

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de ⁽¹⁰⁾ ~~es~~ ⁽¹¹⁾ ~~es~~ ⁽²¹⁾ ~~es~~ ⁽²²⁾ ~~es~~ con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	484784 ⁽¹⁰⁾ A1
FECHA DE PRESENTACION	5 OCT. 1979



ESPAÑA

CADUCADO
PATENTE DE INVENCION CADUCADO

⁽²⁰⁾ PRIORIDADES:		
⁽²¹⁾ NUMERO	⁽²²⁾ FECHA	⁽²³⁾ PAIS
P 28 43 851.9	7 de octubre de 1978	República Federal Alemana
CO2C 127/22	AOIN 9/20	
AOIN 9/12	CO2C 157/12	

⁽⁴⁷⁾ FECHA DE PUBLICIDAD	⁽⁵¹⁾ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⁽⁶²⁾ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------------------	---	---

⁽⁵⁴⁾ TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE N-BENZOIL-N'-TERC.-ALCOXICARBONIL FENIL-(TIO)UREAS SUSTITUIDAS, DE EFECTO INSECTICIDA.

⁽⁷¹⁾ SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

⁽⁷²⁾ INVENTOR (ES)

Dr. Wilhelm Sirrenberg., Dr. Ingeborg Hammann., Dr. Wilhelm Stendel., Dr. Erich Klauke.

⁽⁷³⁾ TITULAR (ES)

⁽⁷⁴⁾ REPRESENTANTE

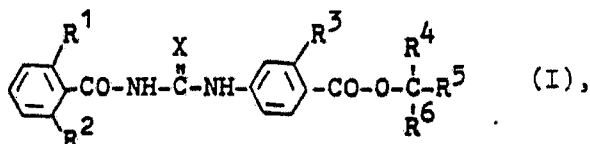
D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo,

La invención se refiere a nuevas N-benzoil-N'-terc.-alcoxycarbonilfenil-(tio)urea, sustituidas, a varios procedimientos para su obtención y a su empleo como insecticidas.

5 Ya es conocido que determinadas benzoilúreas y benzoiltiotúreas, tales como por ejemplo la N-(2,6-diclorobenzoil)-N'-(3,4-diclorofenil)-úrea y N-(2,6-diclorobenzoil)-N'-(3,4-diclorofenil)-tíourea muestran propiedades insecticidas (véase patente US 3933908).

10 El efecto insecticida de estos compuestos, sin embargo, no es siempre satisfactorio, especialmente con concentraciones de sustancia activa y cantidades de aplicación bajas.

15 Se han descubierto ahora las nuevas N-benzoil-N'-terc.-alcoxycarbonilfenil-(tio)úreas de fórmula I

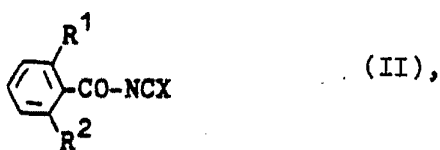


20 donde R¹ significa halógeno o alquilo, R² y R³, independientes entre sí, significan hidrógeno o halógeno, R⁴ significa alquilo, R⁵ y R⁶, bien individualmente significan alquilo o juntos están por α, ω-alcandiilo y X significa oxígeno

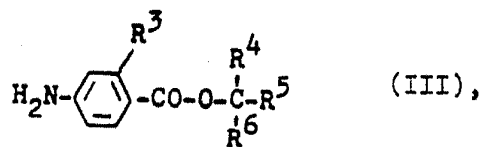
o azúfre.

Las nuevas N-benzoil-N'-terc.-alcoxicarbonil-
fenil-(tio)ureas de fórmula (I) se obtienen si,
a) benzoil-iso(tio)cianatos sustituidos de fórmula (II)

5



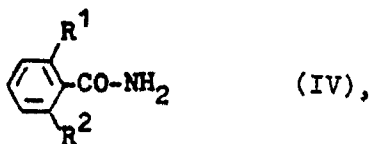
donde R^1 , R^2 y X tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con ésteres de ácido aminobenzóico de fórmula III



10

donde R^3 , R^4 , R^5 y R^6 tienen el significado arriba indicado, en caso dado empleando un diluyente, o

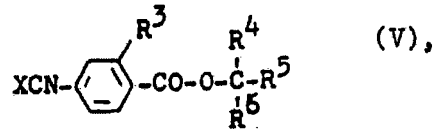
b) amidas del ácido benzóico sustituidas de fórmula IV



15

donde R^1 y R^2 tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con terc.-alcoxicarbonilfenil-iso(tio)

cianatos de fórmula V



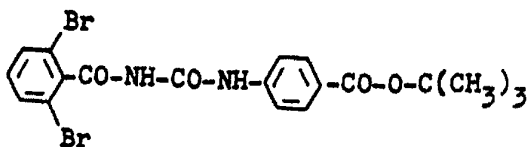
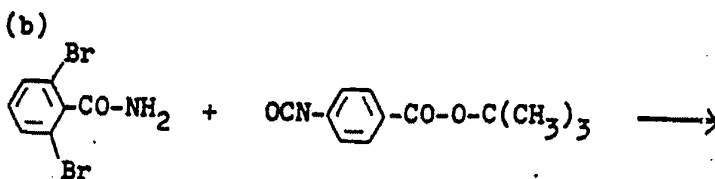
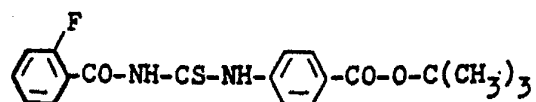
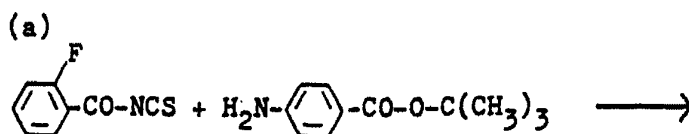
donde R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y X tienen el significado arriba indicado, en caso dado empleando un diluyente.

5 Las nuevas N-benzoil-N'-terc.-alcoxicarbonil-
fenil(tio)úreas de fórmula (I) se caracterizan por excelente
eficacia insecticida. Sorprendentemente muestran los com-
puestos de fórmula (I) de la presente invención un efecto
insecticida considerablemente más fuerte que las sustancias
10 activas conocidas por el actual estado de la técnica de cons-
titución análoga e igual sentido de eficacia.

Objeto de la invención son, preferentemente,
las N-benzoil-N'-terc.-alcoxicarbonilfenil-(tio)úreas de fór-
mula (I) donde
15 R^1 significa fluor, cloro, bromo, iodo o metilo,
 R^2 significa hidrógeno, fluor, cloro, bromo o iodo,
 R^3 significa hidrógeno, cloro o bromo,
 R^4 significa metilo o etilo,
 R^5 y R^6 bien individualmente significan alquilo de cadena
20 recta o ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono, espe-
cialmente metilo o etilo, o juntos representan α , ω -alcan-

diilo con 5 hasta 7 átomos de carbono y X significa oxígeno o azufre.

5 Empleado, por ejemplo, 2-fluorbenzoil-isotiocianato y éster de terc.-butilo del ácido 4-aminobenzóico como productos de partida en el procedimiento (a), o bien 2,6-dibromobenzamida e isocianato de 4-terc.-butoxicarbonylfenilo como productos de partida, en el procedimiento (b), entonces se puede representar las correspondientes reacciones mediante los siguientes esquemas de fórmulas:



Los compuestos de partida a emplear están definidos por las fórmulas (II), (III), (IV) y (V). Preferentemente significan aquí R^1 hasta R^6 aquellos restos que se mencionaron como preferentes en la definición de los restos R^1 hasta R^6 en la fórmula (I).

Las amidas de ácido benzóico (IV) a emplear como compuestos de partida y los correspondientes benzoil-iso(tio)-cianatos (II) son conocidos o se pueden obtener en forma análoga a los procedimientos conocidos (véanse, por ejemplo, J. Org. Chem. 30 (1965), 4306-4307 y publicación alemana DAS 1.215.144).

Como ejemplos sean mencionados:

Amida del ácido 2-fluor-, 2-cloro-, 2-bromo-, 2-iodo-, 2-metil-, 2,6-difluor-, 2,6-dicloro-, 2,6-dibromo- y 2-cloro-6-fluor-benzóico;

2-fluor-, 2-cloro-, 2-bromo-, 2-iodo-, 2-metil-, 2,6-difluor-, 2,6-dicloro-, 2,6-dibromo- y 2-cloro-6-fluor-benzoilisocianato así como

2-fluor-, 2-cloro-, 2-bromo-, 2-iodo-, 2-metil-, 2,6-difluor-, 2,6-dicloro-, 2,6-dibromo- y 2-cloro-6-fluor-benzoilisocianato.

Los ésteres de ácido aminobenzóico (III) a emplear como ulteriores productos de partida son conocidos o se pueden obtener análogo a los procedimientos conocidos (véanse, por ejemplo, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944), 1781;

Arzneimittel-Forschung 1968, 791-798; Chem. Abstr. 69 (1968),
65 894p).

Como ejemplos sean mencionados:

5 el éster de terc.-butilo y el éster de terc.-pentilo del
ácido 4-amino-benzóico así como el éster de terc.-butilo y
el éster de terc.-pentilo del ácido 4-amino-2-clorobenzóico.

De los ésteres del ácido aminobenzóico de fórmula
(III) se pueden obtener los correspondientes 4-terc.-alcoxi-
carbonilfenilisocianatos e -isotiocianatos de fórmula (V)
10 según métodos usuales, por ejemplo, por reacción con fosgeno
o bien con tiofosgeno, (véase J. Chem. Soc. 1934, 178 y Hou-
ben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. edición. tomo
8, páginas 120, Georg. Thieme Verlag, Stuttgart 1952).

Como ejemplos sean mencionados:

15 4-terc.-butoxicarbonilfenil-isocianato y -isotiocianato,
4-terc.-pentoxicarbonilfenil-isocianato y -isotiocianato,
3-cloro-4-terc.-butoxicarbonilfenil-isocianato y -isotiocia-
nato, así como 3-cloro-4-terc.-pentoxicarbonilfenil-isociana-
to y -isotiocianato.

20 Los procedimientos para la obtención de las
N-benzoil-N'-terc.-alcoxicarbonilfenil-(tio)úreas de la pre-
sente invención se realizan preferentemente empleando disol-
ventes o diluyentes adecuados. Como tales entran práctica-
mente en consideración todos los disolventes orgánicos iner-
tes. Entre estos se encuentran especialmente los hidrocarbu-
25

ros alifáticos y aromáticos, en caso dado clorados, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno, cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, los éteres, tales como dietil- y dibutiléter, tetra-
5 hidrofurano y dioxano, las cetonas, tales como acetona, metiletil-, metilisopropil- y metilisobutilcetona, así como los nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

Las temperaturas de reacción se pueden variar, dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre
10 0 y 150°C, preferentemente a 10 hasta 100°C.

Los procedimientos de la presente invención se realizan por lo general a presión normal.

Para la realización del procedimiento de la presente invención se emplean los productos de partida generalmente en cantidades equimolares. Un exceso de uno u otro
15 componente de la reacción no aporta ninguna ventaja esencial. La reacción se realiza por lo general en un diluyente adecuado y la mezcla de reacción se agita durante varias horas a la temperatura necesaria. Después se deja enfriar la
20 mezcla de reacción y se separa por succión del producto cristalizado. Para su caracterización sirve el punto de fusión.

Las N-benzoil-N'-terc.-alcoxicarbonilfenil-
(tio)úreas de la presente invención se caracterizan por una
excelente eficacia insecticida. Se pueden emplear contra los
25 insectos perjudiciales de las plantas en la protección de

las plantas, contra las pestes de la higiene y de los alimentos, así como contra ectoparásitos en el terreno médico-veterinario como medio para combatir las pestes.

Las sustancias activas son adecuadas, con
 5 buena compatibilidad por las plantas y favorable toxicidad para los seres de sangre caliente, para combatir las pestes animales, especialmente los insectos, que se presentan en la agricultura, en los bosques, en la protección de los productos almacenados y de materiales, así como en el sector
 10 de la higiene. Son activos contra las especies de sensibilidad normal y resistentes, así como contra todos o algunos de los estados de desarrollo.

Las pestes arriba mencionadas comprenden:
 de la clase de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*,
 15 *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*;
 de la clase de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*;
 de la clase de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*;
 20 de la clase de los simfilos, por ejemplo, *Scutigera immaculata*;
 de la clase de los tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*;
 de la clase de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*;
 25

- de la clase de los ortópteros, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophasa maderae*, *Blatella germanica*, *acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*;
- 5 de la clase de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*;
- de la clase de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes* spp.;
- 10 de la clase de los zópteros, por ejemplo, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.;
- de la clase de los malófagos, por ejemplo, *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.;
- 15 de la clase de los tisanópteros, por ejemplo, *Mecynothrips femoralis*, *Thrips tabaci*;
- de la clase de los heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster* spp.; *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cinex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.,
- 20 de la clase de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptosyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Mysus* spp., *Rhododendron humuli*, *Rho-*

palosiphum padi, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederas*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.;

5 de la clase de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*,
 10 *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Manestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoe-
 15 cia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Glysiambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*;

de la clase de los coleópteros, por ejemplo, *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Lep-
 20 tinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylloides chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera 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 solstitia-
 5 lis, Costelytra zealandica;
 de la clase de los himenópteros, por ejemplo, Diprion spp.,
 Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa
 spp.;
- de la clase de los dípteros, por ejemplo, Aedes spp., Ano-
 10 pheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp.,
 Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chry-
 somyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca
 spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus
 spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia
 15 spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae,
 Tipula paludosa;
- de la clase de los sifonápteros, por ejemplo, Xenopsylla
 cheopis, Ceratophyllus spp.,

- Las sustancias activas se pueden transformar
 20 en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsio-
 nes, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de
 espolvoreo, espumas, pastas, polvos solubles, granulados,
 aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos para
 las semillas, materiales naturales y sintéticos impregnados

con la sustancia activa, encapsulamientos finísimos en materiales polímeros y en masas de revestimiento para semillas, además, en las formulaciones con productos combustibles, tales como cartuchos, cajas y espirales fumigantes, así como formulaciones de nebulación de volúmen ultrabajo en frío y en caliente.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, esto es, con disolventes líquidos, gases licuificados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsificantes y/o dispersantes, y/o agentes espumantes. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos o cloruro metilénico, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, los disolventes fuerte

mente polares, tales como dimetiloformamida y sulfóxido dime-
tílico, así como el agua; bajo agentes de carga o excipientes
gaseosos licuificados se entienden aquellos líquidos que,
a temperatura normal y bajo presión normal, son gaseosos, por
ejemplo, gases de propulsión de aerosol, tales como hidro-
carburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y
dióxido de carbono; como excipientes sólidos: los minerales
naturales molidos, tales como caolinas, arcillas, talco,
creta, cuarzo, etapulgita, montmorillonita o tierra de dia-
tomeas, o minerales sintéticos molidos, tales como ácido
silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos;
como excipientes sólidos para granulados: minerales natura-
les rotos y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra
pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos
de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados de
materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de nuez
de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como agentes
de emulsión y/o generadores de espuma: los emulsionantes no
iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de
ácido graso, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, por
ejemplo, alquilaril-poliglicol-éter, alquilsulfonatos, aril-
sulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como agen-
tes de dispersión: por ejemplo lignina, lixivaciones sulfú-
ticas y celulosa metilica.

POOR
QUALITY

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetilica, polimeros naturales y sinteticos pulverulentos, granulados o en forma de latex, tales como goma arábica, alcohol polivinilico, acetato de polivinilo.

5

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorganicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrocianico y colorantes organicos, tales como colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianinicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

10

Las formulaciones contiene por lo general entre un 0,1 y 95% en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90%.

15

La aplicación de las sustancias activas según la presente invención se efectua en forma de sus formulaciones comerciales y/o de las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones.

20

El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas de las formulaciones comerciales puede variar dentro de un amplio margen. Las concentraciones de sustancia activa de las formas de aplicación pueden encontrarse desde un 0,0000001 hasta 100% en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,01 y 10% en peso.

La aplicación se efectúa en una forma usual adaptada a las formas de aplicación.

5 Al ser empleadas sobre las pestes de la higiene y de los alimentos se caracterizan las sustancias activas por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como su buena estabilidad alcalina sobre bases en caladas.

10 Las sustancias activas de la invención son también adecuadas para combatir los ecto- y endoparásitos en el sector médico-veterinario.

15 La aplicación de las sustancias activas de la presente invención en el sector veterinario se efectúa en la forma usual, tal como por aplicación oral en forma de por ejemplo, tabletas, cápsulas, bebidas, granulados, por aplicación dermal en forma de, por ejemplo, inmersiones, pulverizaciones, riegos (pour-on y spot-on) o espolvoreos, así como por aplicación parenteral en forma de, por ejemplo, inyecciones.

Ejemplo A.

20 Ensayo con *Plutella*.

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

25 Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad de disolvente señalada y la canti-

dad indicada de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

5 Hojas de repollo (*Brassica oleracea*) se tratan por inmersión en el preparado de sustancia activa de la concentración deseada y se infestan con orugas de *Plutella maculipennis* mientras las hojas aún están húmedas.

Después del tiempo deseado se determinan las muertes en %. Aquí significa 100% que se mataron todas las orugas; 0% significa que no se mató ninguna oruga.

10 En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el actual estado de la técnica: 18, 17, 20, 22, 2, 6, 1, 8, 5 y 9.

Ejemplo B.

15 Ensayo con larvas de *Lucilia cuprina* res.

Disolvente: 35 partes en peso de etilenglicolmonometiléter.

Emulsionante: 25 partes en peso de nonilfenolpoliglicoléter.

20 Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente x se mezclan 3 partes en peso de sustancia activa con 7 partes en peso de la mezcla de disolvente-emulsionante arriba mencionada y el concentrado así obtenido se diluye con agua a la concentración deseada en cada caso.

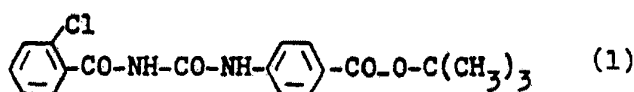
25 Unas 20 larvas de *Lucilia cuprina* res. se introducen en un tubito de ensayo que contiene aproximadamente 1 cm³ de carne de caballo y 0,5 cc del preparado de sustan-

cia activa. Después de 24 horas se determina el grado de muertes.

5 En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el actual estado de la técnica: 1, 9, 5, 21.

Ejemplos de obtención.

EJEMPLO 1.-

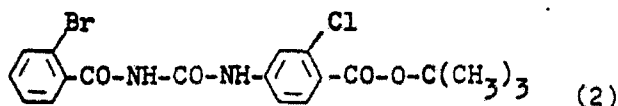


10 A una solución de 5,79 g (0,03 moles) de éster de terc.-butilo del ácido 4-aminobenzóico en en 60cc de tolueno se agregan a 60°C 5,5 g de 2-clorobenzoilisocianato 20 cc de tolueno. El preparado se agita durante una hora a 80°C y a continuación se enfría a 20°C. El producto

15 cristalino se separa por succión y se seca. Funde a 171°C. Su identificación se efectuó por análisis elemental y por espectroscópia RMN. El rendimiento asciende a 7,6 g (68% de la teoría) de N-(2-clorobenzoil)-N'-(4-terc.-butoxicarbo-

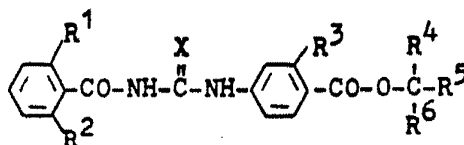
nilfenil)-área.

20 EJEMPLO 2.-



Una solución de 4,55 g (0,02 moles) de éster de terc.-butilo del ácido 2-cloro-4-aminobenzóico en 50cc de tolueno se mezcla con una solución de 4,92 g de 2-bromo-benzoilisocianato en 20 cc de tolueno y se agita durante 1 hora a 80°C. Al enfriar a temperatura ambiente cristaliza el producto. Se separa por succión y se seca. La sustancia funde a 197°C. La identificación se efectuó por análisis elemental y espectroscopia RMN. El rendimiento asciende a 7,8 g (86% de la teoría) de N-(2-bromo-benzoil)-N'-(3-cloro-4-terc.-butoxicarbonilfenil)-úrea.

Análogo a uno de los ejemplos 1 y/o 2 se preparan los siguientes compuestos de la fórmula general I.



Ejemplo No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (% de la teoría)
-------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	---	----------------------	------------------------------

15

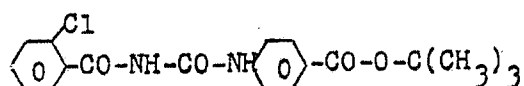
3	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	180	88
4	F	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	175	86,5
5	Br	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	200	74,5
6	I	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	203	82
7	Cl	F	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	181	97,5
8	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	200-201	63,5

Ejemplo No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (% de la teoría).
	9	F	F	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O 193	81
	10	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S 144	71.5
	11	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S 144	60
5	12	Br	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S 156	77
	13	Cl	F	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S 193	99
	14	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S 219	86
	15	F	F	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S 161	93
	16	CH ₃	H	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O 153	78.5
10	17	F	H	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O 165	86.5
	18	Cl	H	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O 180	90.5
	19	I	H	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O 210	87.5
	20	Cl	F	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O 207(Z)	90.5
	21	Cl	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O 162	72.5
15	22	F	F	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O 200	92.5
	23	CH ₃	H	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S 130	88
	24	Cl	H	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S 150	86

Ejemplo	No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (% de la teoría)
	25	Br	H	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S	137	66
	26	Cl	F	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S	173	92,5
	27	Cl	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S	186	87
5	28	F	F	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S	145	89
	29	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	O	140	87,5
	30	Br	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	O	163	76
	31	Cl	F	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	O	178	77,5
	32	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	S	170	84,5
10	33	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	S	92	85,5
	34	Br	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	S	103	92,5
	35	Cl	F	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	S	174	92
	36	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	S	190	78,5

EJEMPLO 37.-

Obtención según el procedimiento b:

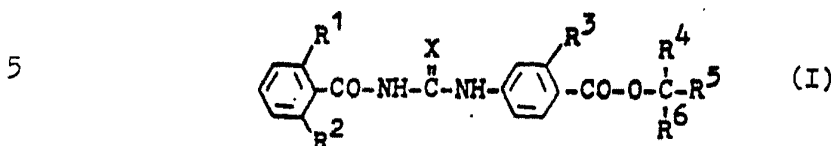


5 A 3,1 g de 2-clorobenzamida (0,02 moles) en 100 cc
de tolueno se agregan 4,38 g de 4-terc.-butoxicarbanil-
fenil isocianato (p.eb. 108°C; n_D^{25} : 1,5242) en 20 cc de to-
lueno y el preparado se agita durante 16 horas a 100°C. A con-
tinuación se separa por succión en caliente de la sustancia
sólida precipitada y del filtrado se aislan 3,5 g 3,5 g
10 (46,5% de la teoría) del producto deseado con un punto de
fusión de 171°C.

15 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de N-benzoil-N'-terc.-alcoxycarbonilfenil-(tio)ureas sustituidas, de efecto insecticida de fórmula (I)



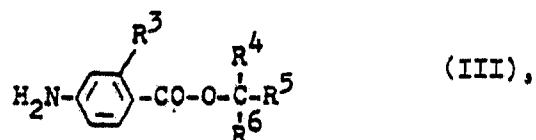
donde R¹ significa halógeno o alquilo, R² y R³, independientes entre si, significan hidrógeno o halógeno, R⁴ significa alquilo, R⁵ y R⁶, bien individualmente significan alquilo, o juntos están por α, ω -alcandiilo y X significa oxígeno o azufre, caracterizado porque

10

a) benzoil-iso(tio)cianatos sustituidos de fórmula (II)

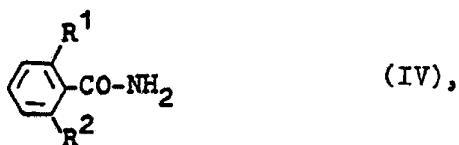


donde R^1 , R^2 y X tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con ésteres de ácido aminobenzóico de fórmula (III)

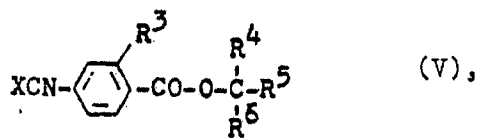


5 donde R^3 , R^4 , R^5 y R^6 tienen el significado arriba indicado, en caso dado empleando un diluyente, o

b) amidas de ácido benzóico sustituidas de fórmula IV



10 donde R^1 y R^2 tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con terc.-alcoxicarbonilfenil-iso(tio)cianatos de fórmula (V)



donde R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y X tienen el significado arriba indicado, en caso dado empleando un diluyente.

5 2.- Procedimiento para la obtención de N-benzil-N'-terc.-alcoxicarbonilfenil-(tio)ureas sustituidas, de efecto insecticida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, -5 OCT. 1970

~~BAYER AKTIENGESELLSCHAFT~~
J. M. GOMEZ AGERO Y POMBU
c. s. Firmado J. Suarez Diaz