

417530



P.- 55.154

1551/E

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar

Cl. Cl. 2: C07D/A01N

PATENTE DE INVENCION

en España

por VEINTE años

A nombre de ROUSSEL-UCLAF

sociedad anónima francesa

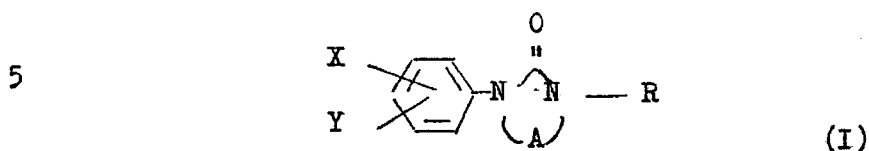
establecida en 35, Boulevard des Invalides, París -7<sup>a</sup>,  
Francia.

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS CICLISADOS  
QUE CONTIENEN UN GRUPO UREA"

(Clase Internacional C07d)



La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de nuevos compuestos ciclizados que contienen un grupo urea de la fórmula I:



10 en la que A representa una cadena de alcoholeno que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, pudiendo ser esta cadena recta o ramificada, X representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical trifluorometilo, un grupo nitro, un resto acilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical alcoholo o alcoholoxi que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical alqueniloxi que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente sustituido por un átomo de halógeno, Y representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alcoholo o alcoholoxi que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, R representa un radical alcoholoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15

20

Los nuevos compuestos de la fórmula I poseen notables propiedades herbicidas, que los hacen aptos para ser empleados en agricultura.

25 Las propiedades herbicidas de los compuestos de la fórmula I se han puesto de manifiesto con ayuda de en-

417559



15 NOV 1974

sayos de antes y después del brote, efectuados sobre diversas especies vegetales que representan diferentes familias botánicas.

5

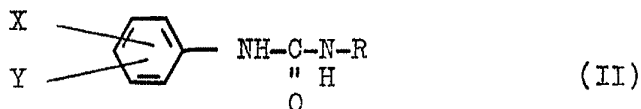
Más adelante, en la parte experimental, se dan detalles sobre estos ensayos.

Como compuestos según la invención, pueden citarse particularmente los descritos en los ejemplos.

10

El procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula I, objeto de la invención, se caracteriza esencialmente por hacer reaccionar, en presencia de un agente básico, un compuesto de la fórmula Hal-A-Z en la que Hal representa un átomo de halógeno, A tiene el significado ya indicado, y Z representa un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno, con una urea sustituida de fórmula II:

15



20

en la que X e Y tienen el significado ya dado, y R representa un radical alcohiloxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

25

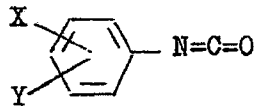
El agente básico en cuya presencia se efectúa la condensación del compuesto Hal-A-Z con urea sustituida puede ser un hidruro o un amiduro alcalino, y se trabaja ventajosamente en el seno de un disolvente orgánico, tal



como la dimetilformamida o el dimetilsulfóxido.

El compuesto Hal-A-OH puede prepararse in situ por acción de un agente básico, tal como un carbonato alcalino, sobre un compuesto Hal-A-Hal', en el que Hal y Hal' representan preferiblemente un átomo de cloro o de bromo.

Los compuestos de fórmula I pueden prepararse igualmente por una variante del procedimiento de la invención, caracterizada esencialmente por condensar un isocianato de fórmula general



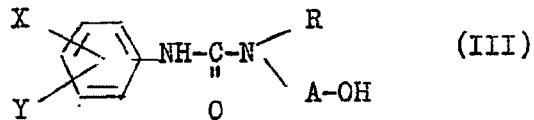
15

con una N-alcoholoxi-N-hidroxi-alcoholamina de fórmula



en la que R y A tienen el significado ya indicado, hacer reaccionar un agente de cloración sobre el compuesto así obtenido, de fórmula III

25

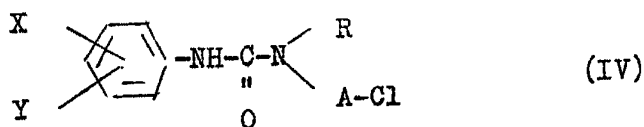


3.10.73

417559



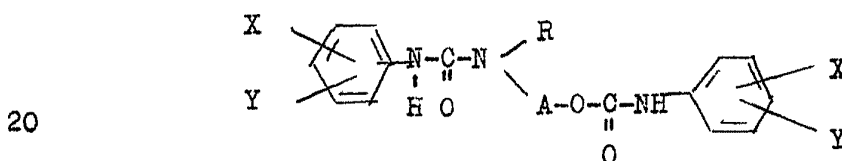
para obtener un compuesto de fórmula IV



que se somete a la acción de un agente básico, para obtener el compuesto I deseado.

10 La condensación del isocianato con la N-alcoholo-  
xi-N-hidroxiálcoholamina se efectúa ventajosamente en el  
seno de un disolvente orgánico, tal como éter isopropílico  
o tetrahidrofurano.

15 Conjuntamente con la formación del compuesto  
hidroxilado esperado, esta condensación puede dar igual-  
mente un uretano de fórmula



que se separa eventualmente del compuesto hidroxilado de fórmula III, por ejemplo, por cromatografía.

25 El agente de cloración que se hace reaccionar



con el compuesto de fórmula III es, particularmente, el cloruro de tionilo, el cloruro de sulfurilo, o el cloruro de oxalilo.

5 También se puede hacer reaccionar con los compuestos de fórmula III un agente de bromoación o un halogenuro de alcohol sulfonilo o de arilsulfonilo.

10 El agente básico que se hace reaccionar con el compuesto de fórmula IV es particularmente un hidróxido alcalino. Esta condensación se efectúa preferiblemente en el seno de un alcohol y en presencia de agua.

15 Los compuestos de fórmula I pueden emplearse para preparar composiciones herbicidas que contienen como materia activa uno de los compuestos de fórmula I, con la adición eventual de otro u otros varios agentes pesticidas, y de uno o varios productos que influyen en el crecimiento de las plantas.

20 Estas composiciones pueden presentarse en forma de polvos, gránulos, suspensiones, emulsiones, disoluciones, que contienen particularmente, además de los principios activos, agentes tensioactivos catiónicos, aniónicos o no iónicos, polvos inertes tales como el talco, arcillas, silicatos, tierra de diatomeas, etc, un vehículo tal como agua, alcohol, hidrocarburos, u otros disolventes orgánicos, un aceite mineral, animal o vegetal, etc.

25 Como composición herbicida se puede emplear por

417559

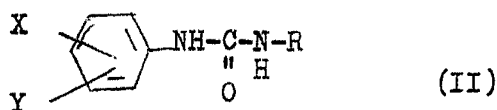


ejemplo un polvo humectable que contiene 25% de 1-(3',4'-  
 diclorofenil)-3-metoxi-2-imidazolidona, 15% de Ekapersol  
 "S" (producto de condensación de naftalensulfonato de  
 sodio), 0,5% de Brecolane N.V.A. (alcoholnaftalensulfo-  
 5 nato de sodio), 34,5% de Zeosil 39 (sílice hidratada sín-  
 tética obtenida por precipitación) y 25% de Vercoryl "S"  
 (caolín coloidal).

Las composiciones herbicidas empleadas contienen  
 preferiblemente de 10 a 80% de materia activa.

10

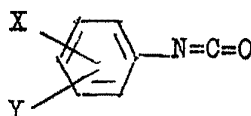
Las ureas sustituidas de fórmula II



15

pueden prepararse por acción de una O-alcoholhidroxilami-  
 na-R-NH<sub>2</sub> sobre un isocianato de fórmula

20



25

Más adelante, en la parte experimental, se dan  
 ejemplos de tal preparación.

3.10.73

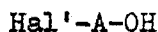


La N-metoxi-N'-(3,4-diclorofenil)urea ha sido descrita por O. SCHERER y colaboradores, Angew. Chem. 75 (18) 851 (1963).

5 Las N-alcoholoxi-N-(hidroxialcohol)aminas de fórmula general



10 pueden prepararse por acción de una O-alcoholhidroxilamina-R-NH<sub>2</sub> sobre un halogenuro de omega-hidroxialcoholo de fórmula general:



en la que Hal' indica un átomo de cloro o de bromo, y A tiene el significado antedicho.

15 Los ejemplos siguientes ilustran la invención, pero sin limitarla.

Preparación 1 : N-(m-trifluorometilfenil)-N'-metoxi-urea.

20 En 300 cm<sup>3</sup> de tetrahidrofurano se introducen 30 g de isocianato de m-trifluorometilfenilo, compuesto descrito por M. KAPLAN, J. Chem. Eng. Data 6, 272 (1961), y después 8,28 g de O-metilhidroxilamina en disolución en 100 cm<sup>3</sup> de tetrahidrofurano, se agita durante dieciséis horas, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, y se obtienen 38 g de N-(m-trifluorometilfenil)-N'-metoxi-urea, p. de f. 135°C.

25

417559



Una muestra de este producto se cristaliza en etanol. P. de f. 137°C.

Preparación 2: N-metoxi-N'-(3-cloroaliloxi)fenil-urea:

5 En 200 cm<sup>3</sup> de éter isopropílico se introducen 75,3 g de isocianato de m-cloroaliloxifenilo, preparado según el método indicado en la patente belga 744.551, y después 17 g de O-metilhidroxilamina en disolución en 50 cm<sup>3</sup> de éter isopropílico, se agita durante cuatro ho-  
ras, se aísla por filtración con succión el precipitado  
10 formado, se lava, se seca y se obtienen 67,8 g de N-me-  
toxi-N'-(3-cloroaliloxi)fenil-urea; p. de f. 70°C.

Preparación 3 : N-metoxi-N'-(p-isopropilfenil)urea:

Etapa A : Isocianato de p-isopropilfenilo

15 Se introduce una disolución de 50 g de p-iso-  
propilanilina en 200 cm<sup>3</sup> de benceno en 1 litro de una  
disolución de fosgeno en benceno al 20%.

Después de 4 horas de reflujo, bajo burbujeo  
de fosgeno, el benceno se evapora bajo presión reducida  
y el residuo se rectifica. Se obtienen 44 g del producto  
20 buscado. P. de eb.: 103°C.

Etapa B : N-metoxi-N'-(p-isopropilfenil)urea

Se introduce una disolución de 13,6 g de O-me-  
tilhidroxilamina en 60 cm<sup>3</sup> de éter isopropílico en una  
disolución de 44 g de isocianato de p-isopropilfenilo en  
25 450 cm<sup>3</sup> de éter isopropílico. Después de 16 h. bajo agita-

3.10.73



ción a temperatura ambiente, se filtra con succión el precipitado y se obtienen 50 g del producto esperado.

P. de f. 120°C.

Preparación 4 : N'-metoxi-N'-(2-cloroetil)-N-p-bromofe-  
5 nilurea.

Etapa A: N-metoxi-N-(2-hidroxietyl)amina

Se disuelven 141 g de metoxiamina en 1.200 cm<sup>3</sup> de tetrahidrofurano, y se añaden 303 g de trietilamina. A la disolución obtenida se añaden, bajo agitación, 366 g de 2-bromoetanol, y después se calienta a reflujo duran-  
10 te dieciséis horas. Después de enfriar, se filtra con succión el clorhidrato de trietilamina formado, después se evapora el tetrahidrofurano bajo presión reducida, lo que da un aceite que se rectifica bajo vacío. Se obtienen  
15 así 122 g de N-metoxi-N-(2-hidroxietyl)amina. P. de eb.: 45°C, bajo 3 mm de mercurio.

Etapa B : N'-metoxi-N'-(2-hidroxietyl)-N-p-bromofenilurea

En 200 cm<sup>3</sup> de éter isopropílico se introducen 38 g de N-metoxi-N-(2-hidroxietyl)amina, se añaden lenta-  
20 mente 76 g de isocianato de p-bromofenilo en disolución en 400 cm<sup>3</sup> de éter isopropílico, se agita durante dieciséis horas, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se cromatografía sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de benceno, cloroformo y ace-  
25 tona (1-1-1), y se obtienen 19 g de N'-metoxi-N'-(2-hidro-

417559



xietyl)-N-p-bromofenil-urea cruda, de P. de f. 116°C,  
que se emplea tal como se obtiene para la etapa siguien-  
te. La cromatografía proporciona, por otro lado, 2-N'-  
(N'-metoxi-N''-p-bromofenil)ureido/N-p-bromofenil-ureta-  
5 no.

Etapa C : N'-metoxi-N'-(2-cloroetil)-N-p-bromofenilurea

En 150 cm<sup>3</sup> de benceno se introducen 19 g de  
N'-metoxi-N'-(2-hidroxietyl)-N-p-bromofenil-urea, y des-  
pués 8,7 g de cloruro de tionilo, se agita durante tres  
10 horas, se concentra hasta sequedad por destilación bajo  
presión reducida, y se obtienen 20,5 g de N'-metoxi-N'(2-  
cloroetil)-N-p-bromofenil-urea.

Espectro infrarrojo:

- Presencia de NH a 3424 cm<sup>-1</sup>
- 15 - Presencia de C=O a 1694 cm<sup>-1</sup>
- Presencia de ciclo aromático a 1587-1515-1492 cm<sup>-1</sup>

Preparación 5 : N-metoxi-N-(2-cloroetil)-N'-p-(3-cloro-2-  
propeniloxi)fenil/urea

Etapa A: N-metoxi-N-(2-hidroxietyl)-N'-p-(3-cloro-2-pro-  
peniloxi)fenil/urea.

20

En 250 cm<sup>3</sup> de éter isopropílico se introducen  
36,4 g de N-metoxi-2-hidroxietylamina, y después, gota a  
gota en aproximadamente treinta minutos, 83,6 g de iso-  
cianato de p-3-(cloro-2-propeniloxi)fenilo, preparado se-  
25 gún el método descrito en la patente belga 744.551, se

41750



5 agita durante dieciséis horas, se elimina el éter isopropílico por decantación, se recoge el producto semicristalino residual, se purifica por cromatografía sobre gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo, y se obtienen 20 g de N-metoxi-N-(2-hidroxi-etil)-N'-p-(3-cloro-2-propeniloxi)fenilurea, p. de f. 68°C.

Etapa B: N-metoxi-N-(2-cloroetil)-N'-p-(3-cloro-2-propeniloxi)fenilurea

10 En 250 cm<sup>3</sup> de benceno se introducen 34,4 g de N-metoxi-N-(2-hidroxi-etil)-N'-p-(3-cloro-2-propeniloxi)fenilurea, se añaden 13,2 g de cloruro de tionilo, se agita durante tres horas, se concentra hasta sequedad bajo presión reducida, y se obtienen 40 g de N-metoxi-N-(2-cloroetil)-N'-p-(3-cloro-2-propeniloxi)fenilurea.

Espectro infrarrojo

20 Absorción a 3424 cm<sup>-1</sup>, característica de NH; absorción a 1677 cm<sup>-1</sup>, característica de C=O; absorción a 1638, 1618, 1598, 1520 cm<sup>-1</sup>, característica del ciclo aromático y del enlace etilénico.

Preparación 6: N-metoxi-N-(3-cloropropil)-N'-(3,4-diclorofenil)urea.

25 En 350 cm<sup>3</sup> de dimetilsulfóxido se introducen 36,3 g de N-metoxi-N'-(3,4-diclorofenil)urea (compuesto descrito por O. SCHERER y Col., Angew Chem. 75 (18) 851



(1963) y 170 g de carbonato de potasio calcinado, se añaden 292 g de 1-bromo-3-cloro-propano, se agita durante cuatro horas, se añade cloruro de metileno, se lava con agua, se seca, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se añade éter, se aísla el precipitado formado por filtración con succión, se cristaliza en éter isopropílico y se obtienen 24,8 g de N-metoxi-N-(3-cloropropil)-N'-(3,4-diclorofenil)uréea, p. de f. 88°C.

10 Análisis:  $C_{11}H_{13}Cl_3N_2O_2 = 311,601$   
 Calculado: C% 42,40; H% 4,20; N 8,99%; Cl 34,14%  
 Encontrado: 42,4      4,3      9,0      34,4

Ejemplo 1: 1-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-2-imidazolidona.

15                    En 400 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida se introducen 94 g de N-metoxi-N'-(3,4-diclorofenil)urea, se añaden 20 g de una suspensión de hidruro de sodio al 50% en aceite de vaselina, 50 g de 2-bromoetanol, se lleva la temperatura del medio de reacción a 100°C, se mantiene en este valor durante cinco horas, se vierte en agua, se somete a extracción con acetato de etilo, se seca la disolución orgánica sobre sulfato de sodio, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se añade éter isopropílico, se aísla el precipitado formado por  
 20  
 25 filtración con succión, se cristaliza en acetato de etilo,



y se obtienen 25 g de 1-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-2-imidazolidona, p. de f. 123°C.

Análisis:  $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_2 = 261,108$

Calculado: C 46,00%; H 3,86%; Cl 27,15%; N 10,73%

5 Encontrado: 45,9            3,9            27,1            10,5

Ejemplo 2 : 1-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-2-imidazolidona

En 50 cm<sup>3</sup> de dimetilsulfóxido se introducen 2,5 g de N-metoxi-N'-(3,4-diclorofenil)urea y 11 g de carbonato de potasio, se agita, se añaden a la suspensión obtenida 17,8 g de 1-cloro-2-bromoetano, se agita durante tres horas y treinta minutos, se añade cloruro de metileno, se agita, se lava con agua la fase de cloruro de metileno, se seca, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se añade éter, se aíslan por filtración con succión los cristales formados, se cristaliza en acetato de etilo, y se obtienen 1,4 g de 1-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-2-imidazolidona, p. de f. 123°C, idéntica al producto obtenido en el ejemplo 1.

Ejemplo 3 : 1-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-2-imidazolidona

20 En 120 cm<sup>3</sup> de dimetilsulfóxido se introducen 20 g de N-metoxi-N'-(3,4-diclorofenil)urea, se añaden 100 g de carbonato de potasio, se agita durante quince minutos, se introducen 20 g de 1,2-dicloroetano, se agita durante veinticuatro horas a temperatura ambiente, se vierte en una mezcla de agua y hielo, se agita durante dos horas, se aísla

417559



por filtración con succión el precipitado formado, se lava con agua, se seca, y se obtienen 22 g de 1-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-2-imidazolidona, p. de f. 123°C, idéntica al producto obtenido en los ejemplos 1 y 2.

5 Ejemplo 4 : 1-(3'-trifluorometilfenil)-3-metoxi-2-imidazolidona.

En 300 cm<sup>3</sup> de dimetilsulfóxido se introducen 31 g de N-metoxi-N'-(3-trifluorometilfenil)urea, se añaden 145 g de carbonato de potasio, después 225 g de 1-cloro-2-bromoetano, y se agita durante tres horas y treinta minutos; se añade cloruro de metileno, se lava con agua la disolución en cloruro de metileno, se seca, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se cristaliza en una mezcla de éter isopropílico y éter de petróleo (p. de eb. 65-75°C), y se obtienen 30 g de 1-(3'-trifluorometilfenil)-3-metoxi-2-imidazolidona, que funde a 65°C.

15 Análisis: C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 260,22

Calculado: C 50,77%; H 4,26%; F 21,90%; N 10,77%

20 Encontrado: 50,8      4,3      22,2      10,9

Ejemplo 5 : 1-(3',4'-diclorofenil)-2-oxo-3-metoxihexahidropirimidina.

La 1-(3',4'-diclorofenil)-2-oxo-3-metoxihexahidropirimidina (p. de f. 84°C) puede obtenerse de manera análoga a las descritas en los ejemplos 1, 2 ó 3.



Análisis:  $C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_2 = 275,136$

Calculado: C 48,02%; H 4,40%; Cl 25,78%; N 10,18%

Encontrado: 48,2      4,5      25,5      10,0

Ejemplo 6 : 1- $\overline{m}$ -(3'-cloroaliloxi)fenil $\overline{7}$ -3-metoxi-2-imidazolidona

5

En 300 cm<sup>3</sup> de dimetilsulfóxido se introducen 25,6 g de N-metoxi-N'-(3-cloroaliloxi)fenilurea, y después 110 g de carbonato de potasio y 150 g de 1-bromo-2-cloroetano, se agita durante diecisiete horas, se añade agua, se somete a extracción con cloruro de metileno, se lava la fase orgánica con agua, se seca, se concentra hasta sequedad, se cristaliza en éter isopropílico, se aísla por filtración con succión el precipitado formado, se seca y se obtienen 17,3 g de 1- $\overline{m}$ -(3'-cloroaliloxi)fenil $\overline{7}$ -3-metoxi-2-imidazolidona, p. de f. 71°C.

10

15

Análisis:  $C_{13}H_{15}ClN_2O_3 = 282,73$

Calculado: C 55,22%; H 5,35%; Cl 12,54%; N 9,91%

Encontrado: 55,1      5,4      12,5      9,9

Ejemplo 7 : 1-(4'-isopropilfenil)-3-metoxi-2-imidazolidona

20

Se agita durante 16 horas a temperatura ambiente una mezcla de 40 g de N-metoxi-N'-(p-isopropilfenil)urea, 400 cm<sup>3</sup> de dimetilsulfóxido, 200 g de carbonato de potasio, y 40 g de 1,2-dicloroetano.

25

La mezcla se vierte, con agitación, sobre 2 litros de una mezcla de agua-hielo, se filtra con succión el

417559



precipitado, se seca, y, tras una recristalización en éter isopropílico, se obtienen 25 g del producto buscado. P. de f. 68-69°C.

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

5 Calculado: C 66,64%; H 7,74%; N 11,96%

Encontrado: 66,5      7,8      11,9

Ejemplo 8 :

De manera análoga a las descritas en los ejemplos 1, 2, 3, 4, 6 ó 7, se obtienen los productos indicados en la tabla que sigue.

10

Los productos de partida se obtienen de la manera descrita en la preparación 1, a partir de los isocianatos correspondientes, pudiendo obtenerse estos últimos, por ejemplo, por acción del fosgeno sobre las aminas correspondientes.

15

20

25

3.10.73



Producto de partida	Producto obtenido	P. de F.
		83-4°C
		112°C
		91°C
		158-9°C
		99°C
		170°C
		121°C
		91°C
		123°C
		60°C
		106°C
		118°C
		80°C
		73°C
		114°C
		182°C
		94°C

417559



Ejemplo 9 : 1-(p-bromofenil)-3-metoxi-2-imidazolidona

A 18,5 g de N'-metoxi-N'-(2-cloroetil)-N-p-bromofenilurea se añade una mezcla de 100 cm<sup>3</sup> de etanol y 4,7 cm<sup>3</sup> de disolución acuosa de potasa al 85%, se agita durante dieciséis horas, se vierte en agua, se somete a extracción con acetato de etilo, se lava con agua la disolución orgánica, se seca, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se cristaliza en etanol y se obtienen 10 g de 1-(p-bromofenil)-3-metoxi-2-imidazolidona, p. de f. 123°C.

Análisis: C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 271,12

Calculado: C 44,30%; H 4,09; Br 29,48%; N 10,34%

Encontrado: 44,4      4,1      29,8      10,3

Ejemplo 10 : 1- $\overline{p}$ -(3'-cloro-2'-propeniloxi)fenil-3-metoxi-2-imidazolidona

A 200 cm<sup>3</sup> de etanol se añaden 8,2 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa de potasa al 85%, se añaden 40 g de N-metoxi-N-(2-cloroetil)-N'- $\overline{p}$ -(3-cloro-2-propeniloxi)fenil urea, se agita durante cinco horas, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se añade agua, se aísla por filtración con succión el precipitado formado, se disuelve en acetato de etilo, se seca la disolución orgánica, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se cristaliza en una mezcla de benceno y éter, y se obtienen 19 g de 1- $\overline{p}$ -(3'-cloro-2'-propeniloxi)fenil-3-metoxi-2-imidazolidona, p. de f.



88°C.

El producto obtenido es una mezcla de isómero E (55%) e isómero Z (45%).

Espectro infrarrojo:

- 5 - Presencia de C=O a  $1734 \text{ cm}^{-1}$   
 - Presencia de C=C a  $1654 - 1636 \text{ cm}^{-1}$   
 - Presencia de aromático a  $1588 - 1514 \text{ cm}^{-1}$

Ejemplo 11: 1-(3'.4'-diclorofenil)-2-oxo-3-metoxihexahidropirimidina.

- 10 En  $300 \text{ cm}^3$  de etanol se disuelven 28,6 g de N-metoxi-N-(3-cloropropil)-N'-(3',4'-diclorofenil)urea, se añade una disolución de 5,6 g de metilato de sodio en  $100 \text{ cm}^3$  de etanol, se lleva a reflujo la mezcla de reacción, se mantiene en este estado durante una hora, se  
 15 agita durante dieciséis horas a temperatura ambiente, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se añade agua, se acidifica hasta  $\text{pH} = 4$  por medio de una disolución acuosa 2N de ácido clorhídrico, se somete a extracción con acetato de etilo, se lava la fase  
 20 orgánica con una disolución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, después con agua, se seca, se concentra hasta sequedad por destilación bajo presión reducida, se añade éter isopropílico, se aísla por filtración con succión el precipitado formado, y se obtienen 14,5 g de 1-  
 25 (3',4'-diclorofenil)-2-oxo-3-metoxihexahidropirimidina,

41755



p. de f. 84°C.

Una muestra se cristaliza en éter isopropílico;

p. de f. 84°C.

Análisis:  $C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_2 = 275,136$

5      Calculado: C 48,02%; H 4,40%; Cl 25,78%; N 10,18%

Encontrado:    48,2            4,5            25,5            10,0

Estudio de las propiedades herbicidas antes o después del brote de la 1-(3',4'-diclorofenil)-2-oxo-3-metoxihexahidropirimidina (compuesto A), de la 1-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-2-imidazolidona (compuesto B) y de la 1-(4'-isopropilfenil)-3-metoxi-2-imidazolidona (compuesto C).

10

Los vegetales empleados son cultivados en macetas de cultivo (23 x 14 x 4 cm), con doble fondo e irrigación por debajo. Las diversas especies se colocan, a razón de 20 granos por especie, en hileras separadas a 3 cm, en una maceta única, y hay cuatro muestras iguales para cada concentración. Las condiciones de cultivo son las siguientes: temperatura  $20^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ , humedad alrededor del 60%, iluminación por tubo fluorescente (luz diurna + blanco brillante) de seis horas a ventidos horas, cada día.

15

20

La mezcla de tierra empleada se compone de 10 volúmenes de tierra natural, 10 volúmenes de arena de río, y 2 volúmenes de turba.

Para los ensayos de antes del brote, el tratamiento se efectúa venticuatro horas después de la siembra, sobre

25



suelo humidificado previamente por aspersión, para facilitar la penetración del producto en el suelo.

5 Para los ensayos de después del brote, el tratamiento se efectúa tras veintiún días de cultivo, sobre las partes aéreas.

En los dos casos, el producto a estudiar se aplica, en condiciones tipo, con ayuda de un micropulverizador, en dosis comprendidas entre 5 y 0,625 Kg/Ha, y a una dilución que corresponde a 560 L/Ha.

10 Se efectúan igualmente ensayos de testigos sin tratamiento, y el control final se efectúa por pesada de las plantículas, veintiún días después del tratamiento para los ensayos de antes del brote, y quince días después del tratamiento para los ensayos de después del brote.

15 Los resultados se expresan en tanto por ciento de reducción de la vegetación P:

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

20 En las tablas siguientes se resumen los resultados experimentales obtenidos con los compuestos A y B.

25

417559



## Ensayos de antes del brote

Compuesto A  $\gamma$ -[3',4'-diclorofenil)-2-oxo-3-metoxihexahidropirimidina]

Dosis en Kg/ha	Gramma	Avena	Trigo	Maíz	Cebada	Rai-grás	Vulpino	Remolacha	Que-no-podio	Crisanteno	Mostaza	Rumex	Trébol
5,0	100	23	0	0	32	74	59	100	100	100	100	100	100
2,5	100	0	0	0	0	73	60	100	100	100	100	100	100
1,25	100	0	0	0	0	34	38	29	61	87	82	44	82
0,625	73	0	0	0	0	39	43	26	52	100	100	31	75

## Ensayos de antes del brote

Compuesto B  $\gamma$ -[3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-2-imidazolidona]

Dosis en Kg/ha	Avena	Trigo	Maíz	Vulpino	Remolacha	Crisantemo	Lino	Mostaza	Trébol
5,0	54	0	0	42	100	100	80	100	100
2,5	20	0	0	40	100	100	60	100	100
1,25	0	0	0	9	100	100	26	100	100
0,62	0	0	0	0	93	82	13	100	100

3.10.73

- 23 -

417559



## Ensayos de después del brote

## Compuesto B

Nombre de la especie		2,5 Kg/Ha	1,25 Kg/Ha
Dicotile- dóneas cultiva- das	Zanahoria	0	0
	Algodón	10	5
	Alubia	0	0
	Lenteja	25	0
	Puerro	74	12
	Guisante	0	0
	Soja	20	5
	Girasol	7	3
Dicotile- dóneas adventi- cias	Perejil	32	17
	Amaranto	100	100
	Quenopodio	100	100
	Cerraja	100	100
	Matricaria	100	100
	Rúmex	100	100
	Hierba cana	32	45

417559



## Ensayos de después del brote

## Compuesto B

Nombre de la especie		2,5 kg/Ha	1,25 kg/Ha
Gramí- neas cul- tivadas	Trigo temprano	34	12
	Maíz	0	0
	Cebada temprana	0	0
	Arroz	0	0
	Centeno	10	2
	Sorgo	47	25
Gramíneas adventicias	Cynodon dactylon	95	80
	Forraje común	60	0
	Raigrás inglés	60	50
	Raigrás híbrido	75	10
	Cizaña áspera	70	37

3.10.73

- 25 -

417559



Conclusión:

Para antes del brote, los compuestos A y B están dotados de una buena actividad herbicida de antes del brote. Son selectivos para las gramíneas, que no atacan, o atacan poco.

Para después del brote, el compuesto B destruye las dicotiledóneas adventicias, dejando intactas numerosas dicotiledóneas cultivadas.

Ensayos de antes del brote

Compuesto C [1-(4'-isopropil-fenil)-3-metoxi-2-imidazolidona]

Dosis en Kg/ha	Gramma	Avena	Trigo	Maíz	Cebada	Rai-grás	Vulpino	Remolacha	Que-nopodio	Crisan-temo	Mos-taza	Rú-mex	Tre-bol
5,0	73	48	0	0	0	70	77	100	100	100	99	100	100
2,5	0	22	0	0	0	42	42	93	100	100	86	98	100
1,25	0	0	0	0	0	30	39	72	88	91	54	89	97
0,625	0	0	0	0	0	0	0	75	73	66	0	72	85

Ensayos de después del brote

Compuesto C

Nombre de la especie	5 kg/Hz
Avena	94



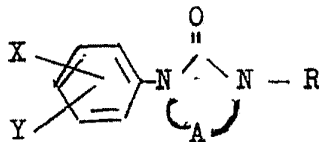


5

## - REIVINDICACIONES -

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

15 1ª.- Un procedimiento de preparación de nuevos compuestos ciclizados que contienen un grupo urea de la fórmula I



(I)

20

en la que A representa una cadena de alcoholeno que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, pudiendo ser esta cadena recta o ramificada, X representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical trifluorometilo,

25

3.10.73

- 28 -

417553

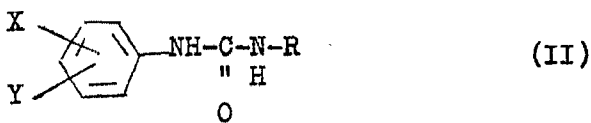


un grupo nitro, un resto acilo que contiene de 1 a 6  
 átomos de carbono, un radical alcohilo o alcohiloxi que  
 tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical alqueniloxi  
 que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente  
 5 sustituido por un átomo de halógeno, Y representa un  
 átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical al-  
 cohilo o alcohiloxi que contiene de 1 a 6 átomos de car-  
 bono, R representa un radical alcohiloxi que contiene de  
 1 a 4 átomos de carbono, caracterizado por hacer reaccio-  
 10 nar, en presencia de un agente básico, un compuesto de  
 fórmula

Hal - A - Z

en la que Hal representa un átomo de halógeno, A tiene  
 15 el significado ya indicado, y Z representa un grupo hi-  
 droxilo o un átomo de halógeno, con una urea sustituida  
 de fórmula II

20



en la que X e Y tienen el significado ya dado, y R re-  
 presenta un radical alcohiloxi que contiene de 1 a 4  
 25 átomos de carbono.

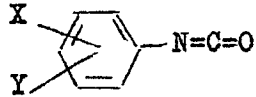
3.10.73

- 29 -



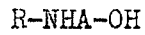
2<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación  
1<sup>a</sup>, caracterizado por condensar un isocianato de fórmula  
general

5



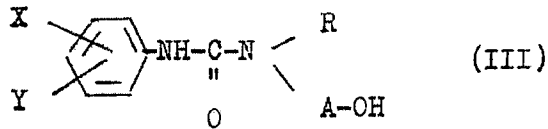
con una N-alcoholoxi-N-hidroxi alcoholamina de fórmula

10



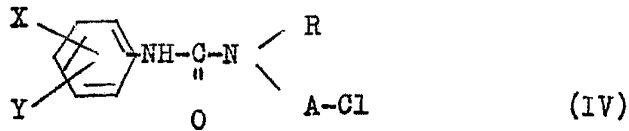
en la que R y A tienen el significado ya indicado, hacer  
reaccionar un agente de cloración con el compuesto así  
obtenido, de fórmula III

15



20

para obtener un compuesto de fórmula IV



25

3.10.73

417559



que se somete a la acción de un agente básico para obtener el compuesto I deseado.

3º.- Procedimiento de preparación de compuestos ciclisados que contienen un grupo urea.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 9 OCT. 1973.

P.A.

*[Handwritten signature]*  
Director de Laboratorio

3.10.73/RTA.-

*[Handwritten signature]*