

317049

P.- 30.005

2 OCT. 1965



1965

PHN.441
Spain
vDo/HL

317049

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 2 de Septiembre de 1.965, con el número 317.049
en

E S P A Ñ A

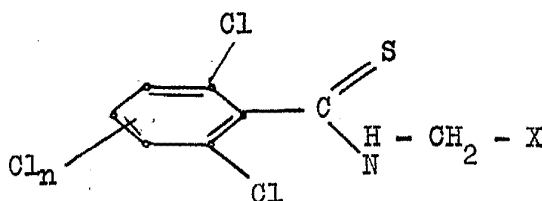
por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holande-
sa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

" UN METODO DE PREPARAR NUEVAS TIOTIENZAMIDAS CLORADAS "

La invención se refiere a nuevas sustancias de la fór-
mula 1

5



fórmula en la que $n = 0$ o 1 y X representa un grupo alcoxi que
tiene 1 a 5 átomos de carbono o un grupo $-N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ en el que R_1
y R_2 representan, cada uno, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos
de carbono, o junto con el átomo de nitrógeno al que están li-

10

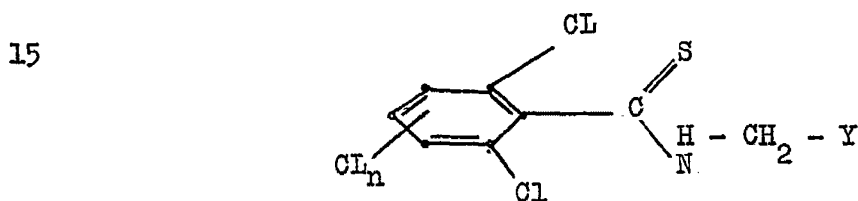


gados, representan un anillo de 5 o 6 átomos de nitrógeno saturado o no.

5 Teniendo en cuenta sus propiedades biológicas estos compuestos pueden ser usados como constituyentes activos en composiciones para influir sobre el crecimiento de plantas y en particular para combatir el crecimiento de plantas indeseadas.

10 Los compuestos pueden ser preparados de acuerdo con métodos conocidos para la preparación de tales compuestos o por métodos análogos a los mismos.

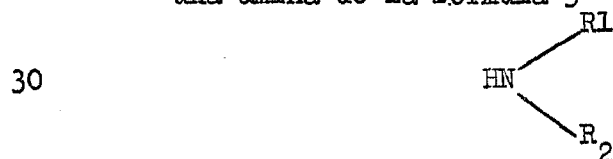
Los compuestos de la fórmula 1, en la que X representa un grupo alcoxi, pueden ser preparados, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula 2



20 en el que $n = 0$ o 1 , e Y representa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro, o un grupo oxhidrilo, con un alcohol que tiene 1 a 5 átomos de carbono y un halógeno alquílico respectivamente, preferiblemente un cloruro de alquilo, que tiene 1 a 5 átomos de carbono, posiblemente en presencia de sodio metílico o de un ligante de

25 halógeno, por ejemplo iones plata.

Los compuestos de la fórmula 1, en la que X representa un grupo $-N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ pueden ser preparados, por ejemplo haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula 2 con una amina de la fórmula 3



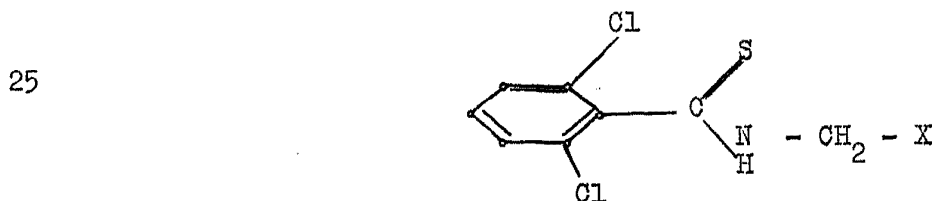


fórmula en la que R_1 y R_2 representan un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o, juntos, un grupo alquileno, posiblemente no saturado que tiene 4 a 5 átomos de carbono.

5 En el caso en que R_1 , R_2 y N constituyen juntos un anillo piridina los compuestos de la fórmula 1 pueden ser preparados haciendo reaccionar un compuesto de fórmula 2, en que Y es un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro con piridina.

10 Los compuestos de acuerdo con la invención tienen actividades biológicas interesantes con respecto a las plantas. Esta actividad hace que estos compuestos sean adecuados como sustancias activas en agentes para influir sobre el crecimiento de plantas y más particularmente para combatir el crecimiento de plantas indeseadas.

15 Los compuestos de acuerdo con la invención tienen una intensa acción de pre-emergencia sobre varias malezas. Se encontró esta acción, entre otros, en experimentos en que semillas de varias mezclas fueron pulverizadas con una solución o suspensión acuosa de uno de los compuestos. Después de unos
20 pocos días se comprobó que porcentaje de las semillas no había germinado. En la Tabla 1 se dan los resultados de un experimento en que las semillas fueron tratadas con una cantidad de sustancia que, en la práctica, corresponde a 10 kg/Ha.

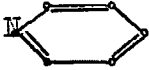


30



T A B L A I

&

5	X	mostaza blanca	césped anual	pamplina	mastuerzoAvena mijo silves- tre
	$-N(CH_3)_2$	++	++	++	++	++
		++	++	++	++	++
10	OCH ₃	±	++	++	+	++
	OC ₂ H ₅	+	++	++	++	±
	O(CH ₂) ₂ CH ₃	++	++	++	++	++
	OCH(CH ₃) ₂	++	++	++	++	++
15	En esta Tabla					

++ significa 100% de inhibición de la germinación de las semillas

+ significa 80% a 100% de inhibición de germinación de las semillas

± significa 10% a 80% de inhibición de germinación de las semillas.

Se ha encontrado en experimentos de postemergencia que los compuestos de acuerdo con la invención tienen también una acción interesante sobre plantas jóvenes y completamente desarrolladas. Con algunos compuestos puede exterminarse la maleza entre la vegetación sin que la vegetación sea dañada de manera notable.

Se encontró que el compuesto de fórmula 1, en que X representa un grupo isopropoxi y n = 0 es adecuado para

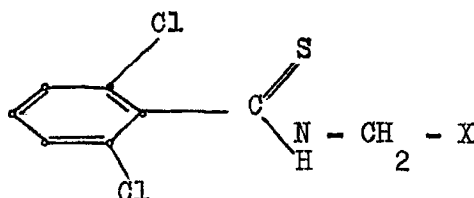


317049

exterminar las ortigas en habas francesas enanas

La acción de post-emergencia fué encontrada entre otros, en un experimento en que varias semillas y vegetación fueron pulverizados con una solución o suspensión de un compuesto en acetona en una cantidad correspondiente a 10 Kg/Ha. Después de algún tiempo se estimó el daño causado a las plantas evaluándolas con una cifra de 0 a 6, teniendo estas cifras los siguientes significados:

- 0 = sin daño
- 1 = hasta 1/10 parte de las hojas quemadas
- 2 = 1/10 a 1/3 parte de las hojas quemadas
- 3 = 1/3 a 2/3 partes de las hojas quemadas
- 4 = 2/3 a 9/10 partes de las hojas quemadas
- 5 = 9/10 o más partes de las hojas quemadas
- 6 = planta muerta.



20

T A B L A II

X	haba francesa enana	avena	pamplina	ortiga	hierba cana
25 $-N(CH_3)_2$	2	2	4		
N	3	2	4		
OCH ₃	0	2	2		
OC ₂ H ₅	3	2	3	6	4
O(CH ₂) ₂ (CH ₃) ₂	3	2	4	6	4
OCH(CH ₃) ₂	1	2	2	6	4



Los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser usados en la forma comunmente usada para agentes para combatir plantas, por ejemplo, en la forma de un polvo, substancia para pulverizar, vela fumigante, aceite miscible, gránulos, solución o suspensión.

Estos agentes pueden ser preparados disolviendo o mezclando uno o más de los compuestos de acuerdo con la invención en o con un excipiente inerte, sólido o líquido, si fuera deseable junto con sustancias activadoras de superficie, agentes dispersantes y adhesivos, si fuera deseable junto con abonos artificiales.

Sustancias excipientes sólidas son por ejemplo, tiza, dolomita, caolín, arcilla y atapulgita.

Como excipientes líquidos deben tomarse en cuenta, entre otros, tolueno, xilenos, cetonas alifáticas, alicíclicas y aromáticas, por ejemplo, acetona, metil-etil-cetona, ciclohexanona o mezclas de las mismas con hidrocarburos.

A fin de que la invención pueda ser fácilmente llevada a la práctica, la misma será descrita a continuación más detalladamente, a título de ejemplo con referencia a los ejemplos específicos siguientes.

1.- Polvo

Se preparó un polvo mezclando 50 gr. de N-(dimetil-amino-metil)-2,6-diclorotiobenzamida con 950 gr. de diatomita y moliendo la mezcla.

2.- Sustancia para pulverizar

200 gr. de N-isopropoximetil-2,6-diclorotiobenzamida fueron mezclados íntimamente con 50 gr. de oleil amido metil taurato, 100 gr. de sulfonato de calcio-lignina y 650 gr. de tiza. Luego la mezcla fué pulverizada.

317049



3.- Aceite miscible.

250 gr. de N-metoximetil-2,6-diclorotiobenzamida fueron disueltos junto con 50 gr. de laurato-olioxietilensorbitano en 400 gr. de acetona y 350 gr. de metil-etilacetona.

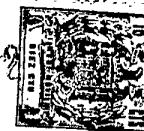
5 4.- N-metoximetil-2,6-diclorotiobenzamida.

5,08 gr. de N-clorometil-2,6-diclorotiobenzamida (preparada partiendo de N-hidroximetil-2,6-diclorotiobenzamida por medio de PCl_5) fueron suspendidos en 20 ml. de acetona.

10 3,6 gr. de nitrato de plata pulverizado y 30 ml. de metanol fueron agregados simultáneamente a esta suspensión durante 5 a 10 minutos de agitación, siendo mantenida la temperatura a 20-25°C. Luego la mezcla fué agitada durante otros 15 minutos y vertida sobre 2,1 gr. de soda. El pH tenía va-
15 lor 7. El solvente fué destilado en la mayor parte. El residuo fué enfriado a 0°C y la sustancia cristalizada fué filtrada. Los cristales fueron extraídos con benceno. Después que la solución de benceno había sido evaporada hasta 5 ml. se precipitó un sólido agregando éter de petróleo. Rendimiento 1,83
20 gr. Rango de fusión 133-139°C. Después de una cristalización en isopropanol el rango de fusión era 142-144°C.

5.- N-etoximetil-2,6-diclorotiobenzamida.

118,0 gr. de N-hidroximetil-2,6-diclorotiobenzamida fueron mezclados con 500 ml. de benceno seco. Se agregaron,
25 a gotas, 66,0 gr. de cloruro de tionilo, con agitación, en 15 minutos. La solución clara de benceno fué calentada hasta ebullición sobre baño de agua durante 15 minutos. Después de enfriar la mezcla de reacción a 10°C, se agregaron 125 ml. de etanol absoluto en 5 minutos. La agitación se continuó a temperatura ambiente durante otros 30 minutos.
30



La solución fué filtrada, evaporada al vacío hasta 200 ml. y completada con otros 200 ml. de benceno.

5 La mezcla fué extraída 3 veces con 100 ml. de KOH 2N, después de lo cual la solución alcalina fué acidificada con ácido clorhídrico concentrado, mientras se enfriaba. El producto cristalino formado fué filtrado y secado al aire. Rendimiento 51 gr. Punto de fusión 114-115°C.

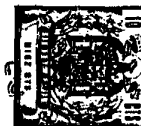
6.- N-n-propoximetil-2,6-diclorotiobenzamida.

10 14,2 gr. de N-hidroximetil-2,6-diclorotiobenzamida fueron mezclados con 60 ml. de benceno seco, 5,1 ml. de cloruro de tionilo fueron agregados de a gotas a esta mezcla, en el lapso de 5 minutos. La solución resultante fué luego hervida a reflujo durante 15 minutos, enfriada a 10°C, y diluída con 20 ml. de n-propanol. Después de 15 horas la solución fué
15 lavada una vez con agua y luego 10 veces en total con 500 ml. de solución de hidróxido de potasio 2N. Los extractos fueron combinados, tratados con carbón y cuidadosamente neutralizados con ácido clorhídrico concentrado mientras se agitaba y enfriaba en agua-hielo. El precipitado fué filtrado y cristali-
20 zado en una mezcla de 1 parte de benceno y 2 partes de éter de petróleo, 40-60. Rendimiento 2,5 gr. Rango de fusión 77-85°C. Después de recristalización en etanol-agua 1:2, el punto de fusión era de 88-91°C.

7.- N-isopropoximetil-2,6-diclorotiobenzamida.

25 14,2 gr. de N-hidroximetil-2,6-diclorotiobenzamida fueron mezclados con 60 ml. de benceno seco. 5,1 ml. de cloruro de tionilo fueron agregados de a gotas en el lapso de 5 minutos, a esta mezcla. La solución resultante fué hervida a reflujo durante 15 minutos, enfriada a 10°C y diluída con
30 20 ml. de isopropanol. Después de 15 horas la solución fué

317049



5 lavada una vez con agua y luego 5 veces con 20 ml. de solución de hidróxido de potasio 2N. Los extractos fueron combinados tratados con carbón y luego cuidadosamente neutralizados con ácido clorhídrico concentrado con agitación y enfriamiento en agua-hielo. El precipitado fué aspirado y cristalizado en aproximadamente 20 ml. de una mezcla de 1 parte de benceno y 2 partes de éter de petróleo 40-60. Rendimiento 3,0 gr. Rango de fusión 110-122°C.

8.- N-metoximetil-2,6-diclorotiobenzamida.

10 25 ml. de metanol en el que habían sido disueltos 0,85 gr. de Na, fueron agregados a 15-20°C, con agitación, dentro de un lapso de 20 minutos a una solución de 8,9 gr. de N-clorometil-2,6-diclorotiobenzamida en 30 ml. de acetona. Después de 75 minutos, la mezcla de reacción fué diluída con
15 150 ml. de éter etílico. La solución fué lavada con ácido acético diluído hasta que se volvió débilmente ácida. Luego la solución fué extraída 5 veces, cada vez con 20 ml. de hidróxido de sodio 2N. Los extractos alcalinos combinados fueron purificados con carbón activado a temperatura ambiente. La
20 mezcla fué filtrada y el filtrado fué cuidadosamente acidificado con ácido clorhídrico hasta un pH 2na 3 mientras se enfriaba en un baño de hielo. El producto cristalizado fué aislado y secado al aire. Rendimiento: 0,93gr. Rango de fusión 138-142°C.

25 9.- N-(Dimetilaminometil)-2,6-diclorotiobenzamida.

20,6 gr. de 2,6-diclorotiobenzamida fueron agitados a una temperatura de 20°C con una mezcla de 20 ml. de solución de dimetilamina al 25%, 10 ml. de formalina al 40% y 125 ml. de dioxano. Después de dejar reposar la mezcla a
30 20°C., durante 15 horas, la misma fué vertida en agua. El precipitado fué filtrado y secado. Rendimiento 25 gr. Punto



de fusión 147-149°C.

10.- Cloruro de N-(piridinometil)-2,6-diclorotiobenzamida.

23,6 gr. de N-hidroximetil-2,6-diclorotiobenzamida fueron mezclados con 100 ml. de benceno. A esta mezcla se
5 agregaron a gotas, con agitación y dentro de un lapso de 10 minutos, 13,5 gr. de cloruro de tionilo. La solución bencénica fué calentada sobre baño de agua durante 15 minutos. Después que la mezcla de reacción había sido enfriada a 10°C, se agregaron 15 gr. de piridina.

10 El precipitado resultante fué separado mediante aspiración y secado al vacío. Rendimiento 30 gr. Punto de fusión 185-187°C.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 4 de Septiembre de 1.964, bajo el
15 N° 6410300 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

25 1.- Un método de preparar nuevas tiobenzamidas cloradas, caracterizado porque los compuestos de la fórmula 1, fórmula en la que $n = 0$ o 1 y X representa un grupo alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo $-N \begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$ en el que R_1 y R_2 representan cada uno, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o, junto con el átomo de nitrógeno al
30 que están ligados, representan un anillo de 5 o 6 átomos saturado o no, son preparados de acuerdo con métodos cono-



cidos para la preparación de este tipo de compuestos o de acuerdo con métodos análogos a los mismos.

5 2.- Método de acuerdo con la cláusula 1, caracterizado porque compuestos de la fórmula 1, fórmula en la que X representa un grupo alcoxi que tiene 1 a 5 átomos de carbono, son preparados haciendo reaccionar un compuesto de fórmula 2, fórmula en la que Y representa un grupo oxhidrilo o un átomo de halógeno, con un halogenuro de alquilo y un hidroxialcano que tienen 1 a 5 átomos de carbono, respectivamente.

10 3.- Método de acuerdo con la cláusula 1, caracterizado porque compuestos de fórmula 1, fórmula en la que X representa un grupo $-N \begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$ en el que R_1 y R_2 representan cada uno, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, o juntos representan un grupo alquileno posiblemente no saturado que tiene 4 o 5 átomos de carbono, son preparados haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula 2 con un compuesto de la fórmula 3, en la que R_1 y R_2 representan cada uno un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o juntos representan un grupo alquileno, posiblemente no saturado, con 4 o 5 átomos de carbono.

15 4.- Método de acuerdo con la cláusula 1, caracterizado porque compuestos de la fórmula 1, fórmula en la que X representa un anillo piridino, son preparados haciendo reaccionar un compuesto de fórmula 2, en el que Y representa un átomo de halógeno, con piridina.

20 5.- Un método de preparar nuevas tiobenzamidas cloradas.

317049



Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 ENE 1966

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

A handwritten signature in dark ink, written over the typed name 'Alberto de Elizaburu'. The signature is cursive and stylized, with a large initial 'A' and a long, sweeping tail that extends to the right.