

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	444.934	
25	FECHA DE PRESENTACION	
	5-2-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	42 FECHA	33 PAIS
P 25 04 983.6	6 de febrero de 1975	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; A01N	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ETHERES BENZOILUREIDO-NITRODIFENILICOS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

POOR
QUALITY

1

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres benzoilureido-nitrodifenlicos insecticidas.

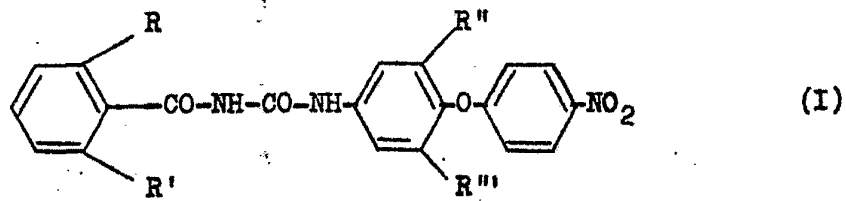
5

Ya es conocido que determinadas benzoilúreas, tales como por ejemplo N-(2,6-diclorobenzoil)-N'-(2,6-diclorobenzoil)-N''-(4-clorofenil- ó -3,4-diclorofenil)-úrea, tienen propiedades insecticidas (compárese: Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana No. 2.123.236).

10

Se ha encontrado que los nuevos ésteres benzoilureido-nitrodifenlicos de fórmula

15



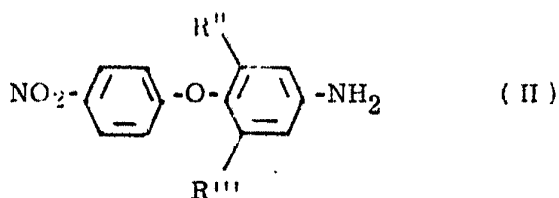
20

en la cual R y R' son iguales o diferentes, y R representa cloro, fluor o metilo, R' es hidrógeno, cloro o fluor, R'' y R''' son iguales y representan hidrógeno o cloro, bajo la condición de que, representando R cloro y R' hidrógeno, R'' y R''' pueden representar hidrógeno solamente, tienen fuertes propiedades insecticidas.

25

Además, se ha encontrado que los nuevos ésteres benzoilureido-nitro-difenlicos de fórmula (I) son obtenidos si (a) fenoxianilinas de fórmula

1



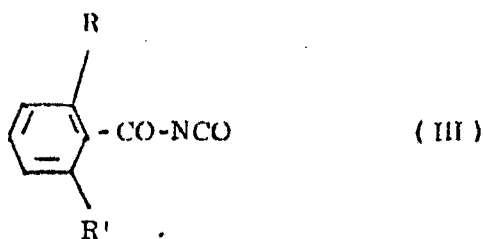
5

en la cual

R'' y R''' tienen el significado arriba definido,

se hacen reaccionar con isocianatos de benzoilo de la fórmula

10



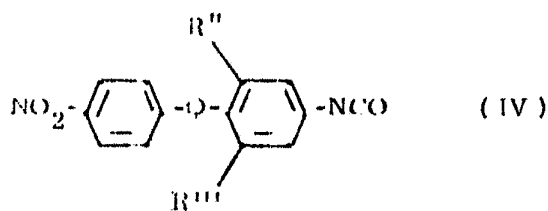
en la cual

R y R' tienen los significados arriba indicados,

eventualmente en presencia de un disolvente, o

(b) éteres 4-isocianato-difenílicos de la fórmula

15



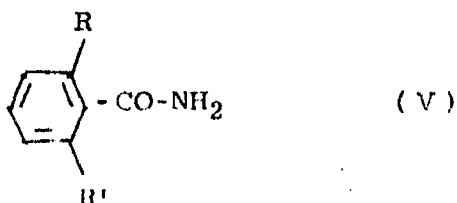
en la cual

20

R'' y R''' tienen el significado arriba definido,

se hacen reaccionar con benzamidas de la fórmula

25



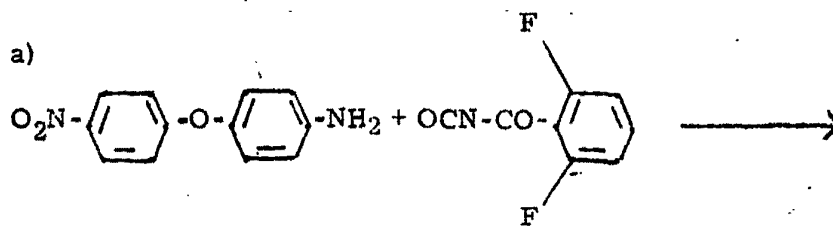


1 en la cual
R y R' tienen los significados arriba indicados,
eventualmente en presencia de un disolvente.

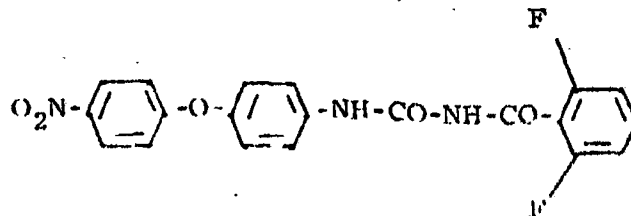
5 Sorprendentemente, los éteres
benzoilureido-nitro-difenílicos según la invención tienen un efecto insecticida sustancialmente mejor que los compuestos más parecidos conocidos del estado de la técnica de una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Por consiguiente, las sustancias de acuerdo con el invento representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

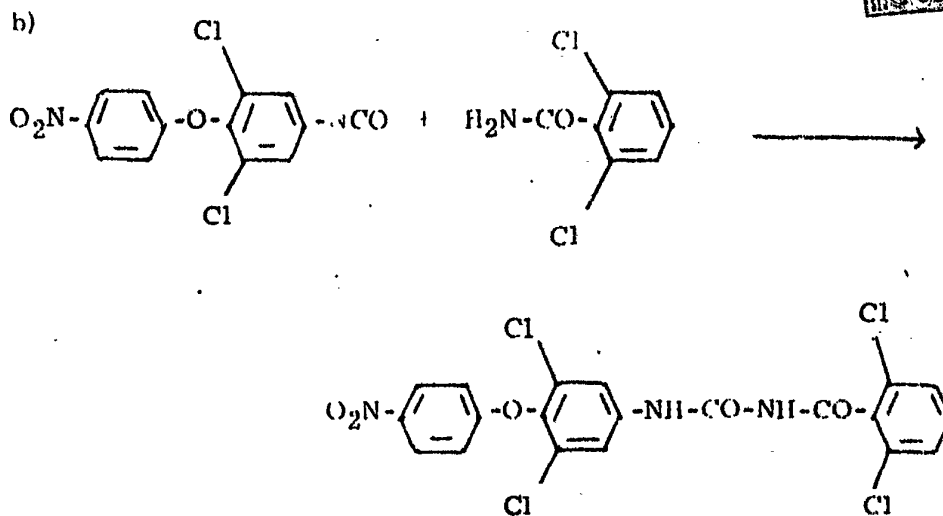
10 Si, como materiales de partida, se emplean 4-(4'-nitro-fenoxi)-anilina e isocianato de 2,6-difluorbenzoilo, según el procedimiento (a), e isocianato de 3,5-dicloro-4-(4'-nitro-fenoxi)-fenilo y 2,6-diclorobenzamida, según el procedimiento (b), el desarrollo de las respectivas reacciones puede ser representado por los siguientes esquemas de formulas:

15



20





1
5
10
15
20
25

Las sustancias de partida a emplear están definidas por las fórmulas (II) a (V) en forma general. Los isocianatos de la fórmula general (III) a emplear como materiales de partida, son conocidos de la literatura y pueden ser producidos según procedimientos generalmente usuales [compárese: A. J. Speziale y otros, J. Org. Chem. 30 (12). páginas 4306-4307 (1965)]. Las benzamidas de la fórmula general (V) son conocidas y pueden ser producidas según métodos conocidos (compárese: Bellsteins Handbuch der Organischen-Chemie, Tomo 9, página 336). Las fenoxianilinas de la formula general (II) pueden ser producidas según procedimientos generalmente usuales, por ejemplo a partir de aminofenolatos de álcali y de nitro-compuestos aromáticos halogenados en un disolvente, por ejemplo sulfoxido de dimetilo (compárese: Jürgen Schramm y otros, Justus Liebigs Annalen der Chemie 1970, 740, 169-179). El grupo amino puede ser transformado en el grupo isocianato según procedimientos generalmente usuales, por ejemplo por



1 protección de plantas contra insectos mordedores y chupado más
pueden ser aplicados como parasiticidas en el sector de la veterinaria
contra parásitos de animales.

5 A una buena tolerabilidad por las
plantas y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, las
sustancias activas según el invento se prestan para combatir todos los es-
tados o estados individuales de desarrollo normalmente sensibles y resis-
tentes, con inclusión de los estados embrionales de los artrópodos, en
cuanto sean conocidos como parásitos o agentes provocadores de enferme-
10 dades de plantas en la agricultura, en la silvicultura, en la protección de
provisiones y materiales, así como en el sector de la higiene.

A los parásitos de agricultura y sil-
vicultura, así como de provisiones y materiales y antihigiénicos pertene-
cen:

- 15 Del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium*
vulgare, *Porcellio scaber*
del orden de los diplópodos, por ejemplo *Bianiulus guttulatus*
del orden de los quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,
Scutigera spec.
20 del orden de Symphyla, por ejemplo *Scutigera immaculata*
del orden de los arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus*, *Latrodectus*
mactans
del orden de los ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas reflexus*,
Ornithodoros moubata, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,
25 *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus evertsi*,



- 1 *Sarcoptes scabiei*, *Tarsonemus* spec., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus citri*, *Panonychus ulmi*, *Tetranychus telarius*, *Tetranychus tumidus*,
Tetranychus urticae,
del orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*
- 5 del orden de Collembola, por ejemplo *Onychiurus armatus*
del orden de los ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*,
Grylotalpa spec., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*
- 10 del orden de los dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*
del orden de los isópteros, por ejemplo *Reticulitermes* spec.
del orden de Anoplura, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spec.
Pediculus humanus corporis
del orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*,
- 15 *Thrips tabaci*
del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster* spec., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*,
Triatoma spec.
del orden de los homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*,
- 20 *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*,
Hyalopterus arundinis, *Macrosiphum avenae*, *Myzus cerasi*, *Myzus persicae*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spec. *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*,
- 25 *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus*



- 1 hederac, *Pseudococcus* spec., *Psylla* spec.
del orden de lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*,
Bupalus piniarius, *Chenatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*,
Hyponomeuta padella, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*,
5 *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spec., *Bucculatrix thurberiella*,
Phyllocnistis citrella, *Agrotis* spec., *Euxoa* spec., *Feltia* spec.,
Earias insulana, *Heliothis* spec., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*,
Panolis flammea, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spec., *Trichoplusia ni*,
Carpocapsa pomonella, *Pieris* spec., *Chilo* spec., *Pyrausta nubilalis*,
10 *Ephestia kühniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulata*,
Choristoneura fumiferana, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*,
Tortrix viridana
del orden de los coleópteros por ejemplo *Anobium punctatum*,
Rhizophorthera dominica, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*,
15 *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon*
cochleariae, *Diabrotica* spec., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna*
varivestis, *Atomaria* spec., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus*
spec., *Sitophilus* spec., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*,
Ceuthorrhynchus assimilis, *Hypera postica*, *Dermestes* spec., *Trogoder-*
20 *ma* spec., *Anthrenus* spec., *Attagenus* spec., *Lyctus* spec., *Meligethes*
aeneus, *Ptinus* spec., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium*
spec., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spec., *Conoderus* spec., *Melolontha*
melolontha, *Amphimallus solstitialis*, *Costelytra zealandica*
del orden de los himenópteros, por ejemplo *Diprion* spec., *Hopllocampa*
25 spec., *Lasius* spec., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spec.,



1 del orden de los dípteros, por ejemplo *Aedes spec.*, *Anopheles spec.*,
Culex spec., *Drosophila melanogaster*, *Musca domestica*, *Fannia spec.*,
Stomoxys calcitrans, *Hypoderma spec.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*,
5 *Phorbia spec.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia*
spec., *Chrysomya spec.*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*
del orden de los sifonópteros, por ejemplo *Xenopsylla cheopis*.

Las sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsio-
10 nes, polvos arrojables, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear,
espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados
de suspensión-emulsión, polvos desinfectantes de semillas, sustancias
naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, encapsulacio-
nes finísimas en sustancias polímeras y en envolturas para semillas; ade-
15 más, en formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartu-
chos, latas, espirales y similares de fumigación, así como formulaciones
de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo por mezclamiento de las sustancias activas
20 con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados puestos
bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el empleo de agentes
tensoactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes y/o agentes
espumantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden
emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes au-
25 xiliares.

**POOR
QUALITY**



1 Entran en consideración esencial-
mente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos, tales como
xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos aromáticos o
alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de
5 metileno; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o parafinas;
por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol
o glicol, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales como acetona, me-
tileticetona, metilisobutilcetona, o ciclohexanona; disolvente fuertemente
polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como
10 agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados; tales líquidos que a
la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo
gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados; co-
mo vehículos sólidos; minerales naturales molidos, tales como caolines,
arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de
15 diatomeas, o minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico alta-
mente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como emulsivos y agentes
espumantes; emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de po-
lioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos,
por ejemplo éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos, sulfatos
20 alquílicos y sulfonatos arílicos, así como hidrolizados de albúmina; como
agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y
metilcelulosa.

25 Las sustancias activas pueden estar
presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas co-
nocidas.

**POOR
QUALITY**



1

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 %, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso de sustancias activas.

5

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o como formas de aplicación preparadas de las últimas. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

10

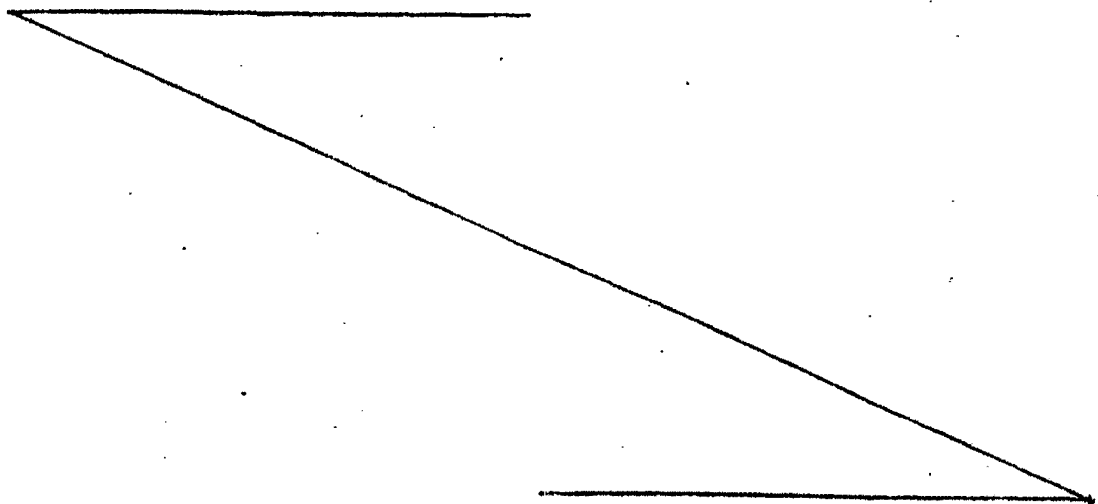
En las preparaciones listas para el uso, las concentraciones de la sustancia activa pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.

15

Las sustancias activas pueden ser empleadas con buen resultado también en el llamado procedimiento de aplicación de volumen ultrabajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % de sustancia activa o la sustancia activa sola al 100 %.

20

25





1

Ejemplo A.

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10

La preparación de sustancia activa es rociada sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de rocío, y sobre las mismas se colocan orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*).

15

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna oruga.

20

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

25

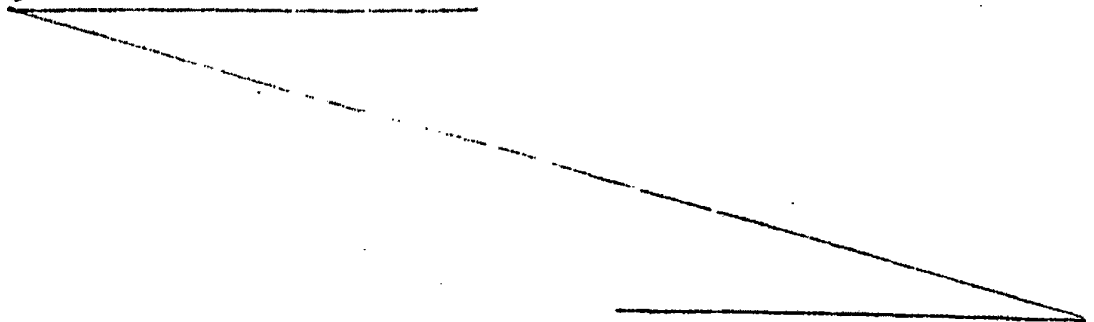




Tabla 1.

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con *Plutella*

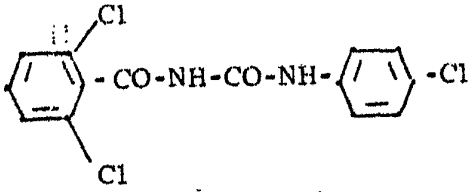
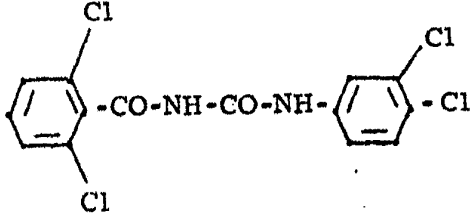
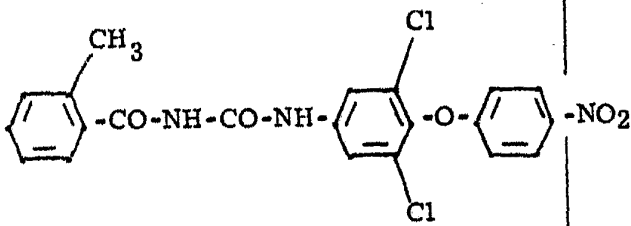
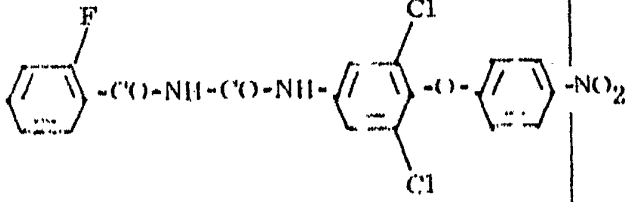
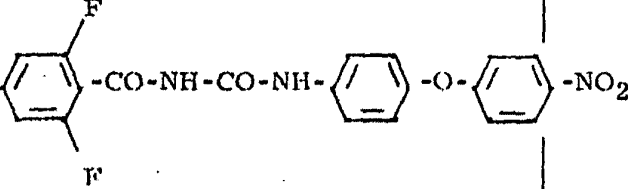
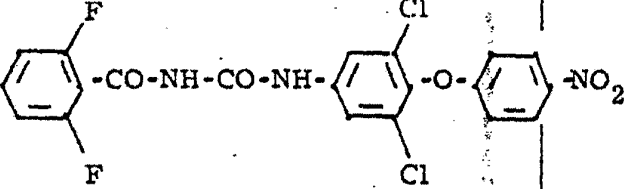
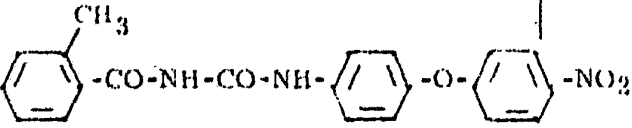
Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 8 días
 <p>(conocida)</p>	0,1	65
	0,01	0
 <p>(conocida)</p>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	15
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100



Tabla 1. (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con *Plutella*

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 8 días
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100



1

Ejemplo B.

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarlipoglicólico.

5

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10

La preparación de sustancia activa es rociada sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de gotas y sobre estas hojas se colocan larvas de la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*).

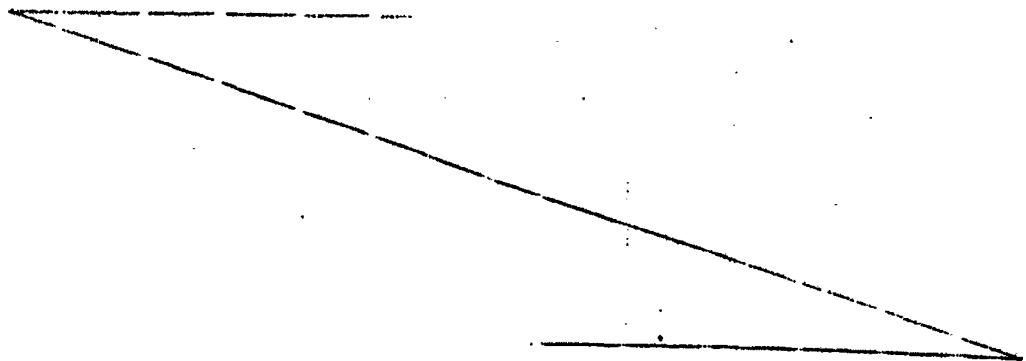
15

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas de crisomela, mientras que 0 % significa que no fue matada ninguna larva de crisomela.

20

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

25



**POOR
QUALITY**

Tabla 2.

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con larvas de *Phaedon*



Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
<p>(conocida)</p>	0,1	100
	0,01	55
	0,001	0
<p>(conocida)</p>	0,1	100
	0,01	15
	0,001	0
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	80



1

Ejemplo D.

Ensayo con larvas parasitarias de moscas

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilenoalcoliglicol-monometilico

Emulsivo: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico

5

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezclan 30 partes en peso de la respectiva sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la proporción arriba indicada del emulsivo y se diluye el concentrado así obtenido con agua hasta la concentración deseada.

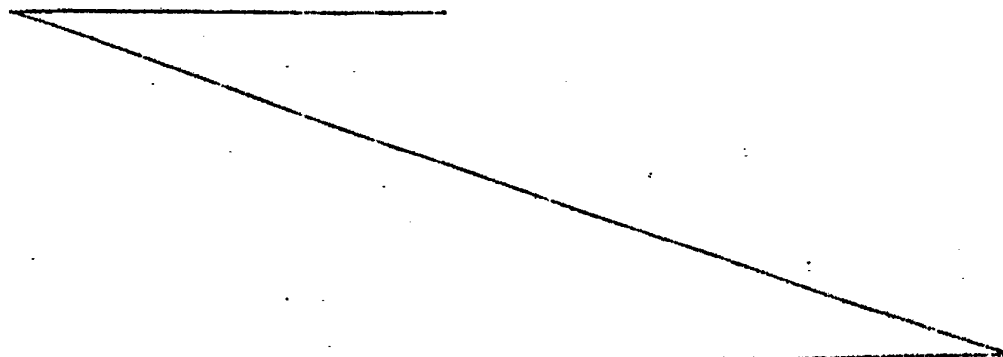
10

Unas 20 larvas de moscas (*Lucilia cuprina*) son introducidas en un tubito de ensayo que contiene aproximadamente 2 cm³ de musculatura de caballo. A esta carne de caballo se aplican 0,5 ml de la preparación de sustancia activa. Al cabo de 24 horas, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas, y 0 % que no fué matada ninguna larva.

15

Las sustancias activas investigadas, las concentraciones aplicadas de las sustancias activas y los resultados de ensayo obtenidos constan en la siguiente tabla:

20

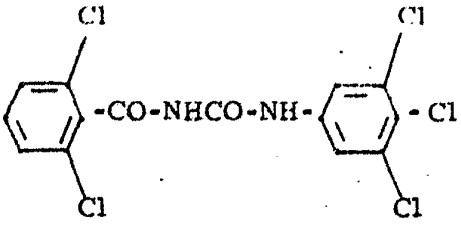
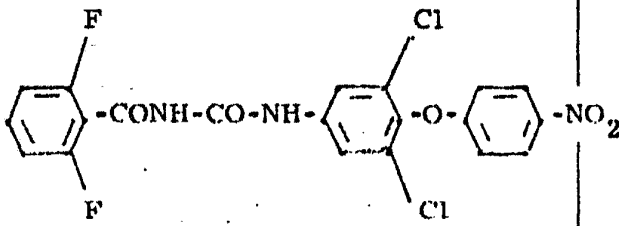
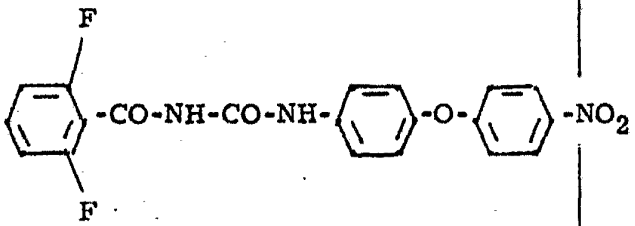


25



Tabla 3.

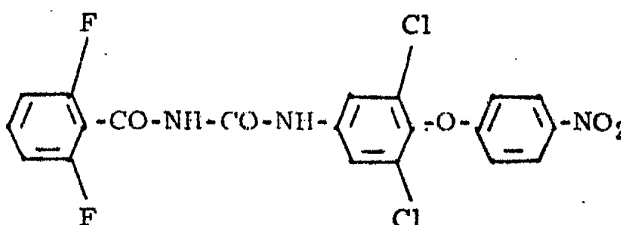
(Ensayo con larvas parasitarias de moscas / *Lucilia cuprina* / resistente)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en ppm	grado de destrucción en %
 <p>(conocida)</p>	1000	0
	1000	100
	100	100
	1000	100
	300	100



Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1:

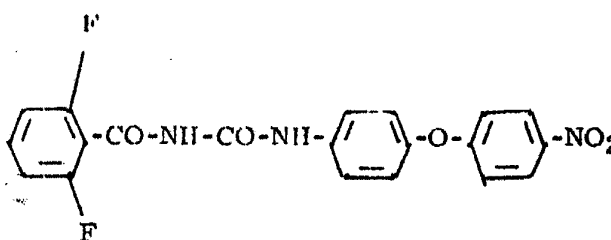


10

A 6 g (0,02 moles) de 3,5-dicloro-4-(4'-nitrofenoxi)-anilina en 100 cm³ de tolueno se agrega gota a gota a 80°C una solución de 3,7 g (0,02 moles) de isocianato de 2,6-difluorbenzoilo en 20 cm³ de tolueno. Se agita la mezcla durante una hora a 80°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión el producto precipitado. Se lo lava primeramente con tolueno y luego con éter de petróleo. Después del secamiento, se obtienen 8 g (83 % de la teoría) de éter 4-nitro-2',6'-dicloro-4'-[N-(N'-2,6-difluorbenzoil)-ureído]-difenílico analíticamente puro con el punto de fusión de 226°C.

15

Ejemplo 2.



25

En una solución de 11,5 (0,05 moles) de 4-(4'-nitro-fenoxi)-anilina en 100 cm³ de tolueno y 30 cm³ de acetonitrilo se instila a 80°C una solución de 9,2 g (0,05 moles) de isocianato de 2,6-difluorbenzoilo en 20 cm³ de tolueno. Se agita la mezcla durante una hora a 80°C. Después del enfriamiento de la mezcla de reacción



1 hasta 20°C, se recoge por succión la sustancia precipitada, se la lava con tolueno y con éter de petróleo. Después del secamiento, se obtienen 18 g (87 % de la teoría) de éter 4-nitro-[N-(N'-2,6-difluorobenzil)-ureido]-difenílico con el punto de fusión de 240°C.

5 Los siguientes compuestos fueron preparados análogamente a los Ejemplos 1 y 2:

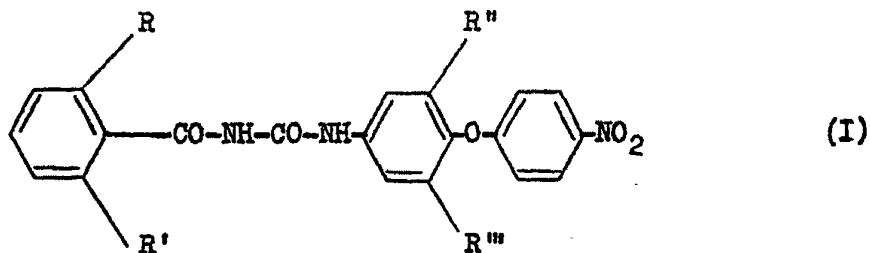
Ejemplo No.	constitución	rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (punto de fusión °C)
3		88	207
4		76	201
5		84	239
6		75	215
7		61	193

1

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para preparar éteres benzoilureido-nitrodifenílicos, de fórmula

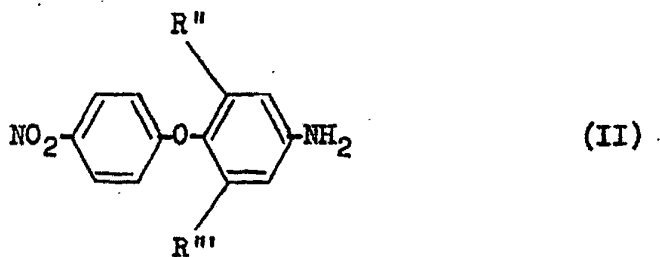
5



10

en la cual R y R' son iguales o diferentes y R es cloro, fluor o metilo, R' es cloro o fluor, R'' y R''' son iguales y representan hidrógeno o cloro, bajo la condición de que, representando R cloro y R' hidrógeno, R'' y R''' pueden representar hidrógeno solamente; caracterizado porque fenoxianilinas de fórmula

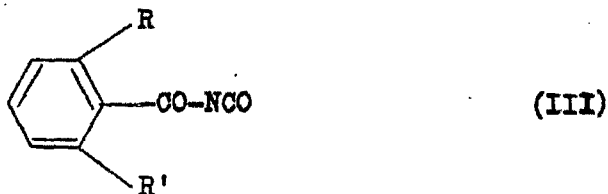
15



20

en la cual R'' y R''' tienen el significado arriba definido, se hacen reaccionar con isocianatos de benzoilo de fórmula

25



100

1 en la cual R y R' tienen los significados arriba defini-
dos, eventualmente en presencia de un disolvente, a tempe-
raturas entre 0 y 120°C, con preferencia entre 70 y 85°C.

5 2ª.- Procedimiento para preparar éte-
res benzilureido-nitrodifenlicos, tal y como queda sus-
tancialmente descrito en la presente Memoria.

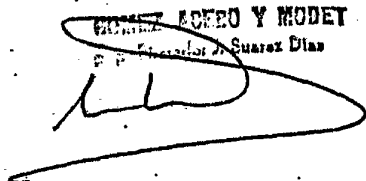
Esta Memoria consta de 25 hojas, escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid - 7 MAR. 1977

10

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

ROBERT AGUIRRE Y MOJER
F.º de Encargado de Suarez Diaz



109