

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con las bases que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	478 518
FECHA DE PRESENTACION	12 MAR. 1979

AI

(CASE 5-11633/1+2/=)

**PATENTE DE INVENCION**

50 PRIORIDADES:		52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO			
2700/78-9		13 Marzo 1978	Suiza
884/79		30 Enero 1979	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 127/19; A01N 9/20	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE N-FENIL-N'-FLUOROBENZOILUREAS"

71 SOLICITANTE (ES)

CIBA-GEIGY AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Josef Ehrenfreund.

73 TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG.

74 REPRESENTANTE

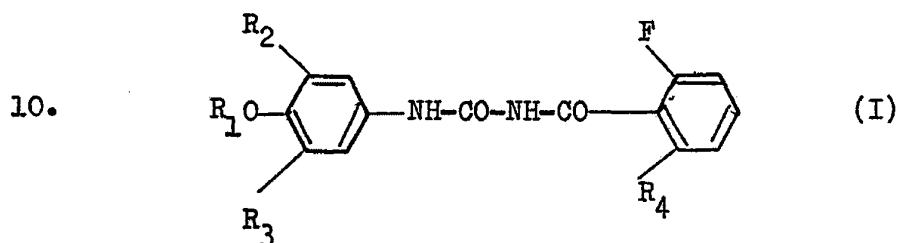
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a nuevas N-fenil-N'-fluorobenzoilureas sustituidas, al procedimiento para sintetizarlas y a su empleo en la lucha contra los parásitos.

5.

Las N-fenil-N'-fluorobenzoilureas sustituidas conformes a este invento tienen la fórmula I



en la que

15.  $R_1$  significa un radical alquénfilico de  $C_2-C_3$ , un radical alquénfilico de  $C_2-C_4$ , sustituido una o dos veces con cloro, o el radical propargílico,

$R_2$  y  $R_3$  significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o cloro y

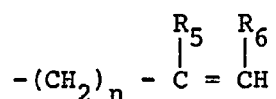
20.  $R_4$  significa hidrógeno o flúor.

Por su acción como antiparasitarios se prefieren los compuestos de la fórmula I conformes a este invento que se caracterizan por significar  $R_2$  y  $R_3$  cloro. Cabe destacar además los compuestos de la fórmula I en los que  $R_1$  representa un radical alquénfilico de  $C_2-C_4$

25.

monosustituído con cloro, en particular el radical Cl-CH=CH-CH<sub>2</sub>-.

5. Son valiosos en virtud de su actividad biológica también los compuestos de la fórmula I en los que R<sub>1</sub> denota el radical



donde

10. R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o cloro.

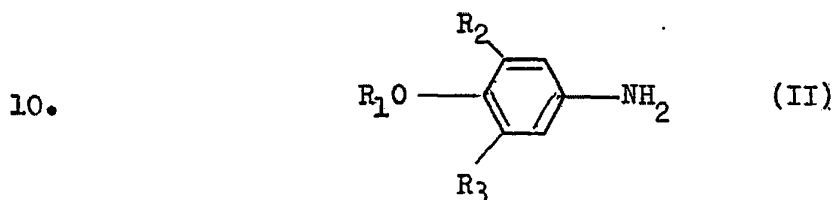
15. Tienen asimismo interés especial los compuestos de la fórmula I en los que R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> significan hidrógeno. Sumamente eficaces son los compuestos de la fórmula I conformes a este invento en los que R<sub>4</sub> denota flúor.

20. Los compuestos de la fórmula I aparecen — allí donde ello es posible en principio — como mezclas de isómeros cis/trans. En este sentido, deben entenderse como compuestos de la fórmula I tanto las formas cis o trans como las mezclas correspondientes de isómeros. Una mezcla de isómeros puede ser separada en las formas isoméricas, por ejemplo valiéndose de los métodos conocidos de separación cromatográfica y elución consecutiva. Para la síntesis de compuestos de la fórmula I unitarios estereoquímicamente se emplean con ventaja compuestos de partida estereoquímicamente unitarios de las fórmulas
25. II o IV expuestas más abajo.

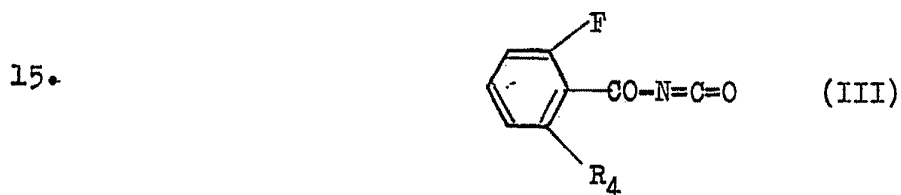
Los compuestos de la fórmula I pueden sintetizarse por métodos ya de sí conocidos (véase, entre otros lugares, las publicaciones de patente alemana n° 2.123.236 y 2.601.780).

5. Así, por ejemplo, puede obtenerse un compuesto de la fórmula I por reacción de

a) un compuesto de la fórmula II

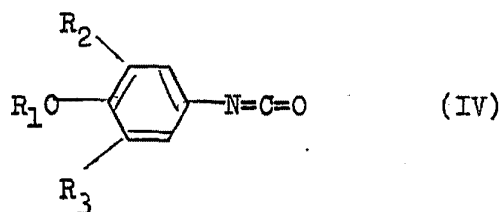


con un compuesto de la fórmula III

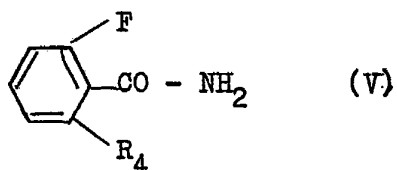


o bien

20. b) un compuesto de la fórmula IV



25. con un compuesto de la fórmula V



En las fórmulas II, III, IV y V que anteceden los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  tienen el significado que se les ha asignado en la fórmula I.

- Los procedimientos a) y b) que se han mencionado pueden efectuarse preferentemente con presión normal y en presencia de disolventes o diluentes orgánicos. Como disolventes o diluentes son aptos, por ejemplo, los éteres y compuestos etéreos, como el éter dietílico, el éter dipropílico, el éter dibutílico, el dioxano, el dimetoxietano y el tetrahidrofurano; las carbonamidas N,N-dialquiladas; los hidrocarburos alifáticos, los aromáticos y asimismo los halogenados, en particular el benceno, el tolueno, el xileno, el cloroformo, el cloruro de metileno, el tetracloruro de carbono y el clorobenceno; los nitrilos, como el acetonitrilo o el propionitrilo; el sulfóxido de dimetilo; y asimismo cetonas, por ejemplo la acetona, la metiletilcetona, la metilisopropilcetona y la metilisobutilcetona. El procedimiento a) se realiza en general a temperatura de  $-10$  a  $100^\circ$  C, de preferencia entre  $15$  y  $25^\circ$  C, eventualmente en presencia de una base orgánica, por ejemplo de trietilamina. La realización del procedimiento b) se desarrolla a temperatura de  $0$  a  $120^\circ$  C, preferentemente al punto de ebullición del disolvente que se emplee, y eventualmente en presencia de una base orgánica, como la piridina, y/o con adición de un metal alcalino o alcalinotérreo, de preferencia el sodio.

Las materias de partida de las fórmulas II, III, IV y V son conocidas o pueden sintetizarse por procedimientos conocidos análogos.

5. Se sabe ya que ciertas N-fenil-N'-benzoilureas tienen propiedades insecticidas (véase las publicaciones de patente alemana 2.123.236, 2.504.982, 2.537.413 y 2.601.780, las patentes belgas 832.304, 843.906, 844.066 y 867.046 y la patente norteamericana 4.089.975).
10. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que las N-fenil-N'-fluorobenzoilureas de la fórmula I conformes a este invento, además de buena compatibilidad para las plantas y escasa toxicidad para los animales de sangre caliente, presentan excelente actividad como agentes antiparasitarios. Sobre todo son aptas para combatir a los parásitos que afectan a las plantas y a los animales.
15. En particular, los compuestos de la fórmula I son aptos para combatir a los insectos de las familias siguientes: acrídidos, blátidos, gríllidos, grillotálpidos, tetigónidos, cimícidos, pirrocóridos, redúvidos, afídidos, delfácidos, diaspídidos, pseudocóccidos, crisomélidos, coccinélidos, brúquidos, escarabeidos, derméstidos, tenebriónidos, curculiónidos, tineidos, noctúidos, limántridos, pirálidos, galéridos, culícidos, tipúlidos, estomóxidos, múscidos, califóridos, tripé-  
20. tidos y pulícidos, y asimismo para combatir a los acáridos de las familias: ixódidos, argásidos, tetraníquidos y dermanísidos.
- 25.

- Además de su acción favorabilísima contra los múscidos, por ejemplo contra la mosca doméstica, y las larvas de mosquito, los compuestos de la fórmula I sirven también para combatir a los insectos nocivos devoradores de los vegetales en los cultivos ornamentales y en los útiles, especialmente en los cultivos de algodón (por ejemplo, contra Spodoptera littoralis y Heliothis virescens), lo mismo que en los cultivos de hortalizas (por ejemplo, contra Leptinotarsa decemlineata y Pieris brassicae). Cabe destacar asimismo la acción ovicida y respectivamente ovolarvicida de los compuestos de la fórmula I.
- 5.
- 10.

- Los compuestos de la fórmula I son aptos además para combatir a los ectoparásitos de los animales domésticos y los útiles, por ejemplo para el tratamiento de animales, establos y pastos.
- 15.

- La acción de los compuestos conformes a este invento y respectivamente de los agentes que los contienen puede ampliarse considerablemente y ajustarse a circunstancias determinadas por adición de otros insecticidas y/o acaricidas.
- 20.

Como aditivos entran en cuenta las materias activas siguientes, por ejemplo:

- 25.
- compuestos de fósforo orgánicos,
  - nitrofenoles y derivados,
  - formamidas, ureas,
  - carbamatos e
  - hidrocarburos clorados.

Los compuestos de la fórmula I se pueden combinar también con especial ventaja con sustancias que ejerzan efecto reforzante de la acción pesticida.

Ejemplos de tales compuestos son, entre otros, el

5. butóxido de piperonilo, el éter propinílico, las propiniloximas, los propinilcarbamatos y propinilfosfonatos, el 2-(3,4-metilendioxifenoxi)-3,6,9-trioxaundecano y los S,S,S-tributilfosforotritioatos.

Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse por sí solos o junto con vehículos apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las

10. materias que son corrientes en la técnica de las formulaciones, como por ejemplo sustancias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglutinantes y/o abonos. Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I pueden

15. elaborarse en forma de agentes de espolvoreo, concentrados de emulsión, granulados, dispersiones, sprays, soluciones o suspensiones en la formulación habitual que pertenece al conocimiento común de la técnica de

20. las aplicaciones. Cabe citar además los "cattle dips", o baños para ganado, y los "spray races", o pasos de aspersión, en los que se emplean preparaciones acuosas.

25. Estas formas de preparación son aptas en particular para combatir los parásitos que afectan a los animales.

La preparación de agentes conformes al invento se realiza de manera ya de sí conocida, por mixturación y/o molturación íntimas de materias activas de la fórmula I con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y usarse en las formas de elaboración siguientes:

5.

10.

Formas de elaboración  
sólidas:

Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados (granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos).

15.

Formas de elaboración  
líquidas:

20.

- a) Concentrados de materia activa dispersables en agua: polvos para aspersiones (povos humectables), pastas, emulsiones.
- b) Soluciones.

El contenido de materia activa en los agentes que aquí se han descrito se halla entre 0,1 y 95 %.

Las materias activas de la fórmula I pueden formularse del modo siguiente, por ejemplo:

25.

Agentes de espolvoreo

Para preparar: a) un agente de espolvoreo al 5 % y b) un agente de espolvoreo al 2 %, se usan las materias siguientes:

- a) 5 partes de materia activa y  
95 partes de talco;
  - b) 2 partes de materia activa,  
1 parte de ácido silícico muy disperso y  
97 partes de talco.
- 5.

Se mezclan las materias activas con las materias de vehículo y se muele.

Granulado

10. Para preparar un granulado al 5 % se usan las materias siguientes:

- 5 partes de materia activa,
  - 0,25 partes de epíclorohidrina,
  - 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
  - 3,50 partes de polietilenglicol y
15. 91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

20. Se mezcla la substancia activa con la epíclorohidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; se añaden luego el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocia sobre el caolín y a continuación se evapora en vacío la acetona.

Polvos para aspersiones

25. Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 40 %, b) y c) polvos para aspersiones al 25 % y d) un polvo para aspersiones al 10 %, se emplean los ingredientes siguientes:

5. a) 40 partes de materia activa,  
5 partes de ácido ligninsulfónico, sal  
sódica,  
1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico,  
sal sódica, y  
54 partes de ácido silícico;
10. b) 25 partes de materia activa,  
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,  
1,9 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne  
e hidroxietilcelulosa,  
1,5 partes de dibutilnaftalinsulfonato sódico,  
19,5 partes de ácido silícico,  
19,5 partes de creta de Champagne y  
28,1 partes de caolín;
15. c) 25 partes de materia activa,  
2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxietilen-eta-  
nol,  
1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne  
e hidroxietilcelulosa,
20. 8,3 partes de silicato sódico de aluminio,  
16,5 partes de kieselgur y  
46 partes de caolín;
25. d) 10 partes de materia activa,  
3 partes de mezcla de las sales sódicas de  
sulfatos de alcohol graso saturados,  
5 partes de condensado de ácido naftalinsul-  
fónico y formaldehído y  
82 partes de caolín.

- Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras adecuadas y se muele en molinos correspondientes y con los rodillos pertinentes. Se obtienen así polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.
- 5.

Concentrados emulgibles

- Para preparar: a un concentrado emulgible al 10 %, b) un concentrado emulgible al 25 % y c) un concentrado emulgible al 50 %, se emplean las materias siguientes:
- 10.

- a) 10 partes de materia activa,  
3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,  
3,4 partes de un emulgente de combinación,  
constituído por éter poliglicólico de alcohol graso y sulfonato de alquilarilo, sal cálcica,  
40 partes de dimetilformamida y  
43,2 partes de xileno;

15.

- b) 25 partes de materia activa,  
2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,  
10 partes de una mezcla de sulfonato de alquilarilo y éter poliglicólico de alcohol graso,

20.

25.

- 5 partes de dimetilformamida y  
57,5 partes de xileno;

5. c) 50 partes de materia activa,  
4,2 partes de éter tributilfenol-poliglicólico,  
5,8 partes de dodecilbencensulfonato cálcico,  
20 partes de ciclohexanona y  
20 partes de xileno.

De tales concentrados pueden formarse por dilución con agua emulsiones de cualquier concentración que se desee.

Agentes para nebulización

10. Para preparar: a) un agente para nebulización al 5 % y b) un agente para nebulización al 95 %, se emplean los ingredientes siguientes:

- a) 5 partes de materia activa,  
1 parte de epiclorohidrina y  
15. 94 partes de bencina (de intervalo de ebullición 160 a 190° C);  
b) 95 partes de materia activa y  
5 partes de epiclorohidrina.

Ejemplo 1

20. A una solución de 3,3 g de N-3,5-dicloro-4-(3'-cloroalilo)-anilina en 30 cc de éter absoluto se añaden a gotas, a la temperatura del ambiente, 3 g de isocianato de 2,6-difluorobenzóilo disueltos en 10 cc de éter absoluto. Se separa por succión el precipitado que se produce al cabo de breve tiempo y se le lava  
25.

con éter. Mediante recristalización a partir de acetato de etilo, se obtiene N-3,5-dicloro-4-(3'-cloroaliloxi)-fenil-N'-difluorobenzoilurea analíticamente pura, de punto de fusión 135-137° C (como mezcla de estereoisómeros).

5.

Ejemplo 2

Se calienta a 100° C durante 24 horas una mezcla de 5,0 g de isocianato de N-3,5-dicloro-4-aliloxi-fenilo, 3,5 g de 2,6-difluorobenzamida, 0,5 g de sodio y 25 cc de piridina. Luego se vierte la mezcla reaccional en hielo y se lava con agua y con alcohol la materia sólida precipitada. Seguidamente se recristaliza el precipitado a partir de acetonitrilo. Se obtiene así N-3,5-dicloro-4-aliloxifenil-N'-2,6-difluorobenzoilurea, de punto de fusión 161-163° C.

10.

15.

De manera análoga al modo operatorio que se ha descrito en los ejemplos anteriores se producen los compuestos de la fórmula I siguientes:

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Punto de fusión [°C]
20.	CH <sub>2</sub> =CCl-CH <sub>2</sub> -	Cl	Cl	F	172-174
	Cl <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -	Cl	Cl	F	176-178
	HC≡C-CH <sub>2</sub> -	Cl	Cl	F	226-227
	ClCH=CCl-	Cl	Cl	F	190-192
	ClCH=CCl-CH <sub>2</sub> -	Cl	Cl	F	188-193 *)
25.	ClCH=CH-CH <sub>2</sub> -	H	H	F	162-180 *)

\*) Mezcla de estereoisómeros

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Punto de fusión [°C]	
5.	ClCH=CCl-	H	H	F	178-179 *)	
	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	Cl	Cl	H	165-166	
	CH <sub>2</sub> =CCl-CH <sub>2</sub> -	Cl	Cl	H	190-192	
	ClCH=CH-CH <sub>2</sub> -	Cl	Cl	H	177-178 *)	
	ClCH=CCl-	Cl	Cl	H	171-172	
	Cl <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -	Cl	H	F		
10.	ClCH=CH-CH <sub>2</sub> -	Cl	H	F	164-186 *)	
	CH <sub>2</sub> =CCl-CH <sub>2</sub> -	Cl	H	F	180-181	
	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	Cl	H	H	182-184	
	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	Cl	H	F	182-184	
	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	H	H	F	174-176	
	ClCH=CH-CH <sub>2</sub>	Cl	H	H	143-147 *)	
15.	CH <sub>3</sub> -CCl-CH-CH <sub>2</sub>	Cl	Cl	F	156-158	
	CH <sub>3</sub> -CCl=CH-CH <sub>2</sub>	H	H	F	187-188	
	CH <sub>2</sub> =CCl-CH <sub>2</sub>	Cl	H	H	159-160	
	ClCH=CCl-CH <sub>2</sub> -	Cl	H	H	*)	
	ClCH=CCl-CH <sub>2</sub> -	Cl	H	F	*)	
	Cl <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -	Cl	H	H		
20.	Cl <sub>2</sub> C=CH-	Cl	H	H		
	Cl <sub>2</sub> C=CH-	Cl	H	F		
	Cl <sub>2</sub> C=CH-	H	H	H		
	25.	Cl <sub>2</sub> C=CH-	H	H	F	
		ClCH=CCl-	Cl	H	F	197-203
		ClCH=CCl-	Cl	H	H	182-183
CH <sub>3</sub> -CCl=CH-CH <sub>2</sub> -	Cl	Cl	H	182-183 *)		

\*) Mezcla de estereoisómeros

Ejemplo 3

5. A una solución de 2,5 g de 3,5-dicloro-4-(3'-trans-cloroaliloxi)-anilina en 30 cc de éter absoluto se añaden a gotas, a la temperatura del ambiente, 1,85 g de isocianato de 2,6-difluorobenzóilo disueltos en 10 cc de éter absoluto. Se separa por succión el sedimento que se precipita al cabo de breve tiempo y se le lava con éter. Mediante recristalización a partir de tolueno, se obtiene N-3,5-dicloro-4-(3'-trans-cloroaliloxi)-fenil-N'-2,6-difluorobenzoilurea isoméricamente pura, de punto de fusión 175,5-177,5° C.

De manera análoga, o sea partiendo de las anilinas estereoquímicamente unitarias correspondientes, se obtienen los compuestos siguientes:

15.

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Punto de fusión (° C)
ClCH=CH-CH <sub>2</sub> -	Cl	Cl	F	145-146,5 (isómero <u>cis</u> )
20. ClCH=CH-CH <sub>2</sub> -	H	H	F	196-198 (isómero <u>trans</u> )
ClCH=CH-CH <sub>2</sub>	H	H	F	170-172 (isómero <u>cis</u> )

Ejemplo 4

25.

Acción contra la mosca doméstica

Se pesan en vasos de precipitados cada vez 50 g de substrato nutritivo para cresas CsMA, recién

5. preparado. De una solución acetónica al 1 % en peso de la materia activa correspondiente se deposita por pipeta una cantidad determinada sobre el substrato nutritivo colocado en los vasos. Después de mezclar el substrato, se deja evaporar la acetona durante 20 horas por lo menos.

10. Se depositan luego, por cada materia activa y cada concentración, 25 cresas de un día de mosca doméstica en los vasos que contienen el substrato nutritivo así tratado. Cuando las cresas han hecho eclosión, se separan del substrato las crisálidas por barrido con agua y se las guarda en receptáculos cerrados con tapas tamiz.

15. Se cuentan las crisálidas arrastradas para cada preparación (influencia tóxica de la materia activa sobre el desarrollo de las cresas) y a los 10 días se determina el número de moscas que salen de las crisálidas.

20. Los compuestos conformes a los Ejemplos 1 a 3 mostraron buena acción en esta prueba.

#### Ejemplo 5

#### Acción contra *Lucilia sericata*

25. A 50° C, se añadió a un terreno de cultivo 1 cc de una solución acuosa que contenía 0,5 % de la substancia activa. Luego se depositaron en el terreno de cultivo alrededor de 30 larvas de *Lucilia sericata*

recién nacidas y se determinó a las 48 y a las 96 horas la acción insecticida por averiguación del índice de exterminio.

5. Los compuestos conformes a los Ejemplos 1 a 3 mostraron en esta prueba buena acción contra Lucilia sericata.

Ejemplo 6

Acción contra Aedes aegypti

10. En la superficie de 150 cc de agua que se hallaban en un recipiente se depositó con pipeta solución acetónica al 0,1 % de la materia activa hasta obtener concentraciones de 10, 5 y 1 ppm. Después de evaporar la acetona, se introdujeron en el recipiente de 30 a 40 larvas de Aedes de dos días. Al cabo de 1, 2
15. y 5 días se averiguó la mortalidad.

Los compuestos conformes a los Ejemplos 1 a 3 mostraron en esta prueba buena acción contra Aedes aegypti.

Ejemplo 7

20. Acción insecticida por ingestión

Se rociaron con una emulsión acuosa al 0,05 % de la materia activa (emulsión obtenida de un concentrado al 10 %, emulgible) unas plantas de algodón.

25. Cuando estuvo seca la empañadura se poblaron las plantas de algodón con larvas de Spodoptera lit-

toralis y de Heliothis virescens en el tercer estadio larval. La prueba se efectuó a 24° C y con 60 % de humedad relativa del aire.

5. Los compuestos conformes a los Ejemplos 1 a 3 mostraron en esta prueba buena acción insecticida por ingestión contra las larvas de Spodoptera y las de Heliothis.

Ejemplo 8

Acción ovicida en la Spodoptera littoralis

10. Se recortaron del papel de filtro en que se había hecho la puesta unos huevos de Spodoptera littoralis y se los sumergió en una solución de 0,05 % en peso de la materia activa en una mezcla 1:1 de acetona y agua. Se retiraron luego de esta mezcla los
15. huevos así tratados y se guardaron en cápsulas de plástico a 21° C y con 60 % de humedad relativa.

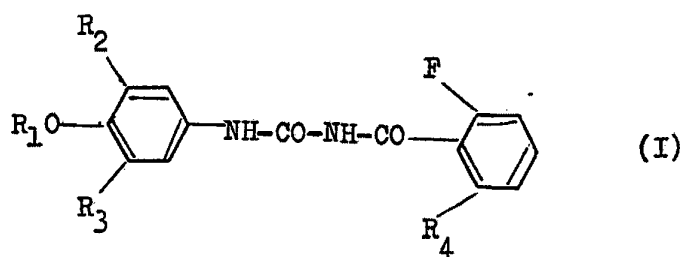
Al cabo de 3 a 4 días se determinó el índice de eclosión, o sea el número de larvas que se habían desarrollado de los huevos tratados.

20. Los compuestos conformes a este invento correspondientes a los Ejemplos 1 a 3 mostraron buena acción en esta prueba.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de N-fenil-N'-fluorobenzoilureas substituidas de la fórmula general I

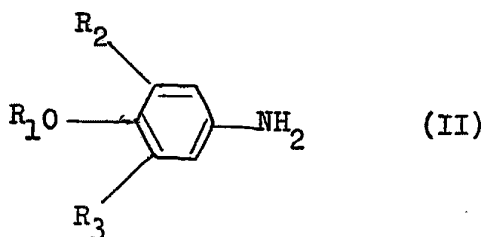


10.

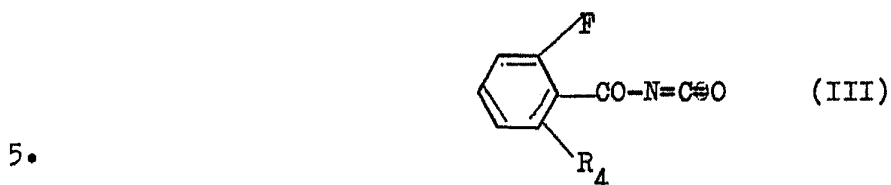
en la que

15.  $R_1$  significa un radical alquénico de  $C_2-C_3$ , un radical alquénico de  $C_2-C_4$ , substituído una o dos veces con cloro, o el radical propargílico,
- $R_2$  y  $R_3$  significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o cloro y
- $R_4$  significa hidrógeno o flúor,
20. que constituyen la materia activa en la composición de agentes antiparasitarios, especialmente indicados para combatir insectos y representantes del orden Acarina, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula II

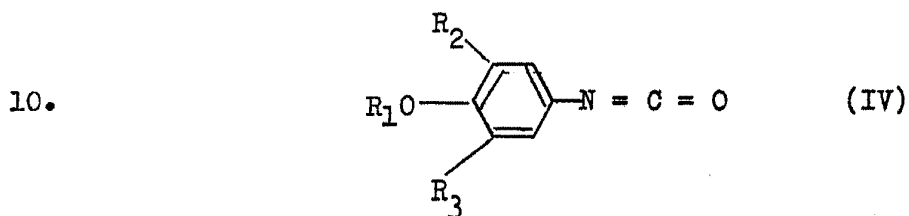
25.



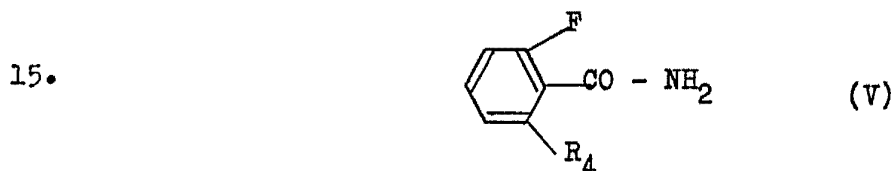
con un compuesto de la fórmula III



u, opcionalmente, un compuesto de la fórmula IV



con un compuesto de la fórmula V



en cuyas fórmulas II a V, los radicales

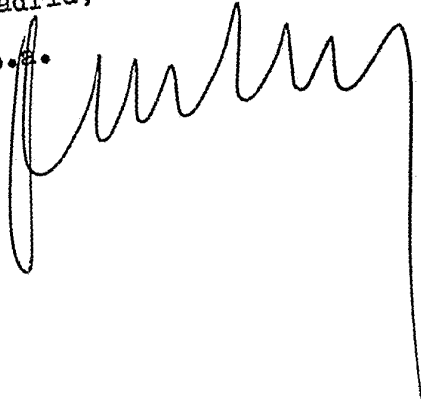
20.  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  tienen el mismo significado que se les ha asignado en la reivindicación 1.

2. Procedimiento para la preparación de N-fenil-N'-fluorobenzoilureas.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de Marzo 1979

P.º.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long vertical stroke at the end.