



Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en el  
escrito de solicitud y en el  
tenido de la memoria descriptiva.

ES

11	NUMERO	45736
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	24 AGO. 1977

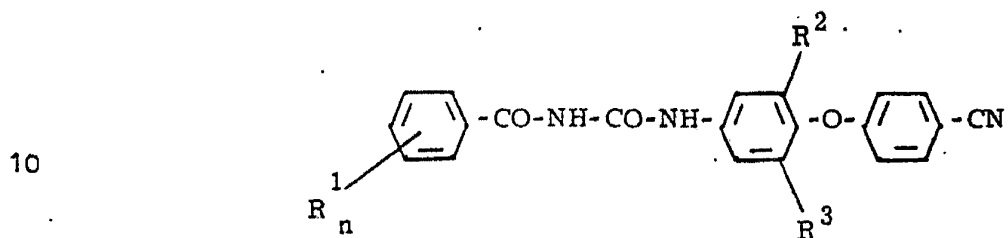
PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 26 38 233.2	25 de agosto de 1.976	Rep. Federal Alemana.
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C A01N	
67 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ETERES BENZOILUREIDODIFENILICOS SUSTITUIDOS.		
68 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
69 INVENTOR (ES)		
70 TITULAR (ES)		
71 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos éteres benzoilureidodifenílicos sustituidos, útiles como insecticidas.

Ya es conocido que determinadas benzoilureas, por ejemplo 1-[4-cloro- ó 3,4-diclorofenil]-3-[2,6-dicloro-  
5 benzoil]-urea, tienen propiedades insecticidas (compárese con la patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemania No. 2.123.236).

Ahora se ha encontrado que los nuevos éteres benzoilureidodifenílicos sustituidos de fórmula



en la cual representan

$\text{R}^1$  halógeno o alquilo;

$\text{R}^2$  cloro, bromo o hidrógeno;

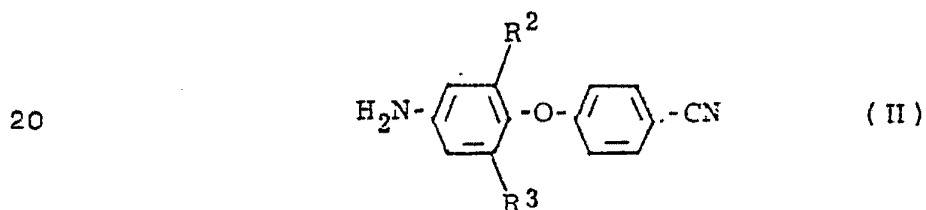
$\text{R}^3$  bromo o hidrógeno, y

15  $\underline{n}$  un número entero de 1 a 5,

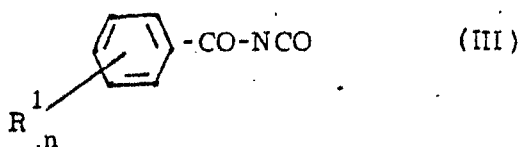
tienen fuertes propiedades insecticidas.

Además fué encontrado que los nuevos éteres benzoilureidodifenílicos sustituidos de fórmula ( I ) son obtenidos, si

a) fenoxianilinas de fórmula ( II )



se hacen reaccionar con isocianatos de benzoilo de fórmula ( III )

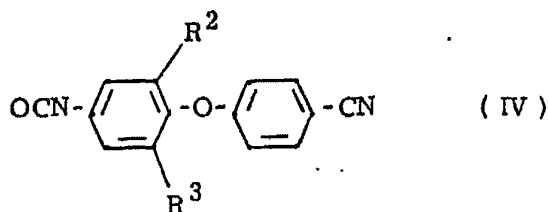


en la cual

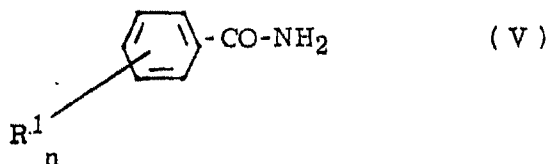
$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $\underline{n}$  tienen los significados arriba indicados,

5 eventualmente en presencia de un diluyente, ó

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



se hacen reaccionar con benzamidas de fórmula ( V )



10 en cuyas fórmulas

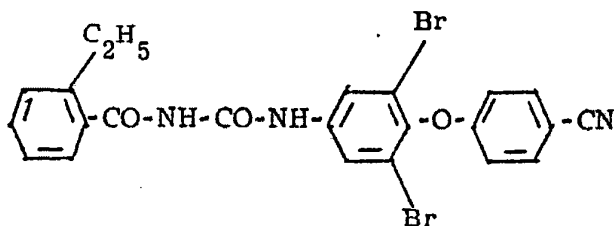
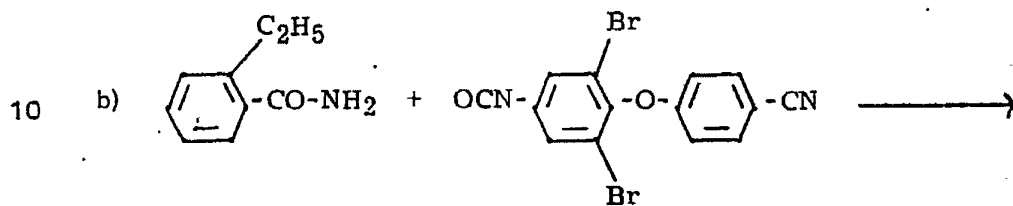
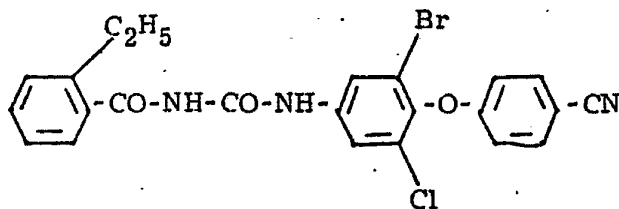
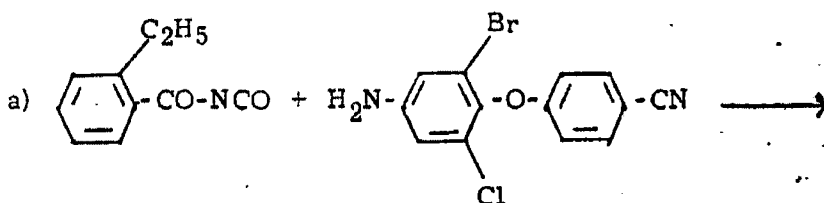
$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $\underline{n}$  tienen los significados arriba indicados, eventual-

mente en presencia de un diluyente.

Sorprendentemente, los éteres benzoil-  
ureidodifenílicos sustituidos de acuerdo con la invención tienen un efecto  
15 insecticida esencialmente mejor que las benzoilureas conocidas ante-  
riormente del estado de la técnica, de constitución análoga y de igual  
orientación de actividad. Por consiguiente, las sustancias según el in-

vento representan un enriquecimiento verdadero de la técnica.

Si según el procedimiento (a) se emplean como materiales de partida 4-(4-cianofenoxi)-3-bromo-5-cloroanilina e isocianato de 2-etil-benzollo, y según el procedimiento (b), isocianato de 4-(4-cianofenoxi)-3,5-dibromo-fenilo y 2-etilbenzamida, el desarrollo de las reacciones puede ser representado por los siguientes esquemas de fórmulas:



Las sustancias de partida a emplear están definidas en forma general por las fórmulas ( II ) a ( V ). En éstas, sin embargo, representan con preferencia

5  $R^1$  fluor, cloro, bromo, yodo o alquilo lineal o ramificado con 1 a 4, particularmente 1 ó 2 átomos de carbono, y  
 $n$  un número entero de 1 a 3.

Las fenoxianilinas ( II ) a emplear como sustancias de partida pueden ser preparadas según procedimientos conocidos de la literatura [compárese: Liebigs Annalen 740, páginas  
10 169-179 (1970)] o, por ejemplo, haciendo reaccionar 4-clorobenzonitrilo con 4-aminofenolatos, o 4-cianofenolatos con derivados de 1-cloro-4-nitrobenzoceno para formar el correspondiente nitro-compuesto, que entonces es transformado por reducción en el grupo amino, de donde por reacción con fogeno son obtenidos los correspondientes éteres 4-iso-  
15 cianato-difenílicos ( IV ).

Como ejemplos de las fenoxianilinas ( II ) y de los éteres 4-isocianato-difenílicos ( IV ), pueden mencionarse en detalle: 3,5-dibromo-, 3-cloro-, 3-bromo- y 3-bromo-5-cloro-  
(4-cianofenoxi)-anilina y 4-(4-cianofenoxi)-anilina y los correspondien-  
20 tes derivados del isocianato.

Los isocianatos de benzolillo (III), a emplear además como sustancias de partida, son conocidos y pueden ser preparados según procedimientos generalmente usuales [compárese:

A.J. Speziale y otros, J. Org. Chem. 30 (12) páginas 4306-4307 (1965)].

25 Como ejemplos de los mismos sean mencio-

nados en detalle: los isocianatos de 2-fluoro-, 2-cloro-, 2-bromo-, 2-yodo-, 2-metil-, 2-etil-, 2,6-difluoro-, 2,6-dicloro-, 2,6-dibromo- y 2,6-diiodo-benzoilo.

Además, como sustancias de partida, son  
5 necesarias todavía las benzamidas ( V ), que también son conocidas y se preparan según métodos generalmente usuales [compárese: Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Tomo 9, página 336]. Como ejemplos de las mismas sean mencionadas en detalle:  
2-fluoro-, 2-cloro-, 2-bromo-, 2-yodo-, 2-metil-, 2-etil-, 2,6-di-  
10 fluoro-, 2,6-dicloro-, 2,6-dibromo- y 2,6-yodo-benzamida.

Los procedimientos para la producción de los compuestos de acuerdo con la invención son realizados preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes o diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los di-  
15 solventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, nafta, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; los éteres, por ejemplo éter dietílico y éter dibutílico, dioxano; las cetonas, por ejemplo acetona, metiletil-  
20 cetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona, y los nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

La temperatura de reacción puede ser variada entre margenes amplios. Por lo general, se trabaja entre 0 y 120°C, preferiblemente a 40 hasta 80°C.

25 La reacción puede ser llevada a cabo gene-

ralmente a la presión normal.

Para la realización del procedimiento, en la mayoría de los casos se aplican los componentes de partida en proporciones equivalentes. Un exceso de uno u otro de los componentes de la reacción no aporta ninguna ventaja esencial. En la mayoría de los casos, los componentes de la reacción son reunidos en uno de los disolventes arriba citados y, agitados en la mayoría de los casos durante una o varias horas a una temperatura más elevada para completar la reacción; el producto que se precipita es aislado por filtrado con succión, lavado, secado y eventual reprecipitación. Los compuestos se presentan en forma cristalina y se caracterizan por su punto de fusión.

A una buena tolerabilidad por las plantas y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, las sustancias activas se prestan para combatir parásitos animales, particularmente insectos, arácnidos y nematodos que ocurren en la agricultura, en la silvicultura, en el sector de la protección de provisiones y materiales, así como en el sector de la higiene. Son eficaces contra especies normalmente sensibles y resistentes, así como contra todos los estados o contra estados individuales de desarrollo.

A los parásitos arriba mencionados pertenecen:

Del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*,  
del orden de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*,  
del orden de quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

- del orden de Symphyla, por ejemplo *Scutigere*lla immaculata,  
del orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*,  
del orden de Collembola, por ejemplo *Onychiuros armatus*,  
del orden de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta*  
5 *americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domes-*  
*ticus*, *Grylotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melano-*  
*plus differentialis*, *Schistocerca gregaria*,  
del orden de dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*,  
del orden de los isópteros, por ejemplo *Reticulitermes* spp.,  
10 del orden de Anoplura, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus*  
spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus*  
spp.,  
del orden de Mallophaga, por ejemplo *Trichodectes* spp., *Damalinea*  
spp,  
15 del orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*  
*Thrips tabaci*,  
del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster* spp., *Dysdercus*  
*intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*,  
*Triatoma* spp.,  
20 del orden de los homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*, *Bemi-*  
*sia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne*  
*brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma*  
*lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp.,  
*Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilo-*  
25 *batus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodel-*

*phax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederæ*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.,

del orden de los lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*,  
*Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*,

5 *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*,  
*Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*,  
*Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias*

*insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*,

10 *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*,  
*Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*,  
*Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua*  
*reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona mag-*  
*nanima*, *Tortrix viridana*,

del orden de los coleópteros, por ejemplo *Anobium punctatum*, *Rhizo-*

15 *pertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylo-*  
*trupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon*  
*cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna*  
*varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp.,

20 *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceu-*  
*thorrhynchus assimilis*, *Hypero postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma*  
spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*,  
*Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp.,  
*Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*,  
*Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*,

25 del orden de los himenópteros, por ejemplo *Diprion* spp., *Hoplocampa*

spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.,  
del orden de los dípteros, por ejemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp.,  
*Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp.,  
*Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra*  
5 spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus*  
spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Biblio hortulanus*,  
*Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*,  
*Dacus oleae*, *Tipula paludosa*,  
del orden de los sifonápteros, por ejemplo *Xenopsylla cheopis*, *Cera-*  
10 *tophyllus* spp.,  
del orden de los arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus*, *Latrodectus*  
*mactans*,  
del orden de los ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas* spp.,  
*Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllo-*  
15 *coptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma*  
spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp.,  
*Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus*  
spp., *Tetranychus* spp.

Las sustancias activas pueden ser elabora-  
20 das en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones,  
polvos para rociar, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear,  
espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentra-  
dos de suspensión y de emulsión, polvos desinfectantes de semilla,  
sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas,  
25 encapsulaciones en sustancias polímeras y en envolturas para semillas;

además, en formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, latas, espirales y similares de fumigación, así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

5 Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo por mezclamiento de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulgentes y/o agentes dispersantes  
10 y/o agentes espumantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: los hidrocarburos aromáticos, tales como  
15 xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o parafinas por ejemplo fracciones de petróleo los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales  
20 como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados, entendiéndose como tales aquellos líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos: gases impelentes de  
25 aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano,

propano, nitrógeno y dióxido de carbono; como vehículos sólidos: minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, 5 óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para granulados: piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como aserrines, cáscaras de nueces de coco, mazorcas y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes: 10 emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de proteínas, 15 como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes, tales como carboximetilcelulosa, polímeros pulverulentos, granulares o en forma de látices naturales y sintéticos, tales 20 como goma arábiga, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como alizarina, colorantes azóicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales 25 como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y

zinc.

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

5 La aplicación de las sustancias activas según el invento se efectúa en forma de sus formulaciones comerciales y/o de las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones.

10 El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales, puede variar dentro de márgenes amplios. La concentración de sustancia activa de las formas de aplicación puede ser de 0,0000001 hasta 100 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,01 y 10 % en peso.

15 La aplicación es efectuada de la manera usual, adaptada a las formas de aplicación,

En la aplicación contra parásitos antihigiénicos y de provisiones, las sustancias activas se distinguen por un efecto residual sobresaliente sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

20 La aplicación de las sustancias activas según el invento en el sector de la veterinaria es efectuada en forma conocida, tal como por administración oral en forma de pastillas, cápsulas, bebidas, granulados, por aplicación dermal en forma de por ejemplo inmersión, rociada, vertimiento y espolvoreo, así como por  
25 administración parenteral en forma, por ejemplo, de inyección.

Ejemplo A.

**Ensayo con Plutella**

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

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 de emulgente 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. 1:

Tabla 1.

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Plutella

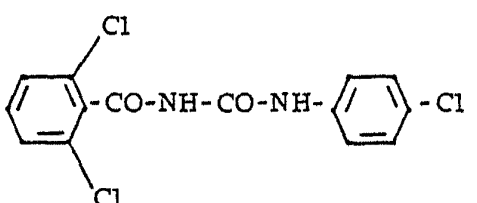
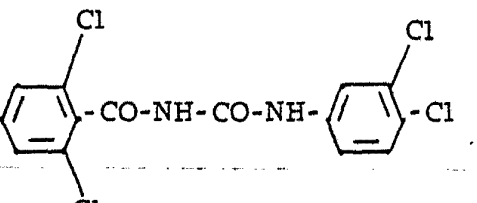
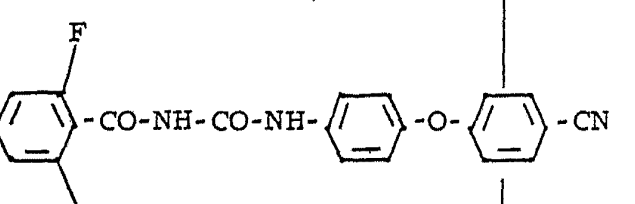
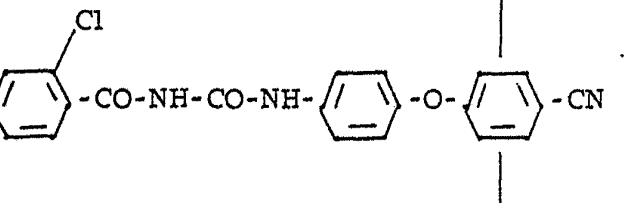
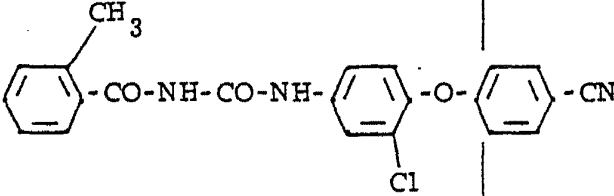
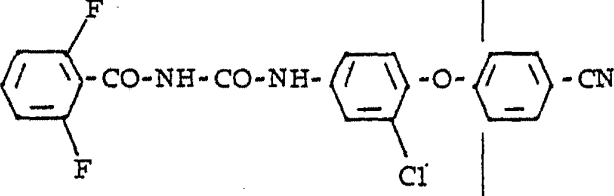
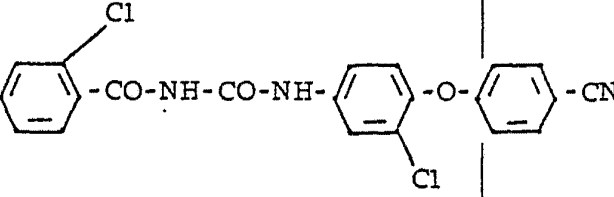
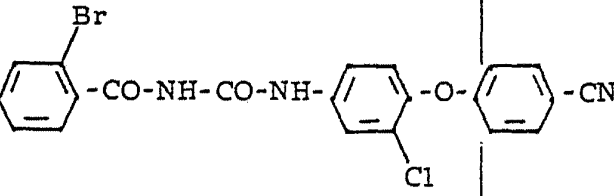
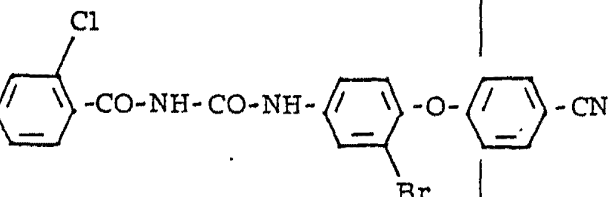
Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 7 días
 (conocida)	0,1	65
	0,01	0
 (conocida)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

Tabla 1. (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

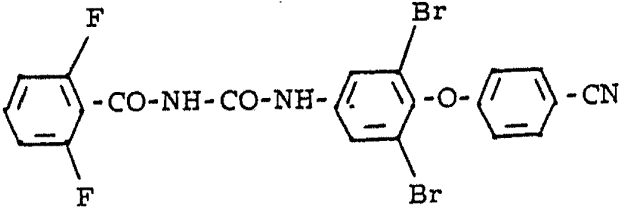
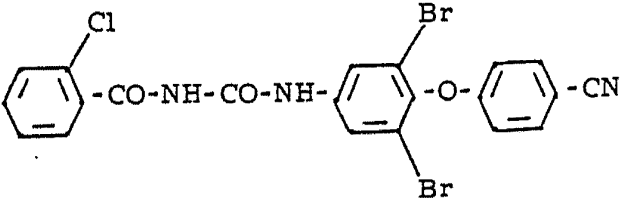
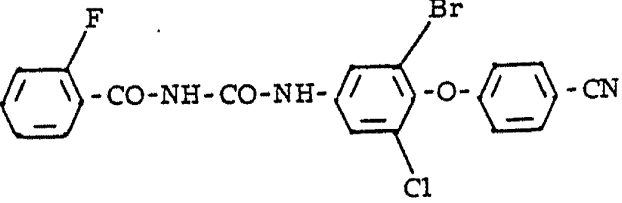
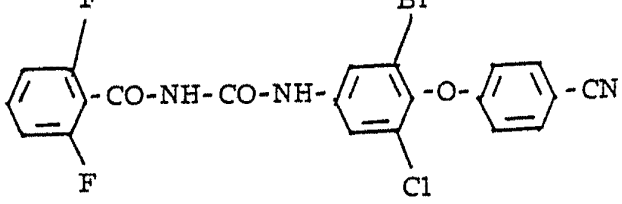
Ensayo con *Plutella*

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 7 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
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

T a b l a 1. (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

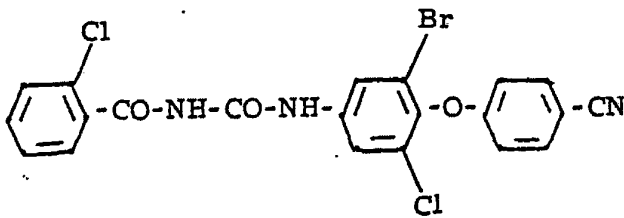
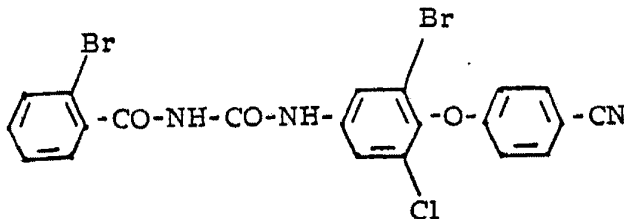
Ensayo con *Plutella*

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 7 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
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

T a b l a 1. (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con *Plutella*

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 7 días
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

Ejemplo B.

5            Ensayo con larvas parasitarias de moscas

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilenpoliglicol-monometílico

Emulgente: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico.

Para obtener una preparación adecuada de

sustancia activa, se mezclan 30 partes en peso de la respectiva sus-

10            tancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la

proporción arriba indicada del emulgente y se diluye el concentrado

así obtenido con agua hasta la concentración deseada.

Unas 20 larvas de moscas (*Lucilia cuprina*)

son introducidas en un tubito de ensayo que contiene aproximadamente

15            2 cm<sup>3</sup> 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

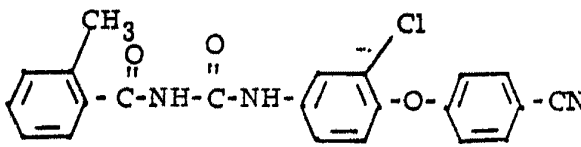
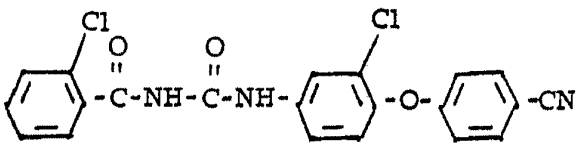
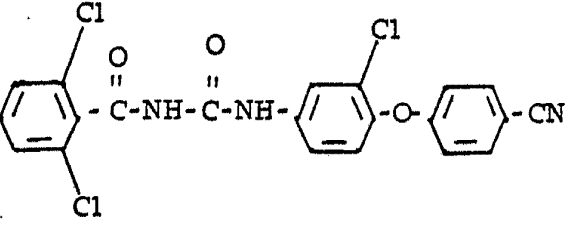
determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas y 0% que no fue matada ninguna.

Los resultados de los ensayos están resumidos en la tabla 2:

5

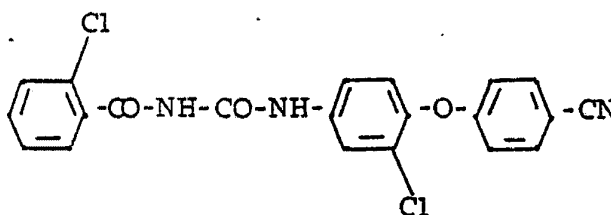
Tabla 2.

(Larvas parasitarias de moscas)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en ppm	efecto destructor en % Lucilia cuprina
	1.000	>50
	300	>50
	100	0
	1.000	100
	300	100
	100	>50
	30	0
	1.000	100
	300	0

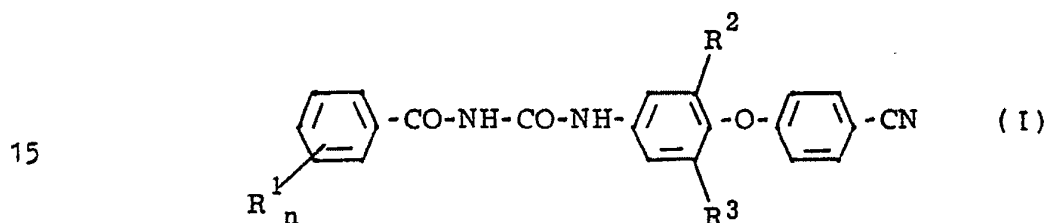
Ejemplos de preparación.

Ejemplo 1.



5 A 8,35 g (0,03 moles) de 3-cloro-4-(4-cia-  
 nofenoxi)-anilina en 100 cm<sup>3</sup> de tolueno, se agrega gota a gota a 50°C  
 una solución de 5,6 g (0,03 moles) de isocianato de 2-cloro-benzoilo  
 en 20 cm<sup>3</sup> de tolueno. La mezcla es agitada durante 1 hora a 60°C.  
 Después del enfriamiento, el producto precipitado es recogido por suc-  
 ción y es lavado primeramente con tolueno y luego con éter de petróleo.  
 10 Después del secado se obtienen 10 g (78 % de la teoría) de éter 4-ciano-  
 2'-cloro-4'-[N-(N'-2-clorobenzoil)-ureido]-difenílico con punto de  
 fusión 186°C.

Análogamente al ejemplo 1, son sintetiza-  
 dos los compuestos de fórmula

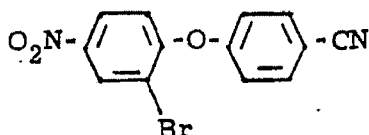


no siendo llevados los rendimientos al óptimo.

Ejemplo No.	R <sup>1</sup> <sub>n</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	rendimiento (% de la teoría)	punto de fusión (°C)
2	2, 6-F	H	H	85	233
3	2-Cl	H	H	68	211
4	2-CH <sub>3</sub>	H	Cl	74	177
5	2, 6-Cl	H	Cl	72	220
6	2, 6-F	H	Cl	94	218
7	2-Br	H	Cl	63,5	206
8	2-Cl	H	Br	49,5	192
9	2, 6-F	H	Br	56	226
10	2-Br	H	Br	84	194
11	2-CH <sub>3</sub>	H	Br	51,5	206
12	2-Br	Cl	Br	72,5	216
13	2, 6-F	Cl	Br	73	242
14	2-F	Cl	Br	54,5	217
15	2-Cl	Br	Br	42,5	205
16	2, 6-F	Br	Br	60,5	246
17	2-Br	Br	Br	39	222
18	2-I	H	H	82,5	197
19	2, 6-Cl	Br	Cl	49,5	247
20	2-Cl	Br	Cl	33	206

Una parte de las sustancias de partida a aplicar puede ser preparada como se describe a continuación:

a)

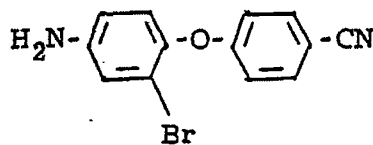


50 g (0,42 moles) de 4-hidroxibenzonitrilo

son disueltos en 300 cm<sup>3</sup> de sulfóxido de dimetilo y mezclados con una solución de 27 g de hidróxido de potasio en 30 cm<sup>3</sup> de agua. Se

5 separan al vacío 150 cm<sup>3</sup> de destilado. Al residuo se le agregan 72 g (0,3 moles) de 3-bromo-4-cloro-1-nitro-benceno y se calienta la mezcla durante 1 hora a 80°C y durante otra hora a 100°C. Después del enfriamiento, el producto precipitado con agua helada y adición de metanol, y subsiguientemente recogido por succión. Después del lavado  
10 con agua y de la recristalización en etanol, se obtienen 63 g de los compuestos puros con punto de fusión 115-116°C.

b)

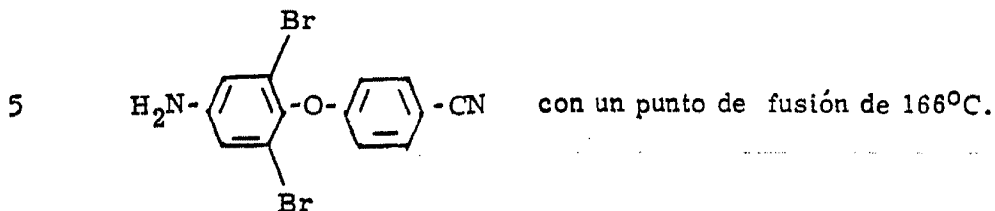
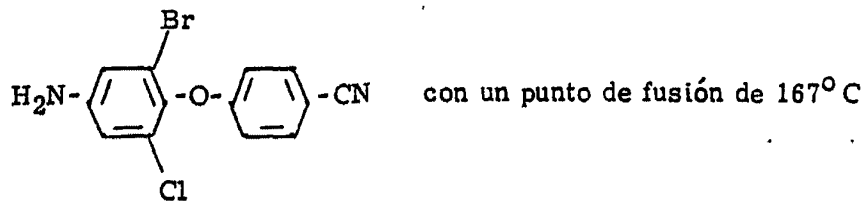
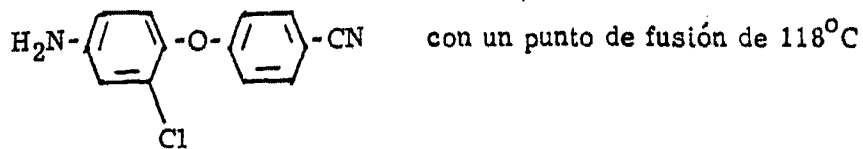


151 g (0,475 moles) del éter 2-bromo-4-

15 nítro-4'-cianodifenílico obtenido según (a) son disueltos en 700 cm<sup>3</sup> de etanol y, luego de la adición de 40 g de níquel-hierro de Raney y de 10 g de bicarbonato de sodio, hidrogenados a 20°C. Después de terminarse la hidrogenación, los productos sólidos son recogidos por succión y el filtrado es concentrado. El residuo es recristalizado en benceno/ligroína y funde a 103-105°C. El rendimiento asciende a 86 g  
20 (63 % de la teoría).

Análogamente pueden prepararse los si-

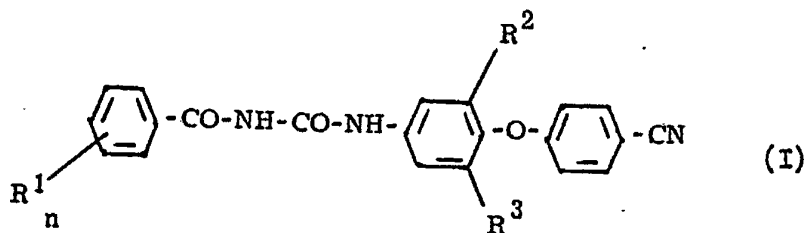
guientes compuestos:



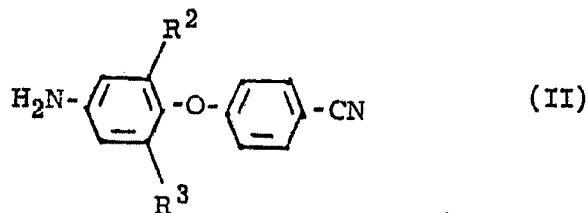
10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

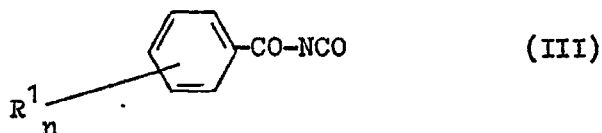
1.- Procedimiento para preparar éteres benzilureidodifenílicos sustituidos, de fórmula (I)



5 en la cual representan:  $R^1$  halógeno o alquilo;  $R^2$  cloro, bromo o hidrógeno;  $R^3$  bromo o hidrógeno, y n un número entero de 1 a 5; caracterizado porque fenoxianilinas de fórmula (II)



10 se hacen reaccionar con isocianatos de benzoilo de fórmula (III)



15 en la cual  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y n tienen los significados arriba indicados, eventualmente en presencia de un diluyente, a temperaturas entre 0 y 120°C, con preferencia entre 40 y 80°C.

2.- Procedimiento para preparar éteres benzilureidodifenílicos sustituidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 JUN. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

~~Dr. JOSEF J. ...  
Dr. ...  
Dr. ...~~