

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Comunicación de la concesión de la patente de invención
con arreglo a lo dispuesto en el artículo 17 de la Ley de Patentes de 1984
de 12 de octubre de 1984.

19 ES

11

21

12

NUMERO	485.819
FECHA DE PRESENTACION	8.11.79

10 A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 28 48 531.6	9 de noviembre de 1978	REPUBLICA FEDERAL ALEMANA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D 319/16 A01N 9/20 C07D 317/46 C07D 405/12	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE N-FENILUREAS, DE EFECTO HERBICIDA.

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Dr. Reinhard Lantzsch., Dr. Albrecht Marhold., Dr. Ludwig Eue.,
Dr. Robert R. Schmidt

73 TITULAR (ES)

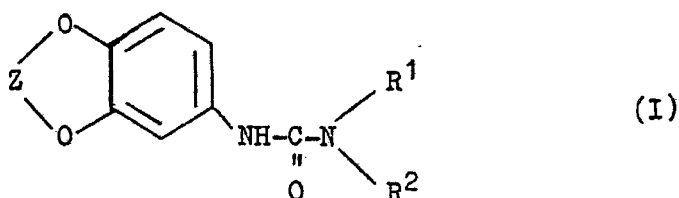
74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y FOMBO.

La presente invención se refiere a nuevas N-fenilúreas, que contienen fluor, a varios procedimientos para su obtención así como a su empleo como herbicidas.

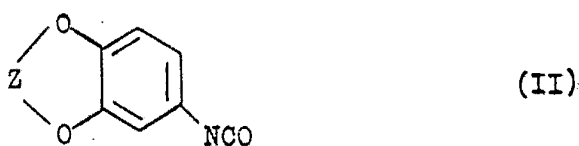
5 Ya es conocido que determinadas N-fenilúreas, que contienen anillos heterocíclicos conteniendo oxígeno, se pueden emplear como herbicidas, así, por ejemplo, la 1-(2,2-dimetil-1,3-benzodioxol-5-il)-3,3-dimetilúrea (véase publicación alemana DE-OS 26 24 822). Sin embargo, la acción herbicida de estas úreas, ya conocidas, no siempre es satisfactoria.

10 Se han descubierto ahora nuevas N-fenilúreas de fórmula general:



20 donde Z significa $-CF_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CF_2CHF-$ ó $-CF_2CFCl-$, R^1 significa hidrógeno, C_{1-4} -alquilo, C_{3-5} -alquenilo o C_{3-5} -alquini-
nilo y R^2 significa C_{1-4} -alquilo, C_{3-5} -alquenilo, C_{3-5} -alquini-
lo o C_{1-4} -alcoxi o R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno ad-
yacente forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros.

Las N-fenilúreas de fórmula (I) se obtienen si isocianatos de fórmula



donde Z tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccio-
nar con aminas de fórmula:



donde R^1 y R^2 tienen el significado arriba indicado, en caso dado en presencia de un diluyente.

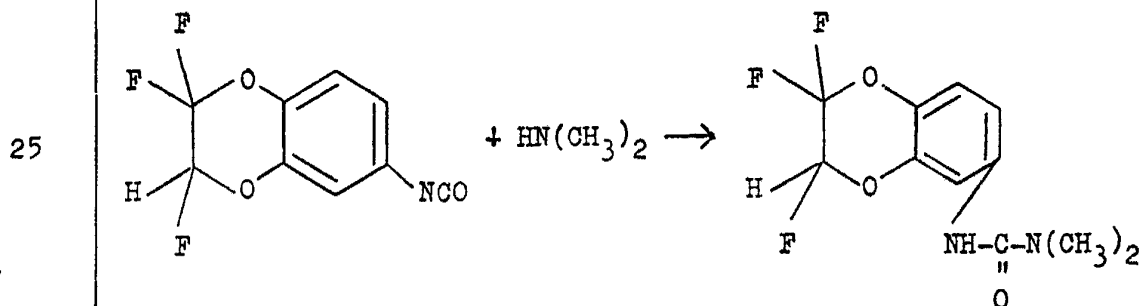
Las nuevas N-fenilúreas de fórmula (I) muestran fuertes propiedades herbicidas.

5 Sorprendentemente las N-fenilúreas de la presente invención muestran una actividad herbicida superior y, en especial, una mejor selectividad que las sustancias activas ya conocidas químicamente más parecidas y con el mismo tipo de acción.

10 De los compuestos de fórmula (I) de la presente invención tienen preferencia aquellos donde R^1 significa hidrógeno o C_{1-4} -alquilo y R^2 significa C_{1-4} -alquilo, C_{3-5} -alquínilo o C_{1-4} -alcoxi, y donde R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno adyacente forman un anillo pirrolidino, piperidino o morfolino.

15 Especial preferencia tienen los compuestos de fórmula la (I), donde R^1 significa hidrógeno o metilo y R^2 significa metilo o metoxi.

20 Empleado, por ejemplo, 2,2,3-trifluorbenzodioxen-il-isocianato y dimetilamina, como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción según el procedimiento mediante el siguiente esquema de fórmulas:



30 Los isocianatos a emplear como productos de partida en el procedimiento están en general definidos por la fórmula

(II). Se trata aquí, en detalle, de los siguientes compuestos.

2,2-difluor-benzodioxol-5-il-isocianato,

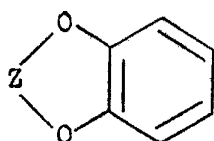
2,2-difluor-benzo-1,4-dioxen-6-il-isocianato,

2,2,3-trifluor-benzo-1,4-dioxen-6-il-isocianato, y

5 2,2,3-trifluor-3-cloro-benzo-1,4-dioxen-6-il-isocianato.

Los isocianatos de fórmula (II) no son hasta ahora conocidos pero se pueden obtener si, en una primera etapa, com-
puestos de fórmula:

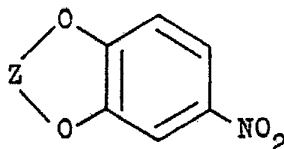
10



(VIII),

donde Z tiene el significado indicado, se nitran, en caso dado en presencia de un diluyente, y en una segunda etapa los com-
puestos nitro así obtenidos de fórmula:

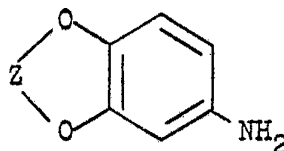
15



(IX),

donde Z tiene el significado indicado, se reducen, preferente-
mente por hidrogenación catalítica mediante hidrógeno y, en
20 una tercera etapa, las anilinas así obtenidas de fórmula:

20



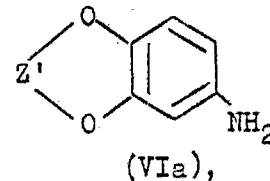
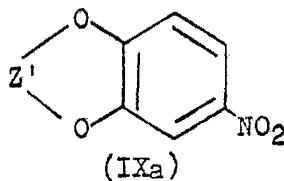
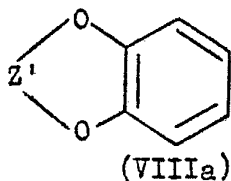
(VI),

25

donde Z tiene el significado indicado, se hacen reaccionar con fosgeno (COCl₂), en caso dado en presencia de un diluyente.

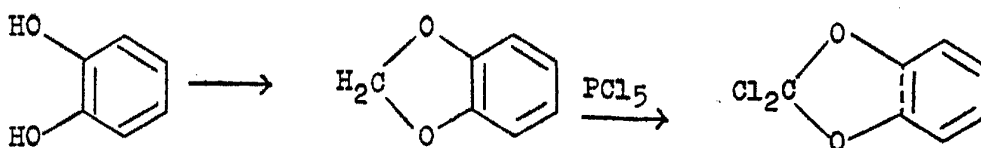
Los compuestos de fórmulas (VIIIa), (IXa) y (VIa)

30

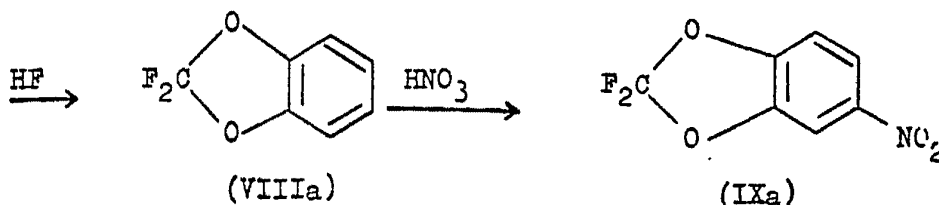


donde en cada caso Z' significa -CF₂-, son conocidos, (Zh. Obssh. Khim. 34, 307 - 317 (1964) [VIIIa) y (IXa)]; Zh. Obssh. Khim. 31, 628 - 632 (1961) [VIa)]. Estos compuestos se pueden obtener, partiendo de pirocatequina, de la manera siguiente:

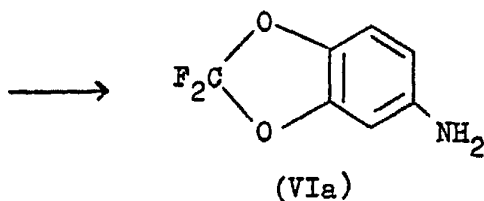
5



10

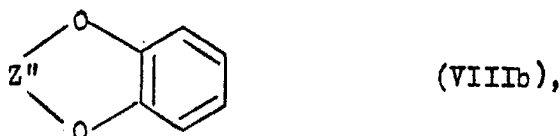


15



Los compuestos de fórmula:

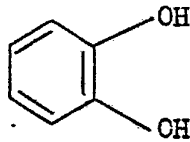
20



25

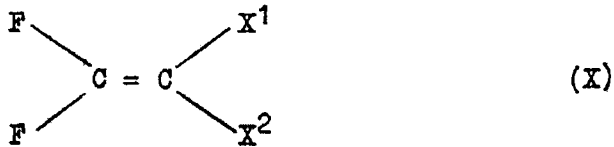
donde Z'' significa -CF₂CH₂- ó -CF₂CHF-, así como el procedimiento indicado a continuación para su obtención son objeto de una solicitud de patente aún no publicada (solicitud de patente alemana P 28 19 788.8 del 5.5.1978). Los compuestos de fórmula (VIIIb), es decir, los compuestos 2,2-difluor-benzodioxen(1,4) y 2,2,3-trifluor-benzodioxen(1,4) se pueden obtener haciendo reaccionar pirocatequina

30



en presencia de bases con un fluoretileno de fórmula:

5



10

donde X^1 significa halógeno (especialmente fluor o cloro) y X^2 significa hidrógeno o halógeno (especialmente fluor o cloro).

Como ejemplos de los compuestos de fórmula (X) sean mencionados en detalle:

15

clorotrifluoretileno, bromotrifluoretileno, clorodifluoretileno, bromodifluoretileno. Tienen especial preferencia el clorotrifluoretileno y el clorodifluoretileno.

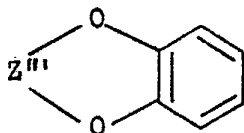
20

Bases adecuadas en esta reacción son especialmente los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalino-térreos, pero asimismo también los carbonatos de estos metales. Su cantidad puede oscilar entre uno y más de tres moles por mol de pirocatequina. Un exceso repercute en forma favorable. La reacción se puede efectuar a temperaturas desde 20°C hasta 150°C , con especial preferencia en el margen de $80-120^\circ\text{C}$. Como disolventes se emplean líquidos polares. Se han acreditado, por ejemplo, sulfóxido dimetílico, formamida dimetílica y tetrametilensulfona, pero también los éteres, tales como dioxano o las diglimas. Tiene preferencia la tetrametilensulfona.

25

El compuesto de fórmula:

30



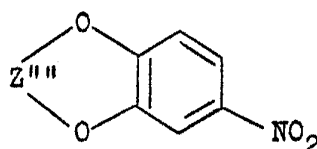
(VIIIc)

donde Z''' significa -CF₂CFCl-, es decir, el compuesto 2,2,3-trifluor-3-cloro-benzodioxen(1,4) es nuevo. Se puede obtener por cloración de 2,2,3-trifluorbenzodioxen(1,4) a temperaturas entre unos 60°C y 150°C, preferentemente entre unos 70 y 130°C, bajo condiciones radicales (véase el ejemplo de obtención E).

La nitración de los compuestos (VIII) se realiza en forma en si conocida. Como agente de nitración se emplea ácido nítrico o, preferentemente "ácido de nitración" (ácido nítrico/ácido sulfúrico). Como diluyentes se pueden emplear todos los disolventes orgánicos usuales en las nitraciones; preferentemente se emplea sin embargo el agua (véase los ejemplos de obtención D).

Los compuestos nitro de fórmula:

15



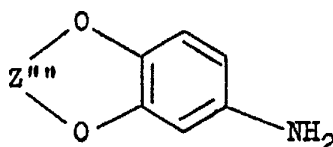
(IXb),

donde Z''' significa -CF₂CH₂-, -CF₂CHF- ó -CF₂CFCl, son nuevos.

La reducción de los compuestos nitro (IX) a anilinas se realiza asimismo en forma en si conocida (véase por ejemplo Houben-Weyl, Hansbuch der Organischen Chemie, tomo XI, 1, páginas 360 - 472). Preferentemente se efectúa la reducción por hidrogenación catalítica mediante hidrógeno (véanse ejemplos de obtención C).

25

Las anilinas de fórmula:



(VIb),

donde Z''' significa CF₂CH₂-, -CF₂CHF- ó -CF₂CFCl- son asimismo nuevas.

30

La fosgenación de las anilinas (VI) a isocianatos y la elaboración se realiza asimismo en forma en si conocida (véanse los ejemplos de obtención B).

Los isocianatos de fórmula (II) obtenidos son nuevos.

5 Las aminas de fórmula (III) a emplear además como productos de partida en el procedimiento son en general conocidas. Como ejemplos sean mencionadas en detalle: metilamina, dimetilamina, metilbutilamina, diisopropilamina, pirrolidina, piperidina, morfolina, N,O-dimetilhidroxilamina, metilbutinilamina.

10 Como diluyentes entran en consideración en el procedimiento reivindicado todos los disolventes orgánicos inertes, por ejemplo, los hidrocarburos, tales como tolueno, xileno, bencina, éter de petróleo, o los hidrocarburos clorados, tales como cloruro metilénico, cloroformo, clorobenceno, además, los éteres, tales como dietiléter, diisopropiléter, tetrahidrofurano.

15 Las temperaturas de reacción se pueden variar en el procedimiento reivindicado dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre unos 10°C y 100°C, preferentemente entre unos 20°C y 60°C.

20 En la realización del procedimiento reivindicado se emplean los reactantes convenientemente en cantidades equimolares, pero sin embargo, un exceso de amina no perjudica. Por lo general se puede obtener el producto de reacción en forma pura directamente por separación por filtración. En caso dado se aísla por separación, por destilación del disolvente y se sigue purificando por recristalización.

25 Las sustancias activas de la presente invención influyen el crecimiento de las plantas y, por lo tanto, se

30

5 pueden emplear como defoliantes, desecantes, agentes para matar las hierbas malas, agentes inhibidores de la germinación y, especialmente, como agente para la destrucción de las hierbas malas. Bajo hierbas malas, en el más amplio se han de entender todas las plantas que crecen en lugares donde son indeseadas. El hecho de que las sustancias de la presente invención actúen como herbicidas totales o selectivos depende esencialmente de la cantidad empleada.

10 Las sustancias activas de la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, en las plantas siguientes:

Hierbas malas dicotiledóneas de las clases: Sinapis, Lepidium, Galium Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoja, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Geleopsis, Papaver, Centaurea.

15 Cultivos de dicotiledóneas de las clases: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cuburbita.

20 Hierbas malas monocotiledóneas de las clases: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monocharia, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Uschaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

25 Cultivos de monocotiledóneas de las clases: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

30 El empleo de las sustancias activas según la presente

invención no está sin embargo limitado en forma alguna a estas clases, sino que se extiende en igual forma también sobre otras plantas.

5 Los compuestos son adecuados, en dependencia de la concentración, para combatir totalmente las hierbas malas, por ejemplo, en instalaciones industriales y viarias y en caminos y plazas con y sin crecimiento de árboles. Asimismo se pueden emplear los compuestos para combatir las hierbas malas en cultivos permanentes, por ejemplo, en instalaciones forestales, de
10 árboles de adorno, de árboles frutales, viñedos, árboles cítricos, nogales, de plátanos, de café, de goma, de palmas de aceite, de cacao, de frutos de bayas y de lúpulo, y para combatir las hierbas malas en forma selectiva en los cultivos mono anuales.

15 Las sustancias activas de la presente invención muestran especialmente, además de un efecto muy bueno contra hierbas, también un amplio efecto herbicida en las hierbas malas de hoja ancha. Se puede realizar un empleo selectivo de las sustancias activas según la presente invención, preferentemente en
20 remolacha, plantaciones de soja, algodón, arroz, y otras clases de cereales.

Las sustancias activas se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos, pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo,
25 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.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida,
30 por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con ma-

5 teriales de carga, esto es, con disolventes líquidos, gases
licueficados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado
empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o dis-
persantes, y/o agentes espumantes. En el caso de emplear agua
10 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 alquilnaftale-
nos, los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clo-
15 rados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos o cloruro
metilénico, los hidrocarburo alifáticos, tales como ciclohexa-
no, 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, metil
20 etilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, los disolven-
tes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxi-
do dimetílico, así como el agua.

Como excipientes sólidos entran en consideración: los
minerales naturales molturados, tales como caolinas, arcillas,
20 talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de
diatomeas, o minerales sintéticos molturados, tales como ácido
silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; co-
mo excipientes sólidos para granulados: minerales naturales ro-
tos y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez,
25 sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas
inorgánicas y orgánicas así como granulados de materiales orgá-
nicos, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panchas
de maíz y tallos de tabaco; como agentes de emulsión y/o gene-
radores de espuma: los emulsionantes no iónicos y aniónicos,
30 tales como ésteres polioxietilénicos de ácido graso, éteres po

lioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poli-
glicol-éter, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, así como los hi-
drolizados de albúmina como agentes de dispersión: por ejemplo,
lignina, lixiviaciones sulfúricas y celulosa metilica.

5 En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, ta-
les como celulosa carboximetilica, polímeros naturales y sinté-
ticos pulverulentos, granulados o en forma de látex, tales como
goma arábiga, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

10 Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos
inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio,
azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como colorantes
de alizarina, azo-metal-ftalocianínicos y nutrientes en huellas,
tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobalto, molibdeno
y zinc.

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

20 Las sustancias activas según la presente invención
se pueden emplear como tales o en forma de sus formulaciones
también en mezcla con herbicidas conocidos para combatir las
hierbas malas, siendo posible una formulación terminada o una
mezcla en tanque. También es posible una mezcla con otras sus-
tancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas,
acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras contra la in-
gestión por pájaros, sustancias de crecimiento, nutrientes de
25 las plantas y medios mejoradores de la estructura del terreno.

30 Las sustancias activas se pueden emplear como tales,
en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación pre-
paradas de éstas mediante ulterior diluición, tales como solu-
ciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados

listos para su utilización. La aplicación se realiza en la forma usual, por ejemplo, por riego, inyección, pulverización, esparción o espolvoreo.

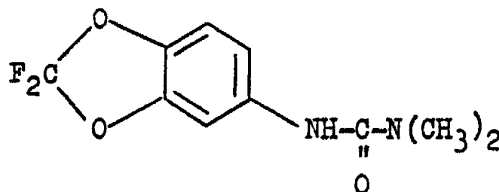
5 Las sustancias activas de la presente invención se pueden aplicar tanto antes como después de brotar la planta. La aplicación se efectúa preferentemente antes de brotar la planta, esto es por el procedimiento de previo-emergence. También se pueden incorporar en el terreno antes de la siembra.

10 La cantidad de sustancia activa empleada puede oscilar entre amplios márgenes. Depende esencialmente de la clase del efecto deseado. Por lo general se encuentran las cantidades de aplicación entre 0,1 y 10 kg de sustancia activa por ha, preferentemente entre 0,1 y 5 kg/ha.

EJEMPLOS DE OBTENCION

15 A) N-fenilúreas de fórmula general (I)

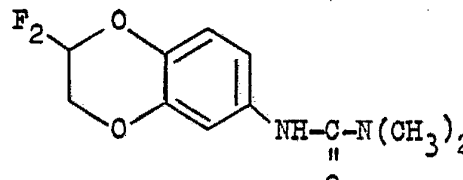
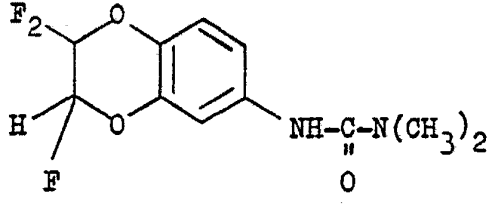
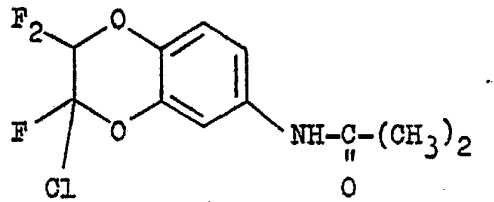
EJEMPLO (I)-1



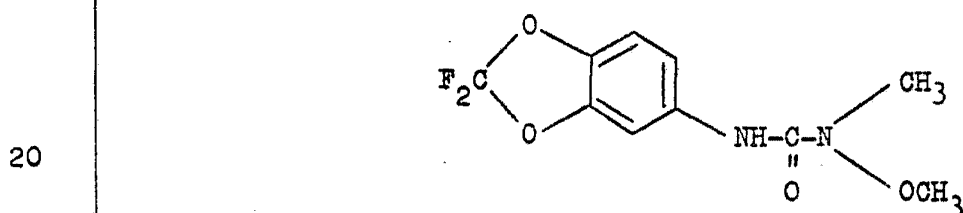
20 19,9 g (0,1 moles) de 2,2-difluor-benzodioxol-5-il-isocianato se disuelven en 100 cc de tolueno y se introduce dimetilamina gaseosa hasta que en el espectro infrarrojo no se aprecie ya ninguna banda de isocianato. Después se separa el producto formado por filtración y se recristaliza en etanol.

25 Se obtienen 18,2 g de 1,1-dimetil-3-(2,2-difluorbenzodioxol-5-il)-úrea (75 % de la teoría); punto de fusión 130°C.

En forma análoga se obtienen las siguientes úreas:

EJEMPLO	Fórmula estructural	Punto de fusión
5 (I)-2		179°C
10 (I)-3		153°C
15 (I)-4		120°C

EJEMPLO (I)-5



25

19,9 g (0,1 moles) de 2,2-difluor-benzodioxol-5-il-
-isocianato se disuelven en 100 cc de cloruro metilénico y se
gotean 6,1 g (0,1 moles) de N,O-dimetilhidroxilamina, disueltos
en 50 cc de cloruro metilénico, a temperatura ambiente. Se si-
gue agitando aún durante una hora, el cloruro metilénico se se-
para por destilación en vacío y el residuo se recristaliza en
ciclohexano.

30

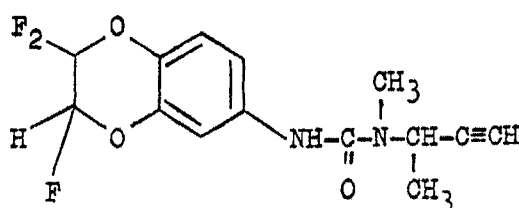
Se obtienen 20,3 g de 1-metil-1-metoxi-3-(2,2-difluor
benzodioxol-5-il)-úrea (78,3 % de la teoría); punto de fusión

66°C.

En forma análoga se obtienen las siguientes úreas:

EJEMPLO	Fórmula estructural	Punto de fusión
(I)-6		68°C
(I)-7		73°C
(I)-8		72°C

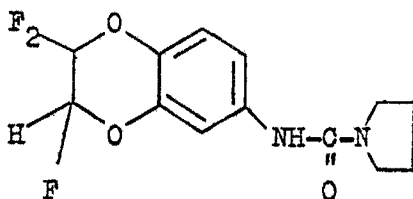
EJEMPLO (I)-9



23,1 g (0,1 moles) de 2,2,3-trifluor-benzo-1,4-dioxen-6-il-isocianato se disuelven en 100 cc de cloruro metilénico y a temperatura ambiente se gotean 8,3 g (0,1 moles) de N-metil-1-metil-propinil-amina en 50 cc de cloruro metilénico. Se agita

aún durante una hora y después de separar por destilación el cloruro metilénico se obtiene en rendimiento cuantitativo la 1-metil-1-(1-metilpropinil)-3-(2,2,3-trifluorbenzodioxen(1,4)-6-il)-úrea; punto de fusión 132°C.

5 EJEMPLO (I)-10



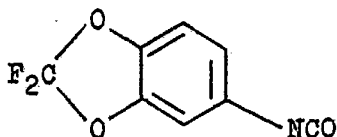
10

Análogo al ejemplo (I)-9 se obtiene de 23,1 g (0,1 moles) de 2,2,3-trifluor-benzo-1,4-dioxen-6-il-isocianato y 7,1 g (0,1 moles) de pirrolidina la 1,1-tetrametilen-3-(2,2,3-trifluor-benzodioxen-(1,4)-6-il)-úrea del punto de fusión 144°C; rendimiento 30 g (99 % de la teoría).

15

B) Isocianatos de fórmula general (II)

EJEMPLO (II)-1

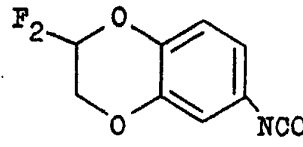
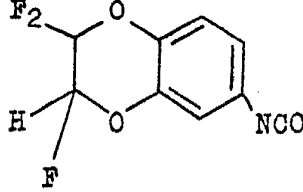
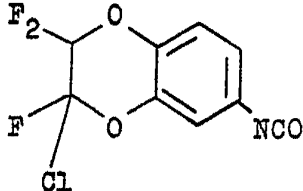


20

A 0°C se introducen 50 g de fosgeno en 200 cc de clorobenceno. Después se gotean a 0-5°C 34,6 g de 2,2-difluor-5-amino-benzodioxol en 40 cc de clorobenceno. Se deja subir a temperatura ambiente y continuando la introducción de fosgeno se calienta entonces durante 2 - 3 horas hasta hervir. A continuación se hierve durante otra hora sin introducción de fosgeno y después se extrae el fosgeno en exceso por soplado con nitrógeno. Mediante destilación fraccionada en vacío se obtiene el 2,2-difluor-benzodioxol-5-il-isocianato del punto de ebullición 90°C/20 mbar. Índice de refracción $n_D^{20} = 1,495$.

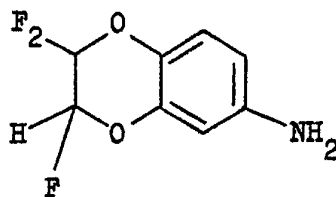
30

En forma análoga se obtienen los siguientes isocianatos:

EJEMPLO	Fórmula estructural	Punto de ebullición	Índice de refracción n_D^{20}
5 (II)-2		60°C/0,4 mbar	1,515
10 (II)-3		52°C/0,53 mbar	1,495
15 (II)-4		65-68°C/0,4 mbar	1,497

C) Aminas de fórmula general (VIb)

20 EJEMPLO (VIb)-1



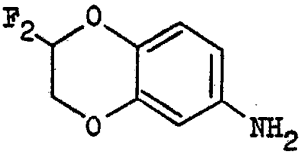
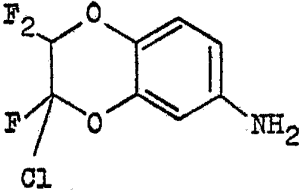
25

198 g de 6-nitro-2,2,3-trifluor-benzodioxen(1,4) se disuelven en 600 cc de etanol y se agregan 20 g de níquel Raney. Bajo agitación se fuerza hidrógeno con 50 bar hasta alcanzar saturación a 45°C de temperatura interior. Después de 30 destensar se separa el catalizador por filtración y el filtra-

do se destila. Se obtienen 142 g de 6-amino-2,2,3-trifluor-benzodioxen(1,4) del punto de ebullición 125-127°C/21 mbar; $n_D^{20} = 1,501$.

En forma análoga se obtienen las siguientes aminas:

5

EJEMPLO	Fórmula estructural	Punto de ebullición	Índice de refracción n_D^{20}
(VIb)-2		130-131°C/ 17,1 mbar	
(VIb)-3		120-121°C/ 17,3 mbar	1,5015

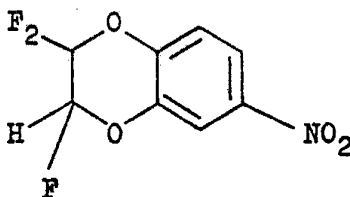
10

15

D) Compuestos nitro de fórmula general (IXb)

EJEMPLO (IXb)-1

20



25

190 g de 2,2,3-trifluorbenzodioxen(1,4) se presentan a 5°C; A esta temperatura se gotea una mezcla de 150 cc de ácido nítrico (D 1,41) y 175 cc de ácido sulfúrico concentrado. Se agita durante una hora a 10°C, después durante otra hora a 20°C y finalmente se calienta durante 5 minutos a 40°C.

30

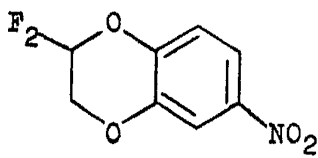
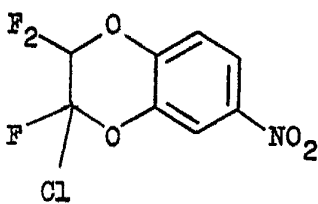
El preparado enfriado se vierte sobre 500 g de hielo y la fase

orgánica se extrae con cloruro metilénico. Después de separar el disolvente por destilación se destila el residuo en vacío. Se obtienen 198 g de 6-nitro-2,2,3-trifluorbenzodioxen(1,4) del punto de ebullición 100-102°C/1,33 mbar; $n_D^{20} = 1,5078$.

5

En forma análoga se obtienen los siguientes compuestos nitro:

10

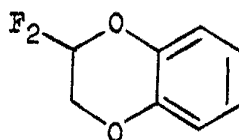
EJEMPLÓ	Fórmula estructural	Rendimiento	Punto de ebullición	Índice de refracción n_D^{20}
(IXb)-2		91 %	92-93°C/ 0,27 mbar	1,534
(IXb)-3		93 %	123-125°C/ 16 mbar	1,506

15

E) Benzodioxenos(1,4) de fórmulas (VIIIb) y (VIIIc)

20

EJEMPLO (VIIIb)-1



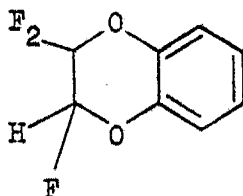
25

110 g de pirocatequina se presentan junto con 70 g de hidróxido potásico en 300 cc de tetrametilensulfona y bajo agitación se calienta en el transcurso de 30 minutos a 100°C. A una temperatura de 100-110°C se introducen 140 g de 1,1-difluor-2-cloroetileno (duración unas 3 horas). A continuación se destila a 20 mbar el producto a través de una pequeña columna a un receptor bien enfriado. Se calienta aquí hasta una tem

30

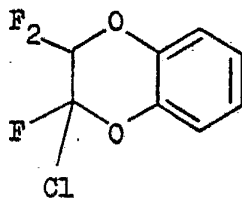
peratura interior de 100°C. El contenido del receptor se trasladada a un embudo separador y la fase orgánica se separa de la acuosa. Se obtienen 112 g (65 % de la teoría) de 3,20 difluor-1,4-benzodioxeno con un índice de refracción $n_D^{20} = 1,4802$, que es puro según el cromatograma de gas.

EJEMPLO (VIIIb)-2



En 600 cc de tetrametilensulfona se introducen 220 g de pirocatequina y 130 g de hidróxido sódico a 95-105°C y a esta temperatura se introducen bajo agitación 330 g de trifluorcloroetileno. A continuación se destila el preparado a 20 mbar a través de una columna y se recoge la fracción del punto de ebullición 20 hasta 60°C/20 mbar en un receptor bien enfriado. Después de haber separado la fase acuosa quedan 332 g de 2,2,3-trifluor-1,4-benzodioxeno puro (rendimiento 87 % de la teoría) del punto de ebullición 54-5°C/16 mbar; $n_D^{20} = 1,4525$.

EJEMPLO (VIIIc)



50 g de 2,2,3-trifluorbenzodioxen(1,4) se irradian en 200 cc de tetraclorocarbono a 80°C con una lámpara ultravioleta y, en el transcurso de 3 horas, se introducen 140 g de cloro. Después de retirar el cloro y el cloruro de hidrógeno en exceso por soplado con nitrógeno se separa el disolvente por destila-

ción. Mediante destilación a través de una pequeña columna se obtienen 51 g de 2,2,3-trifluor-3-cloro-benzodioxeno(1,4) del punto de ebullición 57-59°C/17,3 mbar; $n_D^{20} = 1,4598$.

EJEMPLO I

5 Ensayo pre-emergence.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

10 Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla una parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

15 Semillas de las plantas de ensayo se siembran en terreno normal y después de 24 horas se riega con el preparado de sustancia activa. Aquí se mantiene convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de área. La concentración de sustancia activa en el preparado no tiene aquí importancia, lo decisivo es solo la cantidad de aplicación de sustancia activa por unidad de área. Después de tres semanas se evalúa el grado de daños en las plantas en porcentos de daños en comparación con el desarrollo del control sin tratar.

20 Significan:

0 % = ningún efecto (igual que el control sin tratar).

100 % = destrucción total.

25 En este ensayo muestran las N-fenilúreas de fórmula (I) según la presente invención un efecto muy bueno, en especial las sustancias activas según los ejemplos de obtención (I)-5, (I)-7, (I)-9, (I)-11.

EJEMPLO II

30 Ensayo post-emergence.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5 Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla una parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10 Con el preparado de sustancia activa se pulverizan plantas de ensayo que tienen una altura de 5-15 cm de manera que se aplique en cada caso la cantidad de sustancia activa deseada por unidad de superficie. La concentración del líquido pulverizable se selecciona de manera que en 2000 litros de agua/ha se aplique la cantidad de sustancia activa en cada caso deseada. Después de tres semanas se evalúa el grado de daños en las plantas en porcentos de daños en comparación con el desarrollo del control sin tratar.

15 Significan:

0 % = ningún efecto (igual que el control sin tratar).

100 % = destrucción total.

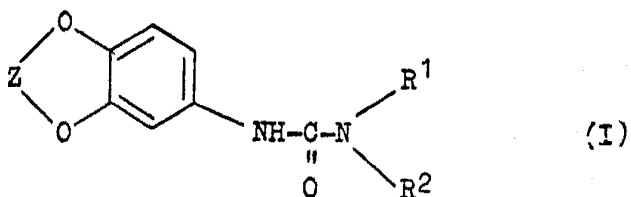
20 En este ensayo muestran las N-fenilúreas de fórmula (I) de la presente invención un efecto muy bueno, especialmente las sustancias activas según los ejemplos de obtención (I)-5, (I)-7, (I)-9, (I)-11.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 la obtención de N-fenilúreas, de efecto herbicida, de fórmula:

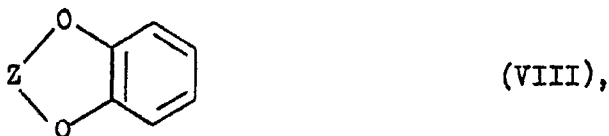
5



10

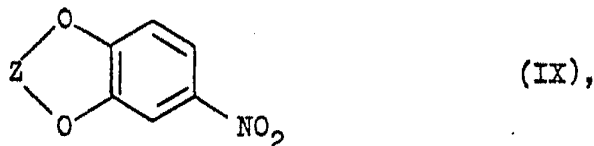
donde Z significa $-CF_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CF_2CHF-$ ó $-CF_2CFCl-$, R^1 significa hidrógeno, C_{1-4} -alquilo, C_{3-5} -alqueniilo, C_{3-5} -alquiniilo ó C_{1-4} -alcoxi, ó R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno adyacente forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, caracterizado porque en una primera etapa se nitran compuestos de fórmula general:

15



20

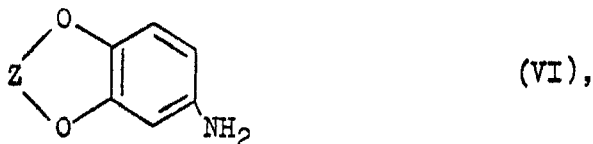
donde Z tiene el significado indicado, en forma en sí conocida, en una segunda etapa se reducen los compuestos nitro así obtenidos, de fórmula:



25

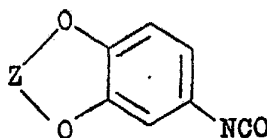
donde Z tiene el significado indicado, en forma en sí conocida preferentemente por hidrogenación catalítica con hidrógeno, en una tercera etapa las anilinas así obtenidas de fórmula

30



donde Z tiene el significado indicado, se fosgenan en forma en sí conocida, y en una cuarta etapa se hacen reaccionar los isocianatos de fórmula:

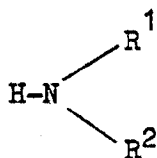
5



(II),

así obtenidos, donde Z tiene el significado arriba indicado, con aminas de fórmula

10



(III)

donde R¹ y R² tienen el significado de arriba, en caso dado en presencia de un diluyente.

15

2.- Procedimiento para la obtención de N-fenilúreas, de efecto herbicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

20

Madrid 10 ENE. 1900

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMA

D. P. Firmados J. Suarez Diaz