



18 JUN 1961

P.- 19.597

PH 15864 Comb.

257609

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 25 de Abril de 1960, con el núm. 257.609

en

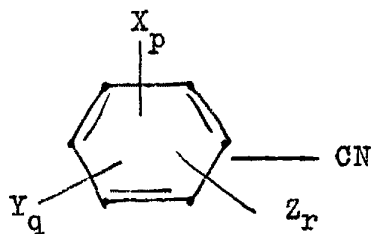
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOBILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES PESTICIDAS"

La invención se refiere a una preparación para combatir pestes y especialmente hongos, que como substancia activa contiene un compuesto de la fórmula general:



10 en que X representa un grupo nitro, Y representa un átomo de halógeno y preferentemente cloro y Z representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono y  $p = 1$  ó  $2$ ,



257609

$c$  es 1, 2, 3 ó 4 y  $r$  es 0, 1, 2 o 3, mientras que  $c$  puede ser 0, si  $p = 2$ .

Los compuestos de acuerdo con la invención tienen una actividad fungicida interesante. Esto es válido especialmente para compuestos en que  $Y$  representa un átomo de cloro y  $p = 2$  y para aquellos en que  $Y$  representa dicho átomos,  $p$  es 1 y  $c$  es 3. En particular, 3-nitro-4,5,6-triclorobenzonitrilo, 3,5 dinitro-4-clorobenzonitrilo, 2,3-dinitrobenzonitrilo, 3,4-dinitrobenzonitrilo y 2,5-dinitrobenzonitrilo tienen una actividad fungicida intensa. Otros compuestos importantes son en particular 2-nitro-4,5-diclorobenzonitrilo, 2-nitro-5,6-diclorobenzonitrilo, 2-nitro-3,5-diclorobenzonitrilo, 2-nitro-3,4,6-triclorobenzonitrilo, 2-nitro-4,5,6-triclorobenzonitrilo, 2-nitro-3,4,5-triclorobenzonitrilo y 2-nitro-6-clorobenzonitrilo, además, 3-nitro-2,6-diclorobenzonitrilo, 4-nitro-2,3,6-triclorobenzonitrilo, 4,6-dinitro-2-clorobenzonitrilo, 2,4-dinitrobenzonitrilo, 2-nitro-4-metil-6-clorobenzonitrilo, 3,5-dinitro-2,4-diclorobenzonitrilo y 3,5-dinitro-2,6-diclorobenzonitrilo.

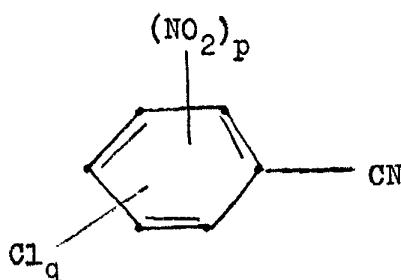
Una pluralidad de compuestos de acuerdo con la invención combinan una actividad fungicida satisfactoria o muy satisfactoria con una actividad fitotóxica pequeña o sin ninguna actividad fitotóxica, de modo que estos compuestos son adecuados para combatir pestes y especialmente hongos que viven sobre las plantas. Esto es válido en particular para el 3,5-dinitro-4-clorobenzonitrilo altamente fungicida, y también para 2-nitro-6-clorobenzonitrilo, 2-nitro-5,6-diclorobenzonitrilo, 2-nitro-4-metil-6-clorobenzonitrilo, 2-nitro-4,5-diclorobenzonitrilo, 2-nitro-

257609



-3,4,6-triclorobenzonitrilo, 3-nitro-4,5,6-triclorobenzonitrilo, 3-nitro-4,5,6-triclorobenzonitrilo y 4,6-dinitro-2-clorobenzonitrilo.

Se ha encontrado ahora que lo que se menciona en el párrafo precedente con respecto a las actividades fungicida y fitotóxica es particularmente válido para compuestos de la fórmula general



en que  $p + q = 5$  y  $p = 1$  o  $2$ , y especialmente a los compuestos en que  $p = 2$ .

Son ejemplos 3,5-dinitro-2,4,6-triclorobenzonitrilo y 2,6-dinitro-3,4,5-triclorobenzonitrilo; el primer compuesto es particularmente ventajoso con respecto a dichas actividades.

La actividad de los compuestos de acuerdo con la invención fué determinada entre otras por pruebas con los hongos de la especie *Fusarium culmorum*, *Venturia inaequalis* y *Phitophtora infestans*. La fitotoxicidad fué determinada por pruebas con haba enana francesa, tomate, avena, pampolina y remolacha. De pruebas con semillas de lepidio de jardín y unas pocas plantas monocotiledóneas se encontró que los compuestos no retardan la germinación de las mismas.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser producidas por los métodos conocidos para tales composiciones, por métodos análogos o por los métodos descritos en esta solicitud. Así, los compuestos pueden ser



257009

mezclados, por ejemplo mientras son molidos, con un excipiente inerte pulverulento, tal como tiza, dolomita, atapulgita, arcilla de china o blanquizal, o ser disueltos o dispersados en solventes inertes, tales como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xileno, y éter de petróleo, cetonas alifáticas y aromáticas, por ejemplo, acetona, metil-etilcetona y ciclohexanona, o mezclas de las mismas si fuera requerido con la adición de sustancias que actúan sobre la superficie, agentes dispersante y/o adhesivos. El constituyente activo de una preparación pueden comprender también una mezcla de compuestos de acuerdo con la invención. Además, puede ser combinado con compuestos insecticidas o acaricidas o fertilizantes.

Por ejemplo, un polvo puede ser preparado moliendo juntas 5 partes en peso de 3,5-dinitro-4-clorobenzonitrilo, 10 partes en peso de kieselgur y 85 partes en peso de dolomita, hasta un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrones.

Un polvo humectable puede ser producido mezclando 20 partes en peso de 3,5-dinitro-2,4,6-triclorobenzonitrilo, 73 partes en peso de dolomita, 2 partes en peso de oleilamido-metil-aurato y 5 partes en peso de sulfonato de lignina de sodio y moliendo la mezcla hasta un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrones.

Un aceite miscible puede ser producido disolviendo 10 partes en peso de 2-nitro-4,5-diclorobenzonitrilo en una mezcla de 12 partes en peso de tolueno, 72 partes en peso de metilcetona y 6 partes en peso de ester de ácido graso de polioxietilensorbitano.

De los compuestos de acuerdo con la invención, los si-

257609



guientes han sido descritos en la literatura:

2-nitro-4-clorobenzonitrilo.

3-nitro-4-clorobenzonitrilo,

3-nitro-6-clorobenzonitrilo,

5 3-nitro-2-6-diclorobenzonitrilo,

3-nitro-2-clorobenzonitrilo,

4-nitro-2-clorobenzonitrilo,

2,4-dinitrobenzonitrilo,

2,3-dinitrobenzonitrilo,

10 3,5-dinitrobenzonitrilo,

3,4-dinitrobenzonitrilo,

2,6-dinitrobenzonitrilo, y

2,4-dinitro-5-clorobenzonitrilo.

15 Los nuevos compuestos de acuerdo con la invención pueden ser producidos por métodos conocidos para la producción de tales compuestos, por métodos análogos a los mismos y por los métodos descritos en esta solicitud.

20 Métodos adecuados para producir los nuevos nitrobenzonitrilos de acuerdo con la invención son, por ejemplo, aquellos en que un fenilhaluro adecuado, por ejemplo, cloruro, es convertido por medio de cianuro cuproso en el benzonitrilo deseado, o un derivado de aminobenceno adecuado es convertido por diazotización, por ejemplo, con nitrito de sodio y ácido sulfúrico, en un derivado diazonio de benceno, que subsecuentemente,  
25 por ejemplo, en una mezcla de cianuro cuproso y cianuro de potasio o con cianuro de potasio-niquel, es convertido en el benzonitrilo deseado, o una sal de amonio o una amida de un derivado de ácido benzoico adecuado, o una benzaldoxima adecuada es convertida por deshidratación, por ejemplo, por medio de  
30 oxiclорuro de fósforo, en el benzonitrilo deseado, o uno o dos



18  
257609

grupos nitro son introducidos en un benzonitrilo adecuado por nitración, por ejemplo con ácido nítrico humeante o uno o más átomos de cloro son introducidos en un benzonitrilo adecuado por cloración directa, o un hidroxibenzonitrilo adecuado es convertido en el clorobenzonitrilo deseado reemplazando el grupo hidroxilo por cloro, por ejemplo por medio de pentacloruro de fósforo, o un aminobenzonitrilo adecuado es convertido por diazotización, por ejemplo con nitrito sodio y ácido sulfúrico en el compuesto diazonio y éste es luego convertido, por ejemplo, usando cloruro cuproso, en el clorobenzonitrilo deseado, o una benzaldehida adecuada es convertida en el benzonitrilo deseado por medio de ácido hidrazoico.

Preferentemente se utiliza un método que se describe más detalladamente en uno de los ejemplos siguientes:

EJEMPLO I

3,nitro-4,5,6-triclorobenzonitrilo.

32,5 grs. de 2,3,4-tricloroaminobenceno fueron agregados a una solución de 14,5 grs. de nitrito de sodio en 145 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico.

La mezcla obtenida fué calentada en un baño de vapor hasta que se había formado una solución clara. Después de enfriamiento, la mezcla fué vertida en una mezcla de hielo y agua. La solución fría obtenida de sulfato diazonio de 2,3,4-triclorobenceno fué agregada a una mezcla de 23 grs. de cianuro cuproso, 76,5 grs. de cianuro de potasio, 425 grs. de bicarbonato de sodio, 800 cm<sup>3</sup> de agua y 200 cm<sup>3</sup> de benceno. Esta mezcla fué sometida a destilación por vapor.

El destilado fué extraído con dietileter. El extracto etéreo fué secado sobre sulfato de sodio y evaporado hasta la



18

257609

sequeñad. 4,1 grs. de los 21,7 grs. de 2,3,4-triclorobenzonitrilo obtenido (punto de fusión 96-98°C) fueron calentados a 80°C en 20 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico humeante durante 0,5 horas. Después de enfriamiento, la mezcla obtenida fué vertida en una mezcla de hielo y agua, el 3-nitro-4,5,6-triclorobenzonitrilo separado fué retirado y cristalizado en etanol. El producto purificado tenía un punto de fusión de 120°C.

#### EJEMPLO II

#### 2-nitro-3,4,5-triclorobenzonitrilo

19,3 grs. de 2-nitro-3,4,5-tricloroanilina fueron diazotizados con una solución de 6 grs. de nitrito de sodio en 60 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado. Después de calentamiento sobre un baño de vapor y subsecuentemente enfriamiento, la mezcla obtenida fué vertida sobre hielo y la solución producida del compuesto diazonio fué agregada, después de filtración a una mezcla de 11 grs. de cianuro cuproso, 36 grs. de cianuro de potasio, 200 grs. de bicarbonato de sodio, 500 cm<sup>3</sup> de agua y 150 cm<sup>3</sup> de benceno. La mezcla de reacción fué luego sometida a destilación a vapor. Por extracción con éter, se obtuvieron del destilado 6,9 grs. de 2-nitro-3,4,5-triclorobenzonitrilo. Después de cristalización en etanol, el punto de fusión era 114°C.

De una manera similar fueron producidos los siguientes compuestos de los correspondientes compuestos amino:

2-nitro-3,4,6-triclorobenzonitrilo (82°C), 2-nitro-4-metil-6-clorobenzonitrilo (116°C), 4-nitro-2,3-diclorobenzonitrilo (145°C), 4-nitro-2,6-diclorobenzonitrilo (146°C), 4-nitro-2,3,6-triclorobenzonitrilo (126°C), 2-nitro-5,5-diclorobenzonitrilo (67-68°C) y 2-nitro-3,6-diclorobenzonitrilo (115-116°C).

A continuación de cada compuesto se da su punto de fusión.



257609

EJEMPLO III

2,4-dinitro-6-clorobenzonitrilo

21,8 gramos de 2,4-dinitro-6-cloroanilina fueron agregados a una solución fría de 7 gramos de nitrito de sodio en 70 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado y luego calentado en un baño de vapor hasta que se obtenía una solución clara. Esta fué enfriada y luego vertida sobre hielo. La solución obtenida del compuesto diazonio fué filtrada y agregada a una solución acuosa de  $\text{KNi}(\text{CN})_3$  (producida agregando una solución de 35 grs. de KCN en 150 cm<sup>3</sup> de agua a una solución de 31 grs. de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 50 cm<sup>3</sup> de agua y mezclando esta solución con una solución de 125 grs. de carbonato de sodio anhidro en 300 cm<sup>3</sup> de agua). Después de la adición, la temperatura de la mezcla era aproximadamente 30°C. Luego se agregaron 10 grs. de carbonato de sodio para neutralización, y la mezcla fué calentada a 90°C durante 0,5 horas. Después de enfriamiento, el precipitado fué separado por filtración, la masa (torta) de filtro fué lavada con una solución de soda cáustica 2N y luego con agua, secada y cristalizada en benceno.

Rendimiento: 7,2 grs. (32%). Punto de fusión 122°C.

EJEMPLO IV

2-nitro-5,6-diclorobenzonitrilo

34 gramos de 2,3,4-tricloronitrobenzenceno junto con una mezcla de 13,5 grs. de cianuro cuproso y 6 cm<sup>3</sup> de piridina fueron calentados cuidadosamente con agitación a 170°C. y mantenidos a esta temperatura durante 45 minutos. Después de enfriamiento, se agregaron ácido clorhídrico concentrado y benceno. La solución bencénica fué separada, lavada en sucesión con ácido clorhídrico concentrado y agua, después se-

257609

18



cada, filtrada y evaporada hasta la sequedad. El residuo  
fué extraído con 100 cm<sup>3</sup> de ligroina. El extracto fué con-  
centrado y el producto obtenido fué secado.

Rendimiento: 19 grs. (59%) de 2-nitro-5,6-diclorobenzonitrilo.

5 Punto de fusión después de cristalización en etanol 95° C.

De maneras similares, se produjeron las siguientes  
substancias de los correspondientes compuestos de cloro:

2-nitro-4,5,6-triclorobenzonitrilo,

2-nitro-4,5-diclorobenzonitrilo,

10 2-nitro-6-clorobenzonitrilo y

2-nitro-5-clorobenzonitrilo.

EJEMPLO V

3,5-dinitro-2,6-diclorobenzonitrilo

15 10 gramos de nitrato de potasio fueron agregados,  
con agitación, y a 40°C, a una mezcla de 17,2 grs. de 2,6-  
diclorobenzonitrilo y 180 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentra-  
do. Esta mezcla fué calentada a 100°C y se agregaron otros  
40 grs. de nitrato de potasio. Luego la mezcla fué calenta-  
da a 120-130°C durante 1 hora, subsecuentemente enfriada y  
20 vertida sobre hielo.

El precipitado fué separado por filtración, lavado  
con agua y secado. Rendimiento 22,8 gramos (81%) de ácido  
3,5-dinitro-2,6-diclorobenzoico. Punto de fusión, después  
de cristalización en agua, 184°C.

25 10 gramos de ácido 3,5-dinitro-2,6-diclorobenzoico  
fueron convertidos por calentamiento junto con 30 cm<sup>3</sup> de  
tionilcloruro, evaporación hasta la sequedad y agregando  
éter de petróleo, en 9 gramos de 3,5-dinitro-2,6-diclo-  
robenzoil cloruro (93%). Punto de fusión: 86°C.

30 9 gramos de 3,5-dinitro-2,6-diclorobenzoil cloruro



257609

fueron convertidos, por tratamiento con 8 cm<sup>3</sup> de hidróxido de amonio concentrado, en 6,1 gr. (72%) de 3,5-dinitro-2,6-diclorobenzamida. Punto de fusión, después de cristalización en una mezcla de benceno y éter de petróleo (1 : 1), 245°C.

5                   4,0 gramos de 3,5-dinitro-2,6-diclorobenzamida fueron calentados junto con 12 cm<sup>3</sup> de oxiclорuro de fósforo sobre un baño de vapor durante 45 minutos. Luego la mezcla fué vertida sobre hielo. El precipitado (3,5-dinitro-2,6-diclorobenzonitrilo) fué separado por filtración, lavado con agua y secado.

10

Rendimiento 1,95 grs. (52%). Punto de fusión, después de cristalización en etanol, 146°C.

EJEMPLO VI

2,5-dinitrobenzonitrilo.

15

40 gramos de ácido 2,5-dinitrobenzoico fueron convertidos, por calentamiento junto con 120 cm<sup>3</sup> de tionil cloruro, evaporación de constituyentes volátiles y adición de éter de petróleo, en 40,4 grs. de 2,5-dinitrobencil cloruro. Punto de fusión 46-47°C.

20

20,7 grs. de 2,5-dinitrobenzoil cloruro fueron agregados a 62 cm<sup>3</sup> de hidróxido de amonio concentrado a temperatura ambiente. Después de agitar durante 1,5 horas, la 2,5-dinitrobenzamida producida fué separada por filtración, lavada con agua fría y secada. Rendimiento 18,1 grs. (71%). Punto de fusión, después de cristalización en agua, 180°C.

25

14 grs. de 2,5-dinitrobenzamida fueron calentados junto con 40 cm<sup>3</sup> de oxiclорuro de fósforo a aproximadamente 100°C durante 30 minutos. La mezcla de reacción fué vertida sobre hielo, el precipitado de 2,5-dinitrobenzonitrilo producido fué separado por filtración, secado y cristalizado en etanol.

30



257309

Rendimiento: 12,4 grs. (97%). Punto de fusión: 144°C.

De una manera similar fué producido 3,5-dinitro-2,4-diclorobenzonitrilo (punto de fusión 141°C) de ácido 3,5-dinitro-2,4-diclorobenzoico.

5

EJEMPLO VII

3,5-dinitro-4-clorobenzonitrilo

478 gramos de 3,5-dinitro-4-clorobenzamida junto con 1 litro de oxiclورو de fósforo fueron calentados en un baño de vapor hasta que ya no escapaba ningún ácido clorhídrico. Luego la mezcla fué vertida sobre hielo, el precipitado producido fué separado por filtración, lavado y secado. Después de cristalización en etanol se obtuvieron 330 grs. (76%) de 3,5-dinitro-4-clorobenzonitrilo.

Punto de fusión: 143°C.

15

De una manera similar fué producido 3-nitro-5,6-diclorobenzonitrilo.

EJEMPLO VIII

3-nitro-2,4,6-triclorobenzonitrilo.

10,3 gramos de 2,4,6-triclorobenzonitrilo fueron agregados poco a poco a 50 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico humeante. La mezcla obtenida fué calentada a 70°C durante 30 minutos. Luego fué enfriada y vertida sobre hielo. El precipitado producido fué separado por filtración, lavado con agua y secado. Después de cristalización en etanol, se obtuvieron 9,0 grs. (72%) de 3-nitro-2,4,6-triclorobenzonitrilo. Punto de fusión 113°C.

25

EJEMPLO IX

3-nitro-4,5,6-triclorobenzonitrilo

452 gramos de 2,3,4-tricloroanilina fueron agregados a 20°C a una solución de 172 grs. de nitrito de sodio en

30



257300

18

2050 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado en aproximadamente 0,5 horas. La mezcla fué calentada a 60°C hasta que se obtenía una solución clara. La solución obtenida del compuesto diazonio fué agregada con agitación vigorosa, en 45 minutos a una suspensión de 325 grs. de cianuro cuproso, 1080 grs. de cianuro de potasio y 6000 grs. de bicarbonato de sodio en 11,5 litros de agua y 10 litros de benceno; la mezcla fué luego vigorosamente agitada durante 30 minutos. Subsecuentemente la capa de benceno fué separada, lavada con agua, secada y evaporada hasta la sequedad. El residuo fué sometido a destilación a vapor. Por extracción con benceno y evaporación del benceno se obtuvo 2,3,4-triclorobenzonitrilo del destilado. Rendimiento: 298 gr. (63%). Después de cristalización en etanol el punto de fusión era 99°C.

15 150 gramos de 2,3,6-triclorobenzonitrilo fueron agregados poco a poco con agitación a temperatura ambiente a 750 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico humeante y la mezcla fué calentada en un baño de vapor durante 1,5 horas. La mezcla de reacción fué enfriada y vertida sobre hielo. El precipitado obtenido fué separado por filtración, lavado con agua y secado.

20 Rendimiento de 3-nitro-4,5,6-triclorobenzonitrilo 180 grs. (100%). Punto de fusión, después de cristalización en etanol, 120°C.

Los compuestos de acuerdo con la Fórmula II son nuevos. Ellos pueden ser producidos por los métodos conocidos para compuestos de este tipo o por métodos análogos.

Ellos pueden ser producidos por medio de un método en que una benzamida adecuada o una sal de amonio de un ácido benzoico adecuada es convertida por la acción de un agente deshidratante por ejemplo oxiclóruo de fósforo o pen-



257609

tóxido de fósforo, en el benzonitrilo deseado, o una benzaldoxima adecuada es convertida por deshidratación, por ejemplo por medio de oxicloriguro de fósforo, en el benzonitrilo deseado, o un derivado de aminobenceno adecuado es convertido por diazotización, por ejemplo con nitrito de sodio y ácido sulfúrico, en un derivado diazonio de benceno que luego es convertido en el benzonitrilo, deseado, por ejemplo por medio de una mezcla de cianuro cuproso y cianuro de potasio o cianuro de potasio-niquel.

10 EJEMPLO X

3,5-dinitro-2,4,6-triclorobenzonitrilo.

10 gramos de nitrato de potasio fueron agregados con agitación a una solución de 2,4,6-triclorobenzonitrilo en 180 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (gravedad específica 1,84).

15 Después de una hora de calentamiento, la mezcla de reacción fué vertida sobre hielo y agua. El precipitado producido fué separado por filtración, lavado con agua y secado. Después de cristalización en tolueno, se obtuvieron 21 grs. de ácido 3,5-dinitro-2,4,6-triclorobenzoico (punto de fusión 230°C).

20 16 gramos de este ácido fueron hervidos junto con 50 cm<sup>3</sup> de tionilcloruro durante 24 horas. Después de concentración por evaporación y después de agregar éter de petróleo (rango de ebullición 60-80°C), se separaron 16 grs. de 3,5-dinitro-2,4,6-triclorobenzoil-cloruro (punto de fusión 132-134°C).

25 12 grs. de este cloruro de ácido fueron agitados junto con 22 cm<sup>3</sup> de hidróxido de amonio (25% en peso) durante una hora. Luego el precipitado fué separado, lavado con agua, secado y cristalizado en una mezcla de benceno y éter de pe-

30



25780918

tróleo (rango de ebullición 40-60°C) (1 : 1). Rendimiento:  
6,6 grs. de 3,5-dinitro-2,4,6-triclorobenzamida.

5 grs. de esta amida fueron calentados junto con  
15 cm<sup>3</sup> de oxiclорuro de fósforo en un baño de vapor durante  
una hora. La solución obtenida fué vertida sobre hielo y agua,  
el precipitado producido fué separado por filtración, lavado  
con agua y secado. Después de cristalización en 20 partes en  
peso de metanol, se obtuvieron 3,0 grs. de 3,5-dinitro-2,4,6-  
triclorobenzonitrilo. Punto de fusión 196,3-197,3°C.

#### EJEMPLO XI

#### 2,6-dinitro-3,4,5-triclorobenzonitrilo.

4,8 gramos de ácido 2,6-dinitro-3,4,5-triclorobenzoi-  
co junto con 15 cm<sup>3</sup> de tionilcloruro fueron hervidos durante  
18 horas. Después el exceso de tionilcloruro fué separado  
por destilación, el residuo obtenido fué disuelto en tetra-  
cloruro de carbono y de esta solución se obtuvieron 4 grs.  
de 2,6-dinitro-3,4,5-triclorobenzoilcloruro por evaporación  
hasta la sequedad. Esta substancia fué disuelta en 15 cm<sup>3</sup> de  
acetona seca; la solución obtenida fué agregada gota a gota  
a 25 cm<sup>3</sup> de hidróxido de amonio (25% en peso) a una tempera-  
tura de aproximadamente 2°C. Después de agitar durante una  
hora, el precipitado fué separado por filtración, lavado con  
agua y secado. Después de cristalización en tolueno, el punto  
de fusión de la 2,6-dinitro-3,4,5-triclorobenzamida obtenida  
era 234-226°C.

2,9 grs. de la amida junto con 12 cm<sup>3</sup> de oxiclорuro  
de fósforo y 1 gr. de ditionito de sodio fueron calentados en  
un baño de vapor durante 90 minutos. Luego la mezcla de reac-  
ción fué vertida sobre hielo y agua. El precipitado fué sepa-  
rado, lavado con agua y secado. El 2,6-dinitro-3,4,5-tricloro-



18

257609

6ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque las composiciones comprenden como sustancia activa un compuesto en que Y representa un átomo de cloro,  $p = 1$  y  $q = 3$ .

5 7ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizadas porque las composiciones comprenden como sustancia activa 3-nitro-4,5,6-triclorobenzonitrilo.

10 8ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque las composiciones comprenden como sustancia activa un dinitrobenzonitrilo.

9ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizadas porque las composiciones comprenden como sustancia activa, 2,3-dinitrobenzonitrilo, 3,4-dinitrobenzonitrilo o 2,5-dinitrobenzonitrilo.

15 10ª.- Método de producción de una composición para combatir pestes y especialmente hongos, en que una sustancia activa es mezclada con, o disuelta en, un excipiente inerte sólido o líquido, si fuera deseable con la adición de sustancias que actúan sobre la superficie, agentes dispersantes y/o adhesivos, caracterizado porque como sustancia activa se usa un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

20 11ª.- Método para la producción de nuevos nitrobenzonitrilos, en que un fenil haluro adecuado, preferentemente un cloruro, es convertido por medio de cianuro cuproso en el benzonitrilo deseado, o un derivado de aminobenceno adecuado es convertido, por diazotización, por ejemplo con nitrito de sodio y ácido sulfúrico, en un derivado diazonio de benceno, que luego es convertido, por ejemplo con una mezcla de cianuro cuproso y cianuro de potasio o con

30



25760918

benzonitrilo obtenido por cristalización en una mezcla de benceno y ligroina (1 : 1) fundía a 148-150°C.

5 Se encontró también que los compuestos de acuerdo con la fórmula I tienen una actividad bactericida satisfactoria a muy satisfactoria, como se comprobó por experimentos sobre 5 clases de bacterias. Particularmente 6-nitro-2,3,4-tricloro benzonitrilo, 6-nitro-3,4-diclorobenzonitrilo, 3,5-dinitro-4-clorobenzonitrilo y 3,5-dinitro-2,4,6-triclorobenzonitrilo exhibían una actividad anti-bacterial intensa.

10 Composiciones bactericidas que contienen un compuesto de acuerdo con la fórmula I o II como substancia activa pueden ser producidas de una manera conocida para tales composiciones.

15 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 28 de Abril de 1959 bajo el número 238.687; el 6 de Agosto de 1959, núm. 242.085 y el 28 de Marzo de 1.960, núm. 249.879, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25

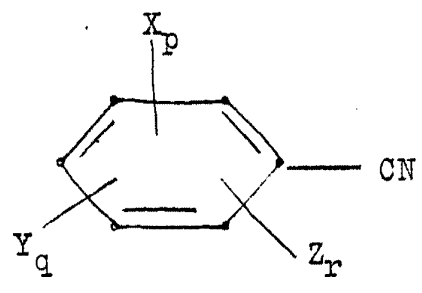
1º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones pesticidas para combatir especialmente hongos, caracterizadas porque comprenden como substancia activa un compuesto de la fórmula general:

30



18 JUN

257609



5

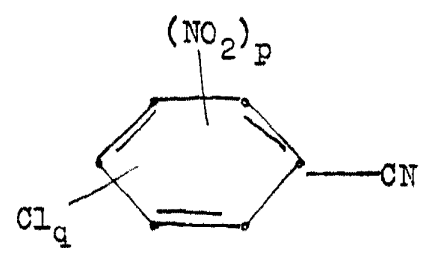
en que X representa a un grupo nitro, Y un átomo de halógeno y preferentemente cloro, y Z un grupo alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, y  $p = 1$  o  $2$ ,  $q = 1, 2, 3$ , ó  $4$  y  $r = 0, 1, 2$  o  $3$ , pudiendo  $q$  ser 0 si  $p = 2$ .

10

2º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque comprenden como substancia activa un compuesto en que Y representa un átomo de cloro y  $p = 2$ .

15

3º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque dichas composiciones contienen como substancia activa un compuesto de la fórmula general:



20

en que  $p + q = 5$  y  $p = 1$  ó  $2$  y preferentemente 2.

25

4º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizadas porque dichas composiciones contienen como substancia activa 3,5-dinitro-2,4,6-triclorobenzonitrilo.

30

5º.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizadas porque las composiciones comprenden como substancia activa 3,5-dinitro-4-clorobenzonitrilo, 3,5-dinitro-2,4-diclorobenzonitrilo o 3,5-dinitro-2,6-diclorobenzonitrilo.



18 JUN 1960  
257609

5 cianuro de potasio-níquel, en el benzonitrilo deseado, o una sal de amonio o una amida de un derivado de ácido benzoico adecuado, o una benzaldoxima adecuada es convertida por deshidratación, por ejemplo con oxiclорuro de fósforo, en el benzonitrilo deseado, o uno o dos grupos nitro son introducidos en un benzonitrilo adecuado por nitración, por ejemplo con ácido nítrico humeante, o uno o más átomos de cloro son introducidos en un benzonitrilo adecuado por cloración directa o un hidroxibenzonitrilo 10 adecuado es convertido por substitución de cloro por el grupo hidroxilo, por ejemplo con pentacloruro de fósforo, en el clorobenzonitrilo deseado, o un aminobenzonitrilo adecuado es convertido por diazotización, por ejemplo con nitrito de sodio y ácido sulfúrico, en el compuesto diazo- 15 nio y éste es convertido, por ejemplo con cloruro cuproso, en el clorobenzonitrilo deseado, o una benzaldehida adecuada es convertida con ácido hidrazoico en el benzonitrilo deseado.

20 12ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones pesticidas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

25 Madrid,

18 JUN 1960

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder