



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NÚMERO 487585	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 10 ENE 1978	

PATENTE DE INVENCION

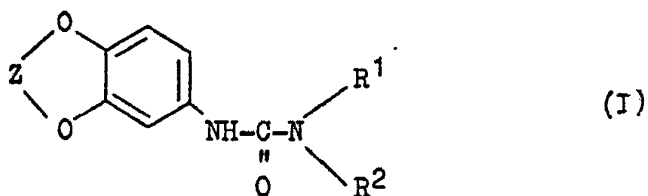
487.585

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO			32 FECHA			33 PAIS		
P 28 48 531.6			9 de noviembre de 1978			REPUBLICA FEDERAL ALEMANA		
47 FECHA DE PUBLICIDAD		51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D 319/16; C07D 317/46; A01N 9/20; C07D 405/12			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 485.819			
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 POMBO								

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.

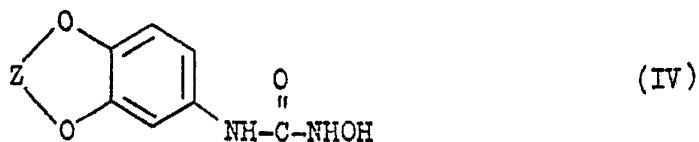
Ya es conocido que determinadas N-fenilúreas, que contienen anillos heterocíclicos conteniendo oxígeno, se pueden emplear como herbicidas, así, por ejemplo, la 1-(2,2-dimetil-1,3-benzodioxol-5-il)-3,3-dimetilúrea (véase publicación alemana DE-OS 26 24 822). Sin embargo, la acción herbicida de estas úreas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

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



donde Z significa $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CHF}-$ ó $-\text{CF}_2\text{CFCl}-$, R^1 significa hidrógeno, C_{1-4} -alquilo, C_{3-5} -alquenilo o C_{3-5} -alquinilo y R^2 significa C_{1-4} -alquilo, C_{3-5} -alquenilo, C_{3-5} -alquinilo o C_{1-4} -alcoxi o R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno adyacente forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros.

Las N-fenilúreas de fórmula (I) se obtienen si en el caso de que R^2 signifique C_{1-4} -alcoxi, isocianatos de fórmula (II) se hacen reaccionar con hidroxilaminas (NH_2OH) a nuevas hidroxilúreas de fórmula (IV):



donde Z tiene el significado arriba indicado y éstas se hacen reaccionar a continuación con un agente de alquilación de fór-

mula:



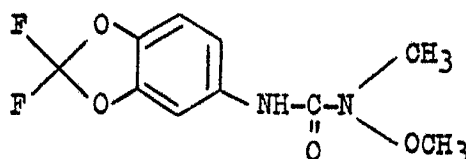
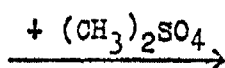
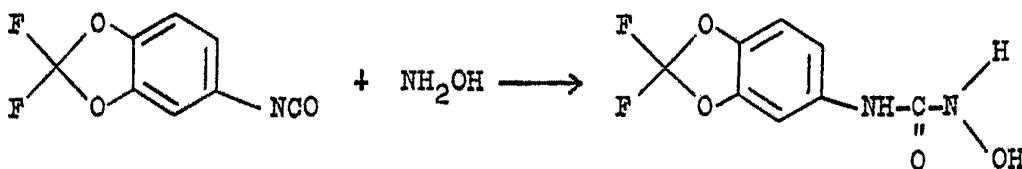
donde R^3 significa C_{1-4} -alquilo y X significa halógeno o R^3SO_4 en presencia de una base y, en caso dado, en presencia de un diluyente.

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

Sorprendentemente muestran las N-fenilúreas de la presente invención 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.

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} -alquinilo 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.

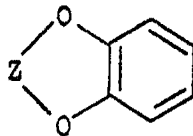
Empleando, por ejemplo, 2,2-difluorbenzodioxol-5-il-isocianato e hidroxilamina como productos de partida y sulfato dimetílico como agente de alquilación se puede representar el desarrollo de la reacción según el procedimiento reivindicado mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Los isocianatos a emplear como productos de partida en el procedimiento reivindicado están en general definidos por la fórmula (II). Se trata aquí, en detalle, de los siguientes compuestos:

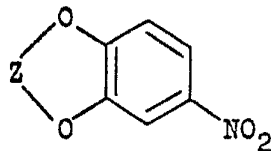
- 5 2,2-difluor-benzodioxol-5-il-isocianato,
2,2-difluor-benzo-1,4-dioxen-6-il-isocianato,
2,2,3-trifluor-benzo-1,4-dioxen-6-il-isocianato, y
2,2,3-trifluor-3-cloro-benzo-1,4-dioxen-6-il-isocianato.

10 Los isocianatos de fórmula (II) no son hasta ahora conocidos pero se pueden obtener si, en una primera etapa, con puestas de fórmula:



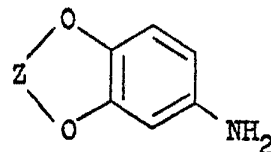
(VIII),

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



(IX),

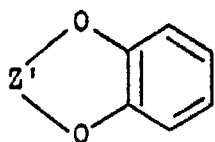
20 donde Z tiene el significado indicado, se reducen, preferentemente por hidrogenación catalítica mediante hidrógeno y, en una tercera etapa, las anilinas así obtenidas de fórmula:



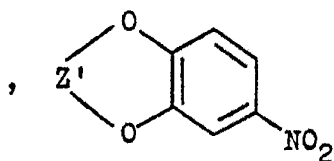
(VI),

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

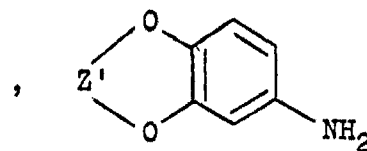
Los compuestos de fórmulas (VIIIa), (IXa) y (VIa):



5 (VIIIa)

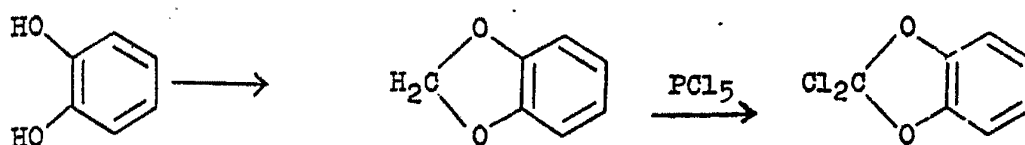


(IXa)

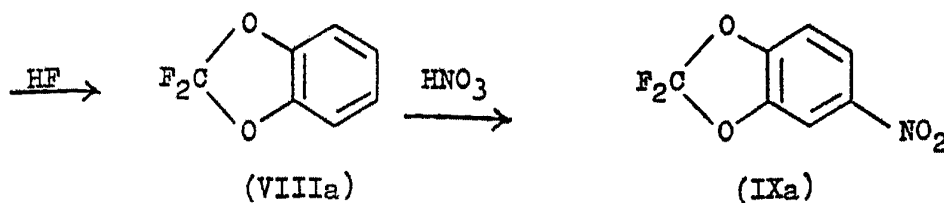


(VIa),

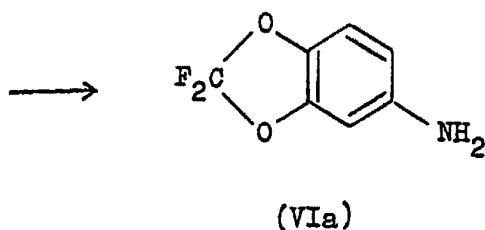
donde en cada caso Z' significa -CF₂-, son conocidos, (Zh. Obsh. Khim. 34, 307 - 317 (1964) [(VIIIa) y (IXa)]; Zh. Obsh. Khim. 31, 628 - 632 (1961) [(VIa)]. Estos compuestos se pueden obtener, partiendo de pirocatequina, de la manera siguiente:



15

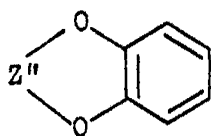


20



25

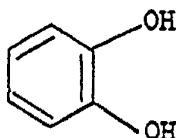
Los compuestos de fórmula:



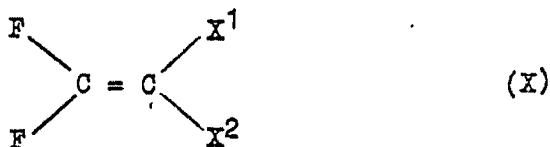
(VIIIb),

30

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



en presencia de bases con un fluoretileno de fórmula:



donde X¹ significa halógeno (especialmente fluor o cloro) y X² significa hidrógeno o halógeno (especialmente fluor o cloro).

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

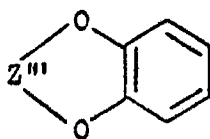
clorotrifluoretileno, bromotrifluoretileno, clorodifluoretileno, bromodifluoretileno. Tienen especial preferencia el clorotrifluoretileno y el clorodifluoretileno.

Bases adecuadas en esta reacción son especialmente los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, 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°C. Como disolventes se emplean líquidos polares. Se han acreditado, por ejem-

plo, sulfóxido dimetílico, formamida dimetílica y tetrametilen-sulfona, pero también los éteres, tales como dioxano o las diglimas. Tiene preferencia la tetrametilensulfona.

El compuesto de fórmula:

5



(VIIIc)

10

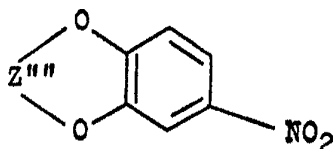
donde Z''' significa $-\text{CF}_2\text{CFCl}-$, es decir, el compuesto 2,2,3-trifluor-3-cloro-benzodioxen(1,4) es nuevo. Se puede obtener por cloración de 2,2,3-trifluorbenzodioxen(1,4) a temperaturas entre unos 60°C y 150°C , preferentemente entre unos 70 y 130°C , bajo condiciones radicales (véase el ejemplo de obtención E).

15

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).

20

Los compuestos nitro de fórmula:



(IXb),

25

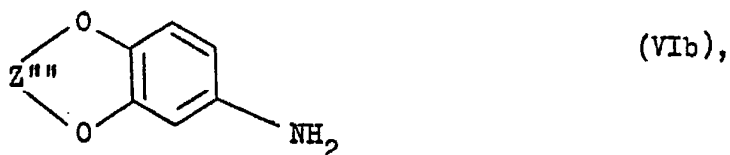
donde Z''' significa $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CHF}-$ ó $-\text{CF}_2\text{CFCl}-$, son nuevos.

30

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

obtención C).

Las anilinas de fórmula:



5

donde Z''' significa CF_2CH_2- , $-\text{CF}_2\text{CHF}-$ ó $-\text{CF}_2\text{CFCl}-$ son asimismo nuevas.

10

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.

15

Los agentes de alquilación de fórmula (V) son asimismo en general conocidos. Como ejemplos sean mencionados: cloruro de metilo, bromuro de metilo, ioduro de metilo, bromuro de etilo, ioduro de etilo, ioduro de n- e iso-propilo, bromuro de n-butilo, dimetilsulfato y dietilsulfato.

20

La obtención de los compuestos de fórmula (I), según la presente invención conforme al procedimiento reivindicado se efectúa por lo general en dos etapas, pero también se puede realizar en una reacción en un solo recipiente.

25

Por lo general se presenta en la primera etapa según el procedimiento reivindicado la hidroxilamina en presencia de un disolvente orgánico, preferentemente, sin embargo, en solución acuosa. Como disolventes orgánicos entran en consideración 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. A continuación se gotea el isocianato de fórmula (II), en caso dado en

30

uno de los diluyentes mencionados anteriormente. La temperatura de reacción se encuentra en la primera etapa entre unos -10°C y 30°C , preferentemente entre 0°C y 20°C .

5 Las hidroxíúreas de fórmula (IV) formadas se pueden seguir alquilando directamente o precipitar mediante adición de agua y separar por filtración.

10 También la segunda etapa del procedimiento reivindicado se efectúa preferentemente en presencia de un diluyente. Adicionalmente a los diluyentes mencionados anteriormente entran también en consideración los alcoholes, tales como metanol o etanol.

15 Para la realización de la reacción de alquilación se necesita una base, tal como por ejemplo hidróxido sódico o potasio. Esta se emplea por lo general en cantidad equimolar al agente de alquilación del que se necesita, como mínimo la cantidad equimolar doble, referido a (IV).

20 La temperatura asciende en la segunda etapa del procedimiento reivindicado entre 10° y 150°C , preferentemente entre 20°C y 115°C , según la clase y reactividad del agente de alquilación.

25 Para acelerar la reacción de alquilación se puede trabajar en caso dado en presencia de un catalizador de transferencia de fases. Como catalizador de transferencia de fases entran en consideración los éteres de corona, las sales de fofonio cuaternarias o, preferentemente las sales de amonio cuaternarias, tales como, por ejemplo, cloruro o bromuro de tetrabutylamonio, cloruro de trietilbencilamonio o cloruro de metiltriocetilamonio.

30 Las úreas de fórmula (I) bisalquiladas se separan de la mezcla de reacción en la forma usual, por extracción con

un disolvente orgánico. Después de separar el disolvente por destilación se purifican las úreas, en caso dado, por recristalización.

5 Las sustancias activas de la presente invención influencian el crecimiento de las plantas y, por lo tanto, se 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.

15 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.

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

25 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, Agros

30

tis, Alopecurus, Apera.

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

5 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.

10 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,
15 de árboles de adorno, de árboles frutales, viñedos, árboles cítricos, nogales, de platanos, 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
20 anuales.

20 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
25 sustancias activas según la presente invención, preferentemente en remolacha, plantaciones de soja, algodón, arroz, y otras clases de cereales.

30 Las sustancias activas se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos, pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados

de suspensión-emulsión, polvos para las semillas, materiales naturales y sintéticos impregnados con la sustancia activa, en capsulamientos finísimos en materiales polímeros.

5 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 licuados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes 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 fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetílico, así como el agua.

10

15

20

Como excipientes sólidos entran en consideración: los minerales naturales molturados, tales como caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes sólidos para granulados: minerales naturales rotos y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas

25

30

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, alquil-aril-poliglicol-éter, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina como agentes de dispersión: por ejemplo, lignina, lixivitaciones sulfíticas y celulosa metilica.

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

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-ftalocianinicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobalto, molibdeno y zinc.

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

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 sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras contra la inges

ti3n por p3jaros, sustancias de crecimiento, nutrientes de las plantas y medios mejoradores de la estructura del terreno.

Las sustancias activas se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicaci3n preparadas de 3stas mediante ulterior diluici3n, tales como
5 soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granu-
lados listos para su utilizaci3n. La aplicaci3n se realiza en la forma usual, por ejemplo, por riego, inyecci3n, pulverizaci3n, esparci3n o espolvoreo.

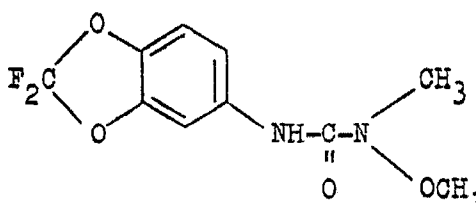
10 Las sustancias activas de la presente invenci3n se pueden aplicar tanto antes como despu3s de brotar la planta. La aplicaci3n se efectúa preferentemente antes de brotar la planta, esto es por el procedimiento de previo-emergence. Tam-
bi3n se pueden incorporar en el terreno antes de la siembra.

15 La cantidad de sustancia activa empleada puede oscilar entre 3mplios m3rgenes. Depende esencialmente de la clase del efecto deseado. Por lo general se encuentran las cantidades de aplicaci3n entre 0,1 y 10 kg de sustancia activa por ha, preferentemente entre 0,1 y 5 kg/ha.

20 EJEMPLOS DE OBTENCION

A) N-fenil3reas de f3rmula general (I)

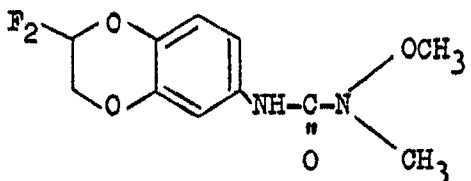
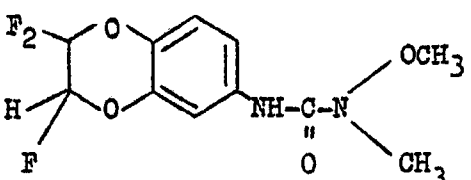
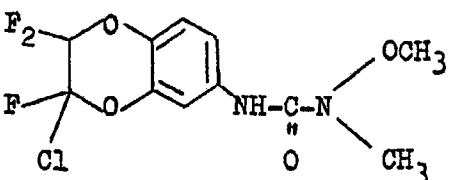
EJEMPLO (I)-1



7,0 g (0,1 mol) de hidrocloreuro de hidroxilamina y 4 g de hidr3xido s3dico se disuelven en 20 cc de agua y a 10-15°C se gotea una soluci3n de 19,9 g (0,1 moles) de 2,2-difluor
30 benzodioxol-5-il-isocianato en 100 cc de cloruro metil3nico.

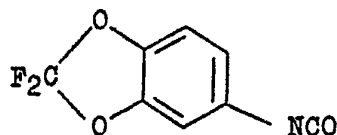
Se sigue agitando durante 15 minutos, se agrega 1 g de bromuro de tetrabutylamonio así como 20,9 cc de sulfato dimetílico. Después se gotean a temperatura ambiente lentamente 22 g de lejía sódica al 40 %, se agita aún durante dos horas, la fase orgánica se separa, se lava con 50 cc de agua, se seca con sulfato sódico, se separa por filtración y el filtrado se evapora en el evaporador rotativo. La 1-metil-1-metoxi-3-(2,2-difluor-benzodioxol-5-il)-úrea que queda se purifica recristalizando dos veces en ciclohexano; rendimiento 17,5 g (67,3 % de la teoría); punto de fusión 66°C.

En forma análoga se obtienen las siguientes úreas:

EJEMPLO	Fórmula estructural	Punto de fusión
(I)-2		68°C
(I)-3		73°C
(I)-4		72°C

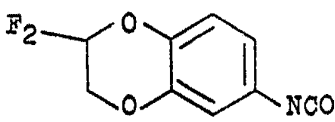
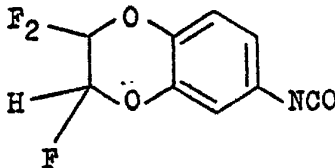
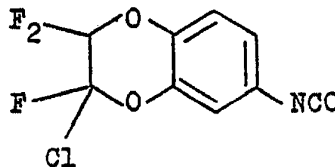
B) Isocianatos de fórmula general (II).

EJEMPLO (II)-1



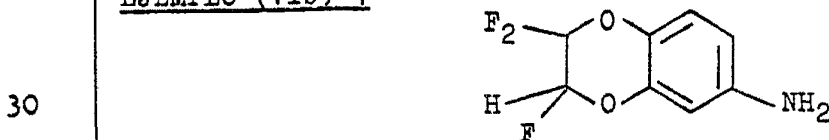
A 0°C se introducen 50 g de fosgeno en 200 cc de clorobenceno. Después se gotean a 0-5°C 34,6 g de 2,2-difluor-5-amino-benzodioxol en 40 cc de clorobenceno. Se deja subir a temperatura ambiente y continuando la introducción de fosgeno se calienta entonces durante 2 - 3 horas hasta hervir. A continuación se hierve durante otra hora sin introducción de fosgeno y después se extrae el fosgeno en exceso por soplaño 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 $n_D^{20} = 1,495$.

En forma análoga se obtienen los siguientes isocianatos:

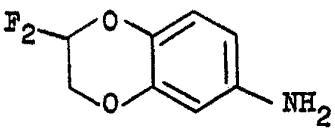
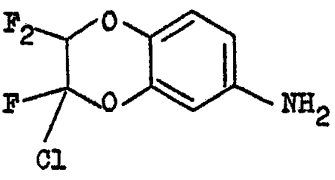
EJEMPLO	Fórmula estructural	Punto de ebullición	Índice de refracción n_D^{20}
(II)-2		60°C/0,4 mbar	1,515
(II)-3		52°C/0,53 mbar	1,495
(II)-4		65-68°C/0,4 mbar	1,497

C) Aminas de fórmula general (VIb)

EJEMPLO (VIb)-1

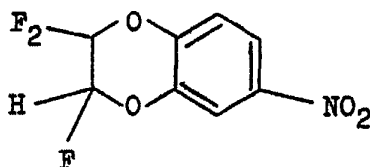


198 g de 6-nitro-2,2,3-trifluor-benzodioxen(1,4) se disuelven en 600 cc de etanol y se agregan 20 g de níquel Raney. Bajo agitación se fuerza hidrógeno con 50 bar hasta alcanzar saturación a 45°C de temperatura interior. Después de destensar se separa el catalizador por filtración y el filtrado se destila.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

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

D) Compuestos nitro de fórmula general (IXb)

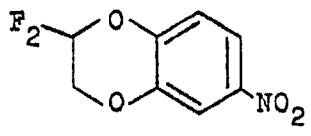
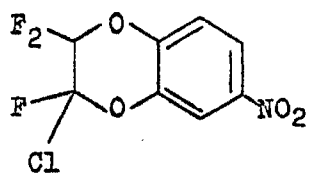
EJEMPLO (IXb)-1



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

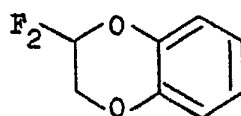
hora a 20°C y finalmente se calienta durante 5 minutos a 40°C. El preparado enfriado se vierte sobre 500 g de hielo y la fase orgánica se extrae con cloruro metilénico. Después de separar el disolvente por destilación se destila el residuo en vacío, Se obtienen 198 g de 6-nitro-2,2,3-trifluorbenzodioxen(1,4) del punto de ebullición 100-102°C/1,33 mbar; $n_D^{20} = 1,5078$.

En forma análoga se obtienen los siguientes compuestos nitro:

EJEMPLO	Fórmula estructural	Rendimiento	Punto de ebullición	Indice 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

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

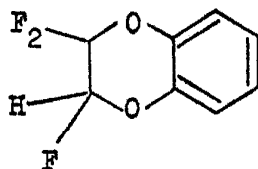
EJEMPLO (VIIIb)-1



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

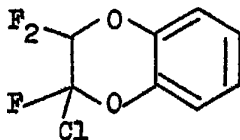
se destila a 20 mbar el producto a través de una pequeña columna a un receptor bien enfriado. Se calienta aquí hasta una temperatura interior de 100°C. El contenido del receptor se traslada a un embudo separador y la fase orgánica se separa de la acuosa. Se obtienen 112 g (65 % de la teoría) de 3,20 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 trifluorocloroetileno. 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 destilación. 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 area. 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.

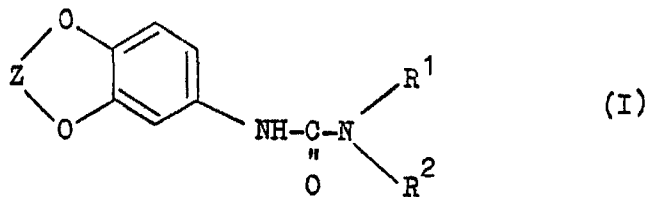
20 En este ensayo muestran las N-fenilúreas de fórmula (I) de la presente invención un efecto muy bueno, especialmente las sustancias activas según los ejemplos de obtención (I)-5, (I)-7, (I)-9, (I)-11.

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} -alqueno, C_{3-5} -alquino 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:

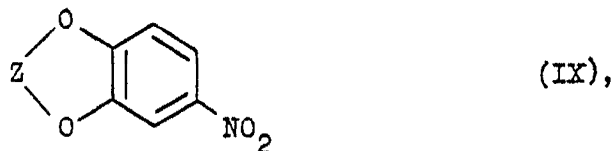
15



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

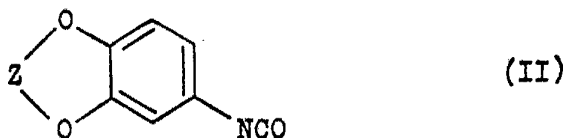


donde Z tiene el significado indicado, en forma en sí conocida preferentemente por hidrogenación catalítica con hidrógeno, en una tercera etapa las anilinas así obtenidas de fórmula:

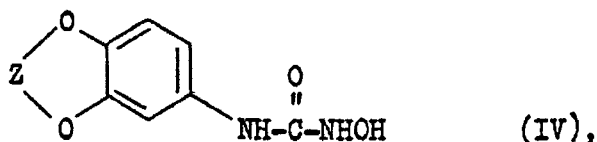
30



donde Z tiene el significado indicado, se fosgenan en forma en sí conocida, y en los isocianatos de fórmula (II)



donde Z significa $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CHF}-$ ó $-\text{CF}_2\text{CFCl}-$, así obtenidos, se hacen reaccionar en el caso de que R^2 signifique C_{1-4} -alcoxi, con hidroxilamina a hidroxilúreas de fórmula (IV),



donde Z tiene el significado arriba indicado, y éstas, a continuación, se hacen reaccionar con un agente de alquilación de fórmula:



donde R^3 significa C_{1-4} -alquilo y X significa halógeno ó R^2SO_4 , en presencia de una base y, en caso dado, en presencia de un diluyente.

20 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 23 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 10 ENE 1900

25 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGERO Y PARRA

D. L. Firmado: J. Suarez Diaz