



ESPAÑA

19 ES	11 21 23	NUMERO 75-09439	10 A1
		FECHA DE PRESENTACION 25-3-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.503

1673 E

60 PRIORIDADES: 61 NUMERO 75-09439 (parcial)	62 FECHA 26-3-75	63 PAIS Francia
---	----------------------------	---------------------------

64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C; A01N	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

67 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS UREAS HERBICIDAS"

68 SOLICITANTE (S)

ROUSSEL-UCLAF

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

35, Bd des Invalides, 75323 Paris, Francia

69 INVENTOR (S)

Jacques Perronnet, Jean-Pierre Demoute, Pierre Girault y André Teche.

70 TITULAR (S)

71 REPRESENTANTE

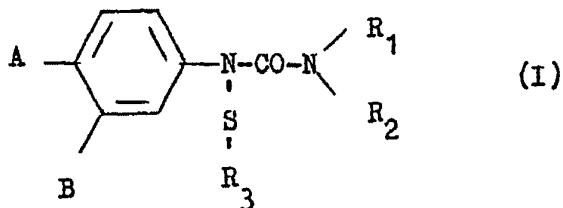
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

MCG.

**POOR
QUALITY**

P-62.503

1 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de nuevas ureas herbicidas de fórmula 1:



10 en la cual

o bien A y B representan un átomo de cloro,

o bien A representa un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro y B representa un radical trifluorometilo,

15 R_3 representa un radical alcohilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido por un átomo de halógeno, y R_1 y R_2 representan radicales alcohilo que contienen de 1 a 3 átomos de carbono.

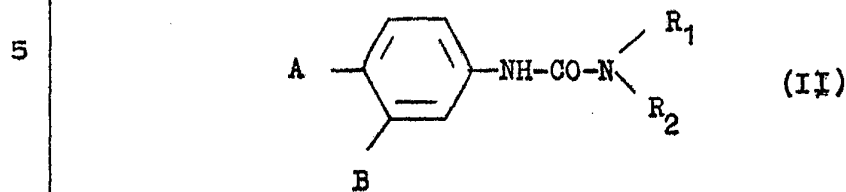
20 En la fórmula I arriba indicada, R_3 puede representar particularmente un radical metilo, etilo, propilo, lineal o ramificado, butilo, lineal o ramificado, pentilo, lineal o ramificado, hexilo, lineal o ramificado, un radical 2-cloroetilo, un radical 3-cloropropilo, 4-clorobutilo, y los radicales R_1 y R_2 pueden representar radicales metilo, etilo o propilo, lineal o ramificado.

25

El procedimiento de preparación de las nuevas ureas de fórmula I de acuerdo con la invención se caracteriza por el hecho de que se hace reaccionar, en presencia de una base, un cloruro de sulfenilo de fórmula $Cl-S-R_3$ con

30

1 una urea de fórmula II:



10 en la que A, B, R₁ y R₂ tienen el significado antes citado.

15 La condensación de la urea II con el cloruro de sulfenilo Cl-S-R₃ se efectúa con preferencia en el seno de un disolvente orgánico tal como la dimetilformamida, el tetrahidrofurano, el cloruro de metileno, el cloroformo, el dicloroetano o cualquier otro disolvente aprótido.

20 Esta condensación puede efectuarse en presencia de una base terciaria tal como la piridina o la trietilamina. Puede efectuarse también en presencia de una base fuerte, la cual es en este caso con preferencia el hidruro de sodio.

La N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetil-urea ha sido descrita en la patente de los Estados Unidos 3.095.299.

25 La N-(3,4-diclorofenil)-N'-metil-N'-isopropil-urea ha sido descrita en la patente de los Estados Unidos 2.655.444.

30 La N-(4-cloro-3-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetil-urea ha sido descrita en la patente inglesa 899.718.

1 La N-(3-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetil-urea ha sido descrita por J.C. WESSELS y col., Biochim. Biophys. Acta 19, 548 (1956).

5 Las otras ureas utilizadas como compuestos de partida del procedimiento de la invención se pueden preparar de manera análoga a las descritas en las referencias indicadas arriba.

10 El cloruro de isopropanosulfenilo ha sido descrito por H. BRINTZINGER y col., Ber. 87, 325-30, (1954).

El cloruro de etanosulfenilo ha sido descrito por J.I.G. CADOGAN y H.N. MOULDEN, J.Chem. Soc. 5524 (1961).

15 Los otros cloruros de sulfenilo utilizados como punto de partida del procedimiento de la invención pueden prepararse de manera análoga a los descritos en las referencias que acaban de citarse.

Más adelante se dan ejemplos de preparación.

20 El procedimiento de la invención se aplica particularmente a la preparación de los compuestos de fórmula I en la que R₁ y R₂ representan radicales metilo.

Entre los compuestos de fórmula I particularmente interesantes, se pueden citar los descritos en los ejemplos y particularmente:

25 - la N-(3-trifluorometilfenil)-N-isopropiltio-N',N'-dimetil-urea,

- la N-(3,4-diclorofenil)-N-isopropiltio-N',N'-dimetil-urea, y

1 - la N-(3,4-diclorofenil)-N-etiltio-N'N'-dimetil-urea.

Los compuestos de fórmula I están dotados de propiedades herbicidas notables.

5 Un estudio agronómico profundo ha demostrado que los compuestos correspondientes a la fórmula I arriba definida estaban dotados de una actividad herbicida totalmente inesperada por su intensidad. La mayor parte de estos compuestos actúan, en efecto, a concentraciones muy bajas. Además, a concentraciones convenientes, estos compuestos destruyen las plantas adventicias de los cultivos, dejando al mismo tiempo inatacadas las gramíneas cultivadas.

10 Las propiedades herbicidas particularmente intensas de los compuestos de fórmula I, así como su actividad selectiva frente a las gramíneas cultivadas, han sido evidenciadas por ensayos sobre plantas representativas de las grandes familias botánicas, tales como particularmente el agrostis (agrostis tenuis), la avena loca (avena fatua), el trigo (triticum sativum), el maíz (zea mais), la cebada (hordeum spec), el césped inglés (lolium perenne), la cola de zorra (alopecurus myosuroides), la remolacha (beta vulgaris), el quenopodio (chenopodium quinoa), el crisantemo (chrysanthemum coronarium), el galio (galium aparine), la mostaza (sinapis alba), el rúmx (rumex crispus), y el trébol (trifolium praetense).

25 Detalles sobre estos ensayos se dan más adelante.

Así, se ha comprobado que los compuestos de fórmula I poseen un gran interés como herbicidas selectivos

1 de las gramíneas cultivadas, en particular del trigo, de
la cebada y del maíz.

Se ha constatado también que los compuestos de
fórmula I podían emplearse para la destrucción de las ma-
5 lezas particularmente a dosis inferiores o iguales a 2
kg/hectárea.

Los resultados de estos ensayos demuestran, en
particular, la actividad muy interesante de la N-(3-tri-
10 fluorometilfenil)-N-isopropiltio-N',N'-dimetil-urea, de la
N-(3,4-diclorofenil)-N-isopropiltio-N',N'-dimetil-urea, y
de la N-(3,4-diclorofenil)-N-etiltio-N',N'-dimetil-urea.

Las nuevas ureas de fórmula I pueden emplearse
para preparar composiciones herbicidas que contienen como
15 materia activa al menos una de las ureas citadas, adicio-
nada, si viene al caso, de uno o varios otros agentes pes-
ticidas y de uno o varios productos que influyan en el cre-
cimiento de las plantas.

Entre estas composiciones, se pueden citar parti-
20 cularmente las que contienen como materia activa al menos
un compuesto de fórmula I en la que R₁ y R₂ representan ra-
dicales metilo.

Estas composiciones pueden presentarse en forma
de polvos, granulados, suspensiones, emulsiones, soluciones
25 que contienen particularmente, además de los principios ac-
tivos, agentes tensioactivos catiónicos, aniónicos o no
iónicos, polvos inertes tales como el talco, las arcillas,
los silicatos, la tierra de diatoméas, un vehículo tal como

1 agua, alcohol, hidrocarburos u otros disolventes orgánicos, un aceite mineral, animal o vegetal.

Las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención contienen en general de 5 a 20% en peso y, con
5 preferencia, de 10 a 50% en peso de materia activa.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla, no obstante.

10 Ejemplo 1: N-(3,4-diclorofenil)-N-isopropiltio-N',N'-dimetil-urea.

a) Preparación de la sal de sodio de la urea:

En una solución de 35 g de N-(3,4-diclorofenil)-
-N',N'-dimetil-urea en 600 cm³ de tetrahidrofurano, se
15 añaden, por pequeñas fracciones a 20°C, 7,5 g de suspensión de hidruro de sodio al 50% en aceite mineral y se agita durante 1 hora a 20°C.

b) Preparación del cloruro de isopropanosulfenilo:

20 En una solución de 15 g de disulfuro de diisopropilo en 90 cm³ de cloruro de metileno, enfriada a -30°C, se hace borbotear una corriente de cloro hasta un aumento de masa de 7 g, se deja que suba la temperatura a 0°C, y
25 se agita durante 15 minutos.

c) Condensación:

Se enfría a -25°C la suspensión de sal de sodio de la urea obtenida anteriormente, se introduce en ella
30 la solución de cloruro de isopropanosulfenilo enfriada a

1 -30°C, se agita durante 1 hora y 30 minutos a -25°C, se
vierte la suspensión obtenida sobre una solución acuosa
saturada de bicarbonato de sodio, se extrae con acetato
de etilo, se lava la fase orgánica con agua, se seca, se
5 concentra a sequedad, se cromatografía el residuo sobre
gel de sílice eluyendo con una mezcla de benceno y acetato
de etilo (9-1) y se obtienen 18 g de N-(3,4-diclorofenil)-
-N-isopropiltio-N',N'-dimetil-urea.

10 Análisis: $C_{12}H_{16}Cl_2N_2OS$ (307,24)

Calculado : C% 46,91; H% 5,25; Cl% 23,08; N% 9,12; S% 10,43

Encontrado: 46,6 5,2 23,3 9,1 10,9

El espectro infrarrojo presenta las caracterís-
ticas siguientes: Absorciones a 1590 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} , ca-
15 racterísticas del núcleo aromático; absorciones a 1670 cm^{-1} ,
características del carbonilo.

Ejemplo 2 : N-(3,4-diclorofenil)-N-etiltio-N',N'-dimetil-
-urea.

20 a) Preparación del cloruro de etano sulfenilo:

En una solución de 12 g de disulfuro de dietilo
en 90 ³ cm de cloruro de metileno, enfriada a -40°C, se
efectúa un borboteo de cloro hasta un aumento de peso de 7
gramos, se deja que la temperatura se eleve a -5°C y se
25 agita durante 5 minutos a esta temperatura.

b) Preparación de la sal de sodio de la urea:

En una solución de 34,9 g de N-(3,4-diclorofenil)-

1 -N',N'-dimetil-urea en 600 cm³ de tetrahidrofurano, se
introducen, por fracciones pequeñas, 7,5 g de una suspen-
sión al 50% de hidruro de sodio en aceite mineral y se agi-
ta durante 1 hora a 20°C.

5

c) Condensación:

Se enfría a -30°C la solución de cloruro de eta-
no sulfenilo, se vierte en la solución de sal de sodio en-
friada a -25°C, se agita durante 1 hora y 30 minutos a
10 -25°C, se vierte la mezcla de reacción en una solución
acuosa saturada de bicarbonato de sodio, se agita, se sepa-
ra, por decantación, la fase orgánica, se extrae con ace-
tato de etilo, se reúnen los diferentes extractos, se la-
15 van con agua, se secan, se concentra a sequedad por desti-
lación a presión reducida, se cromatografía el residuo so-
bre gel de sílice eluyendo con una mezcla de benceno y de
acetato de etilo (8-2) y se obtienen 33 g de N-(3,4-diclo-
rofenil)-N-etiltio-N',N'-dimetil-urea.

20 Análisis: C₁₁H₁₄Cl₂N₂OS (293,22)

Calculado : C% 45,06; H% 4,81; Cl% 24,18; N% 9,56; S% 10,93

Encontrado: 44,8 4,9 24,3 9,2 11,6

El espectro infrarrojo presenta las característi-
cas siguientes: Absorciones a 1670 cm⁻¹, características
25 del carbonilo; absorciones a 1590, 1562, 1475 cm⁻¹, carac-
terísticas del núcleo aromático.

Ejemplo 3 : N-(4-cloro-3-trifluorometilfenil)-N-(isopropil-
tio)-N',N'-dimetil-urea

30

1 A) Preparación de la sal de sodio:

5 En una solución de 44 g de N-(4-cloro-3-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetil-urea en 500 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden, por fracciones pequeñas, 6 g de suspensión de hidruro de sodio al 50% en aceite, y se agita durante 30 minutos a 20°C.

10 B) Preparación del cloruro de isopropanosulfenilo:

En una solución de 13,5 g de disulfuro de diisopropilo en 150 cm³ de cloruro de metileno, se hace borbotear a -5°C, una corriente de cloro hasta absorción de 8 g de cloro.

15 C) Condensación:

20 En la solución de sal de sodio, se introduce a -20°C, la solución de cloruro de isopropano sulfenilo, se agita durante una hora a -5°C, se vierte la mezcla de reacción en agua saturada de bicarbonato de sodio, se separa, por decantación, la fase orgánica, se extrae la fase acuosa con cloruro de metileno, se reúnen las fases orgánicas, se secan, se concentran a sequedad, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de
25 éter isopropílico y acetato de etilo (9-1), se rectifica el residuo y se obtienen 13 g de N-(4-cloro-3-trifluorometilfenil)-N-(isopropiltio)-N',N'-dimetil-urea. Punto de ebullición a 0,1 mm Hg = 126 a 130°C.

30 Análisis: C₁₃H₁₆ClF₃N₂OS (340,8)

	C%	H%	N%	Cl%	F%	S%	
1	Calculado :	45,81	4,73	8,22	10,40	16,72	9,41
	Encontrado:	45,9	4,7	7,8	10,2	16,5	9,5

Espectro infrarrojo (Cloroformo)

5 Absorción a 1672 cm^{-1} , característica de $\text{C}=\text{O}$; absorciones a 1606 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} y 1481 cm^{-1} , características del núcleo aromático; absorciones fuertes a $1175 - 1142\text{ cm}^{-1}$ que pueden corresponder a CF_3 .

10 Ejemplo 4 : N-(3,4-diclorofenil)-N-(2-cloroetil)tio-N',N'-
-dimetil-urea

A) Preparación de la sal de sodio:

15 En 400 cm^3 de tetrahidrofurano, se introducen 35 g de N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetil-urea, se añaden, en fracciones pequeñas, 7,2 g de suspensión al 50% de hidruro de sodio en aceite, y se agita durante una hora.

20 B) Preparación del cloruro de cloroetilsulfenilo:

En una solución de 12 g de sulfuro de etileno en 150 cm^3 de cloruro de metileno, se hace borbotear a -40°C una corriente de cloro hasta la absorción de 14 g de cloro.

25

C) Condensación:

30 En la solución de cloruro de cloroetilsulfenilo, se introduce lentamente a -60°C la solución de sal de sodio, se agita durante 15 minutos a -50°C , se vierte en agua,

1 se extrae en acetato de etilo, se secan los extractos orgánicos, se concentran a sequedad a presión reducida, se
añade éter isopropílico al residuo, se elimina por filtra-
ción la materia insoluble formada (constituida por 7 g
5 de la urea utilizada como materia prima), se concentra el filtrado a sequedad, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de ciclohexano y acetato de etilo (65-35), se cristaliza el residuo en éter isopropílico, y se obtienen 20 g de N-(3,4-diclorofenil)-N-
10 -(2-cloroetil)tio-N',N'-dimetil-urea. Punto de fusión, inferior a 50°C.

Análisis: $C_{11}H_{13}Cl_3N_2OS$ (327,66)

Calculado : C% 40,32; H% 4,00; Cl% 32,46; N% 8,55; S% 9,78

15 Encontrado: 40,3 4,1 32,5 8,4 9,8

Espectro infrarrojo (cloroformo)

Absorción a 1673 cm^{-1} , característica de $C=O$; absorciones a 1590 , 1560 , y 1450 cm^{-1} características del núcleo aromático.

20 Ejemplo 5 : N-(3,4-diclorofenil)-N-(3-cloropropil)tio-
-N',N'-dimetil-urea

A) Sal de sodio de la urea:

25 En una solución de 35 g de N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetil-urea en 350 cm^3 de tetrahidrofurano, se introducen, en fracciones pequeñas, 7,2 g de suspensión de hidruro de sodio al 50% en aceite, y se agita durante una hora.

1 B) Preparación del cloruro de cloro propanosulfenilo:

En una solución de 21 g de disulfuro de di-(3-cloro)propilo en 100 cm³ de tetracloruro de carbono, se hace borbotear una corriente de cloro hasta la absorción
5 de 6,8 g de cloro.

C) Condensación:

En la solución de cloruro de cloropropanosulfenilo, se introduce lentamente a -50°C la solución de sal
10 de sodio, se agita durante 30 minutos a -50°C, se vierte en una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, se extrae con cloruro de metileno, se reúnen los extractos orgánicos, se secan, se concentran a sequedad, se añaden
15 de éter isopropílico al residuo, se elimina por filtración el insoluble formado (que está constituido por 16 g de la urea utilizada como materia prima), se concentra a sequedad a presión reducida, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de ciclohexano
20 y acetato de etilo (6-4) y se obtienen 16 g de N-(3,4-diclorofenil)-N-(3-cloropropil)tio-N',N'-dimetil-urea.

Análisis: C₁₂H₁₅Cl₃N₂OS (341,69)

Calculado : C% 42,18; H% 4,43; Cl% 31,13; N% 8,20; S% 9,38

25 Encontrado: 42,1 4,5 30,8 7,9 9,7

Espectro de resonancia magnética nuclear

Pico para 2,88 p.p.m., característico de los hidrógenos de los metilos unidos al nitrógeno; picos para 1,81, 1,93, 2,05, 2,17 y 2,28 p.p.m., característicos de
30

1 los hidrógenos del metileno en β con relación al azufre; picos para 2,95, 3,07 y 3,17 p.p.m., característicos de los hidrógenos del metileno en α con relación al azufre; picos para 3,53, 3,64 y 3,73 p.p.m., característicos de los hidrógenos en α con respecto al cloro; picos para 6,95, 7,0, 7,08 y 7,13 p.p.m., característicos del hidrógeno en posición 6 del anillo aromático; picos para 7,35 y 7,40 p.p.m., característicos del hidrógeno en posición 2 del anillo aromático; picos para 7,31 y 7,45 p.p.m., característicos del hidrógeno en posición 5 del anillo aromático.

15 Ejemplo 6 : N-(3,4-diclorofenil)-N-isopropiltio-N'-metil-
-N'-isopropil-urea.

15 A) Preparación de la sal de sodio:

20 En una solución de 39 g de N-(3,4-diclorofenil)-N'-(metil-N'-isopropil-urea en 400 cm³ de dimetilformamida, se introduce, en fracciones pequeñas, 7,5 g de suspensión al 50% de hidruro de sodio en aceite y se agita durante una hora a 20°C.

25 B) Preparación del cloruro de isopropanosulfenilo:

25 En una solución de 15 g de disulfuro de diisopropilo en 100 cm³ de cloruro de metileno, se hace borbotear a 0°C una corriente de cloro hasta la absorción de 7 g de cloro.

30 C) Condensación:

1 En la solución de sal de sodio de la urea, se
introduce lentamente a -30°C la solución de cloruro de
isopropanosulfenilo, se agita durante una hora a -30°C ,
5 se vierte la mezcla de reacción en agua, se extrae con
cloruro de metileno, se seca, se concentra a sequedad, se
cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo
con una mezcla de benceno y de acetato de etilo (9-1) y
se obtienen 26 g de N-(3,4-diclorofenil)-N-isopropiltio-
10 -N'-metil-N'-isopropil-urea.

Análisis: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OS}$ (335,3)

Calculado : C% 50,15; H% 6,01; Cl% 21,15; N% 8,36; S% 9,56

Encontrado: 50,3 6,0 21,1 8,2 9,6

15 Ejemplo 7 : N-(3-trifluorometilfenil)-N-isopropiltio-
-N',N'-dimetil-urea

A) Preparación de la sal de sodio de la urea:

En 680 cm^3 de tetrahidrofurano, se disuelven
34,3 g de N-(3-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetil-urea,
20 se introducen lentamente en pequeñas porciones 7,2 g de
suspensión de hidruro de sodio al 50% en aceite, y se
agita durante una hora a 25°C .

25 B) Preparación del cloruro de isopropanosulfenilo:

En una solución de 15 g de disulfuro de diiso-
propilo en 100 cm^3 de cloruro de metileno, se hace borbo-
tear a 0°C una corriente de cloro hasta la absorción de 7
g de cloro.

1 C) Condensación

En la solución de sal de sodio, se introduce lentamente a -30°C la solución de cloruro de isopropanosulfenilo, se agita durante una hora a -35°C , se vierte la mezcla de reacción en una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, se extrae con acetato de etilo, se reúnen los extractos orgánicos, se secan, se evapora a sequedad, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de benceno y de acetato de etilo (8-2), se rectifica el residuo y se obtienen 23 g de N-(3-trifluorometilfenil)-N-isopropiltio-N',N'-dimetil-urea. Punto de ebullición, a 0,1 mm Hg, 97°C ; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5050$.

Análisis: $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$ (306,35)

15 Calculado : C% 50,96; H% 5,60; F% 18,61; N% 9,15; S% 10,46
Encontrado: 50,9 5,4 18,5 9,1 10,7

Espectro infrarrojo (cloroformo)

20 Absorción a 1670 cm^{-1} característica de $\text{C}=\text{O}$;
absorciones a 1612 , 1593 y 1490 cm^{-1} , características del anillo aromático.

Ejemplo 8 : N-(3,4-diclorofenil)-N-n-butiltio-N',N'-dimetil-urea

25 A) Preparación de la sal de sodio de la urea:

En una solución de 35 g de N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetil-urea en 400 cm^3 de tetrahidrofurano, se introducen, en pequeñas porciones a $+20^{\circ}\text{C}$, 7,2 g de suspensión de hidruro de sodio al 50% en aceite y se agita durante 30 minutos.

30

1 B) Preparación del cloruro de n-butanosulfenilo:

En una solución de 26,7 g de disulfuro de di-n-butilo en 90 cm³ de cloruro de metileno, se hace borbotear a -5°C una corriente de cloro hasta que se absorben 9,5 g de cloro.

5 C) Condensación:

En la solución de sal de sodio, se introduce lentamente a +20°C la solución de cloruro de n-butanosulfenilo, se agita durante 15 minutos, se vierte la suspensión obtenida en una solución acuosa de bicarbonato de sodio, se extrae con cloruro de metileno, se seca, se concentra a sequedad, se cromatografía el residuo sobre gel de sílice eluyendo con la mezcla benceno-acetato de etilo (9-1) y se obtienen 20 g de N-(3,4-diclorofenil)-N-n-butiltio-N',N'-dimetil-urea bruta.

15 Espectro infrarrojo (cloroformo)

Absorción a 1670 cm⁻¹, característica de C = O; absorciones a 1590, 1560 y 1475 cm⁻¹, características del anillo aromático.

20 Espectro de resonancia magnética nuclear

Pico para 0,86 p.p.m., característico de los hidrógenos del metilo del radical n-butilo; pico para 1,47 p.p.m., característico de los hidrógenos de los grupos metileno del radical n-butilo en β y γ con respecto al azufre; pico para 2,89 p.p.m., característico de los hidrógenos de los metilos unidos al nitrógeno; pico para

30

1 2,98 p.p.m., característicos de los hidrógenos del metileno del radical n-butilo en α' con respecto al azufre; picos para 6,94, 6,97, 7,09, y 7,12 p.p.m., característicos del hidrógeno en posición 6 del anillo aromático; picos para 7,27 y 7,41 p.p.m., característicos del hidrógeno en la posición 5 del anillo aromático; picos para 7,34 y ~~7,37~~ p.p.m., característicos del hidrógeno en la posición 2 del anillo aromático.

5
10 Ejemplo 9 : Composición herbicida a base de N-(3-trifluorometilfenil)-N-isopropiltio-N',N'-dimetil-urea (compuesto A) en forma de polvo humectable.

Compuesto A	25%
15 Ekapersol "S" ^{##}	10%
Brécolane NVA ^{###}	0,5%
Zéosil 39 ^{xxx}	34,5%
Vercoryl S ^{####}	30%

20 [#] Producto de condensación del naftalen-sulfonato de sodio.

^{##} Alcohilnaftalen-sulfonato de sodio.

^{###} Sílice hidratada sintética obtenida por precipitación.

^{####} Caolín coloidal.

25 Para obtener una composición a pulverizar, se mezcla este polvo con agua, siendo la cantidad de agua añadida función de la dosis de materia activa a utilizar.

30 Ejemplo 10 : Composición herbicida a base de N-(3,4-diclorofenil)-N-isopropiltio-N',N'-dimetil-urea

(compuesto B) en forma de polvo humectable.

Compuesto B	25%
Ekapersol "S" ^{XX}	10%
Brécolane NVA ^{XXX}	0,5%
Zéosil 39 ^{XXXX}	34,5%
Vercoryl S ^{XXXXXX}	30%

Para obtener una composición a pulverizar, se mezcla este polvo con agua, siendo la cantidad de agua añadida función de la dosis de materia activa a utilizar.

Ejemplo 11 : Composición herbicida a base de N-(3,4-dicloro-
rofenil)-N-etiltio-N',N'-dimetil-urea (compues
to C) en forma de concentrado emulsionable.

Se mezclan íntimamente los ingredientes que se indican a continuación, hasta la obtención de un concentra-
do líquido homogéneo.

Compuesto C	25%
Atlox 4851 ^{XX}	6,4%
Atlox 4855 ^{XXX}	3,2%
Xileno	64,4%

* Mezcla de alcoholarilsulfonato y de triglicérido polioxietilenado; viscosidad a 25°C : 300-700 cps.

XX Mezcla de alcoholarilsulfonato y de triglicérido polioxietilenado; viscosidad a 25°C : 1500-1900 cps.

Para obtener una composición a pulverizar, se mezcla el concentrado con agua, siendo la cantidad de agua añadida función de la dosis de materia activa a utilizar.

1 El producto a estudiar se aplica, en condicio-
 nes normalizadas, con ayuda de un micropulverizador, en
 dosis que corresponden a 5, 2,5, 1,25, 0,625, 0,312 y
 0,156 kg/ha y con una dilución que corresponde a 560 li-
 5 tros/ha.

El control final se efectúa por recuento de
 las plántulas, veintiún días después del tratamiento.

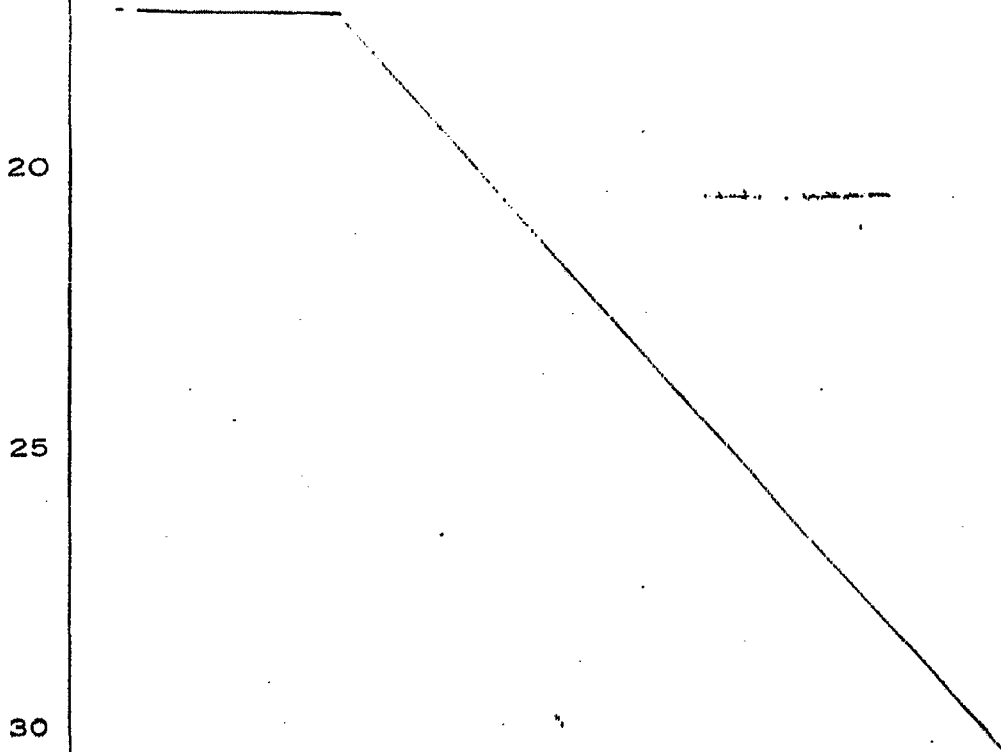
Los resultados se expresan en porcentaje de re-
 ducción del número de plantas (porcentaje de mortalidad),

10 M:

$$M = \frac{\text{número de plántulas testigo} - \text{número de plántu-}}{\text{las tratadas}} \times 100$$

$$M = \frac{\text{número de plántulas testigo}}{\text{número de plántulas testigo}} \times 100$$

15 Las tablas siguientes resumen los resultados
 experimentales obtenidos:



A) Actividad del compuesto A antes del brote

	Plantas tratadas	Dosis en Kg/ha			
		5	2,5	1,25	0,625
1					
	<i>Triticum sativum</i>	0	0	0	0
	<i>Hordeum Spéc</i>	0	0	0	0
	<i>Zea Mays</i>	0	0	0	0
5					
10	<i>Avena Fatua</i>	60	60	40	32
	<i>Agrostis Tenuis</i>	100	100	100	100
	<i>Lolium Perenne</i>	100	100	100	62
	<i>Alopecurus Myosuroides</i>	100	100	100	65
	<i>Beta Vulgaris</i>	100	100	100	100
15					
	<i>Chenopodium Quinoa</i>	100	100	100	100
	<i>Chrysanthemum Coronarium</i>	100	100	100	100
	<i>Galium Aparine</i>	59	77	27	0
	<i>Sinapis Alba</i>	100	100	100	100
20					
	<i>Rumex Crispus</i>	100	100	100	100
	<i>Trifolium Praetense</i>	100	100	100	100
25					
30					

B) Actividad del compuesto A después del brote

	Plantas tratadas	Dosis en Kg/ha			
		5	2,5	1,25	0,625
1	Triticum Sativum	72	64	37	68
5	Hordeum Spec	0	0	0	0
10	Zea Mays	65	33	0	0
	Avena Fatua	100	76	20	0
	Agrostis Tenuis	100	100	100	88
	Lolium Perenne	100	100	15	0
15	Alopecurus Myosuroides	100	100	0	0
	Beta Vulgaris	100	100	100	100
	Chenopodium Quinoa	100	100	100	100
	Chrysanthemum Coronarium	100	100	100	100
	Galium Aparine	100	100	93	57
20	Sinapis Alba	100	100	100	100
	Rumex Crispus	100	100	100	100
	Trifolium Praetense	100	100	100	100

25

30

C) Actividad del compuesto B antes del brote

	Plantas tratadas	Dosis en Kg/ha			
		5	2,5	1,25	0,625
10	Triticum Sativum	100	95	46	0
	Hordeum Spec	100	100	62	51
	Zea Mays	31	46	46	0
	Avena Fatua	100	100	69	54
	Agrostis Tenuis	100	100	100	84
15	Lolium Perenne	100	100	100	94
	Alopecurus Myosuroides	100	100	31	46
	Beta Vulgaris	100	100	100	100
	Chenopodium Chinae	100	100	100	100
	Chrysanthemum Coronarium	100	100	100	100
20	Galium Aparine	100	100	80	49
	Sinapis Alba	100	100	100	100
	Rumex Crispus	100	100	100	100
	Trifolium Praetense	100	100	100	100

25

30

D) Actividad del compuesto B después del brote

5

	Plantas tratadas	Dosis en Kg/ha					
		5	2,5	1,25	0,625	0,312	0,156
	Triticum Sativum	100	100	39	0	0	0
10	Hordeum Spec	100	68	29	0	0	0
	Zea Mays	71	73	33	18	0	0
	Avena Fatua	100	100	68	0	0	0
	Agrostis Tenuis	100	100	100	100	100	100
15	Lolium Perenne	100	100	100	100	100	100
	Alopecurus Myosuroides	100	100	100	22	20	34
	Beta Vulgaris	100	100	100	100	100	81
	Chenopodium Chinoca	100	100	100	100	100	100
	Chrysanthemum Coronarium	100	100	100	100	100	100
20	Galium Aparine	100	100	100	100	89	40
	Sinapis Alba	100	100	100	100	100	100
	Rumex Crispus	100	100	100	100	100	100
	Trifolium Praetense	100	100	100	100	100	92

25

30

E) Actividad del compuesto C antes del brote

	Plantas tratadas	Dosis en Kg/ha			
		5	2,5	1,25	0,625
1					
5					
10	Triticum Sativum	84	95	70	0
	Hordeum Spec	100	100	86	22
	Zea Mays	23	23	0	0
	Avena Fatua	100	100	100	27
	Agrostis Tenuis	100	100	100	84
15	Lolium Perenne	100	100	100	92
	Alopecurus Myosuroides	100	100	100	0
	Beta Vulgaris	100	100	100	100
	Chenopodium Quinoa	100	100	100	100
20	Chrysanthemum Coronarium	100	100	100	100
	Galium Aparine	100	100	82	44
	Sinapis Alba	100	100	100	100
	Rumex Crispus	100	100	100	100
	Trifolium Praetense	100	100	100	100

25

30

1

F) Actividad del compuesto C después del brote

5

	Plantas tratadas	Dosis en Kg/ha					
		5	2,5	1,25	0,625	0,312	0,156
	Triticum Sativum	100	100	0	0	0	0
10	Hordeum Spec	100	68	0	0	0	0
	Zea Mays	80	50	0	0	0	0
	Avena Fatua	100	100	68	18	0	0
	Agrostis Tenuis	100	100	100	100	100	100
15	Lolium Perenne	100	100	100	100	100	100
	Alopecurus Myosuroides	100	100	100	43	66	0
	Beta Vulgaris	100	100	100	100	100	100
	Chenopodium Chinoa	100	100	100	100	100	100
	Chrysanthemum Coronarium	100	100	100	100	100	100
20	Galium Aparine	100	100	100	100	100	100
	Sinapis Alba	100	100	100	100	100	100
	Rumex Crispus	100	100	100	100	100	100
	Trifolium Praetense	100	100	100	100	100	100

25

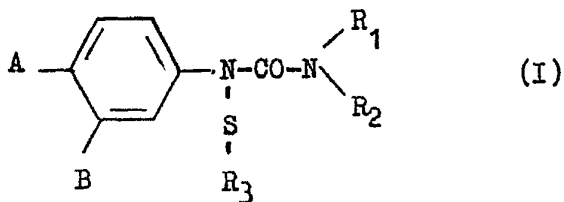
30

1 CONCLUSION: El compuesto A y, sobre todo, los compuestos
B y C, están dotados de una actividad herbicida particular-
mente intensa. Además, a concentraciones convenientes, es-
5 tos compuestos destruyen las plantas adventicias de los
cultivos dejando inatacadas las gramíneas cultivadas.

10 - REIVINDICACIONES -

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

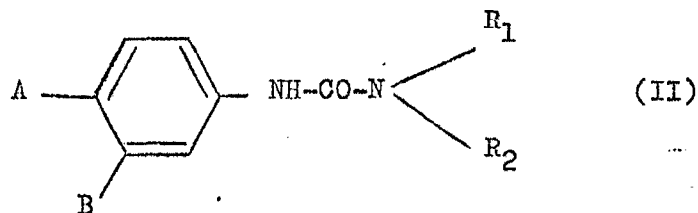
20 1ª.- Un procedimiento de preparación de nuevas
ureas herbicidas de fórmula I:



30 en la que o bien A y B representan un átomo de cloro, o

1 bien A representa un átomo de hidrógeno o un átomo de
 cloro y B representa un radical trifluorometilo, R₃ re-
 presenta un radical alcohilo que contiene de 1 a 6 átomos
 de carbono que puede estar sustituido por un átomo de haló-
 5 geno, y R₁ y R₂ representan radicales alcohilo que contie-
 nen de 1 a 3 átomos de carbono, caracterizado por el hecho
 de que se hace reaccionar, en presencia de una base, un
 cloruro de sulfenilo de fórmula Cl-S-R₃ con una urea de
 fórmula II:

10



15

en la que A, B, R₁ y R₂ tienen el significado previamente
 citado.

20

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
 dicación 1ª, caracterizado por el hecho de que en la fór-
 mula I, R₁ y R₂ representan radicales metilo.

3ª.- Un procedimiento de preparación de nuevas
 ureas herbicidas.

25

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

Esta Memoria consta de veinte y nueve hojas es-
 critas a máquina por una sola de sus caras.

30

Madrid, 11.ENE.1977

P.A.
 Alberto de Eizaburu
 Por Poder,