

385532



Caso 6870/E

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE <u>C07</u>	<u>A01</u>
SUSCLASE <u>C</u>	<u>N</u>

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

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

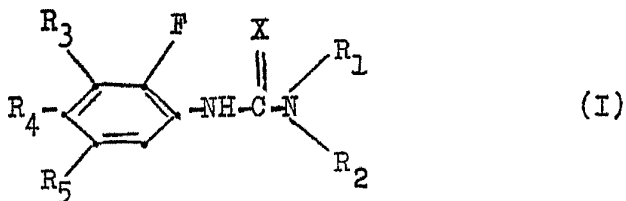
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a N-o-fluorofenilureas, a su preparaci3n y a su empleo como materias activas en los agentes antiparasitarios.

Los compuestos de este invento corresponden a la

5. f3rmula



en la que

10. X significa ox3geno o azufre;



5.  $R_1$  significa un radical alquílico de  $C_1-C_4$ ; un radical alquílico de  $C_1-C_4$  substituido por halógeno, por  $-CN$ , por  $-NO_2$  o por uno o dos radicales alcoxílicos; un radical alquílico de  $C_1-C_4$  interrumpido una o más veces por O, S,  $-SO-$  o  $-SO_2$ ; un radical alquénílico de  $C_2-C_4$ ; un radical haloalquénílico de  $C_2-C_4$ ; un radical alquínílico de  $C_3-C_4$ ; un radical formílico; o un radical alcoxílico de  $C_1-C_4$ ;
10.  $R_2$  significa hidrógeno o un radical alquílico de  $C_1-C_4$ ; mientras que  $R_3, R_4$  y  $R_5$  significan cada uno hidrógeno, átomos de halógeno, radicales de alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxilo de  $C_1-C_4$ , alquiltio de  $C_1-C_4$  o haloalquilo de  $C_1-C_2$ , grupos de nitro, trihalometiltio o sulfonamido, un radical fenoxílico (eventualmente substituido por halógeno, alquilo, alcoxilo,  $NO_2-$ ,  $-CN$  y/o  $-CF_3$ ) o un radical carboalcoxílico
15. y además
20.  $R_2$  representa un radical alquílico de  $C_2-C_4$  cuando  $R_3, R_4$  y  $R_5$  son átomos de hidrógeno y X representa un átomo de oxígeno.
25. Los radicales de alquilo, alquénilo, alquínilo, alcoxilo, alquiltio, haloalquilo y haloalquénilo que entran en cuenta para  $R_1$  hasta  $R_5$  pueden ser de cadena lineal o ramificada. Por "halógeno" deben entenderse los átomos de F, Cl, Br y J.

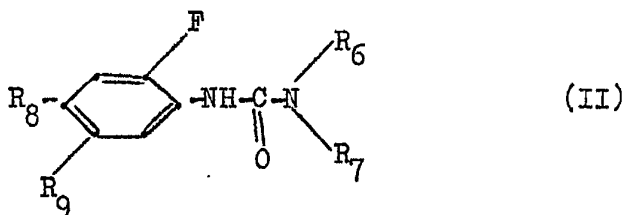
385532



En el cuadro de este invento entran en cuenta, como radicales de alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi-  
 5. tilo, alquiltio, haloalquilo y haloalquenilo, por ejemplo metilo, trifluorometilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo normal, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, alilo, metoxilo, metiltio, propinilo o isobutinilo.

Particular importancia tienen los compuestos de la fórmula

10.



en la que

15.

- R<sub>6</sub> significa un radical alquílico de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenílico de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o alcofílico de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- R<sub>7</sub> significa hidrógeno o un radical alquílico de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- R<sub>8</sub> significa hidrógeno, cloro o bromo; y
- R<sub>9</sub> significa hidrógeno o un radical trifluorometílico,

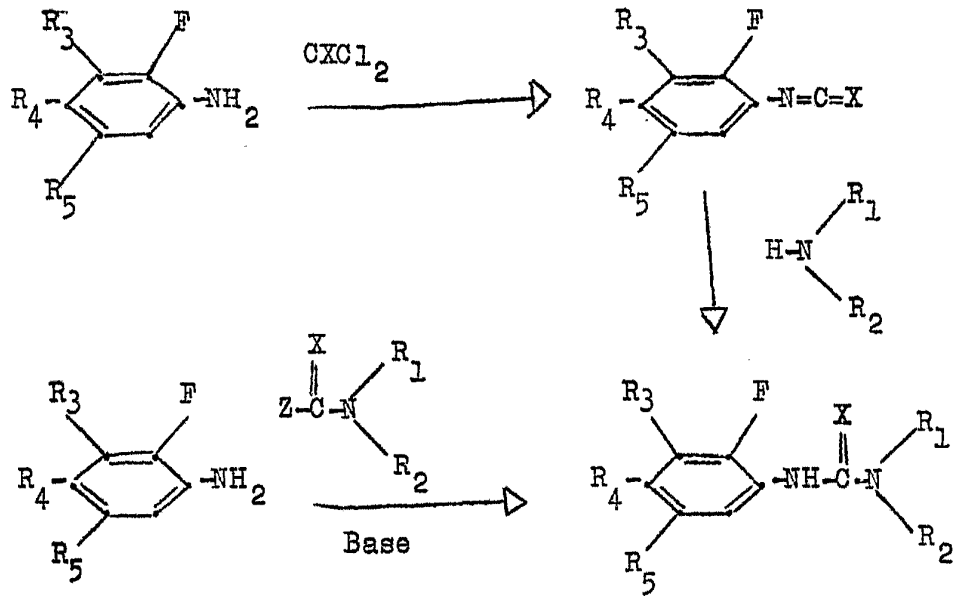
además de que

20.

- R<sub>2</sub> representa un radical alquílico de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> cuando R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> son hidrógeno,

Los compuestos de la fórmula I se preparan por métodos ya conocidos; por ejemplo, según los esquemas reaccionales siguientes:

385532



$R_1$  a  $R_5$  y X tienen aquí el significado que se les ha atribuido en la fórmula I. Z representa un sustituyente desdoblable, como, por ejemplo, cloro, bromo o yodo. En calidad de bases pueden emplearse las orgánicas o las inorgánicas, como, por ejemplo, trietilamina, piridina, carbonato potásico o carbonato sódico. Esta enumeración tiene carácter ilustrativo y no implica limitación.

Los compuestos de la fórmula I presentan amplio espectro de acción biocida y pueden utilizarse para combatir a los más diversos parásitos vegetales y animales.

20.

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. Estas acciones son siempre ventajosas cuando se ha de preparar el terreno útil para una nueva plantación, cuando más quedan

25.

restos de cultivos efectuados antes. La acción herbicida selectiva se logra tanto en el procedimiento de preemergen-



- cia 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, pero especialmente en el maíz, el arroz y el algodón. En este 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 hectarea.
- 5.
10. Sin embargo, los compuestos de la fórmula I tienen además acción fungicida, particularmente contra los hongos fitopatógenos, como, por ejemplo, las especies de Erysiphe cichoracearum, Alternaria, Uromyces y Piricularia.
15. En las concentraciones que para ello se necesitan, no es detectable ningún perjuicio en las plantas.
20. Las materias activas de la fórmula I de acuerdo con este invento pueden utilizarse también para influir en la vegetación por ejemplo, para acelerar la madurez en las plantas por desecamiento prematuro, para aumentar la fructificación, para retardar la floración, para prolongar la conservación en almacén de los productos cosechados o también para impedir resistencia a las heladas. El uso de estas materias activas como inhibidores del crecimiento pueden conducir también a un aumento del rendimiento, no sólo por la represión de las malas hierbas, sino además
25. porque estas materias activas contrarrestan influencias (como, por ejemplo, la temperatura elevada o el abono abundante) que estimulan en sentido indeseado el crecimiento de las plantas de cultivo. Por otra parte, las materias acti-

385532



vas de la fórmula I pueden ser interesantes como herbicidas a larga vista en la extirpación de las malas hierbas pertinaces, cuando la selectividad de las materias activas no basta para excluir una merma del rendimiento de las plantas cultivadas en la época del empleo.

5.

Las materias activas de la fórmula I pueden utilizarse solas o junto con vehículos apropiados y/o otras materias suplementarias. Las materias suplementarias y los vehículos apropiados pueden ser sólidos o líquidos y co-

10.

rresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones como, por ejemplo, materias minerales naturales o regeneradas, disolventes, diluentes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes o abonos. Además, pueden añadirse todavía otros compuestos biocidas. Di-

15.

chos compuestos biocidas pueden pertenecer, por ejemplo, a la clase de las ureas, de los ácidos halosebácicos saturados o insaturados, de los halobenzonitrilos, de los ácidos halobenzoicos, de los ácidos fenoxialquilcarboxílicos, de los carbamatos, de las triacinas, de los nitroalquilfenoles,

20.

de los compuestos de ácido fosfórico orgánicos, de las sales amónicas cuaternarias, de los ácidos sulfamínicos, de los arseniados, de los arsenitos, de los boratos o de los cloratos. En la preparación de agentes de acción herbicida entran en cuenta para la combinación, por ejemplo,

25.

los componentes siguientes:

A) Ureas substituídas

N-fenil-N',N'-dimetil-urea

N-fenil-N-hidroxi-N',N'-dimetil-urea

N-(4-clorofenil)-N'-N'-dimetil-urea

385532



- N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetil-urea
- 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
- 5. N-(3,4-diclorofenil)-N'-metoxi-N'-metil-urea
- 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
- 10. N-(4-clorofenoxifenil)-N',N'-dimetil-urea
- N-(4-clorofenil)-N'-metil-N'-(1-butil-3-il)-urea
- N-benzotiazol-2-il-N',N'-dimetilurea
- N-benzotiazol-2-il-N'-metil-urea
- N-(3-trifluorometil-4-metoxifenil)-N',N'-dimetilurea
- 15. N-(3-trifluorometil-4-isopropoxifenil)-N',N'-  
dimetilurea
- N-(3-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetilurea
- N-(4-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetilurea
- N-(4-clorofenil)-N'-(3'-trifluorometil-4'-cloro-  
20. fenil)-urea
- N-(3,4-diclorofenil)-N'-metil-N'-butilurea
- N-(3-cloro-4-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetilurea
- N-(3-cloro-4-etilfenil)-N',N'-dimetilurea
- N-(3-cloro-4-metilfenil)-N',N'-dimetilurea
- 25. N-(3-cloro-4-etoxifenil)-N'-metil-N'-metoxiurea
- N-(3-cloro-4-metoxifenil)-N',N'-dimetilurea
- N-(hexahidro-4,7-metanoindan-5-il)-N',N'-dimetilurea
- N-(2-metilciclohexil)-N'-fenilurea
- N-(4,6-dicloro-2-piridil)-N'-dimetilurea

385532



- N'-ciclooctil-N,N-dimetilurea  
diclorourea  
N'-4-(4-metoxifenoxi)-fenil-N,N-dimetilurea  
N'-(3-metilfenil)-N,N-dimetiltiurea
5. 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-cloroformamidina
10. tricloroacetato de N,N-dimetil-N'-fenil-urea  
tricloroacetato de N,N-dimetil-N'-4-clorofenil-urea
- B) Triacinas substituidas
15. 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
20. 2-isopropilamino-4-metoxietilamino-6-metilmercapto-s-triacina  
2-metilmercapto-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triacina  
2-metilmercapto-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina
25. 2-metilmercapto-4-etilamino-6-tercibutilamino-s-triacina  
2-metilmercapto-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina  
2-metilmercapto-4-metilamino-6-isopropilamino-

385532



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
- 5. 2-acido-4-metilmercapto-6-isopropilamino-s-triacina
- 2-acido-4-metilmercapto-6-secubutilamino-s-triacina
- 2-cloro-4-isopropilamino-6-(gamma-metoxipropilamino)-s-triacina
- 10. 2-(6-etilamino-4-cloro-s-triacina-2-il-amino)-2-metilpropionitrilo
- 2-cloro-4-detilamino-6-isopropilamino-s-triacina
- 2-metoxi-4,6-bis-(3-metoxipropilamino)-s-triacina
- 15. 2-metilmercapto-4-isopropilamino-6-(3-metoxipropilamino)-s-triacina
- 2-cloro-4-dietilamino-6-etilamino-s-triacina
- 2,4-bis-(3-metoxipropilamino-6-metiltio-1,3,5-triacina
- 2-metiltio-4-isopropilamino-6-(gamma-metoxipropilamino)-1,3,5-triacina
- 20. 2-cloro-4-etilamino-bis-tercibutilamino-s-triacina
- 2-(4-cloro-6-etilamino-1,3,5-triacin-2-il-amino)-2-metil-propionitrilo
- 2-etilamino-4-(1,3-dimetilpropilamino)-6-metilmercapto-s-triacina
- 25. 2-etilamino-4-cloro-6-(1-butin-3-il-amino)-s-triacina

C) Fenoles

dinitro-secubutilfenol o las sales respectivas



5. pentaclorofenol o las sales respectivas  
3,5-dinitro-o-cresol  
2,6-dibromo-4-cianofenol  
2,6-dicloro-4-cianofenol sales + ésteres  
dinitro-tercibutilfenoles sales + ésteres  
dinitro-secuamil-fenol sales + ésteres  
2-etoximetil-4,6-dinitrofenol sales + ésteres  
2-tercibutil-4,6-dinitro-5-  
metilfenol sales + ésteres
10. D) Acidos carboxílicos  
sales y ésteres  
ácido 2,4,6-triclorofenilacético  
ácido 2,3,6-triclorobenzoico y sales  
ácido 2,3,5,6-tetraclorobenzoico y sales  
15. ácido 2,3,5,6-tetraclorotereftálico  
ácido 2-metoxi-3,5,6-triclorobenzoico y sales  
éster 2,4-dinitro-6-secubutil-fenilico de ácido  
ciclopropan-carboxílico  
éster 2,4-dinitro-6-secubutil-fenilico de ácido  
20. ciclopentan-carboxílico  
ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico y sales  
ácido 2-amino-2,5-diclorobenzoico y sales  
ácido 3-nitro-2,5-diclorobenzoico y sales  
ácido 2-metil-3,6-diclorobenzoico y sales  
25. ácido 2,4-diclorofenoxiacético, sales y ésteres  
ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, sales y ésteres  
ácido (2-metil-4-clorofenoxi)-acético, sales y  
ésteres  
ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-propiónico,

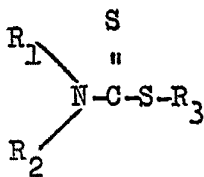
385532

- sales y ésteres
- ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-etil-2,2-dicloropropiónico, sales y ésteres
5. ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)-butírico, sales y ésteres
- 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
- ácido endo-oxo-hexahidroftálico
10. 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
- ácido (+)-2-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico
- sales + ésteres
15. ácido 7-oxabicyclo(2,2,1)heptano-2,3-dicarboxílico
- ácido 4-clorofenoxiacético sales + ésteres
- ácido giberelínico
- ácido indolil-acético
20. ácido indolil-butírico
- ácido (+)-2-(4-cloro-2-metilfenoxi)-propiónico
- sales + ésteres
- N,N-dialiloloroacetamida
- ácido naftil-acético
25. ácido N-1-naftil-ftalimídico sales + ésteres
- ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-picolínico
- sales + ésteres
- ácido tricloroacético
- ácido 4-(2,4,5-triclorofenoxi)-butírico y butílico

385532



- sales + ésteres
- ácido 2,3,5-triyodobenzoico sales + ésteres
- ácido bencimidoxiacético sales + ésteres
- bis-tricloroacetato de etilenglicol
5. dietilamida de ácido cloroacético
- 2,6-dicloro-tiobenzamida
- 2,6-diclorobenzonitrilo
- N,N-dimetil-alfa, alfa-difenilacetamida
- difenilacetonitrilo
10. N-hidroximetil-2,6-dicloro-tiobenzamida
- E) Derivados de ácido carbamínico
- éster isopropílico de ácido carbanílico
- éster metílico de ácido 3,4-dicloro-carbanílico
- éster isopropílico de ácido m-cloro-carbanílico
15. éster 4-cloro-2-butinílico de ácido m-cloro-carbanílico
- éster isopropílico de ácido m-trifluorometil-carbanílico
- carbamato de 2,6-di-tercibutil-4-tolil-N-metilo
- carbamato de 3-(metoxicarbonilamino)-fenil-N-3-tolilo
20. carbamato de 4-cloro-2-butinil-N-(3-clorofenilo)
- 2-isopropilo-4-(metilcarbamoiloxi)-carbamilato de metilo
- y además el dialato, el N,N-dipropil-S-etiltiocarbamato, los molinatos y los ditiocarbamatos de la fórmula
- 25.



385532



en la que

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

5.  $R_1$  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

10.  $R_3$  representa el radical etílico, propílico, -butílico o isobutílico,

entre ellos especialmente

15. el ditiocarbamato de N-butyl-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-aril-S-propilo

20. 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-butyl-N-etil-S-propilo  
el tiocarbamato de N,N,S-tripropilo

lo mismo que

el carbamato de N-(4-aminobenzosulfonil)-metilo  
el carbamato de 1-metil-prop-2-il-N-(3-clorofenilo)

385532



- el carbamato de isopropil-N-(3-clorofenilo)  
el tiocarbamato de S-2,3-dicloroalil-N,N-  
diisopropilo  
el carbamato de S-etil-N,N-dipropiltiol  
5. el ácido N-metil-ditiocarbámico  
el carbamato de S-propil-N-butil-N-etil-tiol  
el carbamato de 3-(m-tolilcarbamoiloxi)-fenilo  
el carbamato de isopropil-N-fenilo  
el ditiocarbamato de 2-cloroalil-N,N-dietilo  
10. el carbamato de metil-N-(3,4-diclorofenilo)  
el carbamato de S-2,3,3-tricloroalil-N,N-diisopropil-tiol  
el carbamato de S-propil-N,N-dipropil-tiol  
el tiociclohexancarbamato de S-etil-N-etilo  
15. el carbamato de 3,4-diclorobencil-metilo  
el carbamato de S-etil-N-hexahidrol-1H-acepin-tiol  
el carbamato de 2,5-di-tercibutil-4-metilfenil-  
N-metilo  
el carbamato de metil-N-(4-nitrobenzosulfonilo)  
20. el (tiocarbamato de) N,N-hexametil-S-isopropilo,  
el carbamato de S-etil-N,N-diisobutil-tiol  
el carbamato de 2-clorobutinil-N-(3-clorofenilo)  
la D-N-etil-2-(fenilcarbamoiloxi)-propionamida  
el carbamato de S-etil-N,N-diisobutil-tiol y  
25. el carbamato de metil-N'-(N'-metoxicarbamoil-  
sulfenililo)

F) Anilidas

3,4-dicloropropionanilida

3-cloro-4-bromopropionanilida

385532



- 3-bromo-4-cloropropionanilida  
3,4-dicloroanilida de ácido ciclopropancarboxílico  
3-cloro-4-bromoanilida de ácido ciclopropancarboxílico
5. 3-bromo-4-cloroanilida de ácido ciclopropancarboxílico
- N-(3,4-diclorofenil)-2-metilpentanamida  
ácido N-1-naftil-ftalamínico  
ácido N-(3-tolil)-ftalamínico
10. 2--metacril-3',4'-dicloro-anilida  
N-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-valeramida  
N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metil-pentanamida  
alfa-cloro-N-isopropil-acetanilida  
2-(alfa-naftoxi)-N,N-dietil-propionamida
15. 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  
2-[(4-cloro-o-tolil)-oxi]-N-metoxi-acetamida y
20. 2-cloro-N-isopropil-acetanilida
- G) Compuestos de fósforo orgánicos  
fosfito de tri-(2,4-diclorofenoxi-etilo)  
amidotiofosfato de O-(2,4-diclorofenil)-O'-metil-N-isopropilo
25. 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  
4,5,7-triclorobenzotiodiazol-2,1,3  
5. 3-amino-1,2,4-triazol  
cloruro de triclorobencilo  
2-fenil-3,1-benzoxacinona  
N-butil-N-etil-2,6-dinitro-4-trifluorometilanilina  
N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-trifluorometilani-  
10. line  
éter 4-trifluorometil-2,4'-dinitro-difenílico  
éter 2,4,6-tricloro-4'-nitrodifenílico  
éter 4-trifluorometil-2,4'-dinitro-3'-metil-  
difenílico  
15. éter 2,4-dicloro-4'-nitro-difenílico  
5-cloro-6-metil-3-tercibutiluracilo  
sulfamato de amonio  
5-bromo-6-metil-3-(1-metil-N-propil)-uracilo  
xantato isopropílico de 1,2,4,5,6,7,10,10-octacloro-  
20. 4,7,8,9-tetrahidro-4,7-metilenindano  
xantato de m-isopropilo  
5-bromo-3-isopropil-6-metiluracilo  
3-ciclohexil-5-metiluracilo  
3-ciclohexil-6-secubutiluracilo  
25. 3-ciclohexil-5-bromouracilo  
3-ciclohexil-5-clorouracilo  
3-ciclohexil-5,6-trimetilen-uracilo  
3-isopropil-5-clorouracilo  
3-isopropil-5-bromouracilo

385532



- 2-cloro-N-etil-4-sulfociananilina  
2,3,6-triclorobenciloxipropanol  
hexacloro-2-propanona  
sulfato sódico de 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-  
5. etilo  
cianato potásico  
éter 2',4'-dinitrofenílico de 3,5-dibromo-  
4-hidroxibenzoaloxima  
éter 2',4'-dinitrofenílico de 3,5-diiodo-  
10. 4-hidroxibenzoaloxima  
acroleína  
arseniatos  
alcohol alquílico  
carbonato de 2,4-dinitrofenil-2,4-dinitro-6-  
15. secubutilfenilo  
5-cloro-2-isopropilbencimidazol  
5-yodo-2-trifluorometilbencimidazol  
3-ciclohexil-6,7-dihidro-1H-ciclopentapirimidin-  
2,4-(3H,5H)-diona  
20. bromuro de 1:1-etilen-2:2-bipiridilio  
sulfato dimetílico de 1,1-dimetil-4,4'-bipiridilio  
disulfuro de di-(metoxitiocarbonilo)  
2-metil-4-(3'-trifluorometilfenil)-tetrahidro-  
1,2,4-oxadiacin-3,5-diona  
25. 1-fenil-4,5-dimetoxi-6-piridazona  
6-cloro-2-difluorometil-3H-imidazo(4,5-b)piridina  
2-tercibutil-6-cloroimidazo-(4,5-b)-piridina  
5-amino-4-bromo-2-fenilpiridacin-3-ona  
hidrato de hexafluoroacetona

385532



- 3,5-dinitro-4-dipropilamino-bencensulfonamida  
cacodilo
- 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N,N-dipropilanilina
- 4-metil-2,6-dinitro-N,N-dipropilanilina
- 5. 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-tiadiazin-2-  
tiona
- sulfato sódico de 2-(2,4-diclorofenoxi)-etilo
- 10. 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona
- disulfuro de bis-(etoxitiocarbonilo) y
- 3,5-dicloro-2,6-difluoro-4-hidroxi-piridina.

- Tales agentes pueden emplearse en forma de soluciones, emulsiones, suspensiones, granulados o agentes de espolvoreo. Las formas de empleo se determinan según la finalidad de uso y deben asegurar la finura de distribución de la substancia activa. En particular para el exterminio total de la vegetación, para el desecamiento prematuro y para el deshoje, puede reforzarse la acción empleando materias de vehículo ya de sí fitotóxicas, como, por ejemplo, fracciones de aceite mineral de punto de ebullición alto o hidrocarburos clorados; por otra parte, la selectividad en la inhibición del crecimiento se manifiesta por lo general claramente cuando se emplean materias de vehículo indiferentes para las plantas, por ejemplo en la lucha selectiva contra las malas hierbas.
- 15.
  - 20.
  - 25.

Para la preparación de soluciones entran en cuenta disolventes como, en particular, los alcoholes (por ejemplo, el alcohol etílico o el isopropílico), las ceto-

385532



5. nas (como la acetona o la ciclohexanona), los hidrocarburos alifáticos (como el queroseno) y los hidrocarburos cíclicos (como el benceno, el tolueno, el xileno, el ciclohexano la tetrahidronaftalina y las naftalinas alquiladas), lo mismo que los hidrocarburos clorados (como el tetraclo-roetano y el cloruro de etileno) y por último también los aceites minerales y vegetales o las mezclas de dichas materias.

10. En el caso de las preparaciones acuosas, se trata por lo general de dispersiones y en particular de emulsiones. 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.

15. En calidad de dispersantes cationactivos, cabe señalar como ejemplos los compuestos amónicos cuaternarios; en calidad de dispersantes anionactivos, por ejemplos 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

20. dispersantes no ionógenos, los éteres poliglicólicos de alcoholes grasos o para-terciálquilfenoles con óxido de etileno. Por otra parte, pueden prepararse también concentrados constituídos por materia activa, dispersantes y eventuales disolventes. Tales concentrados pueden diluirse (por ejemplo, con agua) antes del uso y aparecen entonces en forma de emulsiones o suspensiones.

25. Los agentes de espolvoreo pueden prepararse por mixturación o molienda conjunta de la substancia activa con una materia de vehículo sólida. En calidad de tal en-

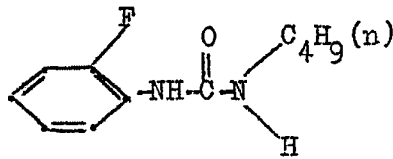
385532



- tran en cuenta, por ejemplo: el talco, la tierra de diatomeas, el caolín, la bentonita, el carbonato cálcico, el ácido bórico, el fosfato tricálcico y también el aserrín de madera o de corcho, 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. Mediante 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.
- 5.
- 10.
- 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  $\text{SiO}_2$ ) 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 substancias activas pero durante la cual se desarrolla la granulación. El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95 %, pero cabe señalar que en la aplicación desde aviones o por medio de otros dispositivos de aplicación apropiados se utilizan concentraciones hasta el 99,5 % o incluso la materia activa pura.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 1

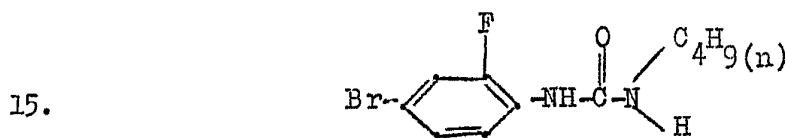
385532



5. A 44,4 g de o-fluoroanilina en 400 cc de benceno absoluto se añadieron a gotas, a 25° C y agitando, 39,6 g de isocianato de n-butilo. Luego se prosiguió la agitación por 10 horas todavía, a la temperatura del ambiente lo que hizo que se precipitara el producto de la reacción. Después de separarlo por filtración, se le secó a 30° C en la cámara de vacío. Punto de fusión: 124-125° C. Rendimiento: 69 g.

(Materia activa nº 1)

Ejemplo 2



20. A una solución de 31,5 g de N-(o-fluorofenil)-N'-(n)-butilurea y 13 g de acetato sódico en 200 cc de ácido acético glacial se añadieron a gotas, a 15-20° C y agitando, 7 cc de bromo en 25 cc de ácido acético glacial. Después de proseguir la agitación por 10 horas, se virtió la mezcla reaccional en agua helada, se separó por filtración el sedimento precipitado y se le lavó con solución sódica y con agua. Después de secar a 30° en la cámara de vacío, el producto cristalizó en acetonitrilo. Punto de fusión: 158-160° C.

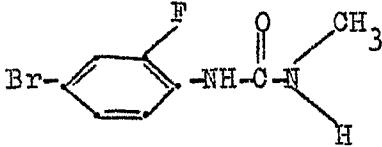
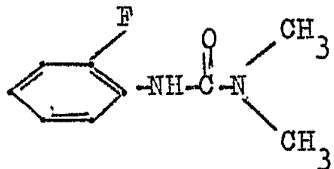
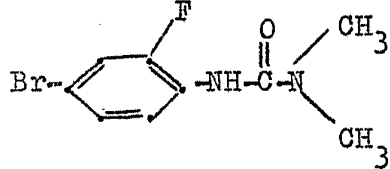
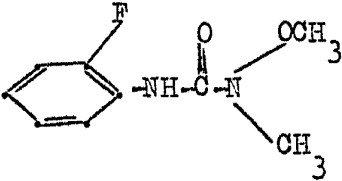
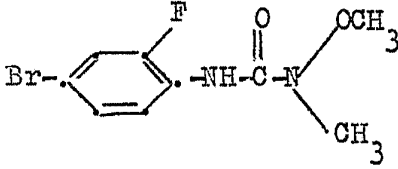
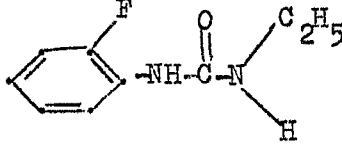
(Materia activa nº 2)

De manera análoga a la descrita en los ejemplos

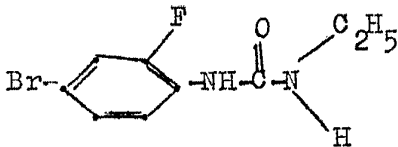
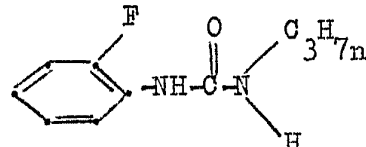
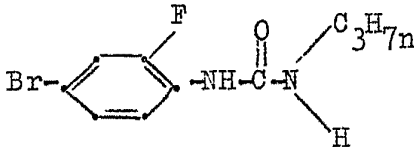
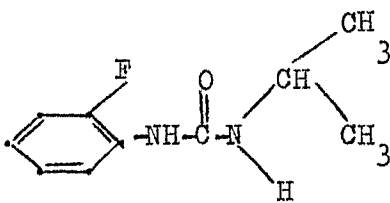
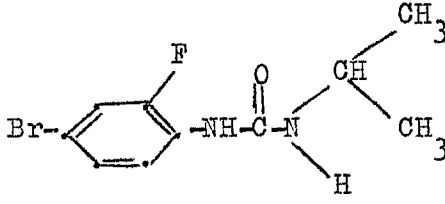
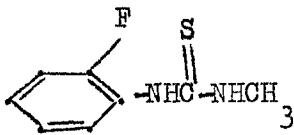
385532



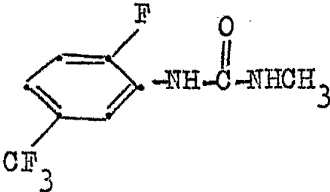
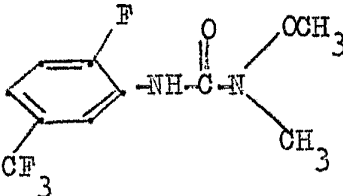
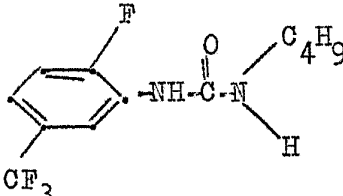
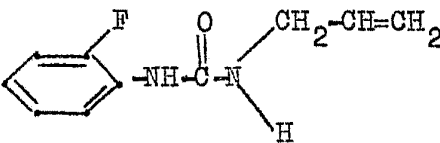
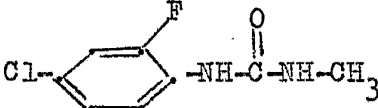
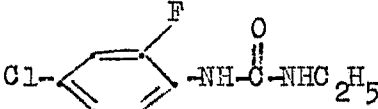
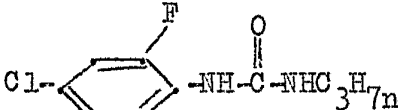
1 ó 2 se prepararon también las materias activas siguientes:

Materia activa		Punto de fusión °C
5.	3) 	214-215
	4) 	80-81
10.	5) 	108-109
15.	6) 	aceite
	7) 	49-50
20.	8) 	115-116



	Materia activa	Punto de fusión °C
5.	9) 	195-197
	10) 	117-118
10.	11) 	184-185
	12) 	163-164
15.	13) 	204-206
20.	14) 	171-72

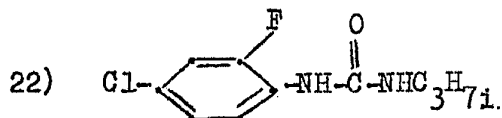


Materia activa	Punto de fusión °C
5.	15)  160-161
	16)  69-70
10.	17)  94-96
15.	18)  181-182
	19)  195-197
20.	20)  174-176
	21)  138-160



Materia  
activa

Punto de fusión  
20



198-202

5.

Ejemplo 3

Agente de espolvoreo

Se molieron finamente partes iguales de una materia activa de este invento y de ácido silícico precipitado. De esta mezcla, por mixturación con caolín o talco, pudieron prepararse agentes de espolvoreo, preferentemente con 1 a 6 % de materia activa.

10.

Polvos para aspersiones

Para preparar un polvo para aspersiones se mezclaron y molieron finamente los componentes siguientes, por ejemplo:

15.

- 50 partes de materia activa según este invento
- 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 de un producto de reacción de para-terciocetilfenol y óxido de etileno

20.

Concentrado para emulsión

Las materias activas de buena solubilidad se formularon también como concentrados de emulsión según la receta siguiente:

25.

Se mezclaron

385532



- 20 partes de materia activa
  - 70 partes de xileno
  - 10 partes de una mezcla a base de un producto de reacción de un alquilfenol con óxido de etileno y de dodecibencensulfonato cálcico.
- 5.

Al diluir con agua hasta las concentraciones deseadas, se originó una emulsión apta para aspersiones.

Granulados

10. Se disolvieron en 100 cc de acetona 7,5 g de una de las materias activas de la fórmula I y la solución acetonica así obtenida se añadió a 92 g de atapulgita granulada. Se mezcló bien todo ello y se extrajo el disolvente en el evaporador giratorio. Se obtuvo un granulado con
15. 7,5 % de materia activa.

Ejemplo 4

Acción herbicida selectiva en el algodón

Se sembraron las especies de plantas siguientes:

20. Gossypium, Poa, Digitaria, Alopecurus, Calendula, Chrysanthemum, Brassica, Inomoea, Stellaria y Amaranthus.

25. El tratamiento de postemergencia de dichas especies de plantas se efectuó con una solución acuosa al 0,1 % del compuesto nº 15 unos 10 a 12 días después de la siembra, en el estadio bifoliar a trifoliar, con una cantidad de aplicación de 1 kg de substancia activa por hectárea.

La evaluación se efectuó unos 20 días después del tratamiento y condujo al resultado que se expone en la tabla que sigue.

El tratamiento de preemergencia con los compues-

# 385532



tos 1, 3, 8, 12 y 15 se efectuó con la misma cantidad de aplicación, pero ya 24 horas después de la siembra. (Evaluación igual que en el tratamiento de postemergencia).

Especie de planta	Compues- to 1 pre 1 kg/ha	Compues- to 3 pre 1 kg/ha	Compues- to 8 pre 1 kg/ha	Compues- to 12 pre 1 kg/ha	Compuesto 15	
					pre 1 kg/ha	post 1 kg/ha
Gossypium	1	1	2	1	1	2
Poa	8	9	-	-	-	9
Digitaria	9	8	7	-	8	8
Alopecurus	-	8	-	-	-	8
Calendula	9	9	-	-	7	8
Chrysanthemum	8	8	8	8	9	9
Brassica	9	9	9	9	8	9
Isomoea	-	9	-	-	8	9
Stellaria	9	9	9	7	9	9
Amaranthus	-	9	9	9	8	-

Nota de evaluación

Daños en las plantas

- |   |   |
|---|---|
| 1 | ninguno   |
| 2 | ligeros   |
| 3 | ligeros hasta medianos                          |
| 4 | medianos  |
| 5 | medianos hasta intensos                         |
| 6 | intensos  |
| 7 | intensos, que en parte conducen al perecimiento |
| 8 | intensos, que conducen al perecimiento          |
| 9 | totales (plantas muertas)                       |



Ejemplo 5

Acción herbicida selectiva en el maíz

Se sembraron las especies vegetales siguientes:

Zea Mays, Digitaria, Poa, Alopecurus, Beta, Calendula, Chrysanthemum, Linum, Brassica, Ipomoea, Stellaria y Amaranthus.

5.

El tratamiento de postemergencia de dichas especies vegetales se efectuó con una solución acuosa al 0,06 % del compuesto nº 3, unos 10 a 12 días después de la siembra, en el estadio bifoliar a trifoliar y con cantidades de aplicación de 1 y 2 kg de substancia activa por hectárea. La evaluación se efectuó unos 20 días después del tratamiento y condujo al resultado que se expone en la tabla que sigue.

10.

Especie de Pasta	Compuesto Post	
	1 kg/ha	2 kg/ha
15. Zea Mays	1	2
Digitaria	8	8
Poa	9	9
Alopecurus	8	8
Beta	8	9
20. Calendula	-	9
Chrysanthemum	9	9
Linum	9	9
Brassica	8	9
Ipomoea	9	9
25. Stellaria	9	9
Amaranthus	9	9



Ejemplo 6

Acción herbicida selectiva en el arroz

Por el método de postemergencia, se ensayó en el arroz acuático el compuesto 9, en cantidades de aplicación de 2 y 4 kg/ha, contra Echinochloa y Eleocharis. La aplicación se efectuó en forma de granulados. Se obtuvieron así los resultados siguientes:

	Cantidades de aplicación en kg/ha	arroz	<u>Echinochloa</u>	<u>Eleocharia</u>
10.	1	1	8	7
	2	1	9	9

La evaluación se basa en las mismas notas que en el Ejemplo 4.

Ejemplo 7

15. Acción herbicida

Se sembraron en el invernadero las especies vegetales siguientes: Avena, Setaria, Sinapis y Lepidium. El tratamiento de postemergencia de dichas especies vegetales se efectuó con una solución acuosa de los compuestos al 0,06 %, 12 días después de la siembra, en el estadio bifoliar a trifoliar y con cantidades de aplicación de 2 a 4 kg de sustancia activa por hectárea. La evaluación se realizó a los 20 días del tratamiento y condujo al resultado que se expone en tabla.

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



## Compuesto 19

	pre		post	
	2 kg/ha	4 kg/ha	2 kg/ha	4 kg/ha
Avena	8	9	9	9
Setaria	9	9	9	9
5. Sinapis	9	9	9	9
Lepidium	9	9	9	9

## Compuesto 20

	pre		post	
	2 kg/ha	4 kg/ha	2 kg/ha	4 kg/ha
Avena	-	6	-	6
10. Setaria	-	6	-	7
Sinapis	9	9	9	9
Lepidium	9	9	9	9

La evaluación se basa en las mismas notas que en el Ejemplo 4.

15.

Ejemplo 8

Para comprobar el límite inferior de inhibición se rociaron plantas de haba en el estadio bifoliar con una suspensión acuosa que contenía cada vez cantidades crecientes de las sustancias activas. Una vez hecha la mojadura, se infectaron las plantas con una suspensión fresca de esporas de la roya de las habas y a continuación de las mantuvo un día en una cámara húmeda y luego durante 12 días en el invernadero, a 20-22° C.

25. Para comparación se utilizaron plantas no tratadas, que transcurrido el tiempo de incubación presentaron un ataque del 100 %. La evaluación condujo a las concentraciones inhibitoras mínimas siguientes:



Materia activa nº	Concentración (ppm de substancia activa)
3	300
15	300
19	100

5.

N O T A

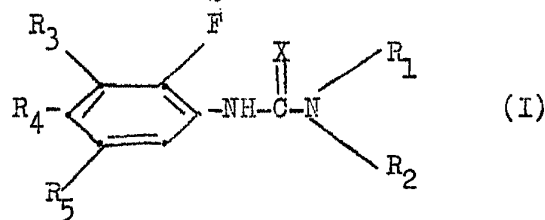
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

10.

1. Procedimiento para la preparación de

N-o-fluorofenilureas de la fórmula

15.



en la que

X significa oxígeno o azufre;

20.

R<sub>1</sub> significa un radical alquílico de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 un radical alquílico de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por halógeno, por -CN, por -NO<sub>2</sub> o por uno o dos radicales alcoxicos; un radical alquílico de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> interrumpido una o más veces por O, S, -SO- o -SO<sub>2</sub>; un radical alquénico de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; un radical haloalquénico de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; un radical alquínico de C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>; un radical formilico; o un radical alcoxicos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

25.

R<sub>2</sub> significa hidrógeno o un radical alquílico de

*MGE*

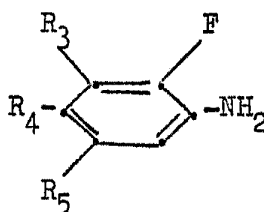
38552



C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

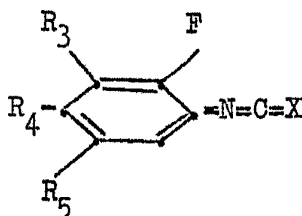
mientras que

5. R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> significan cada uno hidrógeno, átomos de halógeno, radicales de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, grupos de nitro, trihalometiltio o sulfonamido, un radical fenoxílico (eventualmente substituido por halógeno, alquilo, alcoxilo, NO<sub>2</sub>-, -CN y/o -CF<sub>3</sub>) o un radical carboalcoxílico y además
10. R<sub>2</sub> representa un radical alquílico de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> cuando R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son átomos de hidrógeno y X representa un átomo de oxígeno;
15. caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



20.

con fosgeno o tiofosgeno y hacerse reaccionar el compuesto originado, de la fórmula



25.

con el compuesto de la fórmula  $\text{HN} \begin{matrix} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{R}_2 \end{matrix}$ .

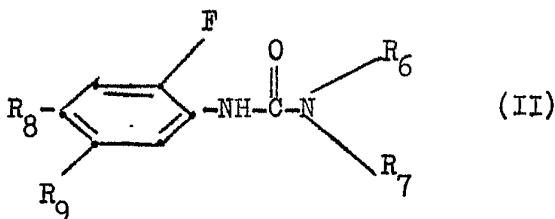
*MCE*



# 385532

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse preferentemente aquellos compuestos según la fórmula general (I) que presentan la estructura

5.



10.

en la que

R<sub>6</sub> significa un radical de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o de alcoxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

15.

R<sub>7</sub> significa hidrógeno o un radical de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>8</sub> significa hidrógeno, cloro o bromo;

y

R<sub>9</sub> significa hidrógeno o un radical trifluorometílico,

20.

además de que

R<sub>2</sub> representa un radical de alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> cuando R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> son hidrógeno.

3. Procedimiento para la preparación de N-o-fluorofenilureas.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 hojas folidas y escritas a máquina por una sola hoja.

*MLC*

- 3 4 -

385532



Madrid, a 13 de Noviembre 1970

CIBA-GEIGY AG

p. a.

p. p.

JOSE ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

*mce*