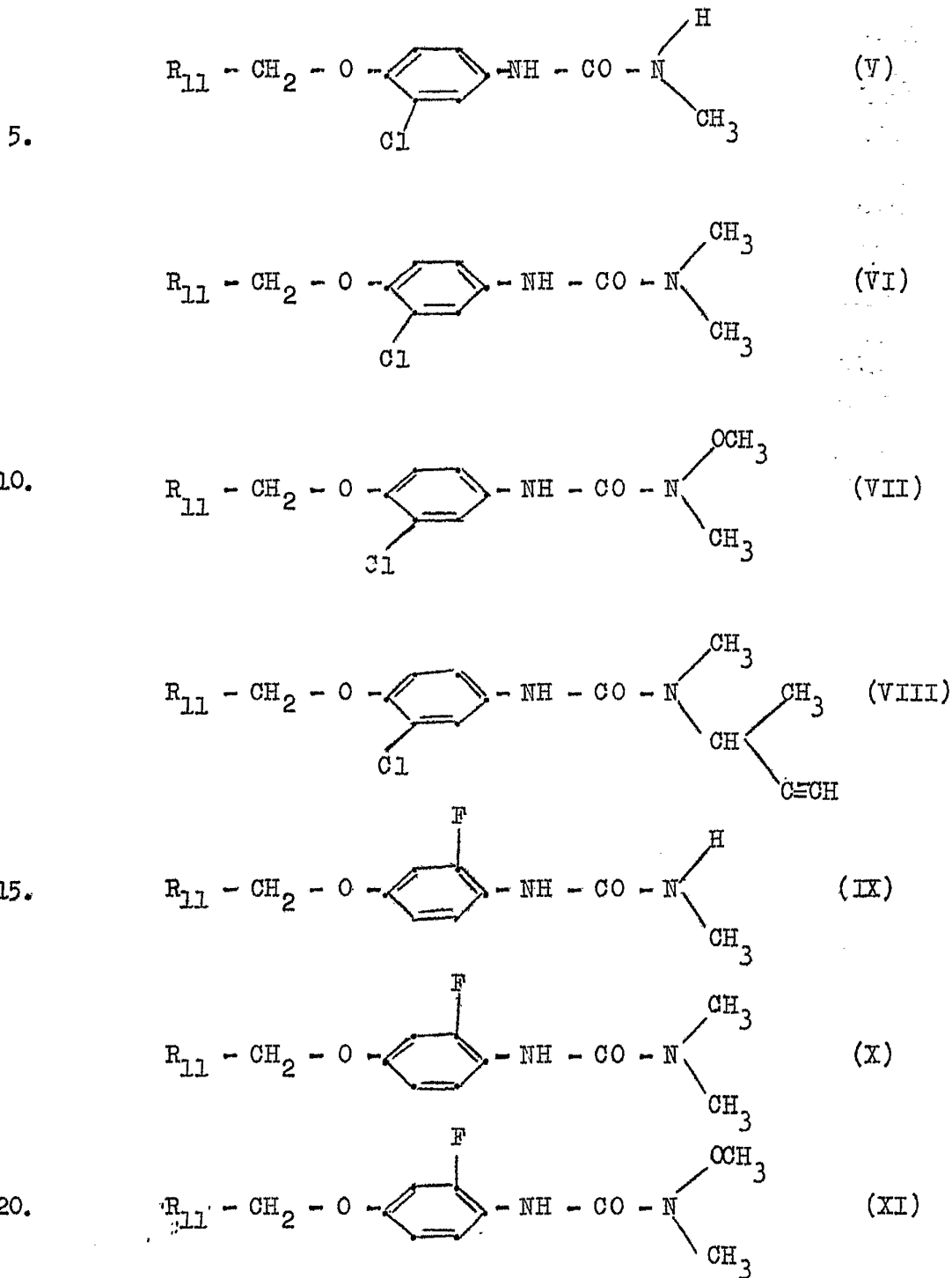
mientras que

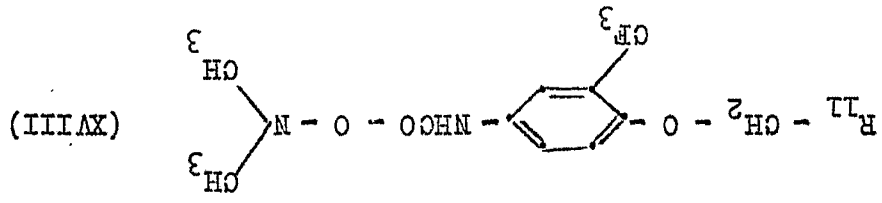
R_9 significa hidrógeno o flúor y
 R_{10} significa hidrógeno, cloro, bromo o



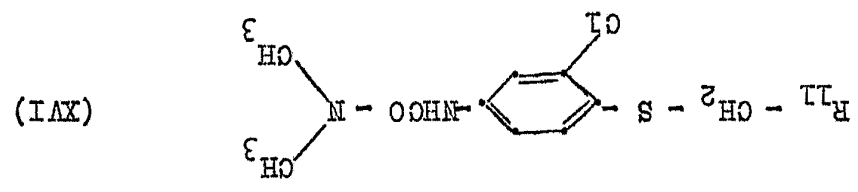
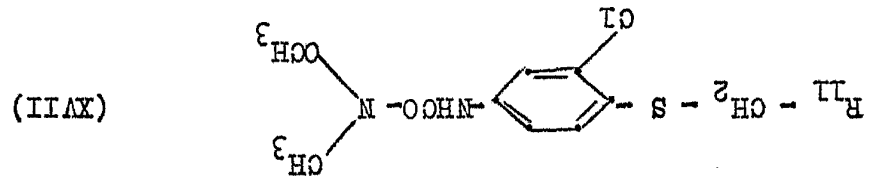
halogenalquilo.

Como ejemplos de compuestos apropiados de las fórmulas II, III y IV cabe reseñar los siguientes:

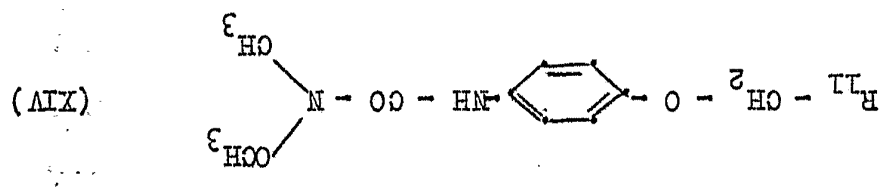
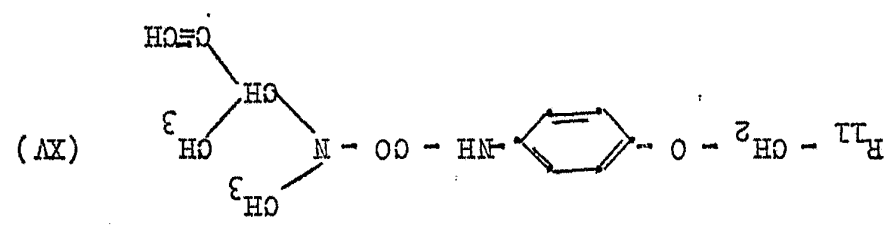




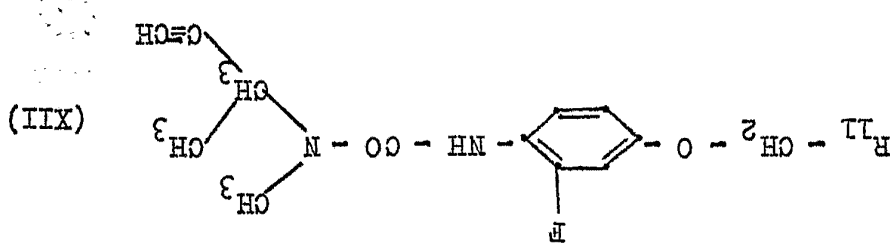
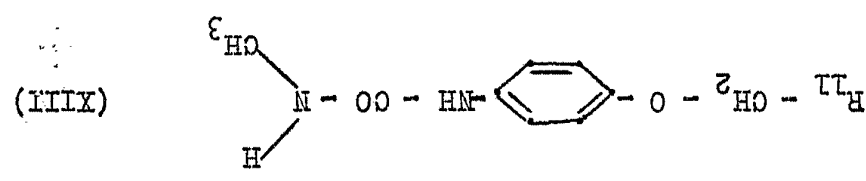
20.



15.



10.



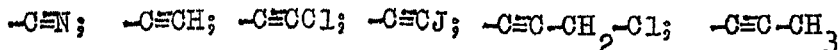
5.

383768



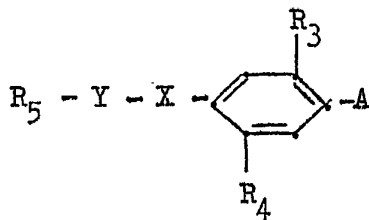


En las fórmulas IV a VI, R_{11} puede representar los radicales siguientes:

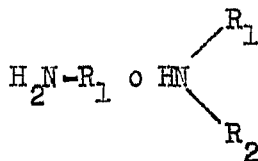


Las fenilureas de las fórmulas I a XVIII son nuevas y se preparan por métodos ya conocidos; por ejemplo:

a) por reacción de un radical aromático



10. con una amina primaria o secundaria de las fórmulas

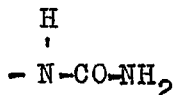


que pueden formar juntas la agrupación de urea.

15. (En estas fórmulas, R_1 a R_5 , X e Y tienen el significado que se ha expuesto en la fórmula I, mientras que A representa la agrupación



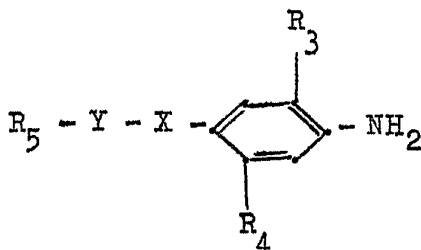
20. $\begin{matrix} H \\ | \\ -N-CO-\text{halógeno} \end{matrix}$



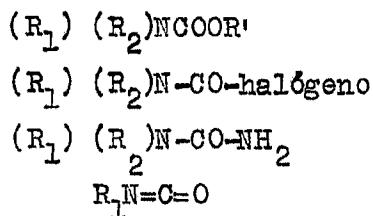
25. $-N=C=O$



b) por reacción de una anilina de la fórmula



5. con un compuesto de las fórmulas



10. donde

R' = alquilo o arilo y

R₁ a R₅, X e Y tienen el mismo significado que en la fórmula I;

c) por reacción de una p-hidroxi- o respectivamente p-mercapto-fenilurea, correspondientemente substituída, y un compuesto del tipo R₅-Y-Cl (donde R₅ e Y tienen el significado que se ha expuesto en la fórmula I), por ejemplo.

Algunos de estos procedimientos se describen más detalladamente en los ejemplos que se exponen más adelante.

20. Los compuestos de la fórmula I presentan amplia acción biocida y pueden utilizarse para combatir a parásitos vegetales y animales de muy diversa índole.

Estos compuestos tienen sobre todo acción herbicida. Esta acción puede ser total o selectiva. La acción herbicida total y también la acción desfoliadora se observan en cantidades de aplicación más altas. La acción herbicida total es siempre ventajosa cuando se ha de preparar el



- terreno útil para una nueva plantación, pero aún quedan restos de cultivos efectuados antes. La acción herbicida selectiva se logra tanto en el procedimiento de preemergencia como en el procedimiento de postemergencia y se observa principalmente en los cultivos importantes de gran extensión, como los cereales (por ejemplo, trigo, avena, cebada, arroz y maíz), la remolacha azucarera, la soja, el algodón, la alfalfa, las patatas y otros. En esta caso las cantidades de aplicación pueden oscilar dentro de amplios límites; por ejemplo, entre 0,1 y 10 kg de materia activa por hectárea, pero preferentemente entre 0,5 y 5 kg por hectárea. Estos compuestos tienen además en cantidades de aplicación muy pequeñas, buena actividad microbicida contra las bacterias y los hongos, especialmente contra los hongos fitopatógenos, como las especies Erysiphe y Uromyces. En las concentraciones que se necesitan para ello, no es perceptible ningún perjuicio para las plantas.

- Las materias activas de la fórmula (I) acordes con este invento pueden utilizarse también para influir en el crecimiento de los vegetales; por ejemplo, para acelerar la madurez en las plantas por el desecamiento prematuro, así como para acrecentar la fructificación, retardar la floración, prolongar la conservación en almacén de los productos cosechados o también para hacerlos resistentes a la helada. Asimismo, el empleo de estas materias activas en calidad de inhibidores del crecimiento puede conducir a aumentar el rendimiento, no sólo por la represión de las malas hierbas, sino además porque estas materias activas contra-restran influencias que podrían estimular en sentido in-

383768



deseado el desarrollo de las plantas de cultivo como, por ejemplo, la temperatura alta o el abonado abundante. Por otra parte, las materias activas de la fórmula (I) pueden ser interesantes como herbicidas para erradicar a largo plazo las malas hierbas pertinaces cuando la selectividad de las materias activas no sea suficiente para excluir un descenso en el rendimiento de las plantas que estén en cultivo en la época del empleo.

Las materias activas de la fórmula (I) pueden utilizarse solas o junto con vehículos apropiados y/o otras materias complementarias. Los vehículos apropiados y las materias complementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y corresponder a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o materias minerales regeneradas, disolventes, diluentes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes o abonos. Pueden añadirse además otros compuestos biocidas. Tales compuestos biocidas pueden pertenecer, por ejemplo, a la clase de las ureas, de los ácidos grasos halogenados saturados o insaturados, los benzonitros halogenados, los ácidos benzoicos halogenados, los ácidos fenoxialquilcarboxílicos, los carbamatos, las triacinas, los nitroalquifenoles, los compuestos de ácido de fósforo orgánico, las sales amónicas cuaternarias, los ácidos sulfamínicos, los arseniatos, los arsenitos, los boratos o los cloratos. Para preparar agentes de acción herbicida entran en cuenta para la combinación los componentes siguientes, por ejemplo:

A) Ureas substituidas



- N-fenil-N',N'-dimetil-urea
 N-fenil-N-hidroxi-N',N'-dimetil urea
 N-(4-clorofenil)-N',N'-dimetil-urea
 N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetil-urea
 5. N-(3,4-diclorofenil)-N-benzoil-N',N'-dimetil-
 urea
 N-(4-clorofenil)-N'-metoxi-N'-metil-urea
 N-(4-clorofenil)-N'-isobutinil-N'-metil-urea
 N-(3,4-diclorofenil)-N'-metoxi-N'-metil-urea
 10. N-(4-bromofenil)-N'-metoxi-N'-metil-urea
 N-(4-clorofenil)-N'-metil-N'-butil-urea
 N-(4-clorofenil)-N'-metil-N'-isobutil-urea
 N-(2-clorofenoxifenil)-N',N'-dimetilurea
 N-(4-clorofenoxifenil)-N',N'-dimetil-urea
 15. N-(4-clorofenil)-N'-metil-N'-(1-butin-3-il)-urea
 N-benzotiazol-2-il-N',N'-dimetilurea
 N-benzotiazol-2-il-N'-metil-urea
 N-(3-trifluorometil-4-metoxifenil)-N',N'-dimetil-
 urea
 20. N-(3-trifluorometil-4-isopropoxifenil)-N',N'-dimetil-
 urea
 N-(3-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetilurea
 N-(4-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetilurea
 N-(4-clorofenil)-N'-(3'-trifluorometil-4'-cloro-
 25. fenil)-urea
 N-(3,4-diclorofenil)-N'-metil-N'-butilurea
 N-(3-cloro-4-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetilurea
 N-(3-cloro-etilfenil)-N',N'-dimetilurea
 N-(3-cloro-4-metilfenil)-N',N'-dimetilurea



- N-(3-cloro-etoxifenil)-N'-metil-N'-metoxiurea
N-(3-cloro-4-metoxifenil)-N',N'-dimetilurea
N-(hexahidro-4,7-metanoindan-5-il)-N',N'-dimetil-
urea
5. N-(2-metilciclohexil)-N'-fenilurea
N-(4,6-dicloro-2-piridil)-N'-dimetilurea
N'-ciclooctil-N,N-dimetilurea
diclorourea
N'-4-(4-metoxifenoxi)-fenil-N,N-dimetilurea
10. N'-(3-metilfenil)-N,N-dimetiltiourea
1,1-dimetil-3-[3-(N-tercibutilcarbamoiloxi)-
fenil]-urea
O,N,N-trimetil-N'-4-clorofenil-isourea
N-3,4-diclorofenil-N',N'-dimetil-alfa-clorofor-
malidina
15. tricloroacetato de N,N-dimetil-N'-fenil-urea
tricloroacetato de N,N-dimetil-N'-4-clorofenil-
urea
- B) Triacinas substituídas
20. 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina
2-cloro-4,6-bis-(metoxipropilamino)-s-triacina
2-metoxi-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triacina
2-dietilamino-4-isopropilacetamido-6-metoxi-
s-triacina
25. 2-isopropilamino-4-metoxietilamino-6-metil-mercapto-
s-triacina
2-metilmercapto-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triacina
2-metilmercapto-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina



- 2-metilmercapto-4-etilamino-6-tercibutilamino-
s-triacina
- 2-metilmercapto-4-etilamino-6-isopropilamino-s-
triacina
5. 2-metilmercapto-4-metilamino-6-isopropilamino-
s-triacina
- 2-metoxi-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina
- 2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina
- 2-cloro-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triacina
10. 2-ácido-4-metilmercapto-6-isopropilamino-s-
triacina
- 2-ácido-4-metilmercapto-6-secubutilamino-s-
triacina
- 2-cloro-4-isopropilamino-6-(gamma-metoxipropila-
mino)-s-triacina
15. 2-(6-etilamino-4-cloro-s-triacin-2-il-amino)-
2-metilpropionitrilo
- 2-cloro-4-dietilamino-6-isopropilamino-s-
triacina
20. 2-metoxi-4,6-bis-(3-metoxipropilamino)-s-
triacina
- 2-metilmercapto-4-isopropilamino-6-(3-metoxi-
propilamino)-s-triacina
- 2-cloro-4-dietilamino-6-etilamino-s-triacina
25. 2,4-bis-(3-metoxipropilamino-6-metiltio-1,3,5-
triacina
- 2-metiltio-4-isopropilamino-6-(gamma-metoxipro-
pilamino)-1,3,5-triacina
- 2-cloro-4-etilamino-6-tercibutilamino-s-triacina



2-(4-cloro-6-etilamino-1,3,5-triacin-2-il-amino)-
2-metil-propionitrilo

C) Fenoles

- dinitro-secubutil-fenol o sus sales
5. pentaclorofenol o sus sales
3,5-dinitro-o-cresol
2,6-dibromo-4-cianofenol
2,6-dicloro-4-cianofenol sales + ésteres
dinitro-tercibutilfenol sales + ésteres
10. dinitro-secuamil-fenol sales + ésteres
2-etoximetil-4,6-dinitrofenol sales + ésteres
2-tercibutil-4,6-dinitro-5-
metilfenol sales + ésteres

D) Acidos carboxílicos, sales y ésteres

15. ácido 2,4,6-triclorofenilacético
ácido 2,3,6-triclorobenzoico y sales
ácido 2,3,5,6-tetraclorobenzoico y sales
ácido 2,3,5,6-tetraclorotereftálico
ácido 2-metoxi-3,5,6-triclorobenzoico y sales
20. éster 2,4-dinitro-6-secubutil-fenílico de
ácido ciclopropan-carboxílico
éster 2,4-dinitro-6-secubutil-fenílico de
ácido ciclopentan-carboxílico
ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico y sales
25. ácido 2-amino-2,5-diclorobenzoico y sales
ácido 3-nitro-2,5-diclorobenzoico y sales
ácido 2-metil-3,6-diclorobenzoico y sales
ácido 2,4-diclorofenoxiacético, sales y ésteres
ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, sales y

383768



ésteres

- ácido (2-metil-4-clorofenoxi)-acético, sales y ésteres
5. ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-propiónico, sales y ésteres
- ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-etil-2,2-dicloro-propiónico, sales y ésteres
- ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)-butírico, sales y ésteres
10. ácido 4-(2-metil-4-clorofenoxi)-butírico sales + ésteres
- propionato de metil-2-cloro-3-(4'-clorofenilo)
- ácido 2-cloro-9-hidroxi-fluoren-9-carboxílico
15. ácido endo-oxo-hexahidroxálico
- éster dimetílico de ácido tetracloroftálico
- ácido 4-cloro-2-oxobenzotiazolin-3-il-acético
- ácido 2,2,3-tricloropropiónico sales + ésteres
- ácido 2,2-dicloropropiónico sales + ésteres
20. ácido (+)-2-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico sales + ésteres
- ácido 7-oxabicyclo(2,2,1)heptano-2,3-dicarboxílico
- ácido 4-clorofenoxiacético sales + ésteres
- ácido giberelínico
25. ácido indolil-acético
- ácido indolil-butírico
- ácido (+)-2-(4-cloro-2-metilfenoxi)-propiónico sales + ésteres
- N,N-dialil-cloroacetamida

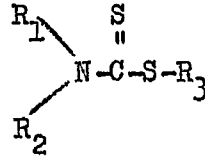
383768



- ácido naftil-acético
- ácido N-1-naftil-ftalimídico sales + ésteres
- ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-picolínico
sales + ésteres
5. ácido tricloroacético
- ácido 4-(2,4,5-triclorofenoxi)-butírico
sales + ésteres
- ácido 2,3,5-triyodobenzoico sales + ésteres
- ácido bencimidoxiacético sales + ésteres
10. bis-tricloroacetato de etilenglicol
- dietilamida de ácido cloroacético
- 2,6-dicloro-tiobenzamida
- 2,6-diclorobenzonitrilo
- N,N-dimetil-alfa,alfa-difenilacetamida
15. difenilacetónitrilo
- N-hidroximetil-2,6-dicloro-tiobenzamida
- E) Derivados de ácido carbámico
- éster isopropílico de ácido carbámico
- éster metílico de ácido 3,4-dicloro-carbámico
20. éster isopropílico de ácido m-cloro-carbámico
- éster 4-cloro-2-butínico de ácido m-cloro-carbámico
- éster isopropílico de ácido m-trifluorometil-carbámico
- lico
- carbamato de 2,6-di-tercibutil-4-tolil-N-metilo
25. carbamato de 3-(metoxicarbonilamino)-fenil-N-3-tolilo
- carbamato de 4-cloro-2-butinil-N-(3-clorofenilo)
- 2-isopropil-4-(metilcarbamiciloxi)-carbamilato de metilo



y además el dialato, el N,N-dipropil-S-etiltiocarbamato, los molinatos y los ditiocarbamatos de la fórmula



5.

en la que

R_1 , R_2 y R_3 significan un radical alquílico o alquénflico inferior;

10. R_1 y R_2 junto con el átomo de nitrógeno unido a ellos, constituyen un anillo de 5, 6 ó 7 miembros, eventualmente alquilado, con un total de 6 ó 7 átomos de carbono, en el que los grupos exo-alquílicos deben estar ligados a los átomos de carbono vecinos del átomo de nitrógeno; y

15.

R_3 representa el radical etílico, propílico, n-butílico o isobutílico,

entre ellos especialmente

20. el ditiocarbamato de N-butil-N-etil-S-propilo
 el ditiocarbamato de N,N-diisobutil-S-propilo
 el ditiocarbamato de N,N,S-tripropilo
 el ditiocarbamato de N-isobutil-N-alil-S-propilo
 el ditiocarbamato de N-isobutil-N-metalil-S-etilo
 el ditiocarbamato de N-isobutil-N-metalil-S-propilo
25. el ditiocarbamato de N,N-dimetalil-S-propilo
 el tiocarbamato de N-butil-N-etil-S-propilo
 el tiocarbamato de N,N,S-tripropilo

lo mismo que



- 3-cloro-4-bromopropionanilida
 3-bromo-4-cloropropionanilida
 3,4-dicloroanilida de ácido ciclopropancarboxílico
 3-cloro-4-bromoanilida de ácido ciclopropancarboxílico
5. lico
 3-bromo-4-cloroanilida de ácido ciclopropancarboxílico
 lico
 N-(3,4-diclorofenil)-2-metilpentanamida
 ácido N-1-naftil-ftalamínico
10. ácido N-(3-tolil)-ftalamínico
 2-metacril-3',4'-dicloro-anilida
 N-(4-clorofenil)-2,2-dimetil-valeramida
 N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metil-pentanamida
 alfa-cloro-N-isopropil-acetanilida
15. 2-(alfa-naftoxi)-N,N-dietil-propionamida
 2-cloro-N-(2-metil-6-tercibutilfenil)-acetamida
 2-cloro-N-2,6-dietilfenil-N-metoximetil-acetamida
 6-metil-N-metoximetil-2-tercibutil-alfa-bromoacetanilida
20. 2-[(4-cloro-o-tolil)-oxi]-N-metoxi-acetamida y
 2-cloro-N-isopropil-acetanilida
- G) Compuestos de fósforo orgánicos
 fosfito de tris-(2,4-diclorofenoxietilo)
 amidotiofosfato de O-(2,4-diclorofenil)-O'-metil-N-
25. isopropilo
 bencensulfonamida de N-[2-(O,O-di-isopropil-ditiofosforil)-etilo] y
 tiofosfato de S,S,S-tributilo
- H) Compuestos diversos



- 4,5-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol
cloruro de 2-cloroetil-trimetil-amonio
hidracida de ácido maleico
sal disódica de ácido metilarsínico
5. 4,5,7-triclorobenzotiodiazol-2,1,3
3-amino-1,2,4-triazol
cloruro de triclorobencilo
2-fenil-3,1-benzoxacinona
N-butil-N-etil-2,6-dinitro-4-trifluorometilanilina
10. N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-trifluorometilanilina
éter 4-trifluorometil-2,4'-dinitro-difenílico
éter 2,4,6-tricloro-4'-nitrodifenílico
éter 4-trifluorometil-2,4'-dinitro-3'-metil-difenílico
éter 2,4-dicloro-4'-nitro-difenílico
15. 5-cloro-6-metil-3-tercibutiluracilo
sulfamato de amonio
5-bromo-6-metil-3-(1-metil-N-propil)-uracilo
xantato m-isopropílico de 1,2,4,5,6,7,10,10-octacloro-
4,7,8,9-tetrahidro-4,7-metilenindano
20. 5-bromo-3-isopropil-5-metiluracilo
3-ciclohexil-6-metiluracilo
3-ciclohexil-6-secubutiluracilo
3-ciclohexil-5-bromouracilo
3-ciclohexil-5-clorouracilo
25. 3-ciclohexil-5,6-trimetilen-uracilo
3-isopropil-5-clorouracilo
3-isopropil-5-bromouracilo
2-cloro-N-etil-4-sulfocianoanilina
2,3,6-triclorobenciloxipropenol



- hexacloro-2-propanona
 sulfato sódico de 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-etilo
 cianato potásico
 éter 2',4'-dinitrofenílico de 3,5-dibromo-4-hidroxiben-
5. zoaldoxima
 éter 2',4'-dinitrofenílico de 3,5-diiodo-4-hidroxi-
 benzoaldoxima
 acroleína
 arseniatos
10. alcohol alílico
 carbonato de 2,4-dinitrofenil-2,4-dinitro-6-secubu-
 tilfenilo
 5-cloro-2-isopropilbencimidazol
 5-yodo-2-trifluorometilbencimidazol
15. 3-ciclohexil-6,7-dihidro-1H-ciclopentapirimidin-
 2,4-(3H,5H)-diona
 bromuro de 1:1-etilen-2:2-bipiridilio
 sulfato dimetílico de 1,1-dimetil-4,4'-bipiridilio
 disulfuro de di-(metoxitiocarbonilo)
20. 2-metil-4-(3'-trifluorometilfenil)-tetrahidro-1,2,4-
 oxadiacin-3,5-diona
 1-fenil-4,5-dimetoxi-6-piridazona
 6-cloro-2-difluorometil-3H-imidazol(4,5-b)-piridina
 2-tercibutil-6-cloroimidazo-4,5-piridina
25. 5-amino-4-bromo-2-fenilpiridacin-3-ona
 hidrato de hexafluoroacetona
 3,5-dinitro-4-dipropilamino-bencensulfonamida
 cacodilo
 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N,N-dipropilanilina



- 4-metil-2,6-dinitro-N,N-dipropil-anilina
5-amino-4-cloro-2-fenil-3-piridazona
2,3,5-tricloro-4-piridinol
3,4,5,6-tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiacin-2-
5. tiona
sulfato sódico de 2-(2,4-diclorofenoxi)-etilo
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona
disulfuro de di-(etoxitiocarbonilo)
3,5-dicloro-2,6-difluoro-4-hidroxi-piridina
10. Tales agentes pueden utilizarse en forma de so-
luciones, emulsiones, suspensiones, gránulados o agentes
de espolvoreo. Las formas de empleo se determinan según
la finalidad de uso y deben asegurar la finura de distri-
bución de la substancia activa. En particular para el
15. exterminio total de la vegetación, para el desecamiento
prematureo y para el deshoje, puede reforzarse la acción
empleando materias de vehículo ya de sí fitotóxicas, co-
mo, por ejemplo, fracciones de aceite mineral de punto de
ebullición alto o hidrocarburos clorados; por otra parte,
20. la selectividad en la inhibición del crecimiento, cuando se
emplean materias de vehículo indiferentes para las plan-
tas (por ejemplo, en la lucha selectiva contra las malas
hierbas), es por lo general claramente manifiestas.
25. Para la preparación de soluciones entran en cuen-
ta disolventes como, en particular, los alcoholes (por
ejemplo, el alcohol etílico o el isopropílico), las ceto-
nas (como la acetona o la ciclohexanona), los hidrocarburos
alifáticos (como el queroseno) y los hidrocarburos cíclicos
(como el benceno, el tolueno, el xileno, la tetrahidronaf-



talina y las naftalinas alquiladas), lo mismo que los hidrocarburos clorados (como el tetracloroetano y el cloruro de etileno) y por último también los agentes minerales y vegetales o las mezclas de dichas materias.

5. Las preparaciones acuosas son preferentemente dispersiones. Las materias activas se homogeneizan en agua tales como son o en uno de los disolventes indicados antes, de preferencia por medio de humectantes o dispersantes. En calidad de dispersantes cationactivos, cabe señalar como
10. ejemplos los compuestos amónicos cuaternarios; en calidad de dispersantes anionactivos, por ejemplo los jabones, los monoésteres alifáticos de cadena larga de ácido sulfúrico, los ácidos sulfónicos alifático-aromáticos, y los ácidos alcoxiacéticos de cadena larga; y en calidad de dispersantes
15. no ionógenos, los éteres poliglicólicos de alcoholes grasos o los productos de condensación de óxido de etileno con p-tercerialquil-fenoles. Por otra parte, pueden también prepararse concentrados constituidos por materia activa, dispersantes y eventuales disolventes. Tales concentrados pueden diluirse (por ejemplo, con agua) antes del uso.
- 20.

25. Los agentes de espolvoreo pueden prepararse en principio por mixturación o molienda conjunta de la substancia activa con una materia de vehículo sólida. En calidad de tal entran en cuenta, por ejemplo: el talco, la tierra de diatomáceas, el caolín, la bentonita, el carbonato cálcico, el ácido bórico, el fosfato tricálcico y también el aserrín, el carbón y otros materiales de origen vegetal. Por otro lado, las substancias pueden aplicarse también a las materias de vehículo con un disolvente volátil. Median-



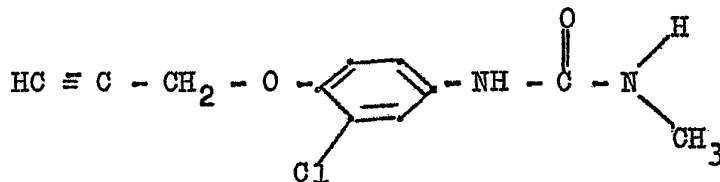
383768

te la adición de humectantes y coloides protectores, los preparados en forma de polvo y las pastas pueden hacerse suspendibles en agua y utilizables como agentes de aspersión.

- En muchos casos es ventajoso el empleo de granulados para la dispensación uniforme de las materias activas por un espacio de tiempo prolongado. Estos preparados pueden hacerse por disolución de la materia activa en un disolvente orgánico, absorción de esta solución por mineral granulado (por ejemplo, atapulgita o SiO_2) y eliminación del disolvente. También pueden prepararse mezclando las materias activas de la fórmula (I) con compuestos polimerizables, después de lo cual se efectúa una polimerización que deja intactas las sustancias activas pero durante la cual la granulación se realiza. El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito aquí se halla entre 0,1 y 95 %, y en este aspecto cabe señalar que para la aplicación desde aviones o por medio de otros dispositivos apropiados de aplicación se utilizan concentraciones hasta el 99,5 % o incluso la materia activa pura.

20. Ejemplo 1

Preparación del compuesto 1.1 de la fórmula



25. En una solución de 36,3 g de p-propargiloxi-m-clo-ro-anilina en 200 cc de acetonitrilo absoluto se instalaron a la temperatura del ambiente y con agitación 11,8 g de isocianato de metilo en 40 cc de acetonitrilo. Se agi-



tó durante 4 horas, con lo que el producto se precipitó, y se recristalizó en acetonitrilo el producto bruto obtenido. Punto de fusión: 183-184° C. Rendimiento: 39,1 g.

De manera análoga se prepararon también los com-

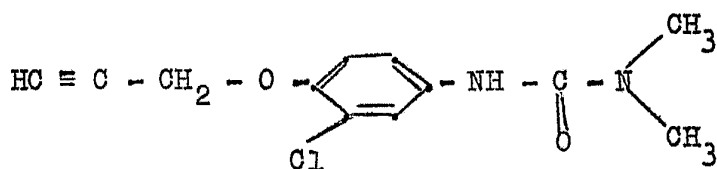
5. puestos siguientes:

	Compuesto N°	Punto de fusión °C
	1.2 $\text{CH}\equiv\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{NHCH}_3$	154 - 156
10.	1.3 $\text{CH}\equiv\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{NHC}_4\text{H}_9$	127 - 129
	1.4 $\text{CH}\equiv\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	145 - 146
15.	1.5 $\text{CH}\equiv\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{N}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$	173 - 174
20.	1.6 $\text{CH}\equiv\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3) - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH} - \text{CH}_3$	135 - 137

Ejemplo 2

Preparación del compuesto 2.1 de la fórmula

383768



- Se calentaron en reflujo durante una noche 63,3 g de p-propargiloxi-m-cloro-anilina, 22 cc de cloruro de dimetilcarbamoilo y 40 g de bicarbonato sódico en 150 cc de acetona. Después del enfriamiento, se separó por filtración el componente inorgánico y se concentró el filtrado. El producto bruto cristalino obtenido después de las operaciones usuales de elaboración final se recrystalizó en benceno. Punto de fusión: 110-112° C.

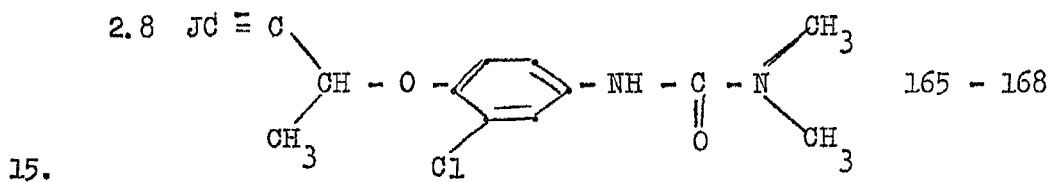
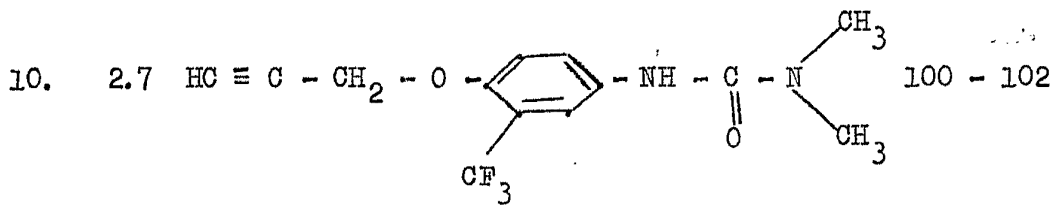
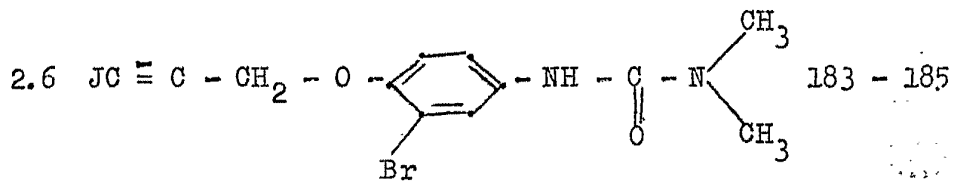
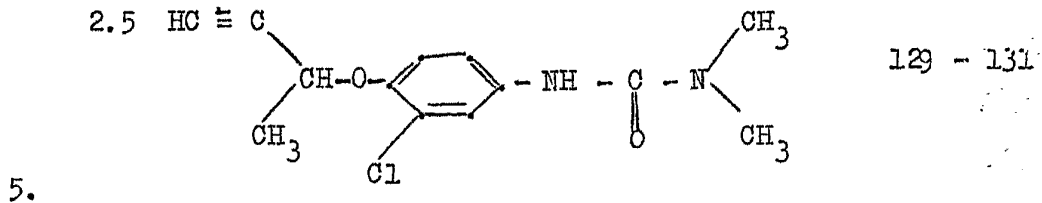
De manera análoga se prepararon también los compuestos siguientes:

Compuesto N°	Punto de fusión °C
15. 2.2	183 - 184
2.3	161 - 162
20. 2.4	134 - 135

383768

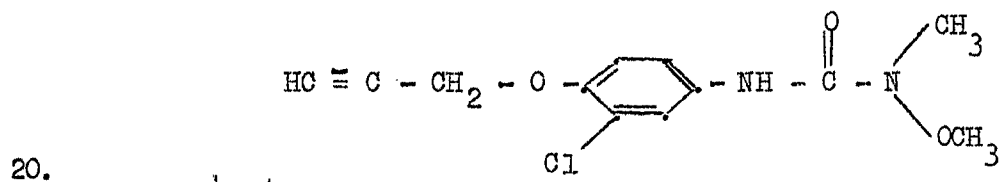


Punto de fusión 20



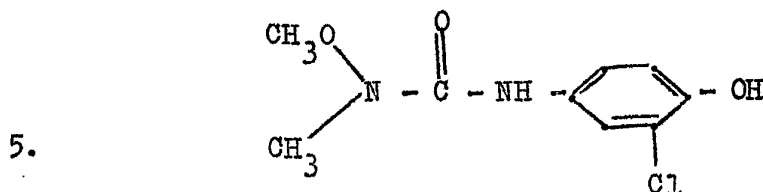
Ejemplo 3

Preparación del compuesto 3.1 de la fórmula





Se calentaron en reflujo durante una noche 40,4 g de urea de la fórmula



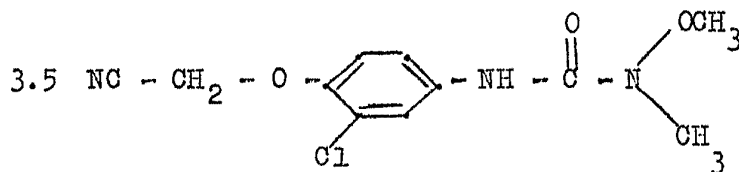
16,7 cc de bromuro de propargilo y 31 g de carbonato potásico en 200 cc de acetona. Después del enfriamiento, se separó por filtración el carbonato potásico y se concentró el filtrado. El producto bruto cristalino que se obtuvo después de las operaciones usuales se recrystalizó en ciclohexano. Punto de fusión: 86-87°C.

De manera análoga se prepararon también los compuestos siguientes:

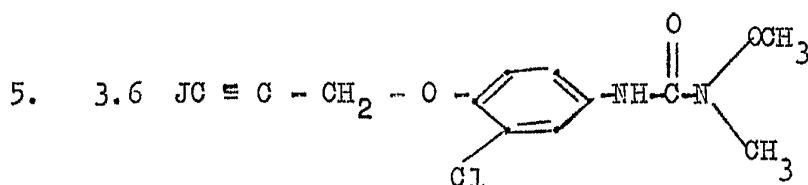
	Compuesto N°	Punto de fusión °C
15.	<chem>CCN(C)C(=O)Nc1ccc(OCC#C)cc1</chem>	75 - 76
20.	<chem>CCN(C)C(=O)Nc1ccc(CCN)cc1</chem>	123 - 125
	<chem>CCN(C)C(=O)Nc1ccc(Cl)cc1</chem>	150 - 152



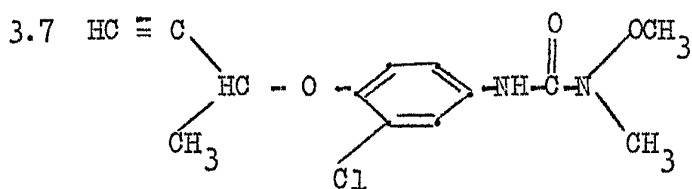
Punto de fusión °C



145

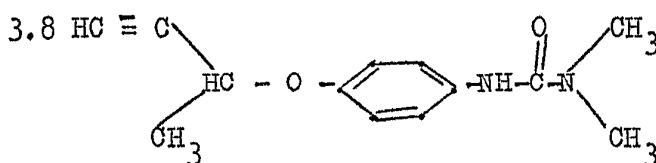


105 - 106



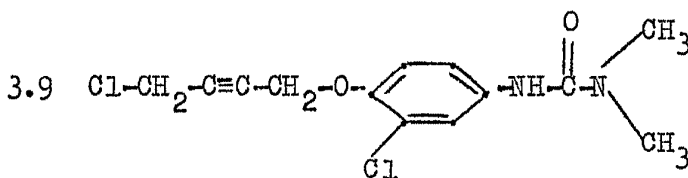
77 - 80

10.

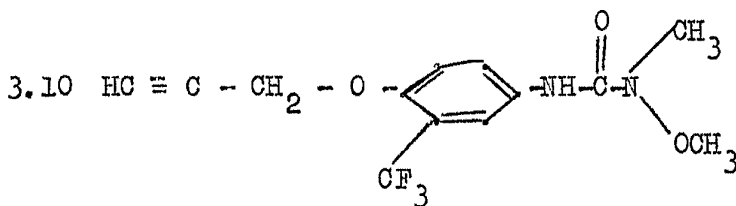


aceite

15.



141 - 142

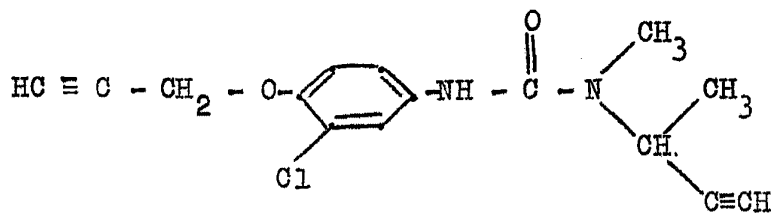


72 - 75

20.

Ejemplo 4

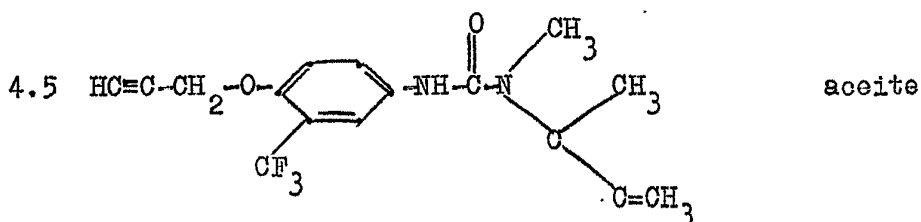
Preparación del compuesto 4.1 de la fórmula



5. En una solución de 12 g de metilhidrobutilamina en 100 cc de acetonitrilo se instilaron a la temperatura del ambiente y agitando 27 g de isocianato de p-propargilo xi-m-clorofenilo en 30 cc de acetonitrilo. Se agitó durante 10 horas, con lo cual el producto se precipitó. El producto bruto resultante se recristalizó en benceno/éter de petróleo. Punto de fusión: 126-127° C.

De manera análoga se prepararon también los compuestos siguientes:

Compuesto nº	Punto de fusión °C
15. 4.2 $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$	aceite
20. 4.3 $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{N}(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_2$	70 - 71
25. 4.4 $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3) - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$	aceite



Ejemplo 5

5. Agente de espolvoreo

Se muelen finamente partes iguales de una materia activa de este invento y de ácido silícico precipitado. De este polvo, por mezcla con caolín o talco, pueden prepararse agentes de espolvoreo, preferentemente con un contenido de materia activa de 1 a 6 %.

10.

Polvos para aspersiones

Para preparar un polvo para aspersiones se mezclan y muelen finamente los compuestos siguientes, por ejemplo;

- 50 partes de materia activa según este invento
- 15. 20 partes de ácido silícico muy adsorbente
- 25 partes de Bolus alba (caolín)
- 1,5 partes de sodio 1-bencil-2-estearil-bencimidazol-6,3'-disulfónico y
- 3,5 partes del producto de reacción de p-tercioctilfenol y óxido de etileno
- 20.

Concentrado de emulsión

Las materias activas de buena solubilidad pueden formularse también como concentrado de emulsión procediendo a mezclar:

- 25. 20 partes de materia activa
- 70 partes de xileno y
- 10 partes de una mezcla de un producto de reacción



de un alquilfenol con óxido de etileno y dodecilsulfonato cálcico.

Al diluir con agua hasta la concentración deseada se origina una emulsión apta para aspersiones:

5. Granulados

Se disuelven 7,5 g de una de las materias activas de la fórmula (I) en 100 cc de acetona y la solución acetonica así obtenida se añade a 92 g de atapulgita granulada. Se mezcla bien todo ello y se extrae el disolvente en el evaporador giratorio. Se obtiene un granulado con 7,5 % de materia activa.

Ejemplo 6

Acción herbicida

Se sembraron en el invernadero las siguientes especies de plantas: Avena, Setaria, Sinapis y Lepidium. El tratamiento de postemergencia de dichas especies vegetales se efectuó con una solución acuosa al 0,06 % de los compuestos 12 días después de la siembra, en el estadio bifoliar a trifoliar y con cantidades de aplicación de 2,5 y 5 kg de substancia activa por hectárea. La evaluación se realizó a los 20 días del tratamiento y condujo al resultado que se expone en la tabla que sigue.

El tratamiento de preemergencia se efectuó con las mismas cantidades de aplicación, pero ya 24 horas después de la siembra.

Compuesto 1.1

	Preemergencia		Postemergencia	
	5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
Avena	8	7	7	5



Setaria	8	8	9	9
Sinapis	9	9	9	9
Lepidium	9	9	9	9

Compuesto 1.2

5.	Preemergencia		Postemergencia	
	5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
Avena	8	6	-	-
Setaria	6	5	-	-
Sinapis	9	9	9	9
10. Lepidium	9	9	9	9

Compuesto 2.1

15.	Preemergencia		Postemergencia	
	5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
Avena	9	9	9	9
Setaria	9	9	9	9
Sinapis	9	9	9	9
Lepidium	9	9	9	9

Compuesto 2.2

20.	Preemergencia		Postemergencia	
	5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
Avena	9	9	-	-
Setaria	9	9	8	-
Sinapis	9	9	9	9
Lepidium	9	9	9	9

25. Compuesto 2.3

25.	Preemergencia		Postemergencia	
	5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
Avena	7	7	-	-
Setaria	8	6	6	-



	Sinapis	9	9	9	6
	Lepidium	9	9	9	9
	<u>Compuesto 2.4</u>				
		Preemergencia		Postemergencia	
5.		5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
	Avena	9	9	9	8
	Setaria	9	9	9	9
	Sinapis	9	9	9	9
	Lepidium	9	9	9	9
10.	<u>Compuesto 2.5</u>				
		Preemergencia		Postemergencia	
		5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
	Avena	8	8	9	9
	Setaria	9	9	9	9
15.	Sinapis	9	9	9	9
	Lepidium	9	9	9	9
	<u>Compuesto 2.6</u>				
		Preemergencia		Postemergencia	
		5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
20.	Avena	9	9	-	-
	Setaria	9	8	-	-
	Sinapis	9	9	9	9
	Lepidium	9	9	9	9
	<u>Compuesto 2.7</u>				
25.		Preemergencia		Postemergencia	
		5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
	Avena	9	9	9	9
	Setaria	9	9	9	9
	Sinapis	9	9	9	9
	Lepidium	9	9	9	9

383768



Compuesto 3.1

	Preemergencia		Postemergencia	
	5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
5. Avena	9	9	9	9
Setaria	9	9	9	9
Sinapis	9	9	9	9
Lepidium	9	9	9	9

Compuesto 3.2

	Preemergencia		Postemergencia	
	5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
10. Avena	9	9	9	-
Setaria	9	9	9	-
Sinapis	9	9	9	9
Lepidium	9	9	9	9

15. Compuesto 3.6

	Preemergencia		Postemergencia	
	5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
Avena	7	7	-	-
Setaria	-	-	-	-
20. Sinapis	9	9	9	9
Lepidium	9	9	9	9

Compuesto 3.7

	Preemergencia		Postemergencia	
	5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
25. Avena	9	9	9	9
Setaria	9	9	9	9
Sinapis	9	9	9	9
Lepidium	9	9	9	9

Compuesto 4.1



	Preemergencia		Postemergencia	
	5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
Avena	9	7	8	7
Setaria	9	9	9	7
5. Sinapis	9	9	9	9
Lepidium	9	9	9	9

Compuesto 4.2

	Preemergencia		Postemergencia	
	5 kg/ha	2,5 kg/ha	5 kg/ha	2,5 kg/ha
10. Avena	-	-	9	8
Setaria	9	9	9	9
Sinapis	7	7	9	9
Lepidium	9	9	9	9

Esquema de evaluación

15.	Nota	Daños en las plantas
	1	ninguno
	2	ligeros
	3	ligeros a medianos
	4	medianos
20.	5	medianos a intensos
	6	intensos
	7	intensos, que en parte conducen al perocimiento
	8	intensos, que conducen al perocimiento
	9	totales (plantas muertas)

25. Ejemplo 7

Acción herbicida

Se sembraron en el invernadero las especies siguientes de plantas: Triticum vulgare, Hordeum, Zea mays, Oryza,

383768



Soja, Gossypium, Digitaria, Alopecurus, Poa, Panicum, Amaran-
thus, Chrysanthemum, Stellaria, Calendula, Linum, Beta,
Brassica e Ipomoea.

El tratamiento de postemergencia de dichas espe-
5. cies vegetales se efectuó con una solución acuosa al 0,06 %
de los compuestos 2.1, 2.2 y 3.1, a los 12 días de la siem-
bra, en el estadio bifoliar a trifoliar y con cantidades de
aplicación de 0,5 l o 2 kg de sustancia activa por hectá-
rea. La evaluación se efectuó unos 20 días después del
10. tratamiento y condujo al resultado que se expone en la ta-
bla que sigue.

El tratamiento de preemergencia se efectuó con
las mismas cantidades de aplicación, a las 24 horas ya de
la siembra.

15.	Especie vegetal	Compuesto 2.1		Compuesto 2.2 Postemergencia 2 kg	Compuesto 3.1	
		preemer- gencia 0,5 kg por hectarea	Poste- mergen- cia 0,5 kg por hectarea		Preemer- gencia 1 kg por hectarea	Poste- mergen- cia 0,5 kg por hectarea
	Triticum	1	-	1	1	1
	Hordeum	1	2	1	-	2
	Zea mays	1	-	1	-	2
20.	Oryza	2	-	-	-	-
	Soja	1	-	-	-	-
	Gossypium	1	-	1	1	-
	Digitaria	9	9	-	9	9
	Alopecurus	8	8	9	-	9
25.	Poa	9	9	9	9	7
	Amaranthus	9	9	9	9	9

383768



Especie vegetal	Compuesto 2.1 Preemer- Postem- gencia gencia 0,5 kg 0,5 kg por hectárea		Compuesto 2.2 Postemergencia 2 kg por hectárea	Compuesto 3.1 Preemer- Postem- gencia gencia 1 kg 0,5 kg por hectárea	
	5. Chrysanthemum	9	9	9	9
Stellaria	9	9	9	9	9
Calendula	9	9	9	9	9
Linum	-	9	-	-	9
Beta	8	9	8	9	9
Brassica	-	9	9	-	9
10. Ipomoea	9	9	9	8	9

Esquema de evaluación

Nota	Daños en las plantas
1	ninguno
2	ligeros
15. 3	ligeros a medianos
4	medianos
5	medianos a intensos
6	intensos
7	intensos, que en parte conducen al perecimiento
20. 8	intensos, que conducen al perecimiento
9	totales (plantas muertas)

Ejemplo 8

Acción sobre el Uromyces Phaseoli (roya de la habichuela)

25. Para comprobar el límite inferior de inhibición, se rociaron cada vez con una suspensión acuosa que conte-



5. nía cantidades crecientes de las sustancias activas unas plantas de habichuelas en el estadio bifoliar. Una vez seco el velo de rociadura, se inficcionaron las plantas con una suspensión fresca de esporas de la roya de la habichuela y a continuación se las mantuvo por un día en una cámara húmeda y luego en el invernadero, a 20-22° C, durante 12 días.

10. Para controles se utilizaron plantas no tratadas, que al expirar el tiempo de incubación presentaron un ataque del 100 %. In evaluación condujo a las concentraciones inhibitoras mínimas siguientes:

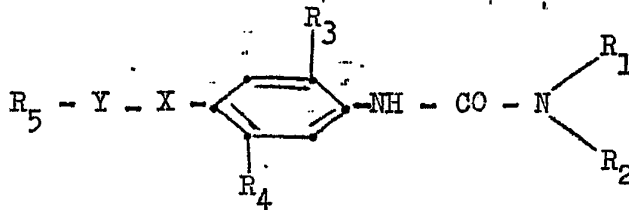
Materia activa nº	Concentración (ppm de sustancia activa)
2.3	100
2.6	300
15. 3.3	100
3.6	300

- . . -

N O T A

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 14199/69 del 19.9.69 y 12095/70 del 12.8.70.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos derivados de la fenilurea, de actividad antiparasitaria correspondientes a la fórmula



5. en la que

R₁ significa hidrógeno o un radical alquílico, alquénílico, alquinílico, alcoxílico o formílico,

R₂ significa un radical alquílico,

10.

R₃ significa hidrógeno o fluor,

R₄ significa hidrógeno, halógeno o un radical alquílico o halogenalquílico,

R₅ significa los grupos $-\text{C}\equiv\text{N}$ o $-\text{C}\equiv\text{CR}_6$ (donde R₆ representa hidrógeno, halógeno, un radical alquílico o un radical haloalquílico),

15.

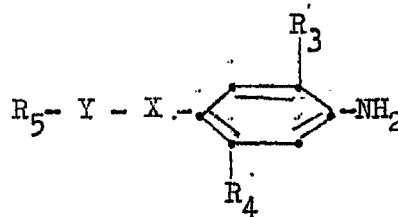
X significa oxígeno o azufre e

Y significa un radical alquilénico, con la salvedad de que, cuando R₃ y R₄ significan hidrógeno y R₅ significa el radical $-\text{C}\equiv\text{CH}$, los

20.

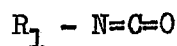
símbolos R₁ y R₂ no son metilo,

caracterizado por hacerse reaccionar una anilina de la fórmula



25.

con un isocianato de la fórmula

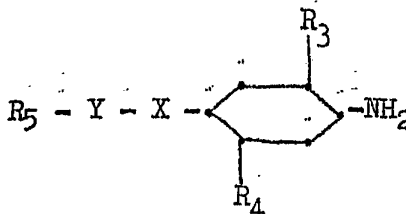




donde los substituyentes R₁, R₃, R₄, R₅, X e Y tienen en estas fórmulas el mismo significado anteriormente indicado.

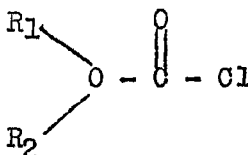
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante del mismo, se hace reaccionar la citada anilina de la fórmula

5.



10.

con un cloruro de carbamoylo de la fórmula

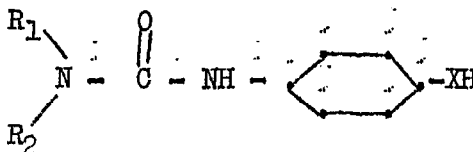


15.

donde R₁ a R₅, X e Y tienen el significado que ya se ha expuesto en la reivindicación 1.

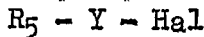
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en otra variante del mismo, se hace reaccionar una urea de la fórmula

20.



con un haluro del tipo

25.



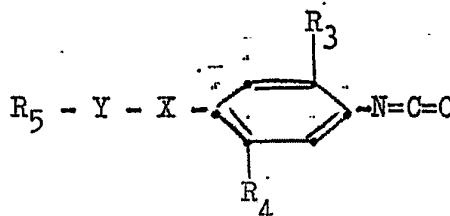
donde los substituyentes R₁, R₂, R₅, X e Y tienen el mismo



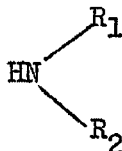
significado que se ha expuesto en la reivindicación 1 mientras que Hal representa cloro, bromo o yodo.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una tercera variante, se hace reaccionar un isocianato de la fórmula

5.



10. con una amina de la fórmula



15.

teniendo en estas fórmulas, R1 a R5, X, e Y el significado que ya se ha expuesto en las reivindicaciones anteriores.

5. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos derivados de la fenilurea.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 41 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 Septiembre de 1970

p.a.

p. p.

JAIMÉ ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

