





402403

donde son :

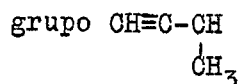
10

X = O o S

R = H, CH<sub>3</sub>, Cl, Br o OCF<sub>2</sub>H

R<sub>1</sub> = alquil o alcoxi, cada vez con 1 - 4 átomos de C, preferiblemente CH<sub>3</sub> y respectivamente OCH<sub>3</sub>, o bien el

15



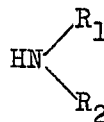
R<sub>2</sub> = H o alquilo con 1 - 4 átomos de C y preferiblemente CH<sub>3</sub>, caracterizado por una transformación de:

20

1) difluorometil-mercaptofenil- o difluorometoxi-fenil-isocianatos y respectivamente cloruros de ácido -carbámico, amidas de ácido -carbámico o ésteres de ácido -carbámico correspondientemente sustituidos, por ejemplo el éster fenílico de ácido difluorometilmercaptofenil- y respectivamente difluorometoxifenilcarbámico,

25

a) con aminas o hidroxilaminas correspondientemente alquiladas de la fórmula



30

b) con O-alquilo o N-alquil-hidroxilamina y sucesiva alquilación del producto de reacción,

c) con hidroxilamina y sucesiva dialquilación del producto de reacción

o bien

2) difluorometil-mercapto- o difluorometoxi-anilinas correspon



402403

dientemente sustituidas.

35

a) con alquilisocianato y respectivamente cloruro de ácido dialquil-carbámico, amida de ácido -carbámico o éster de ácido - carbámico, como por ejemplo el éster fenílico de ácido -carbámico,

o bien

40

b) con éster de ácido alquil-alcoxicarbámico, como por ejemplo éster fenílico de ácido -carbámico,

teniendo  $R_1$   $R_2$  y respectivamente alquilo los significados de la Fórmula I, y, en el caso en que  $R_1$  signifique alquilo o alcoxí, sometiendo eventualmente el producto de la reacción a una halogenación ulterior, preferiblemente a una bromación.

45

Es de gran interés el empleo de estos derivados de urea, entre los cuales deben entenderse particularmente los productos herbicidas, caracterizados por un contenido de uno de los compuestos de la Fórmula I como materia activa, además de cuando menos una adición sólida o líquida a la fórmula, como por ejemplo de humectantes, adhesivos, dispersantes, materiales líquidos o sólidos portadores, medios auxiliares de molienda, medios de granulación u otra materia activa biocida o abono.

50

55

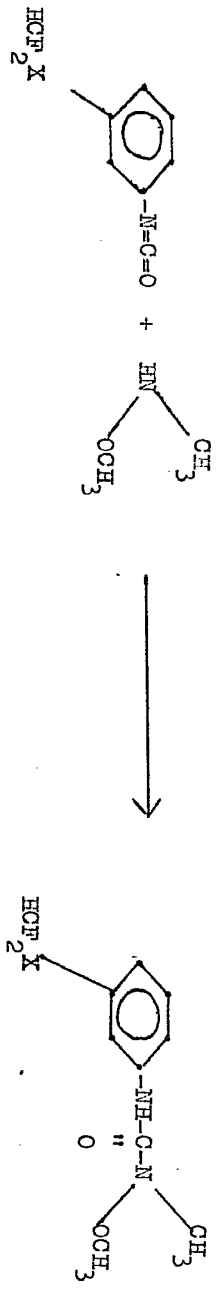
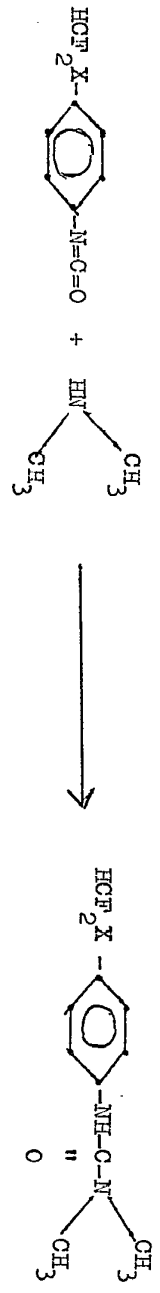
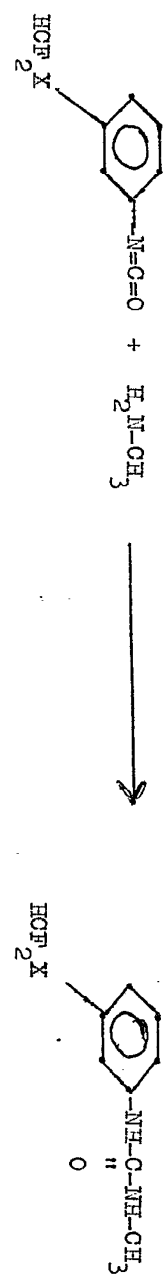
El desarrollo de la reacción para la obtención de los compuestos anteriores pueden ser representado por los esquemas siguientes, partiendo de fenilisocianatos y respectivamente de halogenuros de ácido fenilcarbámico correspondientemente sustituidos:



5

60

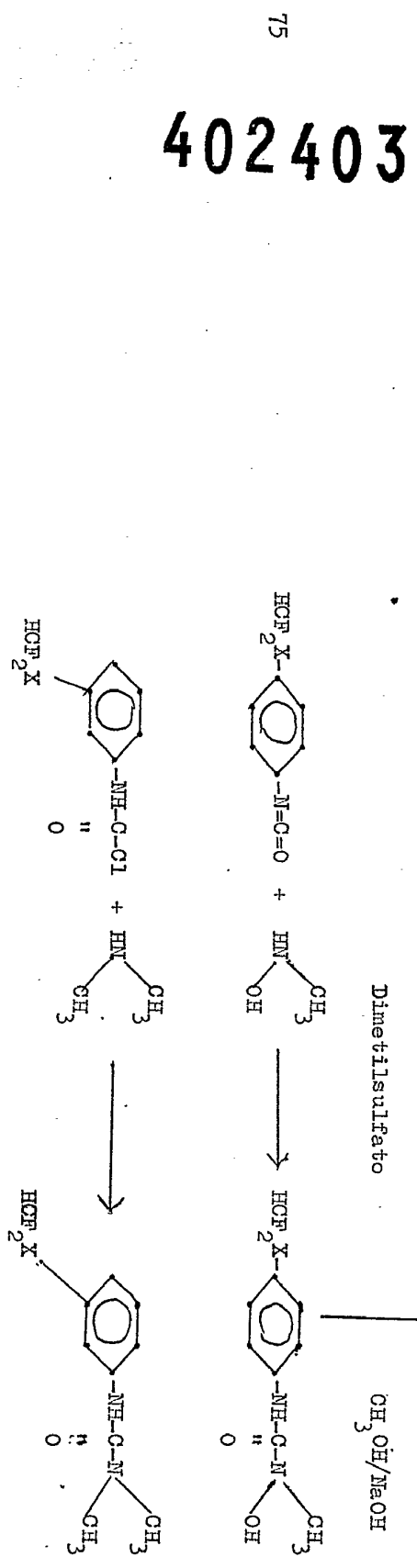
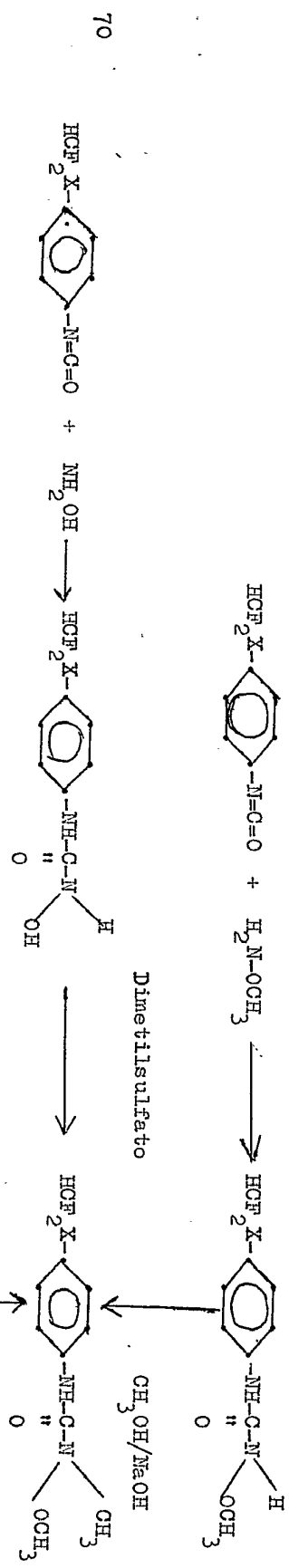
402403





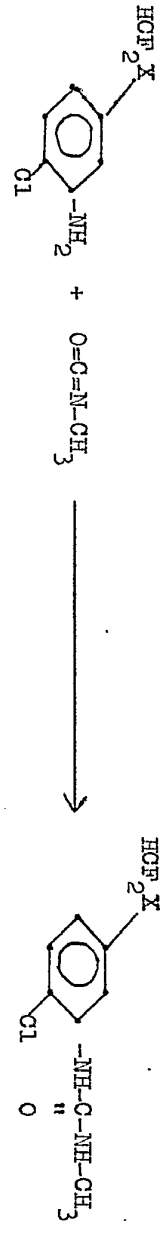
5

- 5 -



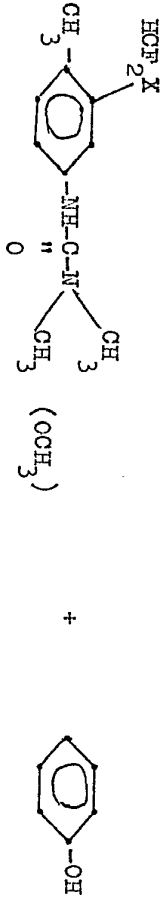
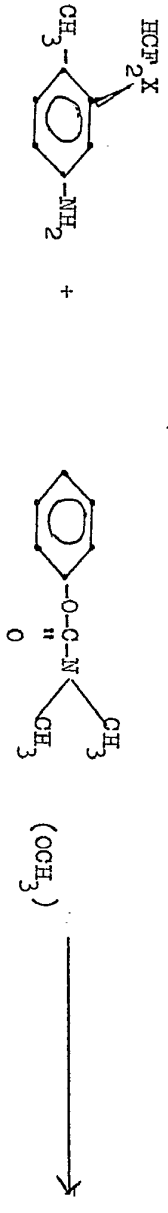
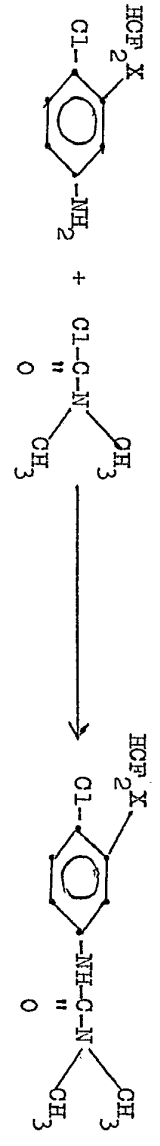


80



85

# 402403





95 Las reacciones de los difluorometil-mercpto- y respectivamente difluorometoxifenil-isocianatos o derivados de ácido -carbámico con las aminas o con las hidroxilaminas alquiladas son ejecutadas ventajosamente a temperaturas de aproximadamente 0 a + 80º C., con o sin diluyentes. Son adecuados diluyentes, por ejemplo, el benceno, el tolueno o el dioxano.

100 Las correspondientes reacciones con hidroxilamina se verifican ventajosamente en una mezcla en dos fases en agua y en un disolvente orgánico no miscible con agua, a temperatura de aproximadamente 0 a + 40º C.

105 La alquilación se verifica con dialquilsulfatos, alquilhalogenuros o alquiltoluensulfonatos. La misma es ejecutada ventajosamente en suspensión acuoso-alcalina, o en mezclas de álcali acuoso con un disolvente orgánico. Ventajosamente, la adición de la lejía alcalina y del medio de alquilación se verifica simultáneamente, bajo control del pH; sin embargo, se puede también disponer la urea juntamente con el medio de alquilación en un disolvente orgánico y añadir a continuación la lejía alcalina, o bien, con compuestos menos sensibles a los álcalis, se puede también proceder en sucesión inversa. La temperatura de reacción depende, naturalmente, de la capacidad de reacción del medio de alquilación empleado y oscila entre 10 y 90º C.

115 Son compuestos iniciales para los procedimientos an-



teriores, por ejemplo, los siguientes:

- 3-difluorometoxifenilisocianato,
- 4-difluorometoxifenilisocianato,
- 3-difluorometil-mercpto-fenilisocianato,
- 120 4-difluorometil-mercpto-fenilisocianato,
- 4-cloro-3-difluorometoxifenilisocianato,
- 3-cloro-4-difluorometoxifenilisocianato, o
- 3-metil-4-difluorometoxifenilisocianato,

y respectivamente los correspondientes compuestos mercapto.

125 Los isocianatos correspondientes se forman por procedimientos en sí conocidos, partiendo de las correspondientes anilinas sustituidas que se forman en la reducción -ya conocida por la literatura - de los correspondientes compuestos nitricos (Z. obsc. Chim. 39 (1969), nº 1, 206), que a su vez  
130 son obtenidos, por procedimiento conocido, por reacción de correspondientes nitrofenoles y respectivamente nitrotiofenoles con difluoroclorometano (J. organ. Chem. 25, 2009 (1960); Bull. Soc. Chim. Belges, 74, 270 (1965)).

135 En lugar de los isocianatos, pueden también emplearse los cloruros, amidas o ésteres de ácido fenilcarbámico, correspondientemente sustituidos.

140 Los nuevos compuestos (véanse los Ejemplos de obtención 1 - 44) son obtenidos con buenos rendimientos y, casi sin excepción, son compuestos cristalinos. Pueden ser empleados tales como se obtienen, pero también pueden ser purifica-



dos ulteriormente por recristalización en los disolventes orgánicos corrientes.

145 Los productos son adecuados para impedir el desarrollo de plantas indeseadas y pueden ser empleados en forma de polvos humectables, concentrados emulgables, productos para espolvorear o granulados, solos o eventualmente en combinación con otros herbicidas, insecticidas para el terreno o, también, con abonos.

150 Los polvos humectables son preparados uniformemente dispersables que, además de una materia inerte, contienen agentes humectantes, por ejemplo alquilfenoles polioxietilados, aminas oleílicas o estearílicas polioxietiladas, alquilo alquilfenil-sulfonatos y dispersantes, por ejemplo lignin-sulfonato sódico, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato sódico, 155 dibutilnaftalinsulfonato sódico o también oleilmetiltaurinato sódico.

160 Se obtienen los concentrados emulgables por disolución de la materia activa en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xilol o también aromáticos de elevado punto de ebullición. Para conseguir buenas suspensiones o emulsiones en agua, se añaden, además, humectantes de la serie anteriormente mencionada.

165 Se obtienen productos para espolvorear moliendo las materias activas con materias sólidas en estado de fina distribución, por ejemplo talco, arcillas naturales, pirofilita

7070

402403



o tierra de diatomeas.

Pueden obtenerse granulados soplando la materia activa sobre material inerte granulado capaz de absorción, o aplicando concentrados de materia activa - mediante adhesivos, por ejemplo alcohol de polivinilo, poliacrilato sódico o también aceites minerales - sobre la superficie de material inerte granulado. También pueden elaborarse materias activas adecuadas de la manera corriente para la obtencion de abonos granulados, eventualmente en mezcla con fertilizantes.

170

175

Como herbicidas corrientes (\*) adecuados para una combinación con los nuevos productos reivindicados, son de considerar por ejemplo :

(\*) Las denominaciones no quimicas son los llamados "nombres corrientes".

180

Derivados de urea: Norea (N-(hexahidro-4,7-metanindano-5-ilo)-N',N'-dimetilurea),  
Cycluron (N-ciclooctil-N',N'-dimetilurea),  
Metabenzotiazurona (N-(2-benzotiazolil)-N',N'-dimetilurea),  
Linurona, cloroxurona, monolinurona, fluometurona, diurona,

185

Derivados de triacina: Simacina, Atracina, Ametrina, Prometrina, Desmetrina, Metoprotrina,

190

Derivados de uracilo: Lenacilo, Bromacilo,



	Derivados de pirazona:	1-fenil-4-amino-5-cloropiracidona-(6),	
	Preparados de auxina:	Acido 2,4-dicloro-fenoxi-acético, Acido 4-cloro-2-metilfenoxi-acético, Acido 2,4,5-triclorofenoxi-acético, 195 Acido 4-cloro-2-metil-fenoxi-butírico, Acido 2,3,6-triclorobenzoico, Acido 2-(2-metil-4-clorofenoxi)-propió nico,	
	Derivados de ácido 200 carbámico:	Barbano, Fenomedifano, Trialato, Dia- lato, Vernolato, Cicloato (N-etil-N-ciclohexiltioetil carbamato), Molinato (éster tioetilico de ácido hexahidro-1-H-acepino-1-carbámico), 205 EPTC (carbamato N,N-dipropiltioetilico), cloroprofamo y Swep,	
	Derivados de dinitrofe 210 nol:	Dinitro-o-cresol, dinitro-butyl sec.- fenol o Dinoseb, acetato de Dinoseb, Acidos alifáticos clo- rados:	Tricloroacetato sódico y Dalapon (2,2- dicloropropionato sódico), Amiben (áci do 3-amin-2,5-diclorobenzoico), Picloram (4-amino-3,5,6-tricloropiridi netilpropionamida),
	215 Amidas :	Difenamida, CDAA (N,N-dialilcloroaceta- mida),	

- Carbetamidas (2-(fenilcarbamoiloxi)-  
N-etilpropionamida),  
N-(1,1-dimetilpropinil)-3,5-dicloro  
benzamida,
- 220 Compuestos dipiridílicos: Paracuat, Diquat, Morfamquat,  
Anilidas: N-(3,4-diclorofenil)-metacril-amida,  
Propanil, Solan, Monalidas, 2-cloro-  
2',6'-dietil-N-(metoximetil)-acetani-  
lida, Propachlor, DCMA (metacril-3,4-  
225 dicloroanilida),  
Nitrilos: Dichlobenil, Ioxynil,  
Otros preparados: Flurenol, monosodimetilarsonato, Tri-  
fluralina, Endothall (ácido 3,6-endo-  
oxo-hexahidroftálico), Nitrofen (éter  
230 2,4-diclorofenil-4'-nitro-fenílico),  
Pyriclor (2,3,4-tricloro-4-piridinol)  
y alfa-(2,2,2-tricloroetil)-estireno,  
Bensulidas, aminotriazol, nitralina.

235 Otra forma de empleo de las materias activas en cues-  
tión consiste en su mezcla con fertilizantes, con lo cual se ob-  
tienen productos fertilizantes y, al propio tiempo, herbicidas.

240 Los productos herbicidas según la invención pueden ser  
previstos, en las formulaciones corrientes para productos pro-  
tectores de las plantas, con un contenido de materia activa más  
o menos elevado. Así, estas formulaciones, además de las adicio



nes corrientes, muestran un contenido de materia activa del 10 - 95%. Al mezclarse con otras materias activas y/o fertilizantes, el contenido de materia activa según la invención puede ser más bajo, por ejemplo de hasta el 1% o menos.

245

El empleo de los productos se verifica en las diluciones corrientes para productos herbicidas, pudiendo éstas depender de la mala hierba para combatir, de las plantas cultivadas para respetar, de las condiciones climáticas, de la estación, de la naturaleza del suelo y similares. En la práctica, son perfectamente corrientes, en tierra libre, diluciones de 0,001 hasta 1,0%, siendo también posible apartarse de ellas. Como cifra de comparación se indica, con frecuencia, la parte en peso empleada por unidad de superficie del terreno.

250

255

Los nuevos compuestos de la Fórmula I son muy eficaces contra las malas hierbas, y también contra una serie de ellas difíciles de combatir, y se distinguen por sus propiedades que respetan una serie de plantas cultivadas como los cereales, por ejemplo el trigo, la cebada, el maíz, el arroz y el sorgo, y además las leguminosas, como por ejemplo la soja, la judía enana, el guisante, el algodón y la zanahoria. Las materias activas pueden emplearse por el procedimiento de preemergencia o de postemergencia. Son superiores a conocidos derivados de urea muy afines, como las correspondientes N-trifluorometoxi-fenil-N',N'-dimetil- y respectivamente

260

265

402403



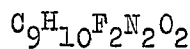
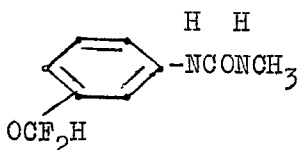
N'-metil-N'-metoxi-ureas.

Ejemplo 1

270 En la solución de 18,5 g (0,1 mol) de 3-difluorome  
 toxifenilisocianato en 30-50 ml de tolueno seco, se introdu-  
 jeron 3,5 g (0,11 mol) de metilamina y se mantuvo la mezcla  
 de reacción, por enfriamiento, entre 30 y 50º C. A continua-  
 ción se mantuvo 1 hora más esta temperatura. Previo enfria-  
 miento a 0 hasta + 10º C. y adición de aproximadamente 50 ml  
 de éter de petróleo, se filtró por aspiración el producto  
 275 cristalino bruto.

Rendimiento: 21 g

Punto de fusión: 92-93º C.  
(en tolueno)



280

PM 216

Análisis:	Cálculo:	50% C;	4,6% H;	12,9% N
	Hallazgo:	50% C;	4,8% H;	12,6% N

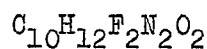
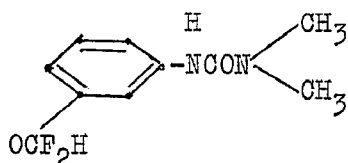
Ejemplo 2

285 En la solución de 28 g (0,15 mol) de 3-difluorometil  
 fenilisocianato en 60 ml de tolueno, se introdujeron 7,5 g  
 (0,17 mol) de dimetilamina, manteniéndose la temperatura en la  
 reacción entre 40 y 50º C. Se mantuvo otra hora a esta tempe-  
 ratura y, previo enfriamiento a 0 hasta + 10º C., se añadie-  
 ron aproximadamente 50 ml de éter de petróleo. Se filtró por



290 aspiración el producto cristalino bruto y se lavó con éter de petróleo.

Rendimiento: 31 g Punto de fusión: 115-116°C. (en etanol)



295

PM 230

Análisis : Cálculo : 52,1% C; 5,2% H; 12,3% N

Hallazgo : 52,1% C; 5,3% H; 12,3% N

Ejemplo 3

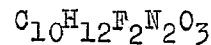
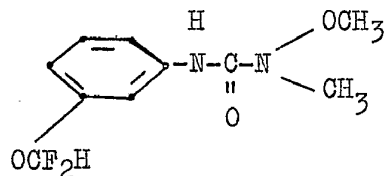
300 A la solución de 28 g (0,15 mol) de 3-difluorometilfenilisocianato en 60 ml de tolueno seco, se añadieron, a temperatura ambiente, 10 g (0,17 mol) de O,N-dimetilhidroxilamina. Durante esta operación, se mantuvo por enfriamiento la mezcla de reacción por debajo de los 40°C. Después de agitar durante 1 hora la mezcla de la reacción y enfriarla a 0 - + 10°C., se

305 añadió éter de petróleo. El producto en bruto, que se separaba en forma de aceite incoloro y muy denso, fue introducido en ciclohexano hirviendo. Cuando, después de enfriar y de frotar, no se produjo cristalización alguna, todo el disolvente fue eliminado por completo en el vacío. La urea quedó en forma de

310 aceite muy denso y casi incoloro.



Rendimiento : 25 g



315

PM 246

Análisis : Cálculo : 48,7% C; 4,9% H; 11,4% N  
Hallazgo : 49,2% C; 4,8% H; 11,0% N

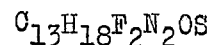
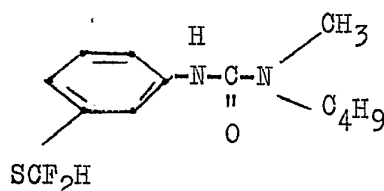
Ejemplo 4

320

Para la disolución de 28,2 g (0,14 mol) de 3-difluo-  
rometiltiofenilisocianato en 70 ml de tolueno seco, se añadie-  
ron a gotas 14 g (0,15 mol) de N-metil-N-butilamina sin supe-  
rar la temperatura de aproximadamente 40° C. en la mezcla de  
reacción. Después de agitar 1 hora a 40° C., se enfrió a 0  
hasta + 10° C., se filtró el producto de la reacción y se la-  
vó con bencina.

325

Rendimiento: 31 g. Punto de fusión: 94 - 95° C. (en etanol)



330

PM 288

Análisis : Cálculo : 54,2% C; 6,3% H; 9,7% N  
Hallazgo : 54,1% C; 6,3% H; 9,6% N

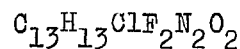
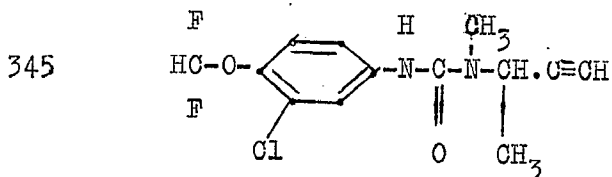


Ejemplo 5

335 Para disolver 33 g (0,15 mol) de N-3-cloro-4-di-  
 fluorometoxi-fenil-isocianato en 50 ml de tolueno seco, se  
 añadieron a gotas a 20-40º C. 15,8 g (0,17 mol) de metilami-  
 no-1-metilpropina-(2) y se mantuvo a 50º C., durante 3 horas,  
 la mezcla de reacción. Después de enfriamiento, se añadieron  
 340 aproximadamente 50 ml de éter de petróleo, se filtró por as-  
 piración el producto bruto, que se había cristalizado previa  
 frotación, y se lavó con algo de éter de petróleo.

Rendimiento: 46 g

Punto de fusión : 91º C. (en bence-  
no/ciclohexano)



PM 302,5

Análisis: Cálculo : 51,6% C; 4,3% H; 9,3% N  
 Hallazgo : 51,8% C; 4,5% H; 9,2% N

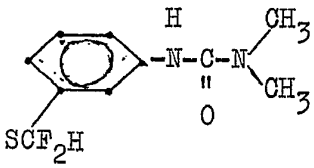
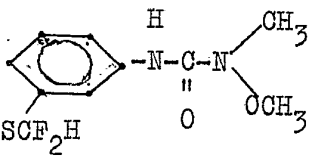
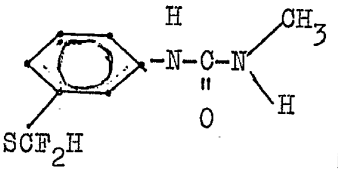
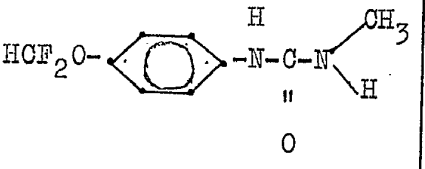
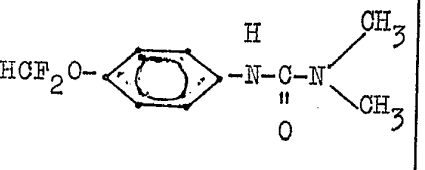
350 Ejemplo 6

Se adicionó una solución de 34,5 g (0,15 mol) de  
 N-3-difluorometoxi-fenil-N',N'-dimetil-urea en 100 ml de áci-  
 do acético glacial con 12,3 g de acetato sódico anhidro y se  
 le añadió a gotas, a 70º C., una solución de 24 g (0,15 mol)  
 355 de bromo en ácido acético glacial. Después de agitar media  
 hora a esta temperatura, se enfrió y se vertió la mezcla de  
 la reacción en mucha agua helada. El producto oleoso de la





Tabla 1

370	Nr.	Obt. se gun ejem plo	Punto f. °C	Analisis		
				Cálculo		Hallazgo
7	 <p>PM 246</p>	2	145-146	48,7 4,9 11,4	C H N	48,9 4,9 11,6
375	 <p>PM 262</p>	3	36	45,7 4,6 10,7	C H N	45,7 4,4 10,6
380	 <p>PM 232</p>	1	110-111	46,5 4,3 12,1	C H N	46,8 4,4 12,2
385	 <p>PM 216</p>	1	105-106	50,0 4,6 12,9	C H N	49,0 4,6 11,8
	 <p>PM 230</p>	2	113-115	52,2 5,2 12,2	C H N	52,0 5,2 12,1

2773

402403



390	12	<p>PM 246</p>	3	93	48,7 4,9 11,4	C H N	48,9 5,0 11,4
395	13	<p>PM 232</p>	1	166	46,5 4,3 12,0	C H N	46,5 4,7 12,4
400	14	<p>PM 246</p>	2	119	48,7 4,9 11,4	C H N	48,7 4,9 11,4
405	15	<p>PM 262</p>	3	63	45,5 4,6 10,7	C H N	45,5 4,5 10,6
410	16	<p>PM 264,5</p>	2	139	45,3 4,2 10,5	C H N	45,5 4,4 10,8
	17	<p>PM 280,5</p>	3	59	42,7 3,9 10,0	C H N	42,7 4,1 10,0



415	18	<p>PM 250,5</p>	1	151	43,1 3,6 11,2	C H N	43,3 3,7 11,2
420	19	<p>PM 264,5</p>	2	90	45,3 4,2 10,6	C H N	44,9 4,0 11,0
425	20	<p>PM 280,5</p>	3	71	42,7 3,9 10,0	C H ,N	43,1 4,1 10,1
	21	<p>PM 266,5</p>	1	111-112	40,5 3,4 9,8	C H N	40,4 3,5 10,1
430	22	<p>PM 280,5</p>	2	116-117	42,8 3,9 10,0	C H N	43,1 3,9 9,9
435	23	<p>PM 296,5</p>	3	Aceite	40,5 3,7 9,5	C H N	40,9 3,7 9,2



440	24	<p>PM 322,5</p>	4	53	48,3 5,3 8,7	C H N	48,4 5,5 8,5
445	25	<p>PM 230</p>	1	152	52,1 5,2 12,1	C H N	51,7 5,3 12,0
445	26	<p>PM 244</p>	2	103	54,1 5,7 11,5	C H N	54,2 6,1 11,3
450	27	<p>PM 260</p>	3	51	50,7 5,4 10,8	C H N	50,7 5,5 10,6
455	28	<p>PM 286</p>	4	68	58,7 7,0 9,8	C H N	58,4 7,6 9,6
460	29	<p>PM 246</p>	1	116	48,7 4,9 11,4	C H N	49,0 4,9 11,4



1972

30	<p>PM 260</p>	2	124	50,7 5,4 10,8	C H N	51,0 5,7 10,9
465	<p>PM 276</p>	3	49	47,8 5,0 10,1	C H N	47,9 4,8 10,5
470	<p>PM 230</p>	1	149	52,1 5,2 12,1	C H N	52,9 5,4 11,7
475	<p>PM 244</p>	2	66-67	53,7 5,7 11,5	C H N	54,2 5,8 11,8
480	<p>PM 260</p>	3	46-47	50,7 5,4 10,8	C H N	50,3 5,5 10,8
35	<p>PM 230</p>	1	193	52,1 5,2 12,2	C H N	53,3 5,3 12,3

5075

402403



485	36	<p>PM 244</p>	2	74	54,1 5,7 11,5	C H N	54,0 5,9 11,8
490	37	<p>PM 260</p>	3	44	50,7 5,4 10,8	C H N	50,8 5,7 10,9
495	38	<p>PM 284</p>	5	111-112	54,9 4,9 9,9	C H N	54,9 5,0 10,0
500	39	<p>PM 318,5</p>	5	96	49,0 4,1 8,8	C H N	49,0 4,2 8,8
	40	<p>PM 282</p>	5	71	59,5 5,7 9,9	C H N	59,4 5,7 9,9
505	41	<p>PM 298</p>	5	94	56,3 5,4 9,4	C H N	56,7 5,5 9,6

402403



510	42	<p>PM 282</p>	1	125-126	42,5 3,6 9,9	C H N	42,5 3,6 9,9
515	43	<p>PM 296</p>	2	67-68	44,6 4,1 9,5	C H N	44,6 4,2 9,3
520	44	<p>PM 312</p>	3	Aceite	42,3 3,8 9,0	C H N	42,2 4,0 9,2

Ejemplo 45

Se obtiene un polvo humectable facilmente dispersa-  
ble en agua mezclando y moliendo en un molino de espigas:

25 partes en peso de N-3-cloro-4-difluorometoxi-fenil-N',N'-  
dimetilurea como materia activa,

64 partes en peso de cuarzo que contiene caolín como materia  
inerte,

10 partes en peso de ligninsulfonato potásico y

1 parte en peso de oleilmetiltaurinato sódico como humectante  
y dispersante.



402403

Ejemplo 46

Se obtiene un producto para espolvorear, muy adecuado para ser empleado como herbicida, mezclando y desmenuzando en un molino de espigas:

- 535 10 partes en peso de N-3-cloro-4-difluorometoxifenil-N'-metil-N'-metoxi-urea como materia activa y  
90 partes en peso de talco como materia inerte.

Ejemplo 47

Un granulado está constituido por:

- 540 2,5 partes en peso de N-3-difluorometoxi-fenil-N',N'-dimetil-urea,  
0,9 partes en peso de SiO<sub>2</sub>,  
1,8 partes en peso de nonilfenol oxietilado (10 OE) como emulgador, y  
545 95,2 partes en peso de arena como materia inerte.

Ejemplo 48

Un concentrado emulgable está constituido por

- 15 partes en peso de N-4-difluorometoxi-fenil-N'-metil-urea,  
75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente, y  
550 10 partes en peso de nonilfenol oxietilado (10 OE) como emulgador

Ejemplo 49

En tiestos llenos de tierra, se sembraron semillas de distintas malas hierbas y de plantas cultivadas y se cubrieron con tierra que se alisó. El mismo día, se roció la tierra con distintas dosis de polvos suspendidos en agua de las ma-

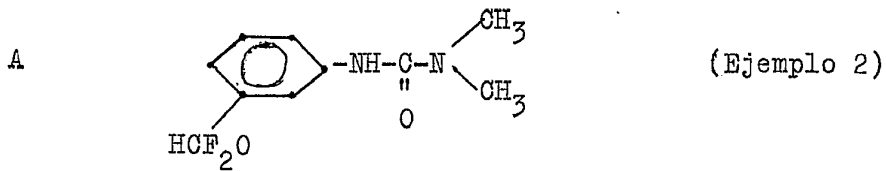
555

402403

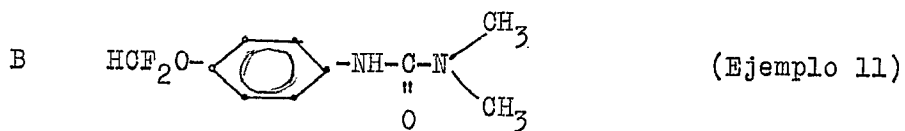


terias activas

560

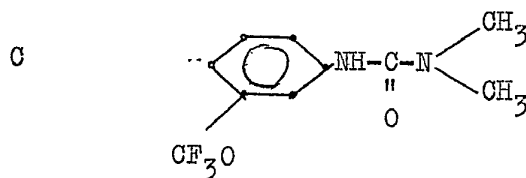


y



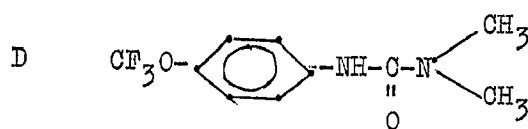
565

(procedimiento de preemergencia). Como materias de comparación, sirvieron los conocidos compuestos



y

570



575

4 semanas despues, se comprobó el resultado, que está contenido en la Tabla 2, expresado como grado de daño en porcentaje (0 = sin dañar, 100 = completamente aniquilada).

402403



Los resultados muestran que las sustancias A y B según la invención tuvieron sobre las malas hierbas indicadas una acción similar, y en parte incluso superior, al de los correspondientes productos comparativos C y D.

580 Además, las plantas cultivadas judía enana, guisante, soja, trigo, cebada, maíz y arroz no fueron dañadas o sólo lo fueron poco por los compuestos A y B reivindicados. Las sustancias comparativas, por el contrario, dañaron demasiado los cultivos mencionados (excepción : el guisante para el preparado C). Las cuatro sustancias dejaron sin daños el algodón.

Ejemplo 2 Resultado de un tratamiento de preemergencia

Preparados: A B C D

Dosificación

590 (kg/ha materia activa) 0,3 1,25 0,3 1,25 0,3 1,25 0,3 1,25

Malas hierbas:

	Echinochloa crus-galli	90	100	80	100	90	100	65	95
	Digitaria sanguinalis	100	100	95	100	100	100	100	100
	Sinapis arvensis	100	100	100	100	80	100	100	100
595	Chenopodium album	95	100	100	100	95	100	100	100
	Alopecurus myosuroides	85	100	95	100	65	90	80	100
	Amaranthus retroflexus	80	100	100	100	70	100	100	100
600	Ipomoea purpurea	70	100	60	95	60	100	35	95
	Poa annua	80	100	90	100	75	90	95	100
	Stellaria media	90	100	100	100	90	100	100	100



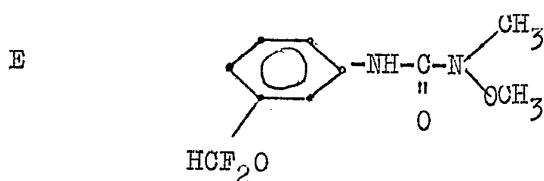
Preparados:	A		B		C		D	
Dosificación								
(kg/ha materia activa)	0,3	1,25	0,3	1,25	0,3	1,25	0,3	1,25

Plantas cultivadas:

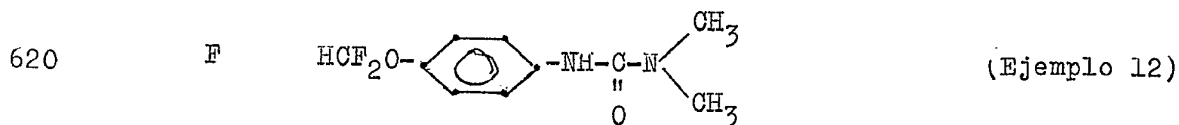
Judía enana	0	25	0	20	20	80	20	70
Guisante	0	30	0	10	0	30	30	75
Soja	0	20	10	30	45	85	35	100
610 Trigo	0	30	0	20	55	90	85	100
Cebada	0	25	0	20	40	80	70	100
Maiz	0	35	0	0	30	65	55	85
Arroz	0	20	0	30	50	90	45	75

Ejemplo 50

615 Se sometieron a la misma prueba



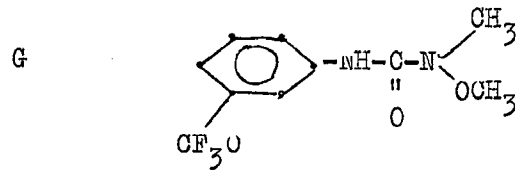
Y



en comparación con



625

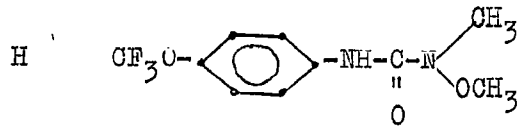


y

630

Puede verse el resultado en la Tabla 3.

635



640

Se vió aquí que las substancias reivindicadas E y F habian actuado sobre las malas hierbas de manera claramente superior a la de los correspondientes productos de comparación. En las dosis necesarias para combatir las malas hierbas, el preparado E no daño o dañó solo las plantas cultivadas judia enana, soja, trigo, maiz, arroz, zanahoria y apio, pudiéndose decir lo mismo del preparado F para las plantas cultivadas soja y algodnero. También los productos de comparación G y H provocaron, en parte, solamente daños mínimos en los cultivos mencionados, sólo que en este caso ni la dosis máxima (2,5 kg/ha) bastó para combatir las malas hierbas de manera satisfactoria.

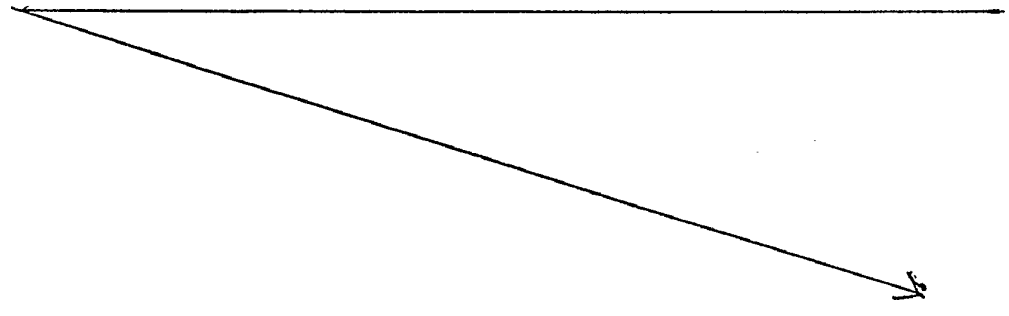




Tabla 3 Resultado de un tratamiento de postemergencia

Preparados		E		F		G		H	
645	Dosis (kg/ha de materia activa)	0,6	2,5	0,6	2,5	0,6	2,5	0,6	2,5
<b>Malas hierbas:</b>									
	Echinochloa crus-galli	95	100	80	100	10	40	20	60
	Digitaria sanguinalis	50	80	90	100	30	80	30	75
	Sinapis arvensis	100	100	100	100	80	100	80	100
650	Chenopodium album	100	100	100	100	70	100	65	95
	Alopecurus myosuroides	100	100	80	100	10	55	50	95
	Amaranthus retroflexus	100	100	90	100	70	95	40	95
	Ipomoea purpurea	100	100	70	95	0	0	0	60
	Poa annua	95	100	80	100	40	80	60	95
655	Stellaria media	100	100	100	100	70	100	40	80
<b>Plantas cultivadas:</b>									
	Judía enana	0	20	-	-	0	10	-	-
	Soja	0	40	0	20	0	45	10	65
	Algodonero	-	-	0	0	-	-	0	45
660	Trigo	0	10	-	-	20	60	-	-
	Maiz	0	25	-	-	10	40	-	-
	Arroz	0	30	-	-	15	55	-	-
	Zanahoria	0	10	-	-	0	15	-	-
	Apio	0	15	-	-	0	0	-	-

007-75

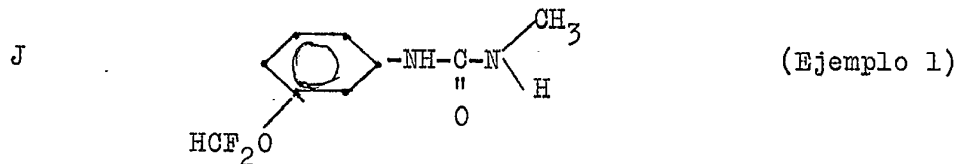


665

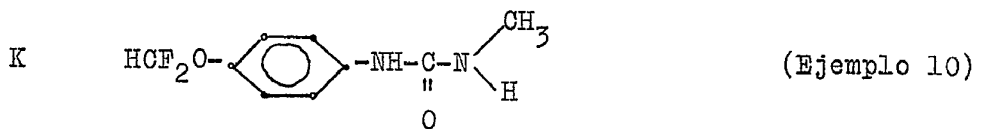
Ejemplo 51

También en tratamiento de preemergencia, se ensayaron los preparados

670

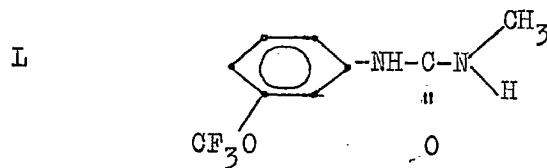


y

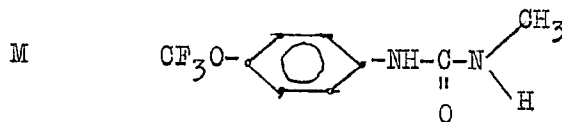


675

en comparación con



680



Puede verse el resultado en la Tabla 4.

685

El preparado J según la invención actuó en promedio, mejor que el producto comparativo L y selectivamente en el caso de la judía enana, el guisante, el trigo, la cebada, el maíz y la soja. La substancia K tuvo contra las malas hierbas un efecto similar al del medio de comparación M, pero, contrariamente a éste, fue selectiva en el caso del trigo, de la cebada, del maíz, de la soja y del arroz.

402403



690 Tabla 4

Resultado de un tratamiento de preemergencia

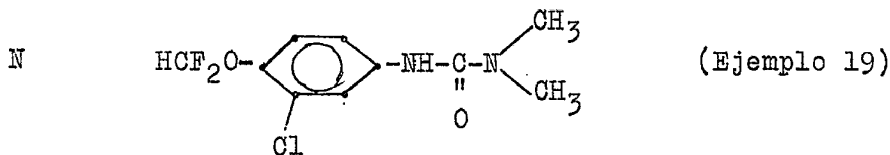
Preparados:		J		K		L		M	
Dosis (kg/ha de materia activa)		0,6	1,25	0,6	1,25	0,6	1,25	0,6	1,25
<b>Malas hierbas:</b>									
	Echinochloa crus-galli	85	100	60	85	45	80	60	85
695	Digitaria sanguinalis	90	100	80	85	70	90	75	80
	Sinapis arvensis	100	100	100	100	85	100	100	100
	Chenopodium album	95	100	90	100	60	90	80	85
	Alopecurus myosuroides	90	100	75	85	75	85	80	95
	Amaranthus retroflexus	95	100	95	100	90	100	90	100
700	Ipomoea purpurea	100	100	80	85	45	80	50	95
	Poa annua	95	100	75	95	80	100	60	95
	Stellaria media	100	100	100	100	80	95	100	100
<b>Plantas cultivadas:</b>									
	Judia enana	0	0	-	-	30	45	-	-
705	Guisante	0	0	-	-	30	40	-	-
	Trigo	0	25	0	0	65	70	65	95
	Cebada	0	15	0	0	30	60	50	55
	Maiz	0	0	0	0	40	50	40	55
	Sorgo	0	25	0	20	60	70	70	75
710	Arroz	-	-	0	0	-	-	45	50



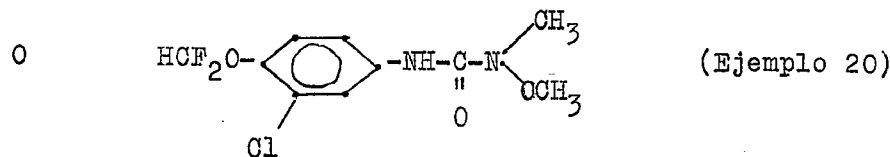
Ejemplo 52

De la misma manera, se sometieron a la misma prueba en tratamiento de preemergencia:

715



y



720

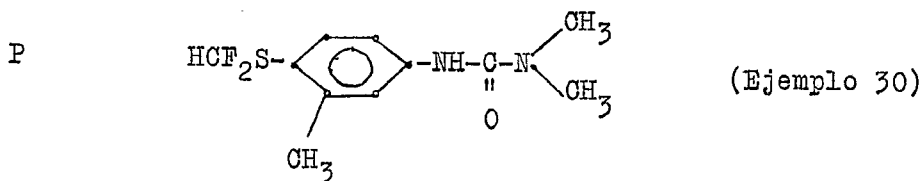
725

Ambas sustancias destruyeron en dosis muy bajas (0,15 kg/ha) las malas hierbas *Ipomoea purpurea*, *Sinapis arvensis*, *Echinochloa crus-galli*, *Poa annua*, *Anthemis arvensis*, *Alopecurus myosuroides*, *Lolium multiflorum*, *Digitaria sanguinalis*, *Amaranthus retroflexus*, *Chenopodium album* y *Mercurialis annua*. La Avena fatua fue destruida por el preparado N con 0,3 y por el preparado O con 0,6 kg/ha. En la dosis de 0,15 a 0,3 kg/ha, las plantas cultivadas judía enana, algodón nero, soja, maíz, trigo y zanahoria no fueron dañadas, o sólo lo fueron poco.

Ejemplo 53

730

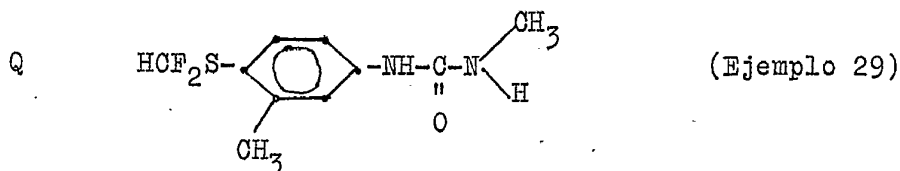
También en tratamiento de preemergencia, los preparados



402403<sup>-5</sup>

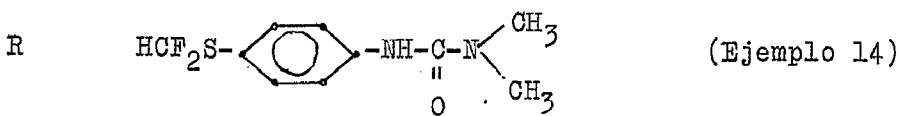


735



y

740

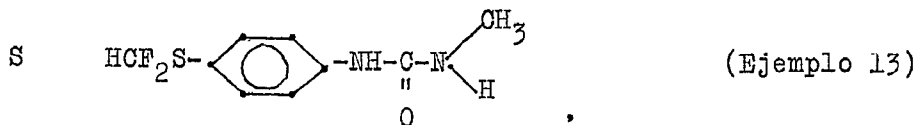


mostraron un buen efecto, destruyendo, en la dosis de 0,6 a 1,25 kg/ha de materia activa, las malas hierbas Ipomoea purpurea, Sinapis arvensis, Avena Fatua, Echinochloa crus-galli, Poa annua y Anthemis arvensis.

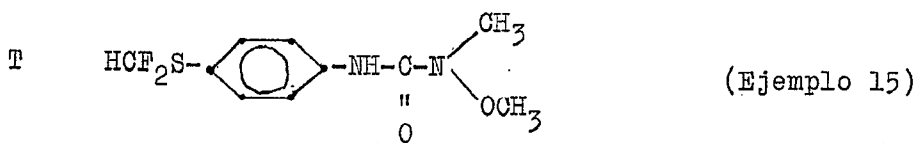
745

Ejemplo 54

Los mencionados compuestos P, Q y R, así como

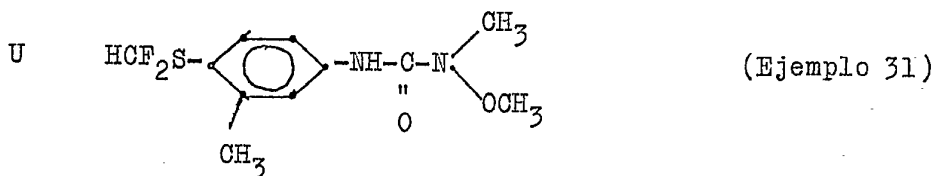


750



y

755





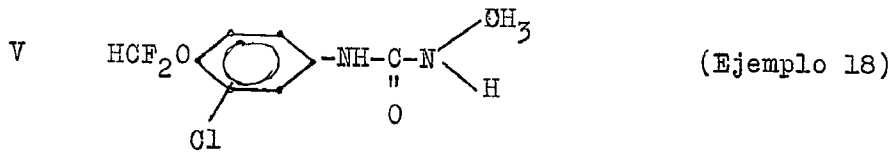
1972

760

destruyeron las mismas especies de malas hierbas cuando fueron pulverizados sobre plantas ya germinadas que habían desarrollado ya 1 o 2 verdaderas hojas (procedimiento de postemergencia).

Ejemplo 55

La substancia



765

destruyó en tratamiento de preemergencia y de postemergencia, en dosis de 0,3 a 1,25 kg/ha de substancia pura, las malas hierbas *Ipomoea purpurea*, *Sinapis arvensis*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Poa annua* y *Anthemis arvensis*.

770

Ejemplo 56

Los preparados A, B, E, F, J, K, N y O, mencionados en Ejemplos anteriores, destruyeron también en procedimiento de postemergencia, y en dosis de 0,15 a 1,25 kg/ha, las especies de malas hierbas mencionadas en el Ejemplo 55.

775

Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el número P 21 23 185.6 y tiene la prioridad de fecha 11 de mayo de 1971 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de Paris.

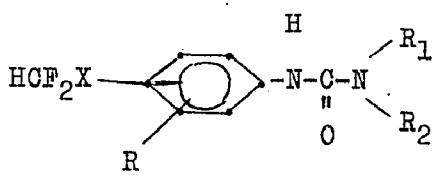
780



REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento para la obtención de N-arilureas de fórmula general I

785



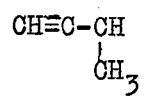
donde son

X = O o S,

R = H, CH<sub>3</sub>, Cl, Br. o OCF<sub>2</sub>H

790

R<sub>1</sub> = alquilo o alcoxi con, en cada caso, 1 - 4 átomos de C, con preferencia CH<sub>3</sub> y respectivamente OCH<sub>3</sub>, o el grupo



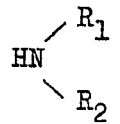
R<sub>2</sub> = H o alquilo con 1 - 4 átomos de C, con preferencia CH<sub>3</sub>, caracterizado por el hecho de transformarse

795

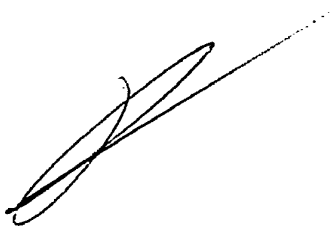
1) difluorometil-mercapto-fenil- o difluorometoxi-fenil-isocianatos y respectivamente cloruros de ácido-carbámico, amidas de ácido-carbámico o esteres de ácido-carbámico

a) con aminas correspondientemente alquiladas o hidroxilaminas de la fórmula

800



b) con O-alquil- o N-alquil-hidroxilamina y sucesiva alquilación del producto de reacción,





805 c) con hidroxilamina y sucesiva dialquilación del  
producto de la reacción, o  
2) difluorometil-mercapto- o difluorometoxianilinas  
a) con alquilisocianato y respectivamente cloruro de  
ácido dialquil-carbámico, amida de ácido-carbámico  
810 o éster de ácido-carbámico

o  
b) con éster de ácido alquil-alcoxicarbámico,  
teniendo  $R_1$ ,  $R_2$  y respectivamente alquilo el significado in-  
dicado en la reivindicación 1) y, en el caso de representar  
815  $R_1$  alquilo o alcoxi, sometiendo eventualmente el producto de  
la reacción a una sucesiva halogenación, y con preferencia a  
una bromación

2).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE N-ARILUREAS"  
Esta memoria consta de 38 hojas foliadas y mecano-  
820 grafiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 5 de mayo de 1972

