



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>07</u> <u>A01</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>N</u>

P.- 46.508

Nº 1324/2º ad./E

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

386965

2º CERTIFICADO DE ADICION

en

386965

E S P A Ñ A

Por VEINTE años

A nombre de ROUSSEL-UCLAF

entidad francesa

establecida en 35 Boulevard des Invalides, París, Francia

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
 PRINCIPAL Nº 375.615, SOLICITADA EL 19-1-70, por:
 "Un procedimiento de preparación de las nuevas N-
 alcohol-N-(tetrahidropiranyl-2)-N'-(X, Y-fenil)
 ureas" (Clase Internacional C07d, A01n)

10-12-70

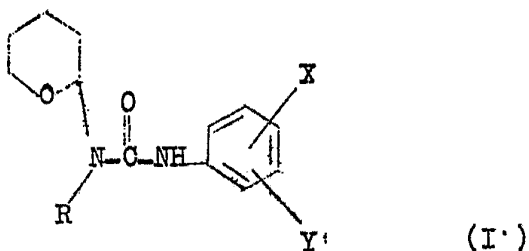
386965



En la patente principal número 375.615 se ha descrito un procedimiento de preparación de las N-alcohol-N-(tetrahidropiranyl-2)-N'-(X,Y-fenil) ureas, de fórmula I

5

10



15

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 nitró o un grupo trifluorometilo.

20

El presente certificado de adición tiene como objeto un procedimiento de preparación de N-alcohol-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(X',Y'-fenil)-ureas cuya estructura se asemeja a la de las ureas de fórmula I.

25

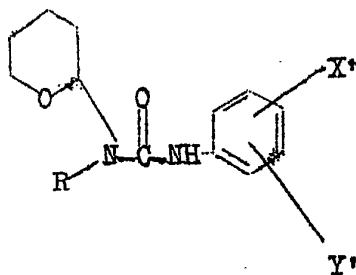
Estos compuestos están representados por la fórmula general I'

386965

3.10



5



(I')

10

15

20

25

en la cual R representa un radical alcohilo infe-
 rior, X' representa un radical alcohiloxi infe-
 rior, un radical alcohilo inferior, un grupo alque-
 niloxi inferior, eventualmente sustituido por uno
 o varios átomos de cloro o de bromo, un grupo alco-
 hiloxicarbonilo inferior, un grupo alcohiltio infe-
 rior, un grupo alcohilsulfinilo inferior, o un gru-
 po alcohilsulfonilo inferior e Y' representa un
 átomo de hidrógeno, de cloro, de bromo, un radical
 alcohiloxi inferior, un radical alcohilo inferior,
 un grupo alqueniloxi inferior eventualmente susti-
 tuído por uno o varios átomos de cloro o de bromo,
 un grupo alcohiloxicarbonilo inferior, un grupo al-
 cohiltio inferior, un grupo alcohilsulfinilo infe-
 rior o un grupo alcohilsulfonilo inferior.

Entre los compuestos de fórmula I', -

386965



se citarán especialmente:

- la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(4'-para-metoxifenil)-urea,
- 5 - la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-meta-metoxifenil)-urea,
- la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-cloroaliloxi)-fenil-urea,
- la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-cloroaliloxi)-fenil-urea;
- 10 - la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(2'-orto-carbometoxifenil)-urea,
- la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-meta-metiltio)-fenil-urea,
- 15 - la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-meta-metilsulfinil)-fenil-urea,
- la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-meta-metilsulfonil)-fenil-urea,
- la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-meta-cloro-4'-para-metoxi)-fenil-urea,
- 20 - la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-meta-cloro-4'-para-metil)-fenil-urea.

Los compuestos de fórmula I' están dotados de notables propiedades pesticidas, especial-

25

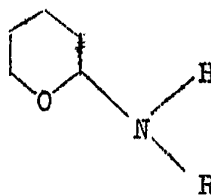
386965



mente herbicidas, que los hacen aptos para ser utilizados en la agricultura en la lucha contra los organismos perjudiciales y especialmente en la lucha contra las malas hierbas.

5 Las propiedades herbicidas de estos -
compuestos pueden ser puestas en evidencia por en-
sayos sobre plantas representativas de grandes fa-
milias botánicas tales como avena, trigo, maíz, co-
lla de zorra (gramíneas), romolacha (quenopodiáceas),
10 crisantemo (compuestas), trébol (papilionáceas), li-
no (lináceas) y mostaza (crucíferas).

El procedimiento de preparación de --
los compuestos I' está caracterizado esencialmente
porque se hace actuar la N-alcohol-N-(2-tetrahidro-
15 pironil)-amina, de fórmula

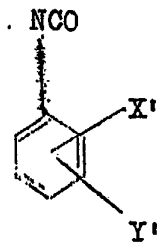


20

on que R conserva el significado antedicho, con un
isocianato de fenilo X', Y'-sustituído de fórmula

25

386965



10

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

15

La condensación de la N-alcohol-N-(2-tetrahidropiranyl) amina con el isocianato de fenilo X', Y'-sustituído se efectúa en el seno de un di solvente orgánico tal como éter etílico, éter isopropílico o tetrahidrofurano.

20

Las nuevas ureas sustituidas, obtenidas por el procedimiento del invento, se pueden emplear para la preparación de composiciones pesticidas, especialmente herbicidas, que contienen como materia activa un compuesto I', al que se añaden eventualmente uno o varios otros agentes pesticidas y uno o varios productos que influyen sobre el crecimiento de las plantas.

25



386965

Estas composiciones pueden presentarse bajo forma de polvos, granulados, suspensiones, emulsiones, soluciones que contienen especialmente, además de los principios activos, agentes tensioactivos catiónicos, aniónicos o no iónicos, polvos inertes, tales como talco, arcillas, silicatos, kieselguhr, etc., un vehículo tal como agua, alcohol, hidrocarburos u otros disolventes orgánicos, un aceite mineral, animal o vegetal, etc.

Como composición herbicida, se podrá emplear por ejemplo un polvo humectable que contiene 25 % de N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-[para-(3-cloroaliloxi)-fenil]-urea, 15 % de Ekapersol "S" (producto de condensación del naftalénsulfonato de sodio), 0,5 % de Brécolane N.V.A. (alcohol-naftalénsulfonato de sodio), 34,5 % de Zéosil 39 (sílice hidratada sintética obtenida por precipitación) y 25 % de Vercoryl "S" (caolín coloidal).

Las composiciones herbicidas utilizadas contienen preferentemente de 10 a 80 % de materia activa.

Estas composiciones pueden ser utilizadas para la lucha pesticida, especialmente herbicidas.

La N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-

386965



amina está descrita por C. GLACET y D. VERON C.R. -
Académie des Sciences 248 1347 (1959).

El isocianato de para-metoxifenilo -
está descrito en Beilstein 13, 847, I, 171.

5

El isocianato de (orto-carbomotoxi)-
fenilo está descrito en la patente holandesa 64.07857;
el isocianato de 3-cloro-4-metoxifenilo está descri-
to en la patente USA 2.689.861.

10

Los otros isocianatos de fenilo sus-
tituidos se obtienen de manera análoga por acción -
del fosgeno sobre la anilina sustituida convenien-
te. Ejemplos de estos preparados están dados en --
la parte experimental.

15

El isocianato de para-(3-cloroalilo--
xi)-fenilo se prepara por acción del fosgeno sobre
el 1-(para-aminofenoxi)-3-cloro-2-propeno, el cual
se obtienen por reducción del 1-(para-nitrofenoxi)
3-cloro-2-propeno. Este último compuesto se obtie-
ne por acción del 1,3-dicloropropano sobre el para-
nitrofenato de sodio.

20

El mismo tipo de preparación se apli-
ca al isocianato de meta-(3-cloroaliloxi)-fenilo.

25

Los ejemplos siguientes ilustran el -
invento, pero sin conferirle ningún carácter limita-
tivo.

386965

310



Preparación:

I/ Isocianato de para-(3-cloroaliloxi)-fenilo

5

Etapa A: 1-(para-nitrofenoxi)-3-cloro-2-propeno.

10

15

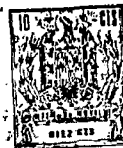
20

25

en 890 cm³ de dimetilformamida se introducen 426 g de para-nitrofenato de sodio, y después 308 g de 1,3-dicloropropeno, se agita durante 20 horas a 100^o C, se enfría, se vierte la mezcla de reacción en agua, se extrae la fase acuosa con cloroformo, se reúnen los extractos clorofórmicos, se lavan sucesivamente con agua, con una solución acuosa 1 N de sosa y después con agua, se socan, se concentran hasta sequedad por destilación bajo presión reducida y se obtienen 490 g de 1-(para-nitrofenoxi)-3-cloro-2-propeno bruto utilizado tal como está para la etapa siguiente.

Este producto bruto es una mezcla de aceite y de cristales. Se separan los cristales por filtración con succión, se lavan con éter de petróleo, y se obtiene el 1-(para-nitrofenoxi)-3-cloro-2-propeno, P. de f. = 88^oC.

386965



Análisis: $C_9H_8ClNO_3$ (213,62)

Calculado: C% 50,60; H% 3,78; Cl% 16,6; N: 6,55

Encontrado: 50,9 3,9 16,8 6,8

5

Etapa B: 1-(para-aminofenoxi)-3-cloro-2-propeno.

10

15

20

En 214 g de granalla de fundición y 300 cm³ de agua se introducen lentamente 30 cm³ de solución acuosa de ácido clorhídrico de 22° Bé, se calienta a reflujo y se introducen en una hora aproximadamente 214 g (1-(para-nitrofenoxi)-3-cloro-2-propeno, se agita durante 2 horas a reflujo, se enfría, se lleva a pH = 10 con carbonato de sodio, se elimina el material insoluble por filtración, se extrae la fase acuosa con cloruro de metileno, se lavan con agua las fases clorometilónicas reunidas, se secan, se concentran hasta sequedad por destilación bajo presión reducida y se obtienen 177 g de 1-(para-aminofenoxi)-3-cloro-2-propeno, que se utiliza tal como está para la etapa siguiente.

25

386965



Etapa C: Isocianato de para-(3-cloroaliloxi)-feni-
lo.

5 En 150 cm³ de solución toluénica de fosgeno al 20 %, se introduce una solución de 34 g de 1-(para-aminofenoxi)-3-cloro-2-propeno en 240 cm³ de tolueno, se calienta a reflujo la suspensión obtenida, se mantiene el reflujo durante 3 horas con borboteo de fosgeno, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se rectifica el residuo y se obtienen 23,5 g de isocianato de para-(3-cloro-aliloxi)-fenilo. P. de eb. = 104° C, bajo 0,3 mm de mercurio.

10
15 Por lo que se sabe, este compuesto no está descrito en la bibliografía.

II/ Isocianato de meta-(3'-cloroaliloxi)-fenilo.

20 Etapa A: 1-(meta-nitrofenoxi)-3-cloro-2-propeno.

25 En 210 cm³ de dimetilformamida, se introducen 155 g de meta-nitrofenato de sodio, y después 108 g de 1,3-dicloropropeno, se agita durante 20 --

386965

13 ENE



5 hora a 100° C, se enfría, se vierte la mezcla de -
reacción en una mezcla de agua y de hielo, se aí-
la el precipitado formado por filtración con suc-
ción, se lava con agua, con sosa 1 N, después con
agua, se seca, y se obtienen 78 g de 1-(meta-nitro-
fenoxi)-3-cloro-2-propeno.

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

10 Etapa B: 1-(meta-aminofenoxi)-3-cloro-2-propeno.

15 En 310 cm³ de agua y 33,5 cm³ de solu-
ción acuosa de ácido clorhídrico de 22° Bé, se in-
troducen 78 g de 1-(meta-nitrofenoxi)-3-cloro-2-
propeno y después, a 20° C, 78 g de hierro colado -
pulverizado, se agita durante 4 horas y 30 minutos
a 100° C, se elimina el material insoluble por fil-
tración, se extrae la fase acuosa con cloruro de --
20 metileno, se lava la fase clorometilénica con agua,
se seca, se concentra hasta sequedad por destila-
ción bajo presión reducida, se rectifica el residuo
y se obtienen 43,4 g de 1-(meta-aminofenoxi)-3-clo-
ro-2-propeno. P. de eb. = 122° C bajo 0,2 mm de --
25

386965



mercurio, $n_D^{19} = 1,5877$.

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

5

Etapa C: Isocianato de meta-(3'-cloroaliloxi)-fenilo.

10

En 160 cm³ de solución toluénica de fosgeno al 20 %, se introduce una solución de 42 g de 1-(meta-aminofenoxi)-3-cloro-2-propeno en 400 cm³ de tolueno, se calienta a reflujo la mezcla de reacción y se mantiene en reflujo durante 3 horas con borboteo de fosgeno, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se rectifica el residuo y se obtienen 29 g de isocianato de meta-(3'-cloroaliloxi)-fenilo. P. de eb. = 123° C bajo 0,4 mm de mercurio, $n_D^{19} = 1,5623$.

15

20

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

III/ Isocianato de 3-metilfenilo.

25



386965

5 En 210 cm³ de solución toluénica al -
20 % de fosgeno, se introducen 42 g de meta-metil--
tíoanilina (producto descrito en el diccionario de
Beilstein 13, I 141, II, 218) en solución en 250 --
cm³ de tolueno, se agita durante 3 horas y 30 minu-
tos a 75^o C, se deja durante 15 horas a la tempera-
tura ambiente, se elimina el tolueno por destila- -
ción bajo presión reducida y se obtienen 45 g de --
isocianato de 3-metiltio-fenilo. P. de ob. = 82^o C
10 bajo 0,4 mm de mercurio, $n_D^{21} = 1,6030$.

Por lo que se sabe, este compuesto no es-
tá descrito en la bibliografía.

15 De manera análoga, por acción del fos-
geno sobre la anilina conveniente, partiendo de --
la 3-metilsulfinil-anilina (Beilstein 13, I, 141),--
se obtiene el isocianato de 3-metilsulfinil-feni- -
lo.

20 Partiendo de la 3-metilsulfonil-ani--
lina (Beilstein 13, I, 141), se obtiene el isociana
to de 3-motilsulfonil-fenilo, P. de ob. = 163^o C ba
jo 33 mm de mercurio.

25 Partiendo de la 3-cloro-4-metil-ani-
lina (Beilstein 12, 988, I, 435, II, 530) se obtio-
ne el isocianato de 3-cloro-4-metilfenilo, P. de ob.
= 90^o C bajo 2 mm de mercurio.

13 ENE 1970



386965

Partiendo de la meta-metoxi-anilina -
(Beilstein 13, 404, I, 129, II, 211) se obtiene el
isocianato de meta-metoxifenilo, P. de eb. = 108°C
bajo 22 mm de mercurio, $n_D^{22} = 1,5460$

5

Por lo que se sabe, estos compuestos
no están descritos en la bibliografía.

Ejemplo I: N-metil-N-(2-tetrahidropira-
nil)-N'-(4'-metoxifenil)-urea.

10

En 100 cm² de tetrahidrofurano se di-
suelven 29,8 g de isocianato de para-metoxifenilo, -
se introduce lentamente una solución de 25,3 g de -
N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)amina en 50 cm³ de -
tetrahidrofurano, se agita durante 16 horas a 20° -
C, se aísla el precipitado formado por filtración -
con succión y se obtienen 46,5 g de N-metil-N-(2-
tetrahidropiranyl)-N'-(4'-metoxifenil)-urea, p. de f.
= 154°C.

15

20

Una muestra de este producto es cris-
talizada en etanol, P. de f. = 154°C.

Análisis: C₁₄H₂₀N₂O₃ (264,33)

25

386965



Calculado: C% 63,61; H% 7,63; N% 10,60

Encontrado: 63,4 7,6 10,9

5

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

El isocianato de para-metoxifenilo está descrito en Beilstein 13, 487 y I., 171.

10

Ejemplo II: N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-metoxifenil)-urea.

15

En 100 cm³ de tetrahidrofurano se introducen 29,8 g de isocianato de meta-metoxifenilo y después, a 20° C, en 30 minutos, 25,3 g de N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-amina en solución en 50 cm³ de tetrahidrofurano, se agita durante 4 horas a la temperatura ambiente, se aísla el precipitado formado por filtración con succión, se lava, se seca y se obtienen 16,4 g de N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-metoxifenil)-urea, P. de f. = 104° C.

20

25

Se concentran las aguas madres por destilación bajo presión reducida, se aísla el precipitado formado por filtración con succión y se

386965



obtienen 33,4 g de la segunda tanda de N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-metoxifenil)-urée. P. - f. = 104° C.

5 Una muestra de este producto es cristallizada en etanol. P. de f. = 104° C.

Análisis: $C_{14}H_{20}N_2O_3$ (264,33)

Calculado: C% 63,61; H% 7,63; N% 10,6

10 Encontrado: 63,4 7,7 10,9

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

15 EJEMPLO III.- N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-para-(3-cloroaliloxi)-fenil/urée.

20 En 300 cm³ de tetrahidrofurano se disuelven 22 g de isocianato de para-(3-cloroaliloxi)-fenilo (isómero E + isómero Z), se introduce lentamente una solución de 12,4 g de N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-amina en 70 cm³ de tetrahidrofurano, se agita durante 16 horas a 20° C, se elimina por filtración el material insoluble formado, se --

25

386965



5 concentra el filtrado hasta sequedad, se lavan los cristales resultantes con éter isopropílico, se secan y se obtienen 31 g de N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-[para-(3-cloroaliloxi)-fenil]urea, p. de f. = 118° C.

Una muestra de este producto es cristalizada en una mezcla de éter isopropílico y de acetato de etilo (1/1), P, de f. = 118° C

10 Análisis: $C_{16}H_{21}ClN_2O_3$ (324,81)

Calculado: C% 59,16; H% 6,51; Cl% 10,92; N% 8,63

Encontrado: 58,9 6,2 11,1 8,7

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

Ejemplo IV: N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-[meta-(3-cloroaliloxi)-fenil]urea.

20

25 En 380 cm³ de tetrahidrofurano se disuelven 29 g de isocianato de meta-(3'-cloroaliloxi)-fenilo, (isómero E + isómero Z), se introduce lentamente una solución de 16 g de N-metil-N-(2-tetra-

386965



hidropiranyl)amina en 100 cm³ de tetrahydrofurano, se agita durante 16 horas a 20° C, se elimina por filtración el material insoluble formado, se concentra el filtrado hasta sequedad por destilación, se lavan los cristales resultantes con éter isopropílico, se secan, y se obtienen 35 g de N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-[meta-(3-cloroaliloxi)fenil]-urea, P. de f. = 90° C.

Una muestra de este producto es cristalizada en una mezcla de acetato de etilo y de éter isopropílico, P. de f. = 90° C.

Análisis: C₁₆H₂₁ClN₂O₃ (324,81)

Calculado: C% 59,16; H% 6,51; Cl% 10,92; N% 8,63

Encontrado: 59,3 6,5 10,9 8,6

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

Ejemplo V: N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(2-carbometoxifenil)-urea.

En 120 cm³ de éter isopropílico se di-



386965

5
10
15
20
25

suelven 26,4 g de N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl) amina, se introduce lentamente una solución de 40 g de isocianato de orto-carbometoxi-fenilo en 240 cm³ de éter isopropílico, se calienta a reflujo la mezcla de reacción, se mantiene en reflujo durante 30 minutos, se agita a 20° C durante 17 horas, se concentra hasta sequedad por destilación, se lava el precipitado resultante con éter de petróleo, se seca, se purifica el producto resultante por cromatografía sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de benceno y acetona (9-1), se cristaliza en éter de petróleo y se obtienen 36,6 g de N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(2'-carbometoxi-fenil)-urea, P. de f. = 72° E.

Análisis: C₁₅H₂₀N₂O₄ (292,33)

Calculado: C% 61,62; H% 6,90; N% 9,59

Encontrado: 61,7 6,9 9,7

20
25

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

El isocianato de (orto-carbometoxi)-fenilo está descrito en la patente holandesa 64 07857.

386965



Ejemplo VI: N-metil-N-(2-tetrahidropirani-
nil)-N'-(3-metiltiofenil)-urea.

5 En 200 cm³ de éter isopropílico se in-
troducen 82,6 g de isocianato de meta-metiltiofo-
nilo y después, lentamente, una solución de 57,6 g
de N-metil-N-(2-tetrahidropirani)-amina en 200 - -
cm³ de éter isopropílico, se agita durante 1 hora -
a la temperatura ambiente, se aísla el precipita-
10 do formado por filtración con succión, se lava, se
seca, y se obtienen 135 g de N-metil-N-(2-tetrahi-
dropirani)-N'-(3-metil-tio-fenil)-urea), P. de f.
= 107° C.

15 Una muestra es cristalizada en etanol,
P. de f. = 107° C.

Análisis: C₁₄H₂₀N₂O₂S (280,38)

Calculado: C% 59,97; H% 7,19; N% 9,99; S% 11,43

20 Encontrado: 60,3 7,4 10,1 11,4

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

25 De manera análoga, por condensación -



386965

de la N-metil-N-(2'-tetrahidropiranyl)-amina con --
los isocianatos de fenilo sustituidos convenientes,
partiendo de isocianato de 3-metilsulfinil-fenilo --
se obtiene la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-
5 (3'-metilsulfinilfenil)-urea, partiendo del isocia-
nato de 3-metilsulfonil-fenilo se obtiene la N-mo--
til-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-(3'-motilsulfonilfo-
nil)-urea, p. de f. = 153° C.

Partiendo del isocianato de 3-cloro-
10 4-metoxifenilo se obtiene la N-metil-N-(2-tetrahi--
dropiranyl)-N'-(3'-cloro-4'-metoxifenil)-urea, p. -
de f. = 125° C.

Partiendo del isocianato de 3-cloro-
4-metilfenilo, se obtiene la N-metil-N-(2-tetrahi-
15 dropiranyl)-N'-(3'-cloro-4'-metilfenil)-urea, P. -
de f. = 133° C.

Por lo que se sabe, estos compuestos
no están descritos en la bibliografía.

20

Estudio de las propiedades herbicidas.

25

Los 9 vegetales utilizados (avena, re-
molacha, trigo, crisantemo, lino, maiz, mostaza, --
trébol y cola de zorra) son cultivados en una cubo-

386965



5 ta de cultivo (23 x 14 x 4 cm) con doble fondo y -
riego por la parte inferior, las 9 especies son co-
locadas, a razón de 20 granos por especie, en lí- -
neas separadas en 3 cm, en una cubeta única, y se -
efectúan 4 repeticiones para cada concentración. -
Las condiciones de cultivo son las siguientes: - -
temperatura $20 \pm 2^{\circ}$ C, humedad aproximadamente - -
60 %, iluminación por tubo fluorescente (luz del --
día + blanco brillante) desde las 6 horas a las 22
10 horas, cada día. La mezcla de tierra utilizada es-
tá compuesta por 10 volúmenes de tierra normal, 10
volúmenes de arena de río y 2 volúmenes de turba.

15 Para los ensayos de antes del brote, -
el tratamiento se efectúa veinticuatro horas des- -
pués de la siembra y el primer riego se efectúa - -
por aspersión de manera que se arrastre una parte -
del producto al nivel de los granos.

20 Para los ensayos de después del brote,
el tratamiento se efectúa después de 21 días de cul-
tivo, sobre las partes aéreas.

25 En los dos casos, el producto a os-
tudiar es aplicado, en condiciones normalizadas, --
con la ayuda de un micro-pulverizador, en dosis de -
10; 5; 2,5 kg/hectárea y con una dilución correspon-
diente a 560 litros/hectárea.

386965



Se efectúan igualmente ensayos testigo sin tratamiento.

5 El control final se efectúa por pesada de las plantículas, 21 días después del tratamiento para los ensayos de antes del brote y 15 días después del tratamiento para los ensayos de después del brote.

10 Los resultados son expresados en porcentaje de reducción de la vegetación P:

$$P = \frac{\text{peso de las plantículas testigo} - \text{peso de las plantículas tratadas}}{\text{peso de las plantículas testigo}} \times 100$$

15 Estos ensayos aplicados especialmente a la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-[para-(3-cloroaliloxy)-fenil]-urea y la N-metil-N-(2-tetrahidropiranyl)-N'-[meta-(3-cloroaliloxy)-fenil]-urea hacen aparecer para estos compuestos una actividad herbicida marcada.

20

25

310



386965

5 Esta solicitud que corresponde a la --
presentada en Francia, el 2 de enero de 1.970, bajo
el número 70-00043, se acoge a los beneficios del --
artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

10

- R E I V I N D I C A C I O N E S -

15

20 Los puntos de invención, propia y nue-
va que se presentan para que sean objeto de esta so-
licitud de Certificado de Adición, en España, por --
VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Mejoras introducidas en el objeto --
de la patente principal número 375.615, solicitada
el 19 de enero de 1970, por: "Un procedimiento de --

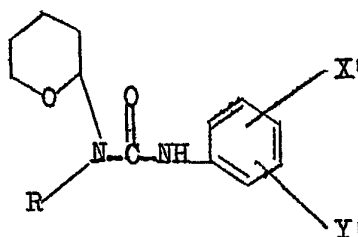
fy.



386965

preparación de las nuevas N-alcohol-N-(tetrahidro--
piranil-2)-N'-(X,Y-fenil)-ureas, según las cuales un
procedimiento de preparación de las N-alcohol-N-(
2-tetrahidropiranil)-N'-(X',Y'-fenil)-ureas de fór-
mula general

5



10

en la cual R representa un radical alcoholo infe-
rior, X' representa un radical alcoholoxi infe-
rior, un radical alcoholo inferior, un grupo alque-
niloxi inferior, eventualmente sustituido por uno -
o varios átomos de cloro o de bromo, un grupo alco-
hiloxicarbonilo inferior, un grupo alcoholitio in- -
ferior, un grupo alcoholisulfinilo inferior o un gru-
po alcoholisulfonilo inferior e Y' representa un --
átomo de hidrógeno, de cloro, de bromo, un radi- -
cal alcoholoxi inferior, un radical alcoholo infe-

20

25

10-12-70

- 26 -

Handwritten signature or initials.

386965



5
rior, un grupo alqueniloxi inferior eventualmente -
sustituído por uno o varios átomos de cloro o de --
bromo, un grupo alcoholoxicarbonilo inferior, un --
grupo alcoholitio inferior, un grupo alcoholisulfini-
lo inferior o un grupo alcoholisulfonilo inferior, -
caracterizado porque se hace reaccionar una N-alco-
hil-N-(2-tetrahidropiranyl)amina de fórmula



15
en que R conserva el significado antedicho, con un
isocianato de fenilo, X', Y' sustituido de fórmula



25
en la cual X' e Y' conservan los significados ante-
dichos, para obtener la N-alcohol-N-(2-tetrahidropi-
ranil)-N'-(X',Y'-fenil)-urea correspondiente desoa-
da.

Handwritten signature or initials.

386965



2.- Mejoras introducidas en el objeto de
la patente principal Nº 375.615, solicitada el 19 -
de enero de 1970, por: "Un procedimiento de prepara-
ción de las nuevas N-alcohol-N-(tetrohidropirranil-2)
-N'-(X,Y-fenil)ureas.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria -
que antecede, y para los fines que se han especifi-
cado.

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

10

Madrid,

3: DICIEMBRE

P.A.

15

Autenticado
Por Poderes

101-2-70

SOC.

- 28 -