

348865

P-37.081

PHN 2022
Spain
VD/IL

10 FEB 1968

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION per 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "UN METODO DE PRODUCIR NUEVAS COMPOSICIONES HERBICIDAS" (Clase Internacional AO1n CO7c).

9.2.1968



La invención se refiere a compuestos convertidos en el suelo en 2,6-diclorobenzonitrilo. El 2,6-diclorobenzonitrilo es un compuesto conocido que influye sobre el crecimiento de las plantas y es utilizado como el constituyente activo en composiciones para influir sobre el crecimiento de las plantas.

El uso de 2,6-diclorobenzonitrilo en composiciones herbicidas involucra unas pocas desventajas, tales como la solubilidad menos satisfactoria del 2,6-diclorobenzonitrilo en agua, debido a lo cual el compuesto se difunde lentamente en el suelo y el efecto de la composición en profundidad es limitado, y la volatilidad comparativamente alta del 2,6-diclorobenzonitrilo, que es poco deseable para ciertas formas de las composiciones.

La solicitante ha encontrado que es posible eligiendo constituyentes de reacción adecuados entre otros un compuesto convertido en el suelo en 2,6-diclorobenzonitrilo, obtener sustancias que tienen una volatilidad comparativamente pequeña, teniendo además una actividad herbicida satisfactoria, dado que los compuestos resultantes se descomponen en el suelo y se forma finalmente entre otros, 2,6-diclorobenzonitrilo.

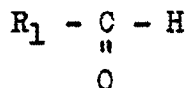
Se ha encontrado, particularmente, que este resultado puede obtenerse haciendo reaccionar un aldehído alifático o aromático que puede estar sustituido, con 2,6-diclorotiobenzamida y ya sea con una segunda molécula de esta tiobenzamida o con una tioamida alifática o aromática sustituida o no sustituida o con un carbonitrilo alifático sustituido o no sustituido.

En particular los compuestos de acuerdo con la



invención son producidos haciendo reaccionar 2,6-dicloro-
tiobenzamida en presencia de un ácido fuerte con un com-
puesto de fórmula.

5



en la que R₁ es un átomo de hidrógeno o un radical hidro-
carburo que tiene entre 1 y 6 átomos de carbono; que pue-
de estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, gru-
pos nitro, oxhidrilo y/o ciano, siendo el producto de...

10

reacción intermediario hecho reaccionar simultánea o subse-
cuentemente con un compuesto de fórmula.



en la que

15

R₂ es un radical hidrocarburo que tiene 1 a 6 átomos de
carbono que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de
halógeno, grupos nitro, oxhidrilo y/o ciano, un grupo
amino o un grupo mono o dialquil amino sustituido en que
el grupo alquilo tiene 1 a 6 átomos de carbono, y con el
que el último grupo puede formar una estructura cíclica y

20

R₃ es un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbo-
no, que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de haló-
geno, grupos nitro, oxhidrilo y/o ciano, después de lo
cual el compuesto puede ser separado de la sal.

25

Las reacciones pueden realizarse con los cons-
tituyentes de reacción como tales, pero debe preferirse
realizar las reacciones en un solvente inerte.

30

Solventes adecuados son, por ejemplo, hidrocar-
buros alifáticos tales como éter de petróleo, hexano, hep-
tano, octano, los hidrocarburos aromáticos tales como ben



ceno, tolueno, xileno, éteres tales como éter dietílico, éter di-isopropílico, y varios otros solventes orgánicos tales como acetona, cloroformo, dioxano o tetracloruro de carbono, preferiblemente se usa como solvente dioxano o un hidrocarburo aromático, particularmente tolueno. Las reacciones pueden realizarse a temperatura ambiente o calentando la mezcla de reacción, en cuyo caso la temperatura más alta es el punto de ebullición de la mezcla de reacción. Las reacciones deben efectuarse en un medio ácido.

A fin de obtener un medio ácido, se agrega a la mezcla de reacción, un ácido fuerte, por ejemplo un ácido fuerte inorgánico tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Dado que durante las reacciones se desarrolla agua, es deseable reducir al mínimo la concentración de agua en la mezcla de reacción, siendo por lo tanto agregado el ácido como tal (por ejemplo ácido clorhídrico gaseoso) o en una solución concentrada.

El agua producida en la mezcla de reacción, si fuera deseable puede ser ligada por medio de una sustancia ligante de agua inerte tal como Na_2SO_4 .

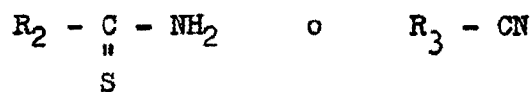
Después de la reacción de la 2,6-diclorotio-benzamida con el aldehído el producto de reacción puede ser aislado para hacerlo reaccionar con el compuesto de fórmula



También es posible realizar las dos reacciones sin separar el producto intermedio, en cuyo caso después de terminada la primera reacción se agrega un compuesto de



fórmula

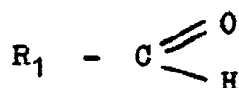


5 al medio de reacción o las dos reacciones se realizan simultáneamente agregando al producto de partida, esto es; la 2,6-diclorotiobenzamida tanto el aldehído como el compuesto de fórmula



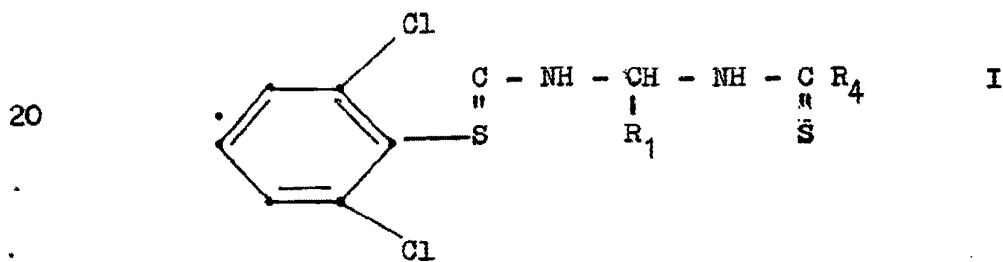
10 simultáneamente o de manera sustancialmente simultánea.

Si se hace reaccionar 2,6-diclorotiobenzamida con un compuesto de fórmula

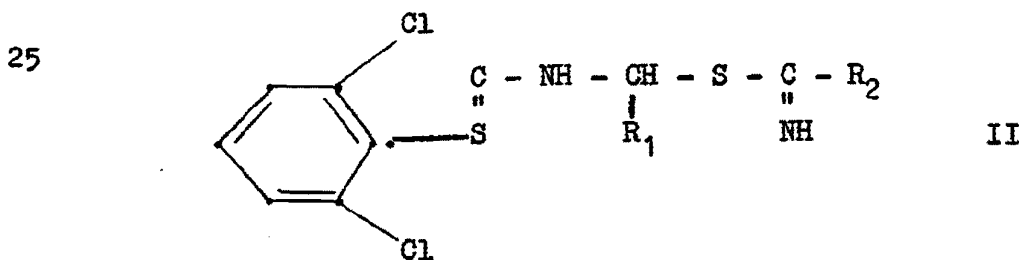


15 y un compuesto de fórmula $R_2 - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH}_2$ se obtienen compues

tos de estructura



o de estructura



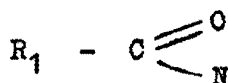
30 fórmulas en las que R_1 y R_2 tienen los significados antes mencionados y R_4 es un radical hidrocarburo que tie-



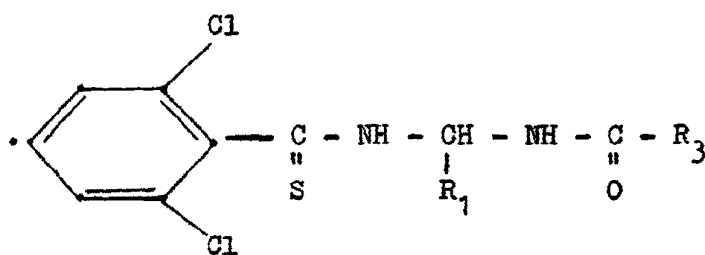
ne 1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, grupos nitro, oxhidrilo y/o ciano.

5 La estructura resultante depende íntimamente de la identidad de R_1 y R_2 . Si R_1 es un grupo que comprende un núcleo fenilo y R_2 no es un grupo amino o un grupo amino sustituido, se obtienen compuestos de estructura I, mientras que si R_1 no comprende un núcleo fenilo, se obtienen compuestos de estructura II que, si R_2 es grupo hidrocarburo que tiene 1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, grupos nitro oxhidrilo y/o ciano, pueden ser convertidos por calentamiento en los correspondientes compuestos de estructura I.

15 En la reacción de 2,6-diclorotiobenzamida con un compuesto de fórmula.



20 y un compuesto de fórmula $R_3 - CN$, se obtienen compuestos de fórmula



25 luego de la hidrólisis de la mezcla de reacción, fórmula en la que R_1 y R_3 tienen los significados prededentemente mencionados.

30 La hidrólisis se realiza de manera conocida. Por ejemplo, una solución acuosa de un ácido inorgánico

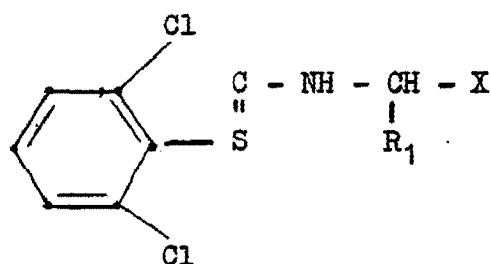


tal como HCl y H₂SO₄, un ácido (de Lewis) tal como BF₃ y AlCl₃ o un ácido orgánico tal como ácido acético, puede ser agregada a la mezcla de reacción, después de lo...: cual la hidrólisis se realiza cuantitativamente por calentamiento.

5

Los compuestos de acuerdo con la invención son sustancias químicas de fórmula

10



así como las sales y sales de adición de cristalización de los mismos, fórmula en la que

15

R₁ es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, grupos nitro oxhidrilo y/o ciano, y

20

X es un grupo R₂ - C(=S) - NH -, o

R₃ - C(=O) - NH -, o

R₄ - C(=S) - NH -

25

grupos en que R₂ y R₃ tienen los significados antes mencionados y

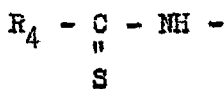
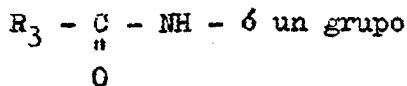
R₄ es un grupo hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, grupos nitro, oxhidrilo y/o ciano.

30

sobreentendiéndose que, si R₁ comprende un núcleo fenilo



X es un grupo



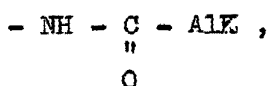
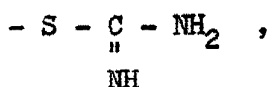
5

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser utilizados en composiciones para combatir el crecimiento de plantas indeseables, y tienen actividad tanto en tratamiento de pre-emergencia como en tratamiento de post-emergencia de malézas,

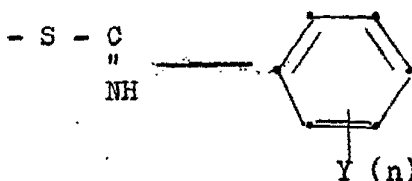
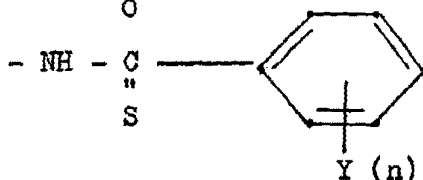
10

De la búsqueda que conduce a la presente invención se ha encontrado que son activos particularmente los compuestos en que R₁ es un átomo de hidrógeno y X es un grupo

15



20



25

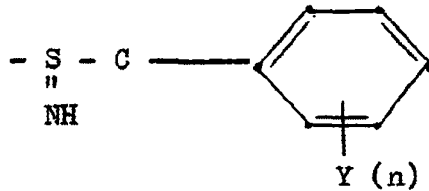
grupos en que AlK es un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono e Y es un átomo dehalógeno, un grupo nitro, oxhidrilo o ciano, pero preferiblemente un átomo de halógeno y particularmente un átomo de cloro, y n = 0, 1, 2 o 3 y compuestos en que R₁ es un grupo alquilo con 1 a

30



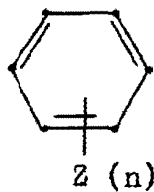
6 átomos de carbono y X es un grupo

5



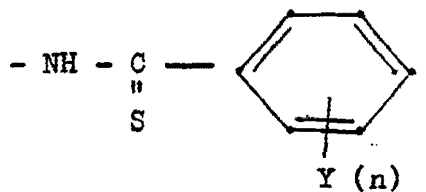
en que Y tiene el significado antes mencionado, y además, compuestos en que R₁ es un grupo

10



y X es un grupo

15



20

grupos en los que Y y Z son átomos de halógeno, grupos nitro, oxhidrilo o ciano; pero preferiblemente átomos de halógeno, particularmente átomos de cloro y n = 0, 1, 2 o 3.

25

El efecto de pre-emergencia de los compuestos de acuerdo con la invención se ha encontrado entre otros, en una serie de pruebas en que varias semillas de malezas, por ejemplo, semillas de Galium aparine, Senecio vulgaris, Alopecurus agrestis, Matricaria inodora, Stellaris media y Avena Fatua, fueron tratadas con soluciones acuosas de varios compuestos de acuerdo con la invención, en dosis correspondientes a 1,3 o 5 kgr de sustancia activa por hectárea.

30

Unas pocas semanas después del tratamiento de



las semillas mediante los compuestos de acuerdo con la invención, se controló si las semillas habían germinado y en que porcentaje. Las pruebas se realizaron bajo condiciones húmedas y secas. Las pruebas mostraron que los siguientes compuestos:

5 Clorhidrato de S-(2,6-diclorotiobenzamido-metilen)2,6-dicloroisotiobenzamida
S-(2,6-diclorotiobenzamido-metilen)-2,6-dicloroisotiobenzamida.

10 Clorhidrato de S-(2,6-diclorotiobenzamido(metil)-metiliden(-2,6-dicloroisotiobenzamida).

Clorhidrato de S-(2,6-diclorotiobenzamido-(etil) metiliden (-2,6-dicloroisotiobenzamida).

15 Clorhidrato de S-(2,6-diclorotiobenzamido-(1-n-pentano)-metiliden(-2,6-dicloroisotiobenzamida).

Clorhidrato de N-isotioroametil-2,6-diclorotiobenzamida.

N-acetoamidometil-2,6-diclorotiobenzamida.

Bis-diclorotiobenzamidametano.

20 N-(2,6-diclorotiobenzamido-(2,6-diclorofenil)metiliden(-2,6-diclorotiobenzamida).

N-(2,6-diclorotiobenzamido-(4-OH-3,5-diodofenil)metiliden(2,6-diclorotiobenzamida).

25 tenían una actividad de pre-emergencia muy satisfactoria y aún con dosis de 1 kg/hect. producían inhibición de germinación de 80 a 100%.

El efecto de poste-emergencia de los compuestos de acuerdo con la invención se encontró en una serie de pruebas en que varias malezas tales como Avena fatua, Stellaris media, Sinapie arvensis y Amaranthus retroflexus
30 fueron pulverizadas con una dispersión acuosa de los com-



puestos activos, también en dosis de 1,3 o 5 kgr/hect.

Esta serie de pruebas mostró que los compuestos de acuerdo con la invención tienen un interesante efecto sobre plantas jóvenes y adultas, teniendo particularmente el clorhidrato de S-(2,6-diclorotiobenzamida-(metil)-metiliden(-2,6-dicloroisotiboenzamida y el clorhidrato de S-(,2,6-diclorotiobenzamida-(etil)-metiliden (-2,6-dicloroisotiboenzamida un efecto de pre-emergencia satisfactorio. Además se encontró que los compuestos de acuerdo con la invención no son dañinos para la vegetación leñosa y pueden ser usados entre otros, para combatir selectivamente malezas en cultivos de árboles, por ejemplo, para combatir malezas en huertos.

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser usados, si fuera deseable, en unión con otros compuestos herbicidas activos en una composición adecuada para combatir malezas, por ejemplo, en forma de un polvo humectable, fumigante, aceite miscible, gránulos, solución o dispersión.

Herbicidas adecuados para ser usados, junto con los compuestos de acuerdo con la invención, en composiciones herbicidas son, por ejemplo, herbicidas activos tales como:

Acido 2,4-diclorofenoxi acético

Acido 2,4,5-triclorofenoxi-acético

Acido 2-metil-4-clorofenoxi acético

Acido-(2-metil-4-clorofenoxi) propiónico

Herbicidas cuaternarios tales como:

Dibromuro de 1-1'-etilen-2'2'-dipirridilio

Dibromuro de 1-1'-dimetil-4-4'-dipirridilio

Triazinas tales como:



- 2-cloro-4,5-bisetilamino-s-triozina,
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina
2-cloro-4,6-bis-isopropilamino-s-triazina,
Derivados de urea tales, como:
- 5 1-fenil-3,8-dimetilurea.
1-(4'-clorofenil)-3,3-dimetilurea
1-(4'-clorofenil)-3-metoxi-3-metilurea
1-(4'-clorofenil)-3- $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]$ 3-(butin-1) $\left[\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right]$ -3-metilurea
1-(4'-bromofenil)-3-metoxi-3-metilurea
- 10 1-(3',4'-diclorofenil)-3,3-dimetilurea
1-(3',4'-diclorofenil)-3-metoxi-3-metilurea
1-(3'-cloro-4' bromofenil)-3-metoxi-3-metilurea
1-(3'-trifluorometilfenil)3,3-dimetilurea
1- $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]$ p(4'-clorofenoxi) fenil $\left[\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right]$ -3,3-dimetilurea
- 15 Fenoles tales como:
2,6-diclor-4-cianofenol
2,6-dibromo-4-cianofenol
2,6-diiodo-4-cianofenol
4,6-dinitro-ortocresol
- 20 2-sec.butil-4,6-dinitrofenol,
Pentaclorofenol
Acidos grasos clorados tales como:
Acido monocloro-acético
Acido tricloro-acético
- 25 Acido alfa,alfa-dicloropropionico
Acido alfa,alfa-beta-tricloropropiónico
y además:
3-amino-1,2,4 triazol
Acido 3,6-endoxo-hexahidro-oftálico
- 30 Hidrazina de ácido maleico,



- Acido 2,3,6-triclorobenzoico
Acido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico
1(3'-4'-diclorofenil)-3-metil-2-pirrolidinona,
1-(3'-cloro-4'-metilfenil)-3-metil-2-pirrolidinona,
N,N-dimetil-2,2,-difenilacetamida,
2,3,5-tricloropiridona-4
Acido 4-amino-3,5,6-tricloro-alfa picolinico
5-amino-4-cloro-2-fenil-3-(2H)-piridazinona
3-ciclohexil-5,6-trimetilenuracilo
2,6-dinitro-N,N-dipropil-alfa, alfa-trifluoro-
-p-toluidina,
3-isopropil-5-bromo-6-metil-uracilo
Acido 3-amino-2,5-diclorobenzoico
Acido 2,3,6-triclorofenil-acético
Acido 2,6-dicloro-3-metoxi-benzoico, y
(3-clorofenil)-isopropil-carbamato.

Los medios precedentemente mencionados son producidos disolviendo o mezclando uno o más compuestos de acuerdo con la invención en o con excipientes sólidos o líquidos respectivamente si fuera deseable con la adición de sustancias activadoras de superficie, adhesivos, agentes dispersantes, emulsificadores y agentes humectantes. Excipientes sólidos son, por ejemplo, los minerales naturales tales como dolomita, arcilla, cal, atapulgita, y los excipientes producidos sintéticamente tales como silicato de calcio sintético. Excipientes líquidos son, por ejemplo, tolueno, xileno, cetonas alifáticas, alielinas y aromáticas tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona o mezclas de los mismos con hidrocarburos.

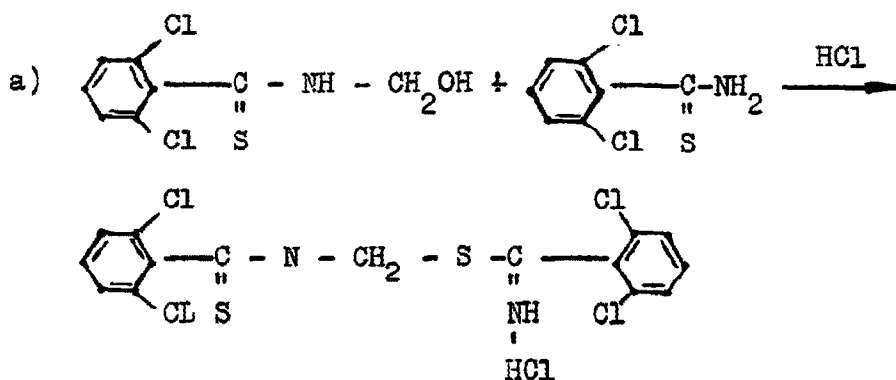
La invención será descrita más detalladamente



con referencia a unas pocas realizaciones.

I.- EJEMPLOS DE PRODUCCION.

1.- Clorhidrato de S-(2,6-diclorotiobenzamido-metilen)-2,6-dicloroisotiobenzamida.

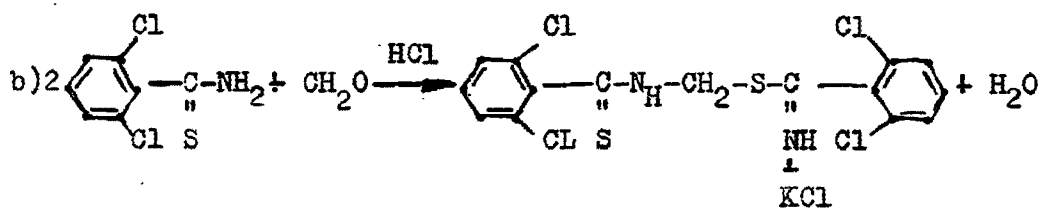


5

A través de una solución de 4,72 gr (0,02 mol) de (n-hidroximetil)-2,6-diclorotiobenzamida y 4,12 gr (0,02 mol) de 2,6-diclorotiobenzamida en 100 ml de benceno se hizo pasar durante 1,5 horas a 30°C HCl gaseoso.

10

Luego se continuó este procedimiento durante media hora a 50 - 60°C. Durante la reacción la mezcla fué agitada. El producto precipitado fué filtrado y secado al vacío. Rendimiento 9,21 gr (100%). Punto de fusión 176-179°C (descomposición).



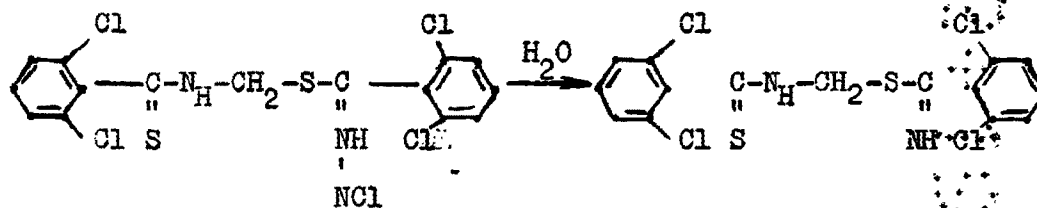
15

10,3 gr (0,05 mol) de 2,6-diclorotiobenzamida fueron disueltos calentándolos a 50-60°C en 125 ml de benceno. Luego se hizo pasar HCl gaseoso y se agregaron 0,75 (0,025 mol) de paraformaldehído. El paraformaldehído se disolvió pronto. Poco después el producto comenzó a sedimentar. La reacción realizada con agitación y haciendo pa-



sar HCl gaseoso requirió 1,5 horas. La mezcla de reacción fué enfriada y filtrada. El producto fué calentado al vacío a 80-100°C durante 2,5 horas. Rendimiento 10,4 gr (96%). Punto de fusión 175-176°C.

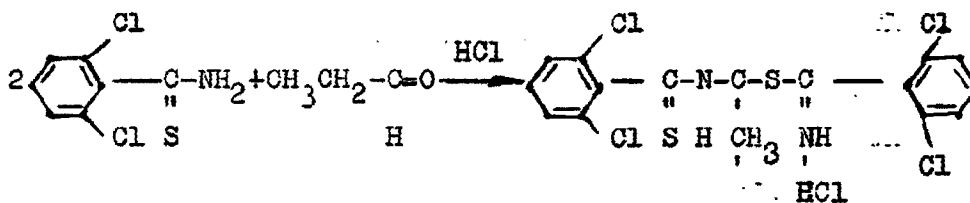
5 2.- S-(2,6-diclorotiobenzamidometilen)-2,6-dicloroisotio-
benzamida



+ HCl

10,0 gr (0,02 mol) de Clorhidrato de S-(2,6-diclorotiobenzamida metiliden)-2,6-dicloroisotiobencamida fueron agitados a temperatura ambiente durante 2,5 horas con 200 ml de agua. La sustancia sólida fué filtrada al vacío y secada en un desecador al vacío sobre CaCl₂. El rendimiento fué de 7,7 gr (92%). Punto de fusión 120-122°C.

3.- Clorhidrato de S-(2,6-diclorotiobenzamido (metil)-metiliden)-2,6-dicloroisotiobenzamida.



15 A través de una solución de 2,12 gr (0,02 mol) de 2,6-diclorotiobenzamida y 0,46 gr (0,01 mol) de acetaldehído en 150 ml de benceno se hizo pasar HCl gaseoso durante 2 horas con agitación.

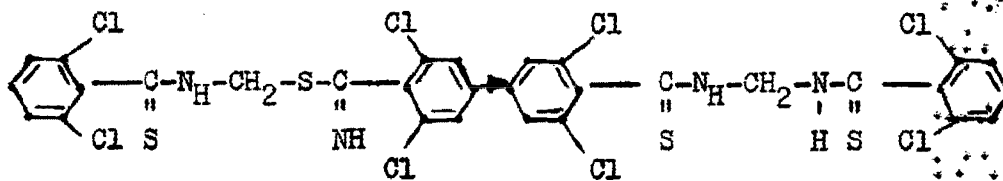
La temperatura se mantuvo por debajo de 30°C. El producto fué filtrado y secado. Rendimiento 4,45 gr (94%). Punto de fusión 140-144°C (descomposición).



que flotaba el producto fué separada por decantación del Na_2SO_4 . La mezcla fué luego agitada nuevamente durante media hora. Después de 16 horas el producto fué filtra-
do. Rendimiento 62 gr (75%). Punto de fusión 107-112°C (descomposición).

5

6.-Bis-2,6 diclorotiobenzamido metano.

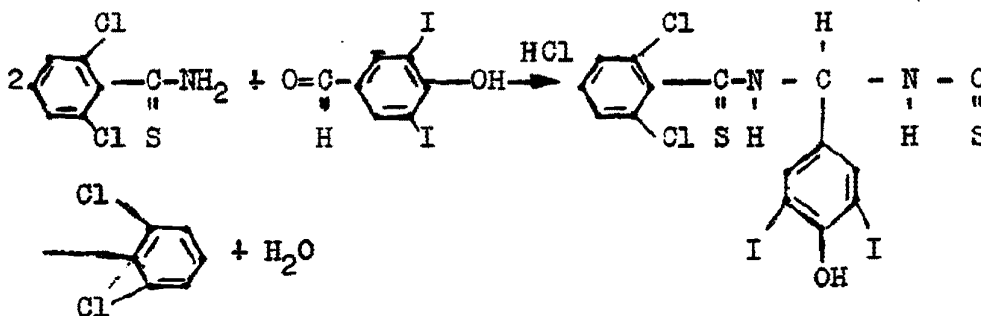


Una solución de S-(2,6-diclorotiobenzamidometilen)-2,6-dicloroisotiobenzamida en 200 ml de tolueno, fué hervida durante 4 1/2 horas a reflujo. La solución fué filtrada y luego enfriada a temperatura ambiente. El producto cristalizó y fué filtrado. Rendimiento 13,5 gr (67,5%). Punto de fusión 228-233°C.

10

7.- N-(2,6-diclorotiobenzamido (4-OH,3,5-di-iodofenil)metiliden)-2,6-diclorotiobenzamida.

15



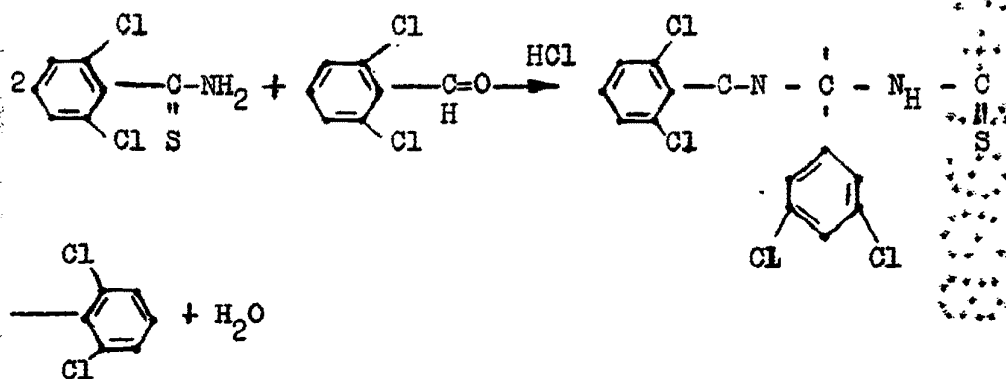
A través de una solución de 16,48 gr (0,08 mol) de 2,6-diclorotiobenzamida y 14,8 gr (0,04 mol) de 3,5-di-iodo-4-hidroxibenzaldehído en aproximadamente 450 ml de benceno se hizo pasar HCl gaseoso a intervalos. La duración total de la reacción fué de aproximadamente 100 horas, se hizo pasar HCl gaseoso durante aproximadamente 30 ho-

20



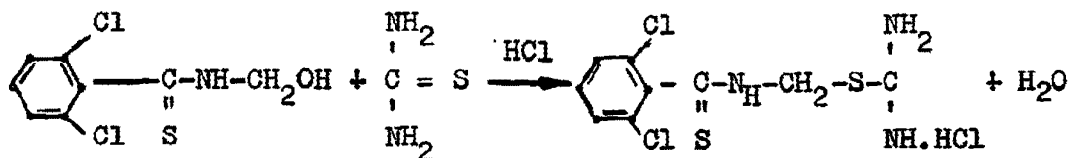
ras. La temperatura de reacción se mantuvo a aproximadamente 40°C. El producto precipitado fué filtrado. Rendimiento 14,6 gr (47,5%). Punto de fusión 205-206°C (descomposición).

5 8.- N-2,6-diclorotiobenzamido-(2,6-diclorofenil)-metiliden)-2,6-diclorotiobenzamida.



A través de una solución de 6,18 gr (0,03mol) es 2,6-diclorotiobenzamida y 2,62 gr (0,015mol) de 2,5-diclorobenzaldehído en aproximadamente 70 ml de benceno, se hizo pasar HCl gaseoso durante 2,5 horas. La temperatura fué mantenida cerca del punto de ebullición. Subsecuentemente la mezcla fué concentrada a aproximadamente 50 ml. Enfriando a 0°C cristalizó el producto. Rendimiento 3,02 gr (35%). Punto de fusión 104-106°C (descomposición).

15 9.- N-isotiourea metil-2,6-diclorotiobenzamida

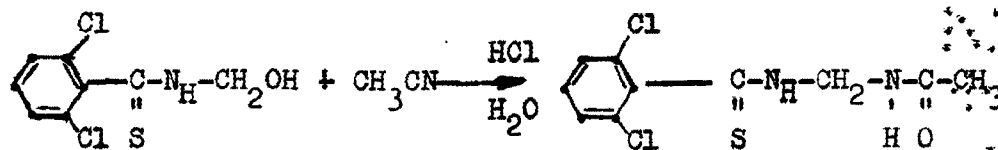


A través de una solución de 21,24 gr (0,09 mol) de N-hidrosimetil-2,6-diclorotiobenzamida y 6,84 gr (0,09 mol) de tiourea en 180 ml de dioxano más 30 ml de agua, se hizo pasar HCl gaseoso a 40-50°C durante 5 horas.



Subsecuentemente la mezcla de reacción fué evaporada hasta sequedad a presión reducida. El residuo fué cristalizado en aproximadamente 200 ml de n-butanol. Rendimiento 14,9 gr (50%). Punto de fusión 184-186°C (descomposición).

10.- N-acetamidometil-2,6-diclorotiobenzamida



Una solución de 4,80 gr (0,023 mol) de N-hidroximetil-2,6-diclorotiobenzamida en 20 ml de acetonitrilo fué saturada con HCl gaseoso. Después de 2,5 horas la solución fué filtrada y luego hervida durante 3 horas con 20 ml de ácido acético. La mezcla de reacción fué mantenida luego a temperatura ambiente durante 20 horas y luego vertida en aproximadamente 150 gr de agua helada. El precipitado cristalino fué filtrado y secado.

El producto crudo fué cristalizado en isopropanol. Rendimiento 1,67 gr (26%).

11.- Polvo

Se preparó un polvo mezclando 5 partes en peso de sustancia activa con 95 partes en peso de dolomita y moliendo la mezcla.

12.- Humectable.

Se mantuvo un humectable mezclando 50 partes en peso de la sustancia activa con 3 partes en peso de oleila midometil-laurato, 10 partes en peso de sulfonato de sodio-lignina y 37 partes en peso de kieselgur y moliendo la mezcla resultante.

13.- Aceite miscible.



Se preparó un aceite miscible disolviendo 10 partes en peso de la sustancia activa y 5 partes en peso de una mezcla de polioxietilensorbitanlaurato y dodecilo-benceno-sulfonato de calcio en 40 partes en peso de xileno y 45 partes en peso de dimetilformamida.

5 II. Ejemplo de pulverización.

8 kg. de un humectable que contenía 4 kg. de clorhidrato de S-(2,6-diclorotiobenzamido-(metil)-metileno(-2,6-dicloroisotiobenzamida, 250 gr de oleilamidomethylaurato, 750 gr de sulfonato de sodio- lignina y 3 kg. de kieselgur fueron mezclados con 10 litros de agua y luego dispersados, con agitación en agua hasta un volumen total de 1000 litros. La dispersión acuosa resultante del humectable fué pulverizada sobre un terreno de 1 hectárea. Se encontró que la composición usada tenía un efecto herbicida de pre-emergencia y post-emergencia satisfactorio sobre las malezas, semillas y raíces, en el campo tratado con la misma.

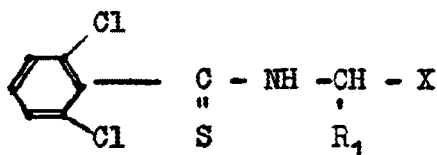
20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 3 de enero de 1967, bajo el nº 6700027, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

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:

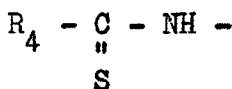
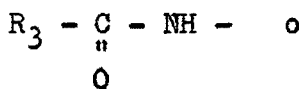
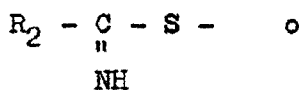
5 1.- Un método de producir composiciones de la fórmula general



así como de las sales y las sales de adición de cristalización de los mismos, fórmula en la que:

10 R_1 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno grupos nitro, oxhidrilo o ciano y

X es un grupo



grupos en los que:

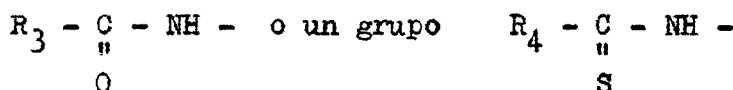
15 R_2 es un radical hidrocarburo que tiene 1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, grupos nitro, oxhidrilo o ciano, un grupo ami-



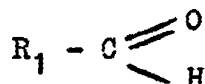
no o un grupo mono o dialquilo amino sustituido en que el grupo alquilo tiene 1 a 6 átomos de carbono y con el que el último grupo puede formar una estructura cíclica.

5 R_3 es un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, grupos nitro, oxhidrilo o ciano, y

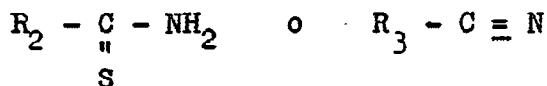
R_4 es un radical hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, grupos nitro, oxhidrilo o ciano sobreentendiéndose que cuando R_1 tiene un núcleo fenilo, X es un grupo



15 CARACTERIZADO porque se hace reaccionar 2,6-diclorotio-benzamida en presencia de un ácido fuerte con un compuesto de fórmula



20 haciendo reaccionar el producto intermedio de la reacción simultánea o subsecuentemente, con un compuesto de fórmula



25 fórmulas en las que R_1 , R_2 y R_3 tienen los significados antes mencionados después de lo cuál, si fuera necesario, el compuesto es separado de la sal.

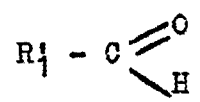
2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1

CARACTERIZADO porque las reacciones se realizan en un solvente inerte.

30 3.- Método de acuerdo con la reivindicación 2,

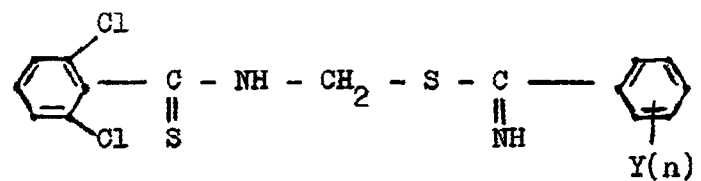


CARACTERIZADO porque se hace reaccionar 2,6-diclorotiobenzamida con un compuesto de la fórmula:



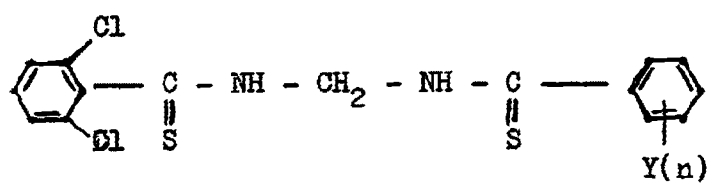
5 en la que R₁ es un átomo de H o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y haciendo reaccionar el producto intermedio de la reacción, simultánea o sucesivamente, con un compuesto de la fórmula R₃ - C ≡ N en la que R₃ tiene el significado mencionado en la reivindicación 1 siendo hidrolizado el producto de reacción.

10 6.- Método de acuerdo con la reivindicación 4, CARACTERIZADO porque son producidos compuestos de fórmula:



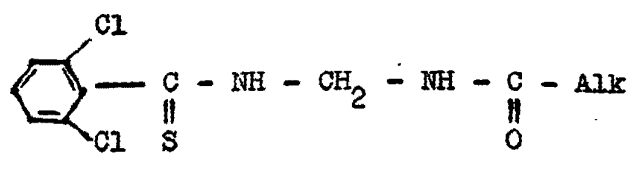
en la que Y es un átomo de halógeno, un grupo nitro, oxhidrilo o ciano y n = 0, 1, 2 o 3.

15 7.- Método de acuerdo con la reivindicación 4, CARACTERIZADO porque son producidos compuestos de la fórmula



en la que Y es un átomo de halógeno, un grupo nitro, oxhidrilo o ciano y n = 0, 1, 2 o 3.

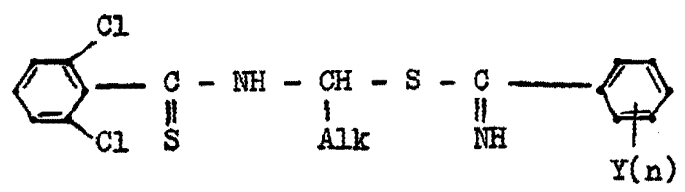
20 8.- Método de acuerdo con la reivindicación 5, CARACTERIZADO porque son producidos compuestos de la fórmula:



en la que Alk es un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono.

5

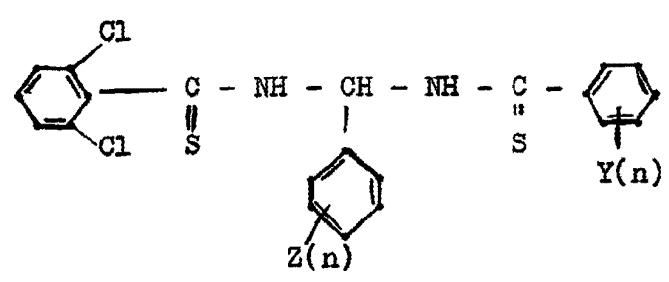
9.- Método de acuerdo con la reivindicación 4 CARACTERIZADO porque son producidos compuestos de la fórmula



en la que Alk es un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono e Y es un átomo de halógeno, un grupo nitro, oxhidrilo o ciano y n = 0, 1, 2 o 3.

10

10.- Método de acuerdo con la reivindicación 3 CARACTERIZADO porque son producidos compuestos de fórmula



en la que Y y Z son átomos de halógeno, grupos nitro, oxhidrilo o ciano y n = 0, 1, 2 o 3.

15

11.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 6, 7 y 9 CARACTERIZADO porque Y es un átomo de halógeno.

12.- Método de acuerdo con la reivindicación 11 CARACTERIZADO porque Y es un átomo de cloro.

13.- Método de acuerdo con la reivindicación



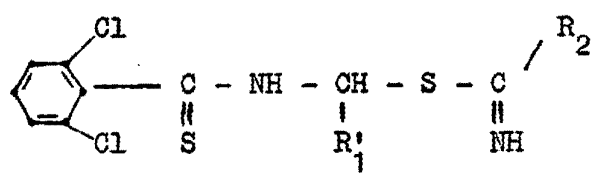
10 CARACTERIZADO porque Y y Z son átomos de halógeno.

14.- Método de acuerdo con la reivindicación

13 CARACTERIZADO porque Y y Z son átomos de cloro.

15.- Método de acuerdo con la reivindicación 4

5 CARACTERIZADO porque es producida la sal de un ácido inorgánico fuerte de compuestos de fórmula:



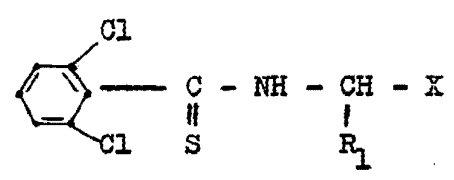
en la que R₁ y R₂ tienen el significado mencionado en la reivindicación 4.

16.- Método de acuerdo con la reivindicación 15

10 CARACTERIZADO porque se produce la sal de ácido clorhídrico.

17.- Método de acuerdo con la reivindicación 1

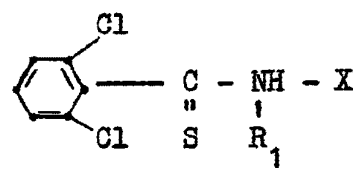
CARACTERIZADO porque se produce el producto de adición de benceno o dioxeno de los compuestos de fórmula



15 en la que R₁ y X tienen los significados mencionados en la reivindicación 1.

18.- Método de producción de una composición

herbicida CARACTERIZADO porque un compuesto de la fórmula

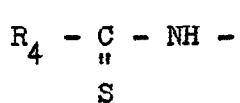
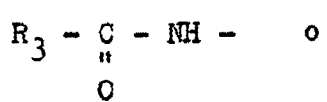
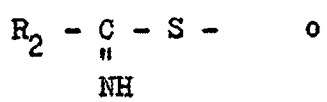


20 o una sal o una sal de adición de cristalización del mismo, fórmula en la que:

R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo con



1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, grupos nitro, oxhidrilo o ciano y X es un grupo



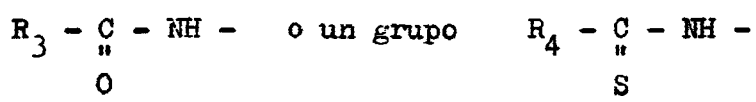
grupos en los que

5 R_2 es un grupo hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono; que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, grupos nitro, oxhidrilo o ciano, un grupo amino, un grupo mono o dialquil amino sustituido en el que el grupo alquilo tiene 1 a 6 átomos de carbono y con el que el último grupo puede formar una estructura cíclica, y

10

R_3 es un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, grupos nitro, oxhidrilo o ciano, y R_4 es un radical hidrocarburo con 1 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con 1 a 3 átomos de halógeno, grupos nitro, oxhidrilo o ciano, sobreentendiéndose que cuando R_1 tiene un núcleo fenilo, X es un grupo

15



es mezclado con excipientes sólidos o líquidos.

19.- Método para combatir plantas indeseables

20 CARACTERIZADO porque se utiliza una composición herbicida preparada por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.



20.- Un método de producir nuevas composiciones herbicidas.

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

5 La presente Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

R 6 FEB 23 1968
MADRID,

P.A.

[Handwritten signature]
Ministro de Fomento
F. P. S. P.

RM