

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

con los datos que figuran en la presente descripción y según el tenor de la Memoria adjunta.

NUMERO

476467

FECHA DE PRESENTACION

A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

10 PRIORIDADES: 11 NUMERO	12 FECHA	13 PAIS
P 28 04 739.4	2 febrero 1978	ALEMANIA

14 FECHA DE PUBLICIDAD	15 CLASIFICACION INTERNACIONAL	16 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

17 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para la preparación de derivados de fenilurea"

18 SOLICITANTE (S)
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 Berlin 65, Müllerstrasse 170-178 y 4619 Bergkamen, Waldstrasse 14 (Alemania)

19 INVENTOR (ES)
Dr. Heinrich Franke y Dr. Friedrich Arndt

20 TITULAR (ES)

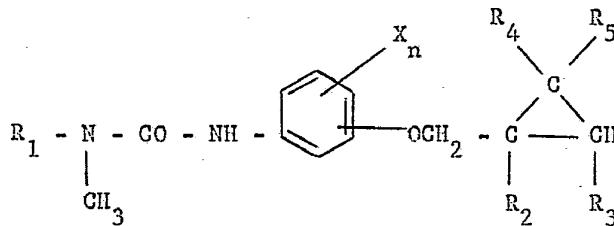
21 REPRESENTANTE
Carlos Fernandez Candelas

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos derivados de fenilurea, para un agente herbicida selectivo que contiene al menos uno de estos compuestos.

Ya se conocen derivados de fenilurea con efecto herbicida, por ejemplo la 1-(3,4-diclorofenil)-3,3-dimetilurea según la memoria de patente de los Estados Unidos 2.655.445. Sin embargo, éstos tienen sólo un espectro muy estrecho de selectividades frente a plantas de cultivo.

Por lo tanto es misión del presente invento un procedimiento para la obtención de un agente que, aparte de un sobresaliente efecto herbicida contra malas hierbas, posea un amplio espectro de selectividad frente a plantas de cultivo.

Esta misión es resuelta de acuerdo con el invento por medio de un procedimiento para la obtención de un agente, el cual está caracterizado por el hecho de que contiene al menos un compuesto de la fórmula general



en que R₁ significa hidrógeno, alcoholo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄ o metoxi, R₂ significa hidrógeno, alcoholo C₁-C₄, R₃ significa hidrógeno, alcoholo C₁-C₄, R₄ significa halógeno, R₅ significa halógeno, X significa hidrógeno y/o alcoholo C₁-C₄ y/o halógeno y/o metoxi y n significa los números 1 ó 2.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento se caracteriza tanto por un sobresaliente efecto herbicida en el suelo y en las hojas como también por un amplio espectro de selectividades frente a plantas de cultivo. Por lo tanto, pueden ser utilizados ventajosamente para combatir malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas, especialmente en plantas de cultivo.

Con los compuestos, se combaten según el procedimiento de antes del brote y también según el procedimiento de después del brote malas hierbas del campo, tales como *Sinapis sp.*, *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*, *Matricaria chamomilla*, *Ipomoea purpurea*, - - *Chrysanthemum segetum*, *Lamium amplexicaule*, *Centaurea cyanus*, *Amaranthus retroflexus*, *Alopecurus myosuroides*, *Echinochloa crus galli*, *Setaria italica*, *Lolium perenne* y otras malas hierbas.

Para combatir malas hierbas de semillas, se utilizan en general cantidades de aplicación de 1 kg de sustancia activa/hectárea hasta 5 kg de sustancia activa/hectárea. En tal caso, las sustancias activas de acuerdo con el invento se manifiestan como selectivas en cultivos de plantas útiles, tales como judía enana, cacahuate, patata, arroz, sorgo, maíz, trigo de invierno y también soja.

En mayores cantidades de aplicación estos compuestos son apropiados también como herbicidas totales para destruir o reprimir una flora pantanosa durante un período de vegetación.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento pueden ser utilizados sólo, en mezclas entre sí o con

otras sustancias activas. Eventualmente, se pueden añadir, dependiendo de la finalidad deseada, otros agentes exfoliadores, protectores de plantas o pesticidas.

Si se considera una ampliación del espectro de efectos, pueden añadirse también otros herbicidas. Por ejemplo, como participantes en la mezcla, activos como herbicidas, son apropiadas sustancias activas del grupo de triazinas, aminotriazoles, anilidas, diazinas, uracilos, ácidos carboxílicos alifáticos y ácidos halogenocarboxílicos, ácidos benzoicos sustituidos y ácidos ariloxicarboxílicos, hidrazidas, amidas, nitrilos, ésteres de dichos ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carbamídicos y tiocarbamídicos, ureas, 2,3,6-triclorobenciloxipropanilo, agentes que contienen grupos tiocianato y otros aditivos.

Como otros aditivos han de entenderse por ejemplo también aditivos no fitotóxicos, que con herbicidas pueden proporcionar un aumento sinérgico del efecto, tales como, entre otros, agentes humectantes, emulgentes, disolventes y aditivos oleosos.

Convenientemente las sustancias activas de acuerdo con el invento o sus mezclas son utilizadas en forma de preparados, tales como polvos, agentes para espolvorear, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, con adición de sustancias de vehículo o diluyentes líquidas y/o sólidas, y eventualmente de agentes humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares de dispersión.

Sustancias de vehículo líquidas apropiadas son, por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como bence-

no, tolueno, xileno, ciclohexanona, isoforona, dimetilsulfóxido, di
metilformamida, y además fracciones de aceites minerales.

5 Como sustancias de vehículo sólidas son apropiadas tie-
rras minerales, por ejemplo Tonsil, gel de sílice, talco, caolín, -
arcilla de atapulgita, piedra caliza, ácido silícico, y productos -
vegetales, por ejemplo harinas.

10 Como sustancias tensioactivas pueden mencionarse, por -
ejemplo, ligninsulfonato de calcio, polioxietilen-alcoholifenol-éte-
res, ácidos naftalenosulfónicos y sus sales, ácidos fenolsulfónicos
y sus sales, condensados con formaldehido, alcohol graso-sulfatos
así como ácidos bencenosulfónicos sustituidos y sus sales.

15 La proporción de la o las sustancia(s) activa(s) en los
diferentes preparados puede variar dentro de amplios límites. Por -
ejemplo los agentes contienen aproximadamente 10 a 80 % en peso de
sustancias activas, aproximadamente 90 a 20 % en peso de sustancias
de vehículo líquidas o sólidas así como eventualmente hasta 20 % en
peso de sustancias tensioactivas.

20 La aplicación de los agentes puede efectuarse de modo -
usual, por ejemplo con agua como vehículo en cantidades de caldo pa-
ra rociar de aproximadamente 100 hasta 1000 litros/hectárea. Tam- -
bién es posible una aplicación de los agentes según los procedimien-
tos denominados de volumen bajo y de volumen ultrabajo, igual que -
su aplicación en forma de los llamados microgranulados.

25 Como radical R_1 designado en la fórmula general para los
compuestos de acuerdo con el invento han de entenderse, por ejem- -

plo, aparte de hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, ter.-butilo, alilo, propenilo, propinilo, butenilo, butinilo, y metoxi, y como radicales R_2 y R_3 , aparte de hidrógeno, también metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo y ter-butilo.

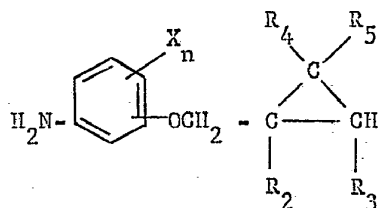
Los radicales R_4 y R_5 pueden significar flúor, cloro o bromo.

El sustituyente X puede representar por ejemplo hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, ter-butilo, flúor, cloro, bromo, yodo, metoxi y otros.

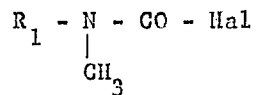
De los compuestos según el invento se distinguen por un sobresaliente efecto especialmente aquéllos de la fórmula general arriba indicada, en que R_1 significa metilo o metoxi, R_2 significa hidrógeno o metilo, R_3 significa hidrógeno o metilo, R_4 significa cloro o bromo, R_5 significa cloro o bromo, X significa hidrógeno y/o metilo y/o cloro y/o metoxi, y n significa los números 1 ó 2.

Los nuevos compuestos de acuerdo con el invento pueden ser preparados, por ejemplo

A) haciendo reaccionar compuestos de la fórmula general



a) con halogenuros de ácidos carbámicos de la fórmula general



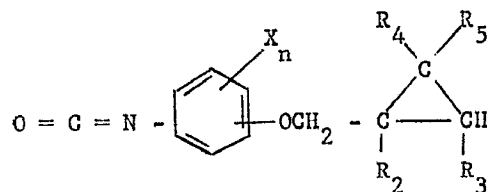
eventualmente con utilización de un disolvente y en presencia de un agente fijador de ácidos o

b) con metilisocianato de la fórmula

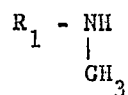


eventualmente con utilización de un disolvente y en presencia de un catalizador; o

B) llevando a reacción compuestos de la fórmula general

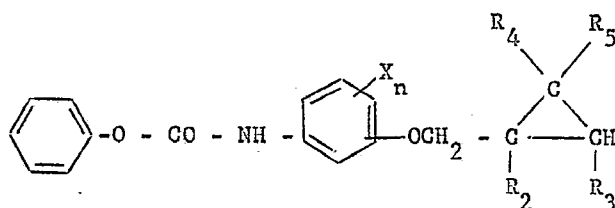


10 con aminas de la fórmula general



eventualmente con utilización de un disolvente y en presencia de un catalizador; o

C) haciendo reaccionar compuestos de la fórmula general

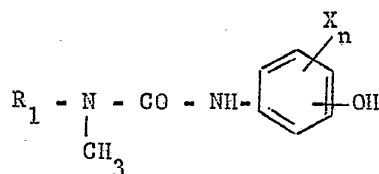


con aminos de la fórmula general

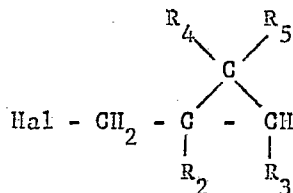


eventualmente con utilización de un disolvente; o

5 D) haciendo reaccionar compuestos de la fórmula general



con halogenuros de la fórmula general



10 con utilización de un disolvente y en presencia de un agente fijador de ácidos, eventualmente en presencia de un catalizador, y aislando los productos del procedimiento de un modo en sí conocido, teniendo $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X$ y n los significados arriba mencionados.

dos y representando Hal un átomo de halógeno.

Como disolventes son apropiados hidrocarburos alifáticos y aromáticos inertes frente a los reaccionantes en todas las reacciones, tales como por ejemplo hexano, benceno y tolueno, hidrocarburos clorados, tales como por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y dicloroetano, éteres, tales como por ejemplo dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, cetonas, tales como por ejemplo acetona y butanona, nitrilos, tales como por ejemplo acetonitrilo, amidas, tales como por ejemplo dimetilformamida y hexametiltriamida de ácido fosfórico.

Como agentes fijadores de ácidos son apropiados en todas las reacciones bases orgánicas, tales como aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, piridina y dimetilanilina, o bases inorgánicas, tales como óxidos, hidróxidos o carbonatos de los metales alcalinos y alcalino-térreos.

Como catalizadores para la reacción con isocianatos son apropiadas aminas terciarias, tales como por ejemplo trietilamina, y para la reacción de los fenoles con halogenuros son apropiados yoduros metálicos tales como por ejemplo yoduro sódico.

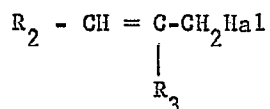
La reacción de los participantes de la misma se efectúa en el caso de todas las reacciones a temperaturas entre 0 y 150°C.

Los derivados de anilina a utilizar como sustancias de partida se obtienen por eterificación de correspondientes nitrofenoles y subsiguiente reducción del grupo nitro según procedimientos en sí conocidos.

A la inversa, se pueden acilar aminofenoles primeramente de modo regioselectivo en el nitrógeno y escoger la eterificación como última etapa.

5 Los derivados de dihalociclopropano a utilizar en la eterificación son parcialmente en sí conocidos y pueden ser preparados según procedimientos en sí conocidos:

10 Se ha encontrado ahora un procedimiento que permite preparar estos compuestos de modo más sencillo y con mayor rendimiento con utilización de materiales baratos. Según un nuevo procedimiento se hace reaccionar de acuerdo con el invento un halogenuro de alilo de la fórmula general



15 en un sistema de dos fases, que consta de un haloformo CHR_4R_5Hal , eventualmente diluido por un disolvente inerte, y un hidróxido de metal alcalino, sólido o en forma de solución acuosa, en presencia de un catalizador. En tal caso, sorprendentemente, los halogenuros de alilo empleados no son saponificados o sólo lo son en pequeño grado por los hidróxidos de metales alcalinos.

20 De los haloformos se prefieren cloroformo y bromoformo, y de los hidróxidos se prefieren el hidróxido sódico, preferentemente como solución acuosa al 50 %

Son apropiados como catalizadores compuestos de onio, ta

les como compuestos cuaternarios de amonio, fosfonio y arsonio así como compuestos de sulfonio.

5 También son apropiados poliglicoléteres, especialmente -
cíclicos, tales como por ejemplo éter 18-corona-6, y aminas terciarias, tales como por ejemplo tributilamina. Compuestos preferidos -
son compuestos cuaternarios de amonio, tales como por ejemplo cloruro de benciltriethylamonio y bromuro de tetrabutylamonio.

10 Las proporciones cuantitativas de los reaccionantes pueden ser hechas variar dentro de amplios límites. Preferentemente, -
las reacciones se llevan a cabo con un exceso de una hasta diez veces mayor en cada caso de haloformo y de hidróxido. Del catalizador son suficientes 0,02 equivalentes.

15 La reacción se efectúa entre 20 y 100°C, pero en general entre 20 y 60°C. La duración de la reacción es de 1 a 72 horas. Durante todo el tiempo de reacción se necesita un buen mezclado a fondo.

20 Los derivados de dihalociclopropano necesarios como productos de partida resultan en tal caso sorprendentemente con mayor rendimiento, y de acuerdo con un modo de procedimiento técnicamente más sencillo que según procedimientos conocidos.

Los siguientes ejemplos explican la preparación de los compuestos según el invento.

Ejemplo 1

1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-fenil]-3,3-dimetilurea

25 100 ml (1,16 moles) de 3-bromopropeno en 600 ml de cloro

formo son mezclados con 2 g de cloruro de benciltrietilamonio. Luego, en el espacio de 30 minutos, se añaden con buena agitación 600 ml de lejía de sosa al 50 %. La temperatura sube y es mantenida por enfriamiento entre 56 y 60°C. Se sigue agitando durante 4 horas a esta temperatura, y luego se añaden 750 ml de cloroformo y 750 ml de agua. Se separa la fase orgánica, se seca, se concentra por evaporación y se fracciona en vacío.

Rendimiento: 162 g de 1-bromometil-2,2-diclorociclopropano, p.e. ₁₃ : 63 - 70°C, $n_D^{20} = 1,5096$.

70 g (0,5 moles) de 4-nitrofenol son disueltos en 250 ml de dimetilformamida y, con agitación, se añaden 108 g (0,53 moles) de 1-bromometil-2,2-diclorociclopropano, 83 g de carbonato de potasio y 1,5 g de yoduro de sodio. A continuación se agita durante 2 horas a 90°C. Se deja enfriar, se vierte sobre agua y se extrae con acetato de etilo. Las fases orgánicas son lavadas con lejía de sosa diluída y luego con agua, son secadas y concentradas por evaporación. El residuo es cristalizado con pentano.

Rendimiento: 113 g de 4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-nitrobenzeno. Punto de fusión 66 - 67°C.

108 g (1,73 moles) de hidrato de hidrazina son disueltos en 500 ml de etanol y se añaden 10 g de catalizador de níquel. En el espacio de 45 minutos se añaden en pequeñas porciones 113 g (0,43 moles) del compuesto nitrado precedente. De este modo la temperatura sube a 60°C. Se continúa agitando durante 1 hora más, luego se filtra, el filtrado se concentra y se vierte en agua. Se extrae

con acetato de etilo, se seca y se concentra por evaporación. Queda un aceite amarillento, que es hecho reaccionar adicionalmente sin purificación.

5 Rendimiento: 96 g de 4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-
anilina.

20 g (0,086 moles) de 4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-anilina son disueltos en 100 ml de piridina. Con agitación se añaden gota a gota, en el espacio de 5 minutos, 8,7 ml de cloruro de dimetilcarbamoilo, y de este modo la temperatura sube a 53°C. Se agita durante 2 horas, y luego se concentra por evaporación ampliamente a 50 torr. El residuo es recogido en acetato de etilo, es lavado una vez con agua y una vez con ácido clorhídrico al 5 %, es secado, es concentrado por evaporación y es cristalizado en isopropil éter.

15 Rendimiento: 16 g de 1-[4-(2,2-diclorociclopropil-metoxi)-
fenil]-3,3-dimetilurea. Punto de fusión 108-110°C.

Ejemplo 2

1-[3-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-fenil]-3,3-dimetilurea

17 g (0,094 moles) de 1,1-dimetil-3-(3-hidroxifenil)-urea, disueltos en 60 ml de dimetilformamida son mezclados con 22 g (0,108 moles) de 1-bromometil-2,2-diclorociclopropano, 16 g de carbonato de potasio así como 2 g de yoduro de sodio y son agitados a temperatura ambiente. Después de 20 horas se agregan de nuevo 6 g de 1-bromometil-2,2-diclorociclopropano y 5 g de carbonato potásico y se sigue agitando durante 6 horas más. Luego se concentra intensamente, se re

coge en acetato de etilo, se extrae por agitación con agua, se seca y se cristaliza en acetato de etilo/éter.

Rendimiento: 19,9 g.

Punto de fusión: 140-142°C.

5 La 1,1-dimetil-3-(3-hidroxifenil)-urea utilizada como material de partida es en sí conocida y puede ser preparada según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo a partir de 3-aminofenol y cloruro de dimetilcarbamóilo.

10 De manera análoga pueden ser preparados también los siguientes compuestos de acuerdo con el invento.

Nombre del compuesto	Constante física
1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-3-metoxi fenil]-3,3-dimetilurea	p.f.: 163 - 164°C
15 1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-3-metoxi fenil]-3-metoxi-3-metilurea	p.f.: 105 - 106°C
1-[3-cloro-4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)- fenil]-3,3-dimetilurea	p.f.: 130 - 131°C
20 1-[3-cloro-4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)- fenil]-3-metoxi-3-metilurea	p.f.: 79 - 80°C
1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-fenil]- 3-metoxi-3-metilurea	p.f.: 88 - 89°C
1-butil-3-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)- fenil]-1-metilurea	p.f.: 87 - 88°C
25 1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-fenil]- 3-metil-3-(1-metil-2-propinil)-urea	p.f.: 111 - 113°C

	<u>Nombre del compuesto</u>	<u>Constante física</u>
	1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-3,5-dime- tilfenil]-3,3-dimetilurea	p.f.: 135 - 136°C
5	1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-3,5-dime- tilfenil]-3-metoxi-3-metilurea	p.f.: 66 - 67°C
	1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-3,5-di- clorofenil]-3,3-dimetilurea	p.f.: 146 - 147°C
	1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-3-metil- fenil]-3,3-dimetilurea	p.f.: 111 - 113°C
10	1-butil-3-[3-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)- fenil]-1-metilurea	p.f.: 71 - 72°C
	1-[4-(2,2-dicloro-1-metil-ciclopropilmetoxi)- fenil]-3-metoxi-3-metilurea	p.f.: 103 - 104°C
15	1-[3-(2,2-dicloro-1-metilciclopropilmetoxi)- fenil]-3,3-dimetilurea	p.f.: 105 - 106°C
	1-[4-(2,2-dicloro-1-metilciclopropilmetoxi)- fenil]-3,3-dimetilurea	p.f.: 127 - 128°C
	1-[3-(2,2-dibromociclopropilmetoxi)-fenil]- 3,3-dimetilurea	p.f.: 112 - 113°C
20	1-[4-(2,2-dibromociclopropilmetoxi)-fenil]- 3,3-dimetilurea	p.f.: 99 - 101°C
	1-[4-(2,2-dicloro-3-metil-ciclopropilmetoxi)- fenil]-3,3-dimetilurea	p.f.: 140 - 142°C
25	1-[3-(2,2-dicloro-3-metilciclopropilmetoxi)- fenil]-3,3-dimetilurea	p.f.: 102 - 104°C

Los derivados de fenilurea de acuerdo con el invento --
constituyen sustancias incoloras e inodoras, cristalinas, que son -
bien solubles en acetato de etilo, acetona y alcohol. Se disuelven
en parte solo moderadamente en benceno y son prácticamente insolu-
5 bles en hidrocarburos saturados y en agua.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar las posibi-
lidades de utilización y el superior efecto herbicida selectivo de
los compuestos de acuerdo con el invento.

Ejemplo 3

10 En un invernadero, los componentes de acuerdo con el in-
vento expuestos en la tabla fueron rociados según los procedimien-
tos de antes del brote y de después del brote en una cantidad de -
utilización de 5 Kg de sustancia activa/hectárea, en 500 litros de
agua/hectárea como emulsiones acuosas, sobre Sinapis sp. y Solanum
15 sp. como plantas de ensayo. 3 semanas después del tratamiento se -
evaluó el resultado del tratamiento, significando

0 = ningún efecto y

4 = destrucción de las plantas.

Tal como se ve en la tabla, por lo general se alcanzó -
20 una destrucción de las plantas de ensayo.

	Compuestos de acuerdo con el invento	Antes del brote		Después del brote	
		Sinapis sp.	Solanum sp.	Sinapis sp.	Solanum sp.
	1-[4-(2,2-diclorociclopropilme toxi)-3-metoxifenil]-3,3-dime- tilurea	4	4	4	4
5	1-[4-(2,2-diclorociclopropilme toxi)-3-metoxifenil]-3-metoxi- 3-metilurea	4	4	4	4
10	1-[3-cloro-4-(2,2-diclorociclo propilmetoxi)-fenil]-3,3-dime- tilurea	4	4	4	4
	1-[3-cloro-4-(2,2-diclorociclo propilmetoxi)-fenil]-3-metoxi- 3-metilurea	4	4	4	4
15	1-[4-(2,2-diclorociclopropilme toxi)-fenil]-3-metoxi-3-metil- urea	4	4	4	4
	1-butil-3-[4-(2,2-diclorociclo propilmetoxi)-fenil]-1-metil- urea	4	4	4	4
20	1-[4-(2,2-diclorociclopropilme toxi)-fenil]-3-metil-3-(1-me- til-2-propinil)-urea	4	4	4	4
	1-[4-(2,2-diclorociclopropilme toxi)-fenil]-3,3-dimetilurea	4	4	4	4

	Compuestos de acuerdo con el invento	Antes del brote Sinapis sp. Solanum sp.		Después del brote Sinapis sp. Solanum sp.	
	1-[4-(2,2-diclorociclopropilme toxi)-3,5-dimetilfenil]-3,3-di metilurea	4	4	4	4
5	1-[4-(2,2-diclorociclopropilme toxi)-3,5-dimetilfenil]-3-meto xi-3-metilurea	4	4	4	4
	1-[4-(2,2-diclorociclopropilme toxi)-3-metilfenil]-3,3-dime- tilurea	4	4	4	4
10	1-[4-(2,2-diclorociclopropilme toxi)-3,5-diclorofenil]-3,3-di metilurea	-	-	4	4
	1-[4-(2,2-dibromociclopropilme toxi)-fenil]-3,3-dimetilurea	4	4	4	4
15	1-[4-(2,2-dicloro-1-metil- ciclopropilmetoxi)-fenil]-3-me toxi-3-metilurea	-	4	-	4
	1-[3-(2,2-dibromociclopropil- metoxi)-fenil]-3,3-dimetilurea	4	4	4	4
20	1-[3-(2,2-dicloro-1-metilciclopro pilmtoxi)-fenil]-3,3-dimetil- urea	4	4	4	4

	Compuestos de acuerdo con el invento	Antes del brote		Después del brote	
		Sinapis sp.	Solanum sp.	Sinapis sp.	Solanum sp.
	1-butyl-3-[3-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-fenil]-1-metilurea	-	4	-	4
5	1-[4-(2,2-dicloro-1-metilciclopropilmetoxi)-fenil]-3,3-dimetilurea	4	4	4	4
	1-[3-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-fenil]-3,3-dimetilurea	4	4	4	4
10	1-[4-(2,2-dicloro-3-metilciclopropilmetoxi)-fenil]-3,3-dimetilurea	-	4	-	4
	1-[3-(2,2-dicloro-3-metil-ciclopropilmetoxi)-fenil]-3,3-dimetilurea	-	4	-	4
15					

Ejemplo 4

En un invernadero, las plantas expuestas en la siguiente tabla fueron tratadas después del brote con los agentes según el invento en una cantidad de aplicación de 1 kg de sustancia activa/

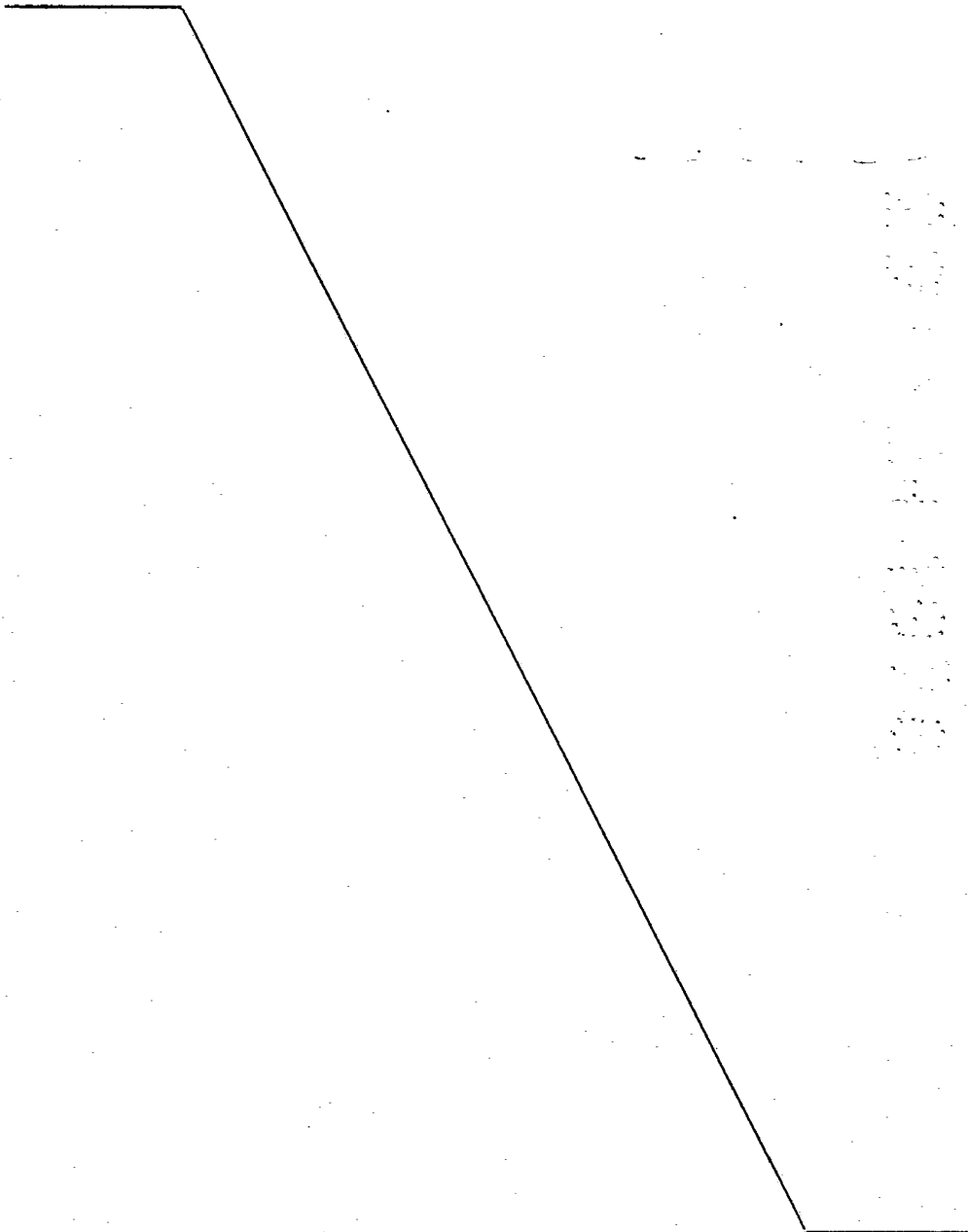
20 /hectárea. Para este fin, los agentes fueron rociados homogéneamente sobre las plantas en forma de emulsiones acuosas. También en este caso, 3 semanas después del tratamiento, los agentes de acuerdo con el invento manifestaron una elevada compatibilidad con los cul-

tivos junto con un excelente efecto contra las malas hierbas. El --
agente comparativo no manifestó esta selectividad. El resultado del
tratamiento fue evaluado significando

0 = totalmente destruido y

5

10 = no deteriorado.



Compuestos de acuerdo con el invento	Debada	Trigo	Maiz	Arroz	Zanahorias	Alopecurus myosuroides	Galium aparine	Matricaria chamomilla	Chrysanthemum segetum	Polygonum lapathifolium
1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-fenil]- 3,3-dimetilurea	10	10	10	10	1	0	0	0	0	0
1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-3-metil- fenil]-3,3-dimetilurea	10	10	10	10	1	0	0	0	0	0
1-[4-(2,2-diclorociclopropilmetoxi)-fenil]- 3-metoxi-3-metilurea	10	10	10	10	1	0	0	0	0	0
No tratado	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Agente comparativo (según la patente de los
Estados Unidos 2.655.445)

1-(3,4-diclorofenil)-3,3-dimetilurea

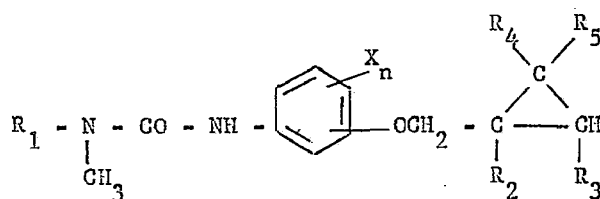
0 = totalmente destruido

10 = no dañado

3 4 6 3 0 2 5 1 0 0

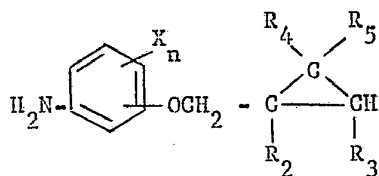
REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de -
fenilurea de la fórmula general

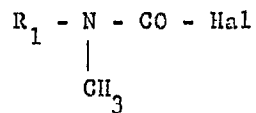


5 en que R₁ significa hidrógeno, alcoholo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, al-
quinilo C₂-C₄ o metoxi, R₂ significa hidrógeno o alcoholo C₁-C₄, R₃
significa hidrógeno o alcoholo C₁-C₄, R₄ significa halógeno, R₅ sig-
nifica hidrógeno o alcoholo C₁-C₄, X significa hidrógeno y/o alcoholo C₁-C₄ y/o haló-
geno y/o metoxi, y n significa los números 1 ó 2, ó en donde R₁ -
10 significa metilo o metoxi, R₂ significa hidrógeno o metilo, R₃ sig-
nifica hidrógeno o metilo, R₄ significa cloro o bromo, R₅ significa
cloro o bromo, X significa hidrógeno y/o metilo y/o cloro y/o me-
toxi, y n significa los números 1 ó 2, caracterizado porque A) se ha
cen reaccionar compuestos de la fórmula general

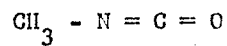
15



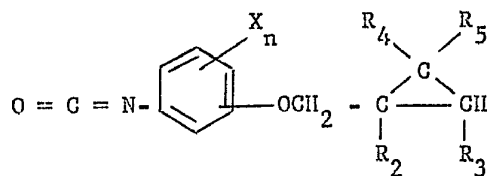
a) con halogenuros de ácidos carbámicos de la fórmula general



eventualmente con utilización de un disolvente y en presencia de un agente fijador de ácidos, o b) con metilisocianato de la fórmula

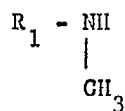


5 eventualmente con utilización de un disolvente y en presencia de un catalizador, o B) se llevan a reacción compuestos de la fórmula general

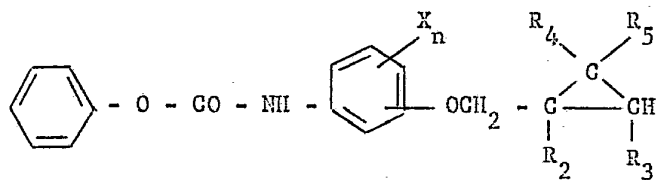


con aminas de la fórmula general

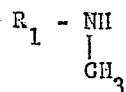
10



eventualmente con utilización de un disolvente y en presencia de un catalizador; o C) se hacen reaccionar compuestos de la fórmula general

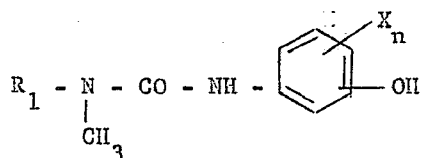


con aminas de la fórmula general

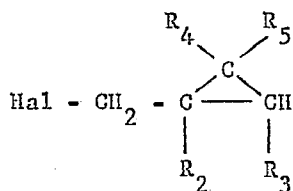


eventualmente con utilización de un disolvente, o D) se hacen reac-

5 cionar compuestos de la fórmula general



con halogenuros de la fórmula general



con utilización de un disolvente y en presencia de un agente fijador
10 de ácidos, eventualmente en presencia de un catalizador, y los pro-
ductos del procedimiento se aíslan de modo en sí conocido, teniendo

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X$ y n los significados arriba mencionados y representando Hal un átomo de halógeno.

2a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE FENILUREA"

5

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 DIC. 1978

CARLOS FERNANDEZ SANDELA
P.R.

