

CASE 5416/1+2/E



ENE. 1965

308057

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGENTES PARA COMBATIR LOS PARÁSITOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

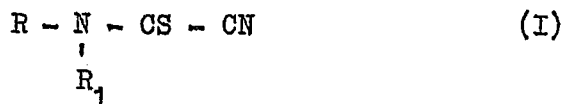
- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a agentes para combatir los parásitos, y en particular insectos, ácaros, nemátodos, moluscos, microorganismos nocivos (de preferencia hongos y bacterias fitopatógenos) y plantas indeseables, así como a agentes para el deshoje del algodón, los cuales se caracterizan por contener, en concepto de materia activa, un compuesto de la fórmula

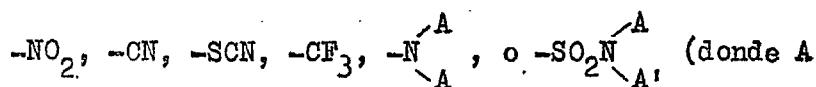


308057



en que

5. R significa un radical aromático mononuclear o binuclear, en ocasiones substituído a lo menos por un átomo de halógeno, un grupo alkilo inferior, alcoxi, halogenalkilo o alkilmercapto o los grupos



(donde A y A' representan un átomo de hidrógeno y/o un grupo alkilo inferior), y

10. R₁ significa un átomo de hidrógeno, un radical alkilo inferior, alkenilo, aralkilo, acilo o arilo, el grupo $-C \begin{array}{l} / B \\ \backslash B' \\ \text{X} \end{array}$ (donde X representa oxígeno

o azufre y B y B' son iguales o diferentes y representan hidrógeno, alkilo inferior o arilo) o el

15. grupo $-C \begin{array}{l} // X \\ \backslash \end{array} - Y - C$ (donde X e Y son iguales o diferentes y representan oxígeno o azufre, y C representa alkilo inferior, aralkilo o arilo),



302057

- o sales de compuestos de esta índole con bases inorgánicas y orgánicas, así como, en ocasiones, también uno, por lo menos, de los aditivos siguientes: materiales de vehículo, disolvente, diluentes, dispersantes, humectantes, fijadores,
5. abonos y asimismo otros agentes antiparasitarios.

- Como ya se ha dicho, el radical R puede estar in-
- substituído o substituído, por ejemplo por uno o varios grupos halogenalfílicos o alquilmercapticos. El radical R₁, en el caso de representar alkilo, puede estar interrumpido
10. por oxígeno o azufre; y los radicales B, B' o respectivamente C pueden, en el caso de representar arilo, tener los mismos substituyentes que el radical R, R₁, en el caso de ser alifático, puede contener también átomos de halógeno.

- Los nuevos agentes tienen, a causa de su amplia acción
15. biocida, la particular ventaja de poder combatir parásitos vegetales y animales en muy diversa índole.

- No sólo son aptos como herbicidas, sino que, empleados en una concentración que no permita la aparición de manifestaciones fitotóxicas, desarrollan en la protección de las
20. plantas una extraordinaria acción contra los microorganismos nocivos, por ejemplo contra los hongos, como *Alternaria Solani*, *Phytophthora infestans* y *Septoria apii*, lo mismo que contra los insectos, ácaros, moluscos y nemátodos perjudiciales y sus huevos o larvas.



308057

Más aún, los nuevos agentes son utilizables en general como microbicidas, por ejemplo contra las especies del *Aspergillus*, y como insecticidas, por ejemplo contra los mosquitos y las moscas.

5. Para la preparación de soluciones directamente nebulizables de los compuestos de la fórmula general (I), entran en consideración, por ejemplo, las fracciones de aceite mineral de gama de ebullición alta hasta mediana; como aceite para motores Diesel o queroseno, aceite de alquitrán de hulla y
10. aceites de origen vegetal o animal, lo mismo que hidrocarburos, como naftalinas alquiladas y la tetrahidronaftalina, en ocasiones con empleo de mezclas xilónicas, ciclohexanoles y cetonas; y asimismo hidrocarburos clorados, como el tricloroetano y el tetracloroetano, el tricloroetileno o los
15. tri- y tetra-clorobencenos. Se emplean con ventaja los disolventes orgánicos cuyo punto de ebullición es superior a los 100°C.

- Las formas de aplicación acuosa se preparan muy convenientemente a base de concentrados para emulsión,
20. pastas o polvos humectables para pulverizar, mediante adición de agua. En concepto de agentes emulgentes o dispersantes, entran en consideración los productos no ionógenos, por ejemplo los productos de la condensación de alcoholes alifáticos, aminas o ácidos carboxílicos
 25. provistos de un radical hidrocarburo de cadena larga de



309057

- unos 10 a 20 átomos de carbono con óxido de etileno, como el producto de la condensación de alcohol octadecílico y 25 a 30 moles de óxido de etileno, o el de ácido de grasa de soja y 30 moles de óxido de etileno, o el de oleilamina técnica y 15 moles de óxido de etileno, o el de dodecilmercaptano y 12 moles de óxido de etileno. Entre los emulgentes anionactivos a que puede recurrirse cabe mencionar: la sal sódica del éster de ácido sulfúrico y alcohol dodecílico; la sal sódica del ácido dodecilbencensulfónico; la sal potásica o trietanolamínica del ácido oleico o del ácido abietínico o de mezclas de estos ácidos; o la sal sódica de un ácido petróleo-sulfónico. Como dispersantes cationactivos entran en consideración los compuestos amónicos, cuaternarios, como el bromuro de cetilpiridinio o el cloruro de bioxietilbencildodecilamonio.
- 5.
- 10.
15. Para la preparación de agentes para pulverizar y esparcir puede recurrirse en concepto de materiales sólidos de vehículo, al talco, el caolín, la bentonita, el carbonato cálcico y el fosfato cálcico; pero también al carbón, al aserrín de corcho, al aserrín de madera, y a otros materiales de origen vegetal. Muy conveniente, es asimismo la confección de los preparados en forma granulada. Las diversas formas de aplicación pueden ser completadas de manera ordinaria por la adición de materias que mejoren la distribución, la adherencia, la resistencia a la lluvia o el poder
- 20.

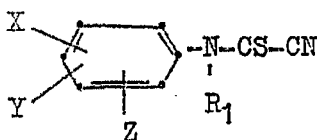


308057

de penetración; en calidad de tales materias cabe citar: ácidos grasos, resinas, cola, caseína o alginatos.

5. Los agentes de este invento pueden emplearse solos o asociados con agentes antiparasitarios usuales, en particular insecticidas, acaricidas, nematocidas, molusquicidas, bactericidas, fungicidas o herbicidas.

10. Sumamente aptos para combatir los insectos nocivos y sus huevos, son aquellos de los nuevos agentes que contienen, en concepto de materia activa, un compuesto de la fórmula



en que

15. X o Y son iguales o diferentes y significan hidrógeno, cloro, metilo, metoxi o etoxi,

Z puede, además de hidrógeno, representar dimetilamino, y

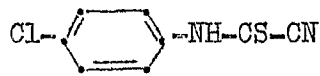


308057

R₁ significa hidrógeno, metilo, etilo o alilo.

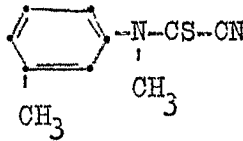
De estos agentes cabe destacar particularmente los que contienen como materia activa, un compuesto de la fórmula

5.



o de la fórmula

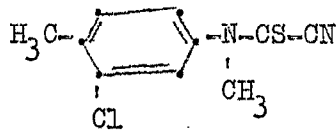
10.



15.

o de la fórmula

20.



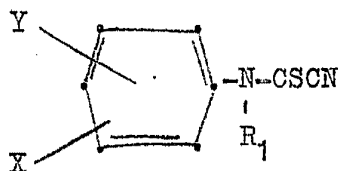


= 8 =

308057

Sumamente aptos para combatir los microorganismos nocivos, y en particular los microorganismos fitopatógenos, son aquellos de los nuevos agentes que contienen como materia activa un compuesto de la fórmula

5.



en que

X e Y son iguales o diferentes y significan un átomo de cloro o un grupo alkilo o alcoxi, con 1 a 4 átomos de carbono, o bien X significa hidrógeno e Y significa el grupo dimetilamino, y

10.

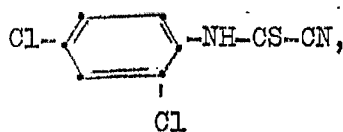
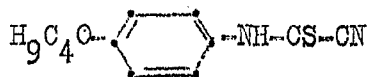
R₁ denota hidrógeno, metilo, etilo, alilo, bencilo, clorobencilo o metilbencilo.

15.

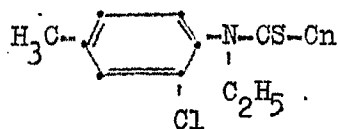
De éstos cabe destacar todavía particularmente los que contienen como materia activa uno de los compuestos siguientes:



308057



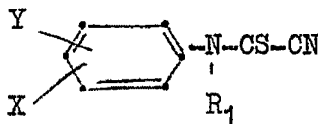
y



20. Por ejemplo, son muy activos para combatir las plantas indeseables en aplicación selectiva o respectivamente totalmente herbicida aquellos de los nuevos agentes que contienen, como materia activa, un compuesto de la fórmula



300057



en que

X e Y son iguales o diferentes y significan un átomo de cloro, un grupo alkilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o el grupo $-CF_3$ y

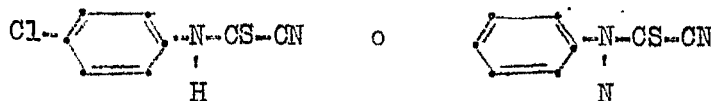
5.

R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o etilo, un grupo carbalcoxi inferior o bien un grupo carbamoilo substituído por uno o dos radicales de alkilo inferior.

10.

Como particularmente aptos para el deshoje del algodón cabe destacar, por ejemplo, aquellos de los nuevos agentes que contienen en concepto de materia activa, un compuesto de la fórmula

15.





308057

Como sumamente activos para combatir los moluscos perjudiciales o indeseables, cabe citar los compuestos de la fórmula (I) en que R representa el radical alfa-naftilo o un radical fenilo substituído por cloro, metilo y/o

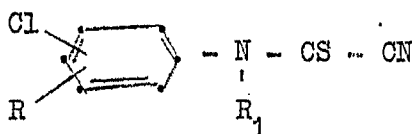
5. grupos trifluorometilo y R₁ significa hidrógeno, metilo o etilo.

Como compuestos de buena acción acaricida, cabe mencionar a título de ejemplo los de la fórmula (I) en que R significa un radical fenilo substituído por uno a tres átomos de halógeno, o por un grupo metoxi y R₁ representa hidrógeno, metilo o etilo.

10.

El invento aquí expuesto atañe además a los nuevos compuestos de la fórmula general

15.



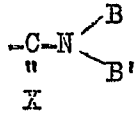
en que

20.

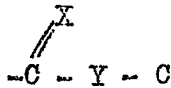
R significa un átomo de cloro, el grupo CF₃ o un radical alkilo o alcoxi inferior y R₁ significa un átomo de hidrógeno, un radical metilo, etilo o alilo o el grupo

= 12 =

308057

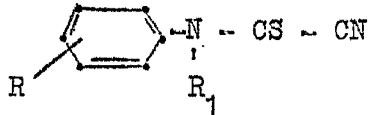


o bien



donde B, B', C, X e Y tienen el significado expuesto al principio,

5. y además los compuestos de las fórmulas



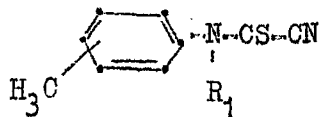
en que

10. R significa un átomo de cloro, un radical alcoxi inferior con 1 a 4 átomos de carbono, un radical alquilo inferior con 2 a 4 átomos de carbono o el grupo $-\text{CF}_3$ y

R_1 representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo

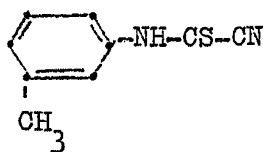


300057

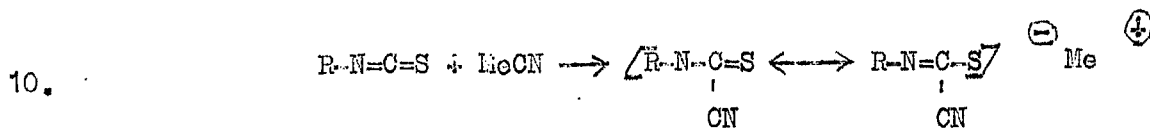


en que

R_1 significa un grupo metilo o etilo; y



5. Los nuevos compuestis pueden obtenerse juntando, en presencia de un disolvente miscible con el agua, un isotiocianato con la solución acuosa de un cianuro alcalino o alcalinotérreo. La reacción consiste en una simple adición de los componentes según el esquema:





308057

en que R tiene el significa que se ha expuesto antes en la fórmula general I.

5. Se obtienen soluciones de las sales metálicas correspondientes, de las cuales, mediante acidificación, puede sacarse la tioamida libre; la alquilación en el N se efectúa de la manera ordinaria, por ejemplo con ayuda de haluros, de alquilo o sulfatos de dialquilo.

10. La acilación en el N puede efectuarse con ayuda de anhídridos de ácido o de haluros de ácido. Si se desea la introducción de un grupo carbamilo, está introducción puede efectuarse por medio de los correspondientes isocianatos o haluros de carbamilo N-substituidos o N,N-disubstituidos.

15. La introducción de un grupo carbalcoxi, carbaralcoxi, o carbaroxi se realiza con ayuda de carbonatos de halógeno correspondientes, por ejemplo con ésteres de ácido halógen-fórmico.



308057

EJEMPLO 1.

a) N-cianotioformil-3,4-dicloroanilina.

36,7 g de isotiocianato de 3,4-diclorofenilo se agitan durante 4 horas en 100 cc de alcohol con una solución de 13 g de cianuro potásico en 150 cc de agua. Por medio de refrigeración, se mantiene la temperatura a 30°C. Se origina una solución oscura de la sal potásica, de la cual, después de diluir con 800 cc de agua se precipita por acidificación con ácido clorhídrico concentrado la tioamida libre, en forma de cristales de color amarillo anaranjado. El rendimiento de productos bruto es casi cuantitativo. Para la purificación, puede recristalizarse en benceno. Punto de descomposición: 164°C.

b) N-cianotioformil-4-cloro-3-trifluorometilanilina

215 g de isotiocianato de 4-cloro-3-trifluorometilfenilo se agitan a temperatura ambiente, durante 12 horas, con 60 g de cianuro potásico en 500 cc de agua y 200 cc de metanol. Se filtra, se diluye el filtrado con agua hasta el doble más o menos del volumen, se acidifica con ácido clorhídrico concentrado y se separa por filtración el precipitado que se ha producido. Se obtienen cristales amarilloanaranjados, de punto de fusión 130-132°C (en benceno/éter de petróleo).



308057

EJEMPLO 2.

5. a) 123 g de aceite 2,4-diclorofenilico de mostaza se agitan con 250 cc de metanol, 250 cc de agua y 39 g de cianuro potásico hasta que se origina una solución homogénea. Luego se filtra ésta y se la divide en 3 partes iguales para las reacciones que se exponen a continuación.

b) N-cianotioformil-2,4-dicloroanilina

10. Un tercio de la solución anterior se diluye con 500 cc de agua y se ajusta a acidez congo con ácido clorhídrico 4-n. Se recoge la tioamida que de este modo se precipita y se la seca. Rendimiento: 42,2 g. Después de recristalización en benceno/éter de petróleo, el punto de descomposición es de 121º.

c) N-cianotioformil-N-metil-2,4-dicloroanilina

15. Un tercio de la solución reaccional obtenida de la manera que se ha descrito en el apartado a) se trata, agitando bien, con 20 cc de sulfato de dimetilo. La reacción se inicia con calentamiento y el contenido del matraz se solidifica. Se le diluye con 200 cc de alcohol/agua 1:2 y al cabo de 5 horas se separan por succión los cristales amarillo de la tioamida. Después de recristalizar en alcohol/agua, se obtienen 33 g del producto, de punto de fusión 75-76º.



308057


d) N-cianotioformil-N-etil-2,4-dicloroanilina

5. Un tercio de la solución reaccional obtenida de la manera que se ha expuesto en el apartado a). se agita durante 5 horas con 26 cc de sulfato de dietilo. Se diluye con 600 cc de agua la solución reaccional obtenida, se separa el aceite segregado y se le destila en vacío. Rendimiento: 32,5 g. Punto de ebullición: 108º/0,09.

Por el método que se ha descrito en los ejemplos 1 y 2, pueden sintetizarse también los compuestos siguientes:

T A B L A I

10.

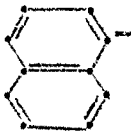

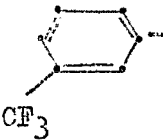
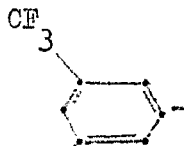

no	R	R ₁	Punto de fusión, o punto de descomposición	Punto de ebullición en 2/mm de Hg
1		H	82º	
15.		CH ₃		84º/0,15
		C ₂ H ₅		82º/0,13

20.



= 18 =

309057

nº	R	R ₁	Punto de fusión o punto de des- composición	Punto de ebu- llición en º/mm de Hg
5.	4		H	136-137º
10.	5		H	92º
	6		CH ₃	89-91º/0,15
15.	7		H	106º
20.	8		CH ₃	102º/0,05



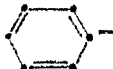
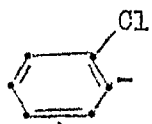
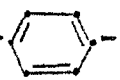
= 20' =

308057

nº	R	R ₁	Punto de fusión o punto de des- composición	Punto de ebu- llición en º/mm de Hg
5.				
17		H	69-71,5º	
18		CH ₃		91-93º/0,06
19		C ₂ H ₅		95-97º/0,01
10.				
20		H	134-135,5º	
15.				
21		CH ₃	52-53º	121º/0,10
22		C ₂ H ₅		104º/0,02
20.				
23		H	84,5-85º	
24		CH ₃		148-150º/0,6
25.				
25		C ₂ H ₅		144-145º/0,27



308057

nº	R	R ₁	Punto de fusión o punto de des- composición	Punto de ebu- llición en º/mm de Hg.
5.		H	118-120º	
	CH_3 --O-- 	CH_3		108º/0,01
		C_2H_5		108-109º/0,035
10.				
		H	108-110,5º	
15.		CH_3		96º/0,06
		C_2H_5		107-108º/0,45
20.		H	126,5-128,5º	
	CH_3 -- 	CH_3		89-90º/0,2
		C_2H_5		164-166º/14
25.				




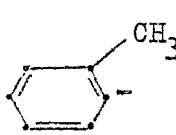
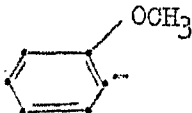
= 22 =

308057

nº	R	R ₁	Punto de fusión o punto de des- composición	Punto de ebulli- ción en º/mm de Hg
5.	35 <chem>C2H5O-c1ccccc1</chem>	H	114,5-115,5º	
	36	CH ₃	53-54º	
	37	C ₂ H ₅		137º/0,1
10.				
	38	H	143º	
15.	39 <chem>CH3O-c1ccc(Cl)cc1</chem>	CH ₃	79-80,5º	
	40	C ₂ H ₅		143-145º/0,3
20.	41	H	73-75º	
	42 <chem>C4H9-c1ccccc1</chem>	CH ₃		114-116º/0,2
	43	C ₂ H ₅		126º/0,2
25.				

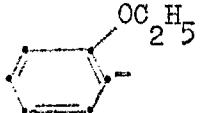
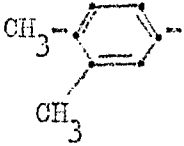
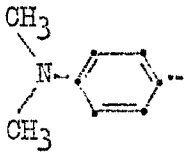


308057

nº	R	R ₁	Punto de fusión o punto de des- composición	Punto de ebu- llición en °/mm de Hg
5.			130-132º	
44		H		104-106º/0,1
45		CH ₃		103º/0,015
46		C ₂ H ₅		
10.				
			64-65º	
15.				
47		H		
48		CH ₃		83º/0,02
49		C ₂ H ₅		83º/0,02
20.			108-109º	
50		H		
51		CH ₃		103º/0,1
52		C ₂ H ₅		115º/0,09
25.				



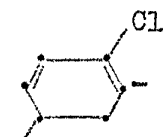
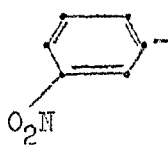
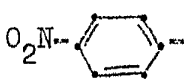
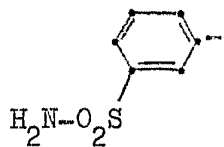
= 24 = 308057

nº	R	R ₁	Punto de fusión o punto de descom- posición	Punto de ebu- llición en mm de Hg
5.				
53		H	76,5º	
54		CH ₃		124º/0,9
55		C ₂ H ₅		114º/0,18
10.				
56		H	125º	
15.				
57		CH ₃		105º/0,07
58		C ₂ H ₅		108º/0,08
20.				
59		H	124º	
60		CH ₃	77,5-78,5º	
61		C ₂ H ₅		162-164º/0,68
25.				



= 25 =

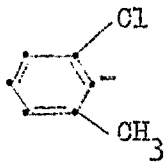
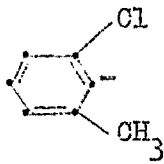
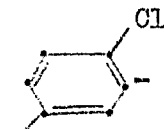

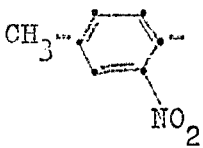
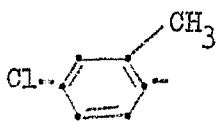
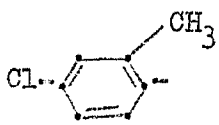
308057

nº	R	R ₁	Punto de fusión o punto de des- composición	Punto de ebulli- ción en $\frac{\text{mm}}$ de Hg
5.				
62		H	82-83°	
63		CH ₃		78°/0,013
10.	64	C ₂ H ₅		95°/0,05
15.				
65		H	99-102°	
66		CH ₃	81,5-82°	
20.				
67		H	61-62°	
25.				
68		H	168°	



= 26 =



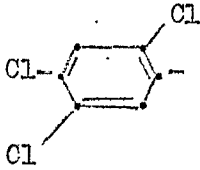
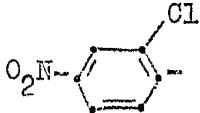
308057

nº	R	R ₁	Punto de fusión o punto de des- composición	Punto de ebu- llición en º/mm de Hg
5.				
69		H	120º	
70		CH ₃		92º/0,05
10.				
71		H	132º	
72		CH ₃	75-76º	
15.				
73		C ₂ H ₅		123º/0,32
20.				
74		H	76-77,5º	
25.				
75		H	107º	
76		CH ₃	67-67,5º	



= 27 =

308057

nº	R	R ₁	Punto de fusión o punto de des- composición	Punto de ebu- llición en º/mm de Hg
5.				
77		H	133,5 - 135º	
78		CH ₃		108/0,08
10.				
79		H	135º	
15.				
80		H	135-137º	



308057

De los compuestos en los que R_1 es hidrógeno, pueden sintetizarse sales con álcalis, metales alcalinotérreos y metales pesados, o también soluciones o suspensiones de esas sales, cuya acción es más o menos igual a la de los ácidos libres.

5.

Sin aislamiento de las sales pueden emplearse también directamente las soluciones salinas (eventualmente con adición de emulgente) originadas primariamente en la preparación.

10.

En lugar de sulfatos de alquilo pueden emplearse también otros agentes de alquilación. Así, por ejemplo, utilizando los correspondientes cloruros de alilo, cloruros de bencilo y éteres clorodimetílicos en las condiciones indicadas en el ejemplo 2, apartado d), se obtienen los compues-

15.


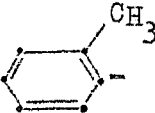
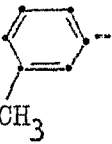
tos siguientes:



= 29 =

308057

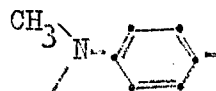

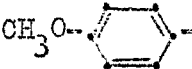


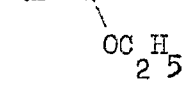


T A B L A II

nº	R	R ₁	Punto de ebullición en mm de Hg	Punto de fusión
5.				
81		bencilo	145º/0,03	
82		3,4-diclorobencilo	189º/0,5	
83		alilo	89º/0,02	
84		alfa-cloroalilo	114º/0,11	
10.		metoximetilo	108º/0,09	
15.				
86		bencilo	147º/0,04	
87		4-clorobencilo	176º/0,25	
88		2-clorobencilo		76,5º
89		alilo	150º/8	
90		alfa-cloroalilo	116º/0,07	
20.				
91		bencilo	156º/0,07	
92		4-clorobencilo	175º/0,28	
93		2-clorobencilo	174º/0,22	
94		alilo	99º/0,06	
25.		alfa-cloroalilo	120º/0,07	

= 30 =

308057



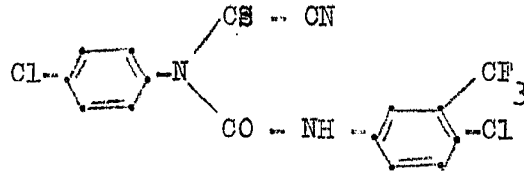
nº	R	R ₁	Punto de ebullición en º/mm de Hg	Punto de fusión
5.				
96		bencilo		57,5º
97		alilo	170º/0,56	
10.				
98		bencilo		83º
99		alilo	134º/0,15	
15.				
100		alilo	123º/0,1	
101		alfa-cloro-alilo	123º/0,08	
20.				
102		alilo	155º/0,02	
103		etilo	134º/0,02	
25.				



= 31 =

302057

EJEMPLO 3.



5.

10.

15.

23,6 g del compuesto 9 se disuelven en 300 cc de benceno seco y se tratan con unas gotas de una base orgánica, por ejemplo trietilamina. A una temperatura de 30^o, se instala en el curso de 10 minutos una solución de 27 g de isocianato de 4-cloro-3-trifluorometilfenilo en 500 cc de benceno seco. El producto de la reacción cristaliza parcialmente después de algún reposo y es separado por filtración. Otras porciones se obtienen mediante la concentración de las aguas madres. El producto cristaliza en benceno en cristales amarillentos, de punto de fusión 151-152^o. Rendimiento: 39 g.

20.

De la misma manera pueden sintetizarse, empleando los compuestos de partida correspondientes, las substancias siguientes:


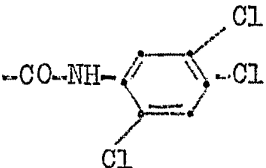
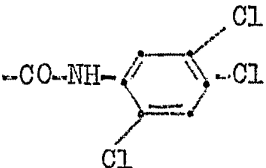
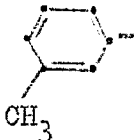
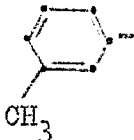

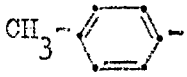



1965

= 32 =

308057

T A B L A III

nº	R	R ₁	Punto de fusión
5.	104	-CO-NH-CH ₃	135-136º
			
	105	-CO-NH-	192-193º
			
10.			
	106	-CO-NH-CH ₃	124-125º
			
15.	107	-CO-NH-	122-123º
			
	108	-CO-NH-CH ₃	138-139º
			
20.	109	-CO-NH-	186-187º
			



= 33 =

308057

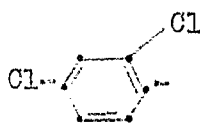

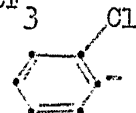
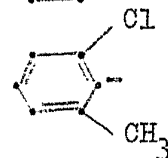
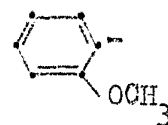

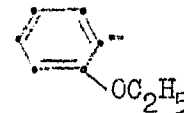
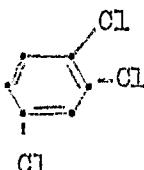
nº	R	R ₁	punto de fusión
5.		--CO--NH--CH ₃	142-143º
		--CO--NH--	131-131,5º
		--CO--NH--	160-161º
10.			
		--CO--NH--CH ₃	138-138,5º
15.			
		--CO--NH--CH ₃	145-146º
		--CO--NH--	159-160º
20.			



= 34 =

308057

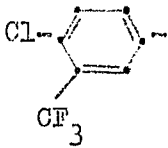

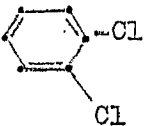
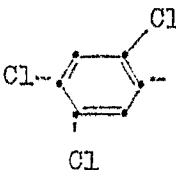

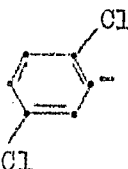
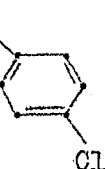
12

nº	R	R ₁	Punto de fusión
5.	116 		191-192º
	117 		102,5-103º
10.	118 	--CO--NH--CH ₃	120-121,5º
	119 		149-149,5º
15.	120 		131-132º
	121 	--CO--NH--CH ₃	146-147,5º
20.	122 	--CO--NH--C ₆ H ₅	131-132,5º
	123 	--CO--NH--	191º



= 35 =

308057

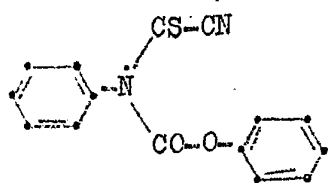
	nº	R	R ₁	punto de fusión
5.	124		--CO--NH--CH ₃	116--117º
	125		--CO--NH--  --Cl	145--146º
	126		--CO--NH--  --Cl	120--121º
10.				
	127		--CO--NH--CH ₃	163--164º
15.	128		--CO--NH--C ₆ H ₅	192--193º
	129		--CO--NH-- 	183--184º
20.	130		--CS--NH-- 	179--182º



= 36 =

308057

EJEMPLO 4.




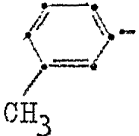
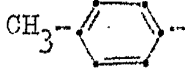
5. 40,5 g del compuesto 1 se disuelven en 150 cc de dioxano y se tratan con 25 cc de NaOH 10-n. Mientras se refrigera con agua helada, se hacen afluir en el curso de 10 minutos 39,2 g de éster fenílico de ácido clorofórmico. Al cabo de 30 minutos se precipita el producto en forma de cristales de color pardorrojizo, mediante la adición de 1 litro aproximadamente de agua helada. El producto bruto puede purificarse
10. recristalizándolo en mezclas de benceno/éter de petróleo, eventualmente con empleo de carbón animal. Punto de fusión: 145-146°. Rendimiento: 71% del teórico.

15. De la misma manera pueden sintetizarse, empleando los productos de productos de partida correspondientes, los compuestos siguientes:




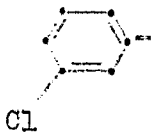




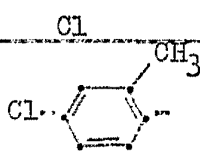
308057

T A B L A IV

nº	R	R ₁	Punto de fusión (punto de descomposición)
5.		131 --CO--OCH ₃	129--130º
		132 --CO--OC ₂ H ₅	108--109º
10.		133 --CO--OCH ₃	143--146º
		134 --CO--OC ₂ H ₅	105--106º
		135 --CO--OC ₄ H ₉ (i)	67--68º
15.		136 --CO--OCH ₃	108--109,5º
		137 --CO--OC ₂ H ₅	87--89º
20.		138 --CO--OC ₆ H ₅	138--139º



308057

nº	R	R ₁	Punto de fusión (punto de descomposición)
5.			
139		$-\text{CO}-\text{OCH}_3$	156-158º
140		$-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$	102-103º
10.			
141		$-\text{CO}-\text{OCH}_3$	121-123º
142		$-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$	119-120º
15.			
143		$-\text{CO}-\text{OC}_6\text{H}_5$	129-130º
144		$-\text{CO}-\text{OCH}_3$	135-136º
20.			
145		$-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$	122,5-124,5º
146		$-\text{CO}-\text{OCH}_3$	162-163º
25.			
147		$-\text{CO}-\text{OC}_6\text{H}_5$	138,5-139,5º



308057

EJEMPLO 5.

10 partes decada uno de los compuestos de los ejemplos 1 y 2 se combinaron respectivamente con 20 partes de xileno y 10 partes de una mezcla de un compuesto tensio-activo aniónico, preferentemente la sal cálcica o magnésica del ácido mono-lauril-bencen-mono-sulfónico, con un compuesto tensioactivo no iónico, preferentemente un éter polietilenglicólico del éster monolaurílico de la sorbita, y se diluyó con xileno hasta 100 cc. Se obtuvo una solución límpida, que se empleó como concentrado para hacer agente de nebulización y que se pudo emulsionar vertiéndola en agua.

EJEMPLO 6.

A. Acción herbicida

15. En el invernadero, se llenaron de tierra unas macetas de arcilla y se sembraron con las siguientes clases de semilla: Avena sativa, Setaria italica, Sinapis arvensis y Lepidium sativum.

a) El tratamiento de preemergencia se efectuó un día después de la siembra, con caldos de rociado preparados según el ejemplo 3 y que contenían como materias activas los compuestos del ejemplo 2 tal como se describen en b) y en la tabla I con los números 13, 15 y 16. La cantidad aplicada fue de 30 kg de materia activa por hectárea. La evaluación se realizó unos 20 días después del tratamiento.



= 40 =

308057

- b) El tratamiento de postemergencia de dichas especies vegetales se efectuó de la manera que se ha descrito en a), pero sólo después de unos 10 a 12 días de la siembra, en el segundo estadio foliar. La cantidad aplicada fue de 10 kg de materia activa por hectárea. La evaluación se efectuó unos 18 días después del tratamiento. Las tablas que siguen indican los resultados:

10. a) Tratamiento de preemergencia

Plantas de ensayo	Cantidad aplicada, en kg/Hg	Ejemplo 2; b)	Ej. 2 Tabla I, nº 13	Ej. 2 Tabla I, nº 15	Ej. 2 Tabla I, nº 16
15. Avena sativa	30	3	4	10	10
Setaria italica	30	5	10	10	10
20. Sinapis Arvensis	30	10	3	8	8
Lepidium sativum	30	10	7	10	9



= 41 =

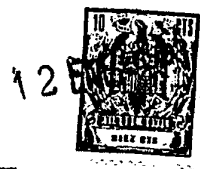
308057

b). Tratamiento de postemergencia

	Plantas de ensayo	Cantidad aplicada en kg/Ha	Ejem. 2 b)	Ejem. 2 Tabla I nº 13	Ejem. 2 Tabla I nº 15	Ejem. 2 Tabla I nº 16
5.	Avena sativa	10	10	4	6	3
10.	Setaria italica	10	10	10	10	10
	Sinapis arvensis	10	10	10	10	10
15.	Lepidium sativum	10	10	10	5	6

20. Cifras valorimétricas: 0 = ninguna acción; 10 = plantas completamente exterminadas.

Acción igualmente buena manifestaron también los compuestos que se han descrito en el ejemplo 2, tabla I, con los números 5, 9, 10, 14, 16, 17, 20, 21, 23, 26, 29, 32, 38 y 41.

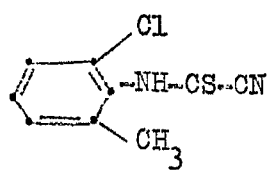


= 42 =

308057

Efectos igualmente buenos manifestaron además los compuestos indicados en las tablas I-IV con los números 13, 30, 45, 47, 50, 56, 62, 71, 73, 104 y 132, así como el compuesto de la fórmula

5.



(punto de descomposición: 120°C).

10. B. Acción ovicida

Los compuestos indicados en el ejemplo 2, Tabla I, con los números 2, 3, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 18 y 21 produjeron un exterminio del 100% en los huevos de Ephestia kuehniella (polilla de la harina), aún en concentración de 0,0125%.

15. Igualmente se mostraron activos en el mismo orden de magnitud los compuestos nº 27, 28, 34, 36 y 97.

Contra los huevos de la polilla de la harina y los huevos de la Aphis pomi en campo libre resultaron activos los compuestos nº 10, 12 y 20; contra los parásitos antes citados y los huevos de la acidalia fue eficaz, por ejemplo, el compuesto nº 21; y contra la polilla de la harina y la acidalia,

20.



308.057

el compuesto nº 18. Demostraron acción acaricida los compuestos números 10, 11, 13, 16, 52 y 79.

C. Acción fungicida

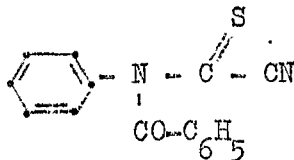
5. Se trataron con una suspensión, preparada según el ejemplo 3 y que contenía 0,2% de la materia activa citada antes en el ejemplo 2, tabla I, con el número 23, los cotiledones del Cucumis pepo y plantas jóvenes de tomate.

10. Dos días después del tratamiento, se infestaron los cotiledones del Cucumis pepo con esporas de Erysiphe cichoriacearum, y las plantas de tomate, con una suspensión de esporas de Alternaria solani.

15. 5 días después de la infección de las plantas de tomate, las tratadas con el caldo de pulverización según el ejemplo 3 estaban completamente indemnes, en contraste con las plantas testigos, intensamente atacadas. Una evaluación, efectuada al cabo de 12 días, del efecto en las plantas de pepino demostró una acción del 95% contra el Erysiphe cichoriacearum. Acción igualmente buena mostraron también los compuestos indicados en el ejemplo 2 en b) y con los números 22 y 31 en la tabla I

20.

Manifestaron además buena acción fungicida los compuestos número 23, 25, 41, 52, 60, 61, 71, 75, 76, 81, 86, 91, 92, 93, 100 y 103 y los compuestos de la fórmula



D. Deshoje del algodón

5. Un campo de algodón se trató con un caldo de pul-
 verización preparada según el ejemplo 3 y que contenía 0,5%
 del compuesto expuesto en el ejemplo 2, tabla I, con el nú-
 mero 9. En un período de 7 días se logró así un deshoje de
 las plantas de algodón del 80% por lo menos.

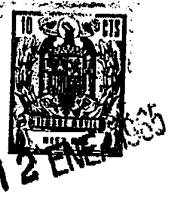
10. EJEMPLO 7.

a) Se preparó una mezcla de la composición siguiente:

50 partes del compuesto del ejemplo 1, b) ("substancia
 activa")

15. 11 partes de sulfonato amónico de lignina
 4,5 " de sodio arildisulfónico, y
 0,2 " de isooctilfenil-poli-ctoxi-etanol.

20. Se molió esta mezcla en un molino de pitones con
 34,3 g de creta o de caolín. Se obtuvo un concentrado que se
 pudo diluir con agua en cualquier proporción para formar una
 dispersión estable.



= 45 =

308057

5. b) 8 caracoles (*Australorbis glabratus*) con cáscara de 1 a 1½ cm de diámetro se mantuvieron durante 24 horas en 450 cc de una dispersión acuosa, obtenida según a) y que contenía 1 p.p.m. de sustancia activa. Después de este tratamiento, se pusieron los caracoles en agua fresca y se controlaron en ella al cabo de 24 horas. De este modo se comprobó en todos los casos un exterminio del 50% por lo menos de los caracoles.

10. La misma eficacia revelaron los compuestos números 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 21, 22 y 46 y el compuesto del ejemplo 1, a).

15. Con estos compuestos o compuestos de estructura similar pueden combatirse los siguientes géneros y especies de gasterópodos: el caracol común (*Helix*), las babosas (*Arion*, *Deroceras*), el caracol de la ensalada, la limaza (*Limax*) y asimismo los gasterópodos *biharzia*, *Planorbis*, *Bulinus*, *Biomphalaria*, etc.

EJEMPLO 8.

20. Varios de los compuestos obtenibles según el invento se ensayaron contra las bacterias y hongos siguientes: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Aspergillus niger* y *Rhizopus nigricans*,

A concentraciones de 100 ppm y menos, demostraron ser eficaces los compuestos siguientes: números 67, 76, 79 y 80.

= 46 =

308057



Resultaron ser muy eficaces contra los hongos antes mencionados las materias siguientes:

El compuesto del ejemplo 4, así como el de 1 a y 1 b y asimismo los compuestos números 2, 10, 14, 15, 16, 17, 5. 20, 21, 35, 41, 59, 60, 62, 65, 71, 74, 85, 97, 99, 104, 108, 110, 11, 114 y 117.

También demostraron muy buena acción bactericida las materias siguientes:

Números 105, 119, 124 y 144.



308057

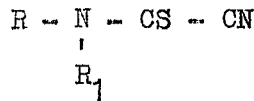
N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 306/64 del 13 de enero de 1964, nº 10543/64 del 12 de Agosto de 1964, y nº del 14 de diciembre de 1964, existiendo en todas ellas unidad de invención:

5.

1. Procedimiento para preparar agentes para combatir los parásitos, en particular los insectos nocivos, los ácaros, los nemáticos, los moluscos, los microorganismos (preferentemente hongos y bacterias fitopatógenos) y plantas indeseables, así como agentes para el deshoje del algodón, caracterizado porque contienen como materia activa un compuesto de la fórmula general

10.



en que

15.

R significa un radical aromático mononuclear o binuclear, que eventualmente está substituído a lo me-



308057

nos por un átomo de halógeno, un grupo alquilo inferior, alcoxi, halogenalquilo o alquilmercapto o los grupos $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SCN}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{A} \\ \searrow \text{A}' \end{matrix}$ o $-\text{SO}_2 \text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{A} \\ \searrow \text{A}' \end{matrix}$ (donde A y A' representan un átomo de hidrógeno y/o un grupo de alquilo inferior), y

5.

R_1 significa un átomo de hidrógeno, un radical inferior de alquilo, alkenilo, aralquilo, acilo o aroilo, el grupo $-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{B} \\ \searrow \text{B}' \\ \text{X} \end{matrix}$, (donde X representa hidrógeno o azufre y

10.

B y B' son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo inferior o arilo) o el grupo $-\text{C} \begin{matrix} \text{Y} \\ \parallel \end{matrix} - \text{Y} - \text{C}$ (donde X e Y son iguales o diferentes y representan oxígeno o azufre, mientras C representa alquilo inferior, aralquilo o arilo),

15.

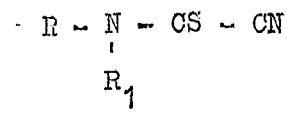
o sales de estos compuestos con bases inorgánicas y orgánicas, así como en ocasiones todavía uno por lo menos de los aditivos siguientes: ,aterias de vehículo, disolventes, diluentes, dispersantes, humectantes, fijadores, abonos y asimismo otros agentes antiparasitarios.

20.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa un compuesto de la fórmula general



308057

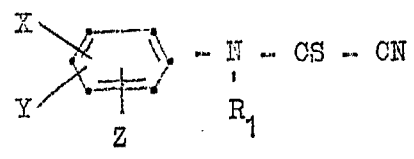


en que

5. R significa un radical naftilo o un radical fenilo que en ocasiones está substituído a lo menos por un átomo de cloro, un grupo alcoxi o alkilo inferior o el grupo $-\text{CS}_3$ y

R_1 representa un átomo de hidrógeno, el grupo metilo o el grupo etilo.

10. 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, y en particular agentes para combatir los insectos nocivos y sus huevos, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa un compuesto de la fórmula general





12 E

= 50 =

308057

en que

X e Y son iguales o diferentes y significan hidrógeno, cloro, metilo, metoxi o etoxi,

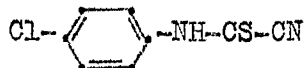
Z puede, además de hidrógeno, denotar dimetilamino y

5.

R₁ significa hidrógeno, metilo, etilo o alilo.

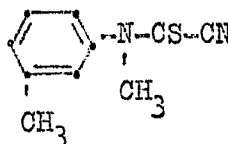
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa el compuesto de la fórmula

10.



5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa el compuesto de la fórmula

15.

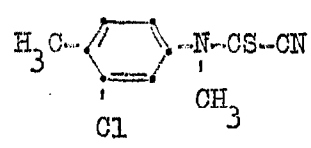




= 51 =

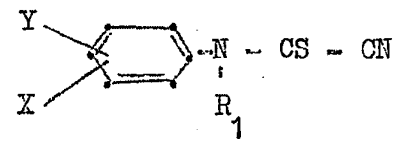
308057

6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa el compuesto de la fórmula



5. 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, y en particular agentes contra el crecimiento de plantas indeseables, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa un compuesto de la fórmula general

10.



en que

15.

X e Y son iguales o diferentes y significan un átomo de cloro, un grupo alquilo o alvoksi con 1 a 4 átomos de carbono o el grupo -CF₃, y

20.

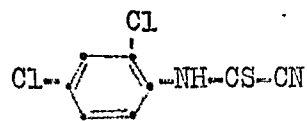
R₁ representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o etilo, un grupo carbalcoxi inferior o un grupo carbamilo substituído por uno o dos radicales de alquilo inferior.



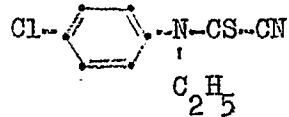
= 52 =

303057

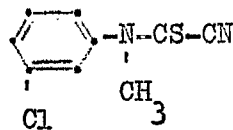
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa el compuesto de la fórmula



5. 9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa el compuesto de la fórmula



10. 10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa el compuesto de la fórmula

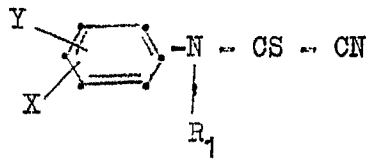




308057

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
y en particular para combatir los moluscos indeseables, carac-
terizado porque los agentes contienen como materia activa el com-
puesto de la fórmula (I) en que R representa el radical alfa-nafti-
lo o un radical fenilo substituído por cloro, metilo y/o grupos tri-
5. fluorometílicos y R₁ significa hidrógeno, metilo o etilo.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
y en particular agentes contra los microorganismos nocivos, ca-
racterizado porque los agentes contienen como materia activa un
10. compuesto de la fórmula general



en que

15. X e Y son iguales o diferentes y significan un átomo
de cloro o un grupo alquilo o alcoxi con 1 a 4
átomos de carbono, o bien X significa hidrógeno e Y
significa el grupo dimetilamino,

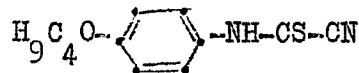
20. R₁ representa hidrógeno, metilo, etilo, alilo, bencilo,
clorobencilo o metilbencilo.



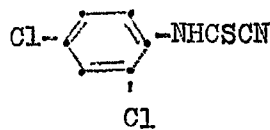
= 54 =

308057

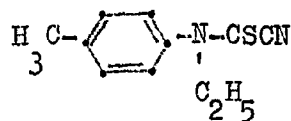
13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 12, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa el compuesto de la fórmula



5. 14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 12, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa el compuesto de la fórmula



10. 15. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 12, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa el compuesto de la fórmula





= 55 =

308057

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, y en particular para el deshoje del algodón, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa un compuesto de la fórmula



10. 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, y en particular para combatir los ácaros, caracterizado porque los agentes contienen como materia activa un compuesto de la fórmula (I) en que R significa un radical fenílico substituído por 1 a 3 átomos de halógeno o por un grupo metoxi y R₁ representa hidrógeno, metilo o etilo.



= 56 =

302057

18. Procedimiento para preparar agentes para combatir los parásitos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 56 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de enero de 1965

p.a.

JAIME ISERN

p. p.