

349228

P - 37.314

NSKK 189

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años

a nombre de NIPPON SODA KABUSHIKI KAISHA

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en Nº 4, 2-chome, Ote-machi, Chiyoda-ku,
Tokyo-to, Japón

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NUEVOS N-
ACILBENZOHIDROXAMATOS" (Clase Internacional C07c)

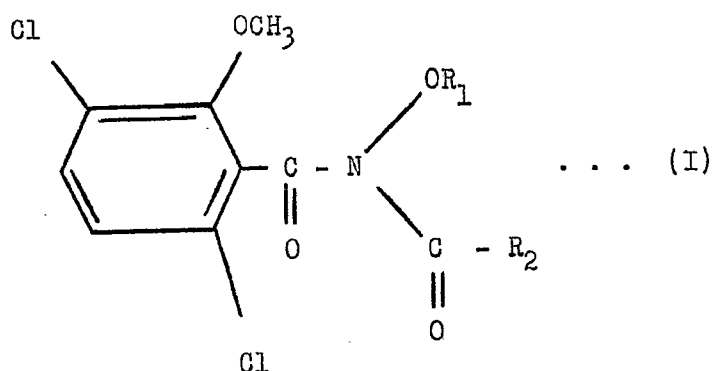


Este invento se refiere a nuevos N-acil-benzohidroxamatos que tienen actividad acaricida, y a un nuevo procedimiento para la preparación de los mismos.

Los nuevos compuestos del presente invento están caracterizados por la fórmula (I)

5

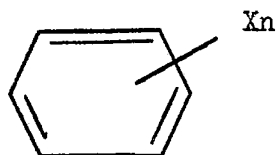
10



15

en que R_1 representa un radical alcohilo, alquenilo o alquinilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono y R_2 representa

20



25

(en que X es un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, grupo nitro, radical alcohilo o radical alcoxi que tiene 1 a 3 átomos de carbono y n es un número entero de 0 a 5), haloalcohilo, alquenilo o alquinilo que tiene 1 a 5 átomos de carbono o alcohilo que tiene 1 a 11 átomos de carbono,

30

Estos compuestos poseen actividades acaricidas contra ácaros fitófagos incluyendo diversos ácaros que resultan resistentes contra los órgano-fosfatos y la 2,4,5,4'-tetracloro difenil sulfona que se han utilizado

2-4-68



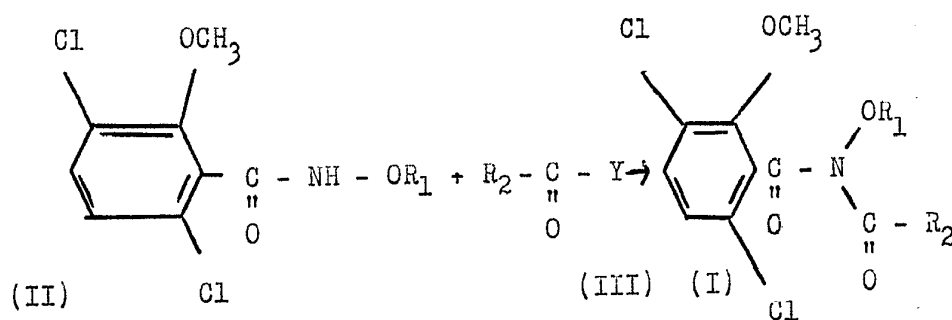
ahora ampliamente para la represión de los ácaros.

Los compuestos del invento tienen baja toxicidad para los mamíferos.

Los compuestos de este invento pueden ser preparados de acuerdo con la siguiente ecuación

5

10



15

En la fórmula, Y representa el resto de reaccionantes de acilación capaces de formar N-acilbenzoatos (I) por reacción de condensación, por ejemplo, Y es cloro, bromo ó $-\text{O}-\text{C}-\text{R}_2$.

20

25

Usualmente, el procedimiento del invento se realiza en un disolvente inerte apropiado o sin disolvente a 70-140°C, y la reacción termina entre 1 hora y 10 horas. Como disolvente inerte, se pueden emplear preferiblemente benceno, tolueno, xileno, acetona y tetraclorometano. En algunos casos, la reacción transcurre de forma suave por utilización de reaccionantes que ajustan el pH, tales como acetato de sodio y acetato de potasio. Cuando se utilizan halogenuros de acilo como reaccionantes de acilación, la reacción puede ser activada por utilización de una base tal como dietilanilina, hidróxido de sodio y carbonato de potasio.

30

Después que se ha terminado la reacción, el

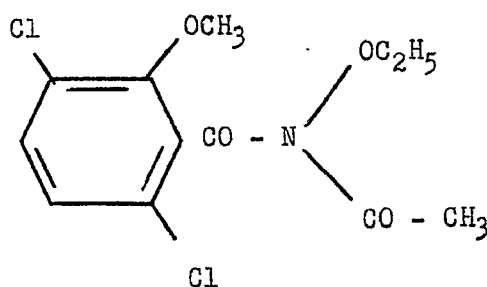


compuestos es aislado de la mezcla de reacción empleando
tratamientos bien conocidos. Por ejemplo, la mezcla de
reacción es vertida en hielo y agua y los cristales son
obtenidos separando por filtración desde el disolvente.
5 En el caso en que la sustancia oleosa se separa en
agua helada, la mezcla de reacción puede ser extraída por
un disolvente tal como cloroformo, y después de lavar con
solución acuosa diluída de NaOH, esta solución es lavada con
10 do con agua y es secada, y después el disolvente es separa-
do por destilación. Se obtiene el producto buscado en
forma de cristales o de aceite.

Además, si es necesario, se puede hacer
reaccionar la sal de sodio del compuesto II con el
compuesto III, a 0-140°C, en un disolvente inerte apro-
piado, tal como acetona y xileno. El método antes men-
15 cionado de preparación es nuevo y tiene rendimientos
superiores de los compuestos.

Con el fin de facilitar una clara compre-
sión del invento, se describen las siguientes realizacio-
20 nes específicas preferidas.

Ejemplo 1. Preparación de

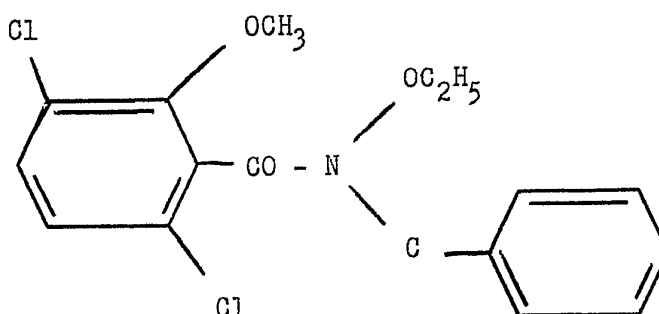


30 Se mezclan y calientan a reflujo a 100-120°C,
durante aproximadamente 1 hora, 5,3 g (0,02 moles) de 3,6-



dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo y 2,6 g (0,025 moles) de anhídrido acético. La mezcla de reacción es vertida en agua helada, y después precipita el producto sólido. El producto sólido es recogido por filtración y es disuelto en cloroformo. La solución en cloroformo es agitada con solución acuosa al 2% de hidróxido de sodio para retirar el material de partida de benzohidroxamato de etilo, y es lavado con agua y secado. La solución es destilada para eliminar el disolvente, y se obtienen 6,1 g de producto a partir del residuo. Los cristales puros, de p. de f. 74-76°C de N-acetil-3,6-dicloro-2-métoxi-benzohidroxamato de etilo, se obtienen por recristalización a partir de éter y éter de petróleo.

Ejemplo 2: Preparación de



5,3 g de 3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo y 2,8 g de cloruro de benzoilo son añadidos a 30 ml de xileno, y la mezcla es calentada a reflujo, hasta que termina el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, durante aproximadamente 3 horas. La mezcla de reacción es evaporada a presión reducida para dar 6 g de sustancia oleosa de color amarillo claro. El producto, N-benzoil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo, se obtiene por recristalización a partir de éter y éter de petróleo.

2-3-68

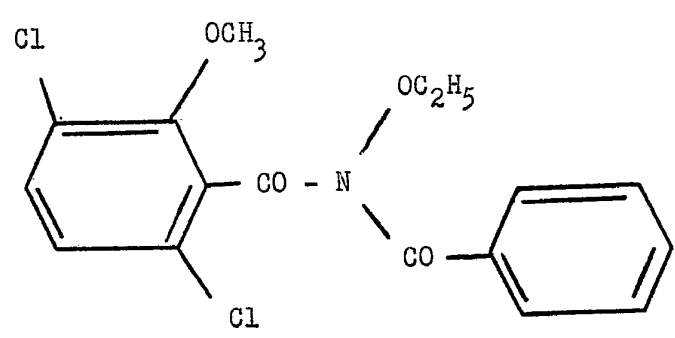


mato de etilo, de p. de f. 92-93°C, es obtenido después de recristalización de esta sustancia oleosa a partir de ligroína.

Ejemplo 3. Preparación de

5

10



15

20

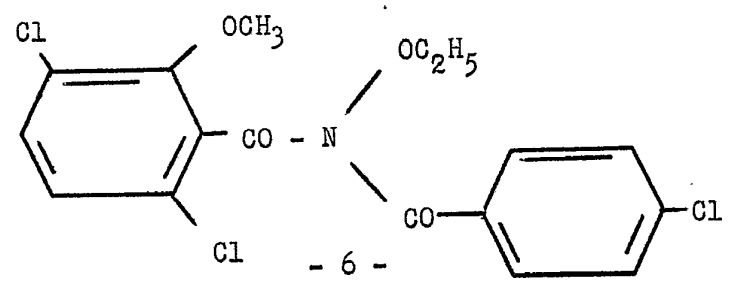
25

5,3 g (0,02 moles) de 3,6 dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo son disueltos en 30 ml de acetona que contienen 3 ml de solución acuosa al 27% de NaOH. 2,8 g (0,02 moles) de cloruro de benzoilo son introducidos por goteo en esta solución a 0-15°C y después se agita a 15-30°C. durante 5 horas. La mezcla de reacción es evaporada bajo presión reducida para eliminar el disolvente, y después de enfriar, el producto es extraído en la capa en cloroformo, agitando con la mezcla de 100 ml de solución acuosa al 2% de NaOH y de 30 ml de cloroformo. La capa en cloroformo es lavada con agua, secada y evaporada para dar una sustancia oleosa. El producto, N-benzoyl-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo, de p. de f. 92-94°C, es obtenido por recristalización a partir de éter de ligroína.

Ejemplo 4. Preparación de:

30

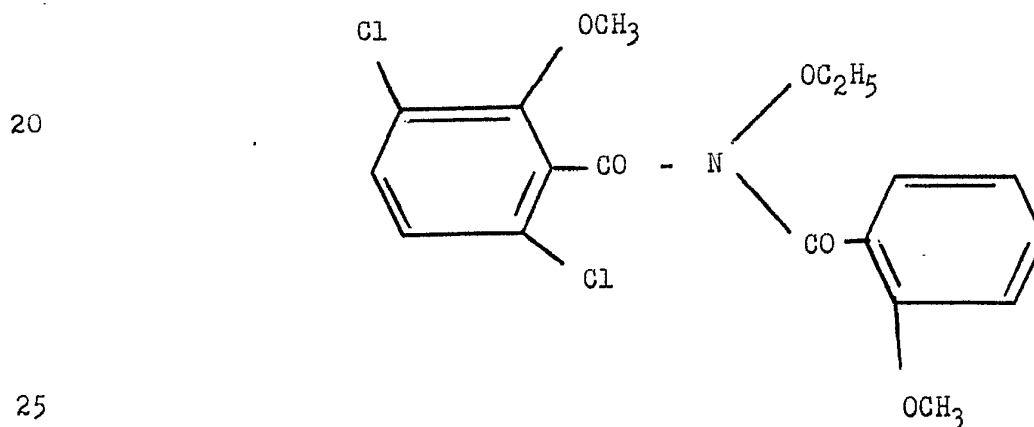
2-3-68





5,3 g de 3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxa-
mato de etilo son añadidos a una dispersión en xileno de
sodio metálico y son calentados a reflujo bajo agitación
durante 1 hora, para dar una solución transparente. Des-
pués de enfriar esta solución de sal de sodio hasta la tem-
peratura ambiente, se introducen por goteo 3,5 g de clo-
ruro de 4-clorobenzoilo en la solución y se calienta len-
tamente hasta 70°C y se sigue manteniendo a 70°C durante
1 hora. La mezcla de reacción es filtrada para eliminar
NaCl, es lavada con 20 ml de solución acuosa al 5% de
NaOH, es lavada con agua, y es secada. La solución es eva-
porada a presión reducida para dar una sustancia resinosa
de color amarillo-pardo. El producto, N-(4-clorobenzoil)-
3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo, de p. de
f. 89-90°C, es obtenido por recristalización a partir
de éter y éter de petróleo.

Ejemplo 5. Preparación de



3,1 g de 3,6-dicloro-2-metoxibenzohidro-
xamato de etilo y 5 g de carbonato de sodio anhidro son
añadidos a 50 ml de benceno, y son calentados a reflujo
durante aproximadamente 5 horas. Después de enfriar, la



1954

mezcla de reacción es tratada de acuerdo con el Ejemplo
4. La sustancia oleosa incolora es recristalizada a par-
tir de ligroína para dar 4,7 g del producto N-(2-metil-
benzoil)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo, de
p. de f. 85-86°C.

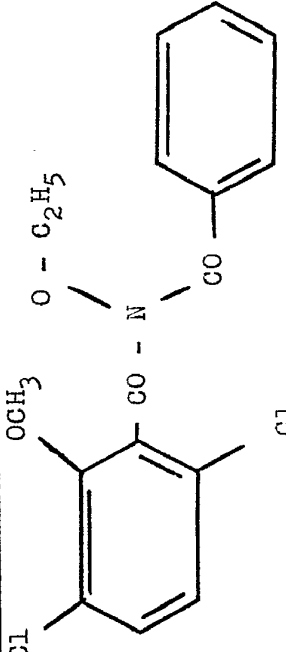
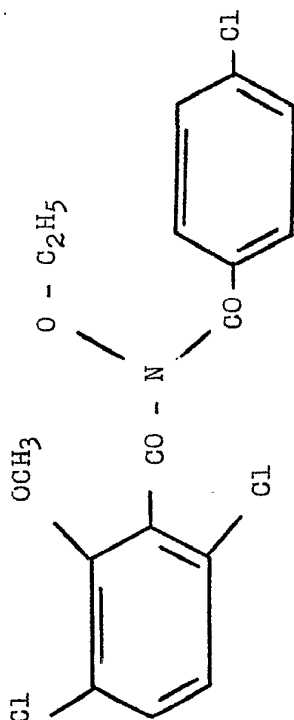
5

Además de los compuestos antes mencionados
descritos en los ejemplos precedentes, algunos compuestos
típicos del presente invento están enumerados en la Ta-
bla I.

10

Estos ejemplos y la Tabla I incluyen me-
ramente algunos de los compuestos del presente invento,
de manera que el alcance del presente invento no está
limitado solo a los compuestos enumerados en la Tabla I.

Tabla I

Nº	Estructura química	Nombre químico	P. de f. (°C) Índice de refracción
1		N-benzoil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	92 - 94
2		N-(4-clorobenzoil)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	89 - 90

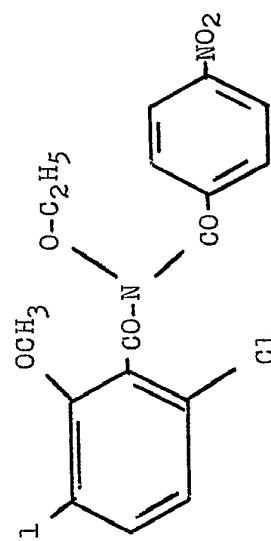
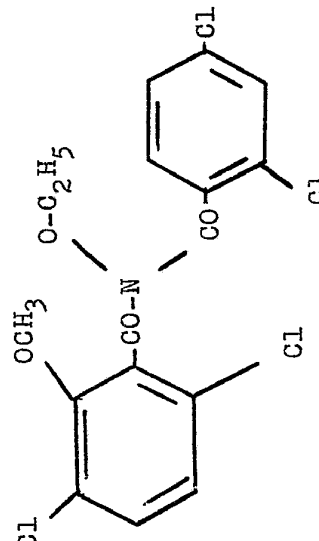


Nº	Estructura química	Nombre químico	P. de f. (°C) Índice de re- fracción
3		N-(2-clorobenzoil)-3,6-dicloro-2-metoxibenzo-hidroxiato de etilo	113 - 4
4		N-(4-metilbenzoil)-3,6-dicloro-2-metoxibenzo-hidroxiato de etilo	93 - 4



Nº	Estructura química	Nombre químico	P. de f. (°C) Índice de refracción
5		N-(4-metoxibenzoil)- 3,6-dicloro-2-metoxi- benzohidroxamato de etilo	82 - 3
6		N-(2-metoxibenzoil)- 3,6-dicloro-2-metoxi- benzohidroxamato de etilo	85 - 86



Nº	Estructura química	Nombre químico	P. de f. (°C) Indice de re- fracción
7		N-(4-nitrobenzoyl)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	95 - 96
8		N-(2,4-diclorobenzoyl)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	84 - 85



Nº	Estructura química	Nombre químico	P. de f. (°C) Índice de re- fracción
9		N-(2,4,5-triclorobenzoyl-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	20 n _D 1,5820
10		N-(3,6-dicloro-2-metoxibenzoyl)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	95 - 6

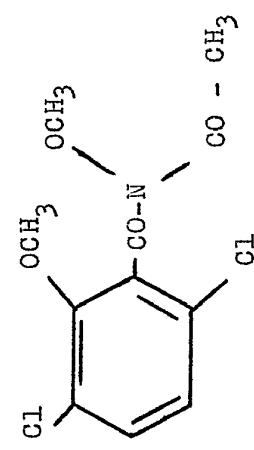
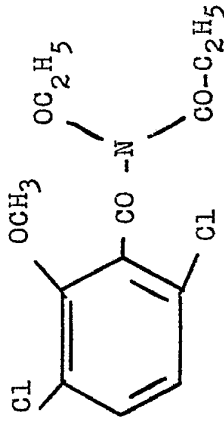


Nº	Estructura química	Nombre químico	P.de f. (°C) Índice de refracción
11		N-(4-metilbenzoil)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de alilo	103 - 105
12		N-(4-clorobenzoil)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de alilo	91 - 92



Nº	Estructura química	Nombre químico	P.de f. (°C) Índice de refracción
13		N-(4-nitrobenzoyl)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de alilo	82 - 84
14		N-(4-toluyloil)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de propargilo	20 n _D 1,5847

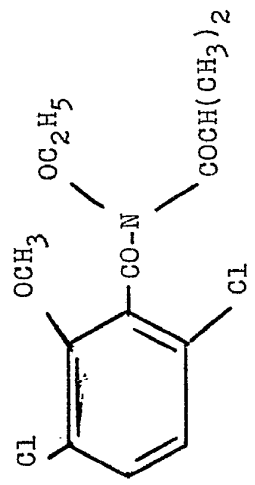
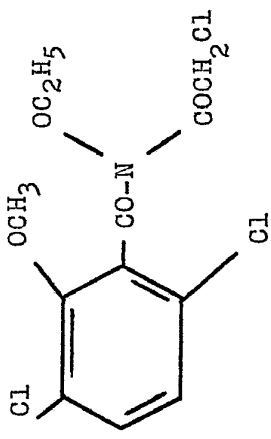


Nº	Estructura química	Nombre químico	P.de f.(°C) Índice de re- fracción
15		N-acetil-3,6-dicloro-2-metoxi- benzohidroxamato de metilo	90 - 91
16		N-acetil-3,6-dicloro-2-metoxi- benzohidroxamato de etilo	74 - 76

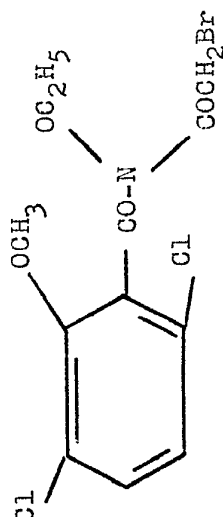
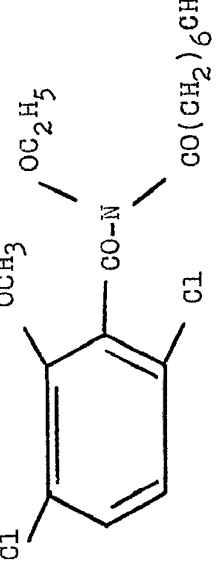


Nº	Estructura química	Nombre químico	P. de f. (°C) Índice de refracción
17		N-propionil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	20 n _D 1,5300
18		N-n-butiril-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	64 - 65

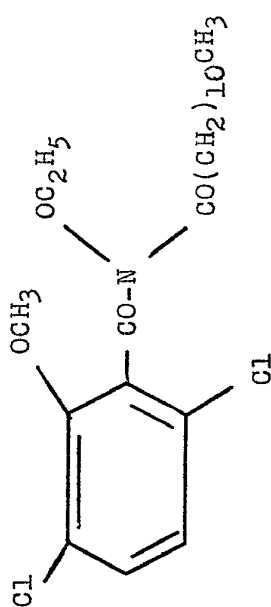
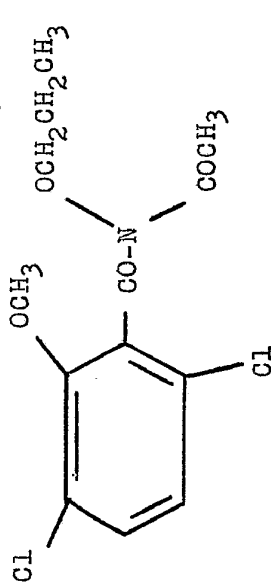


Nº	Estructura química	Nombre químico	P. de f. (°C) Índice de refracció
19		N-iso-butanoil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	20 n _D 1,5270
20		N-(cloroacetil)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	68 - 69,5

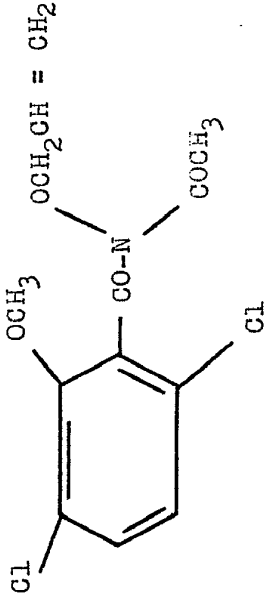
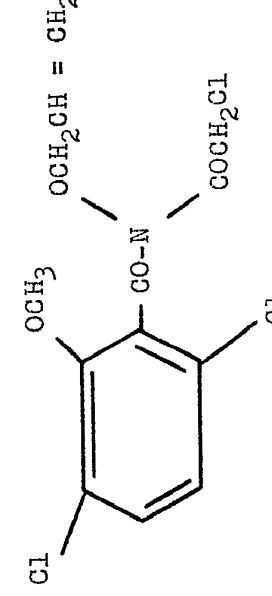


Nº	Estructura química	Nombre químico	P. de f. (°C) Índice de refracción
21		N-(bromoacetil)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	56 - 57,5
22		N-decanoil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	

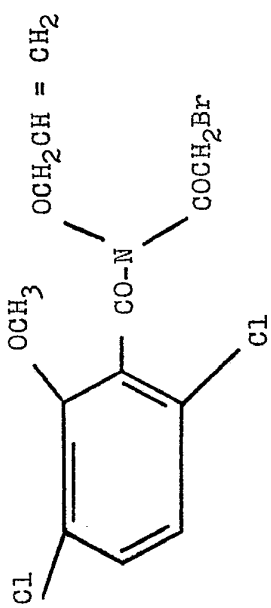
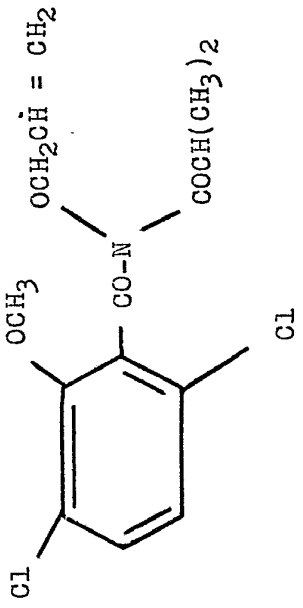


Nº	Estructura química	Nombre químico	P. de f. (°C) Índice de refracción
23		N-dodecanoil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de etilo	
24		N-acetil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de n-propilo	20 n _D 1,5270



Nº	Estructura química	Nombre químico	P. de f. (°C) Índice de refracción
25		N-acetil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de alilo	57 - 9
26		N-(cloroacetil)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de alilo	49 - 51

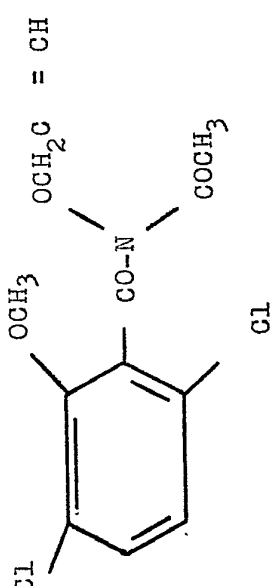


Nº	Estructura química	Nombre químico	P.de f.(°C) Índice de refracción
27		N-(bromoacetil)-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de alilo	
28		N-iso-butanoil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de alilo	20 n _D 1,5197



Nº	Estructura química	Nombre químico	P. De f. (°C) Índice de refracción
29		N-dodecanoil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de alilo	
30		N-dodecanoil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxamato de alilo	



Nº	Estructura química	Nombre químico	P. de f. (°C) Índice de refracción
31		N-acetil-3,6-dicloro-2-metoxibenzohidroxiato de propargilo	90 - 91

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100





La ventaja del invento consiste en que los compuestos enumerados en la Tabla I poseen actividades acaricidas. Usualmente, una cantidad pequeña pero eficaz de los compuestos es aplicada en una concentración de 0,0125% a 0,05% sobre plantas para combatir y erradicar las plagas. Las concentraciones de los compuestos activos en las composiciones varían según la clase de la formulación, y estos pueden ser utilizados en un margen de 10 a 80%, preferiblemente de 20 a 60%, en el polvo humectable, de 0,5 a 10%, y más preferiblemente de 5 a 10%, en el concentrado emulsificable y de 3 a 5% en el polvo para espolvorear. Los ejemplos no limitativos de la composición del invento están ilustrados de la siguiente manera:

Ejemplo 6: Polvo humectable

	Partes en peso
Compuesto 2	20
Alcoholsulfonato superior	5
Tierra de diatomeas	75

Estos fueron mezclados y desmenuzados hasta tamaño de micras en un pulverizador de chorro hasta un tamaño de partículas de 4 a 20 micras.

En la utilización práctica, la mezcla desmenuzada hasta tamaño de micras fué diluída con agua en una concentración de 0,01 a 0,05% de ingrediente activo en agua. La suspensión fue aplicada en forma de una pulverización.

Ejemplo 7: Concentrado emulsificable.

	Partes en peso
Compuesto 1	8
Alcoholarilpolioxietileno	7



Ejemplo 7 (cont.)

	Partes en peso
Dimetilformamida	45
Tolueno	40

5 Estos fueron mezclados y disueltos. En la utilización práctica, esta solución fue diluída con agua en una concentración de 0,01 a 0,05% de ingrediente activo y esta suspensión fue pulverizada.

10 Ejemplo 8: Formulación de polvo para espolvorear:

	Partes en peso
Compuesto 1	5
Alcoholarilpolioxietileno	0,1
Talco	94,9

15 Estos fueron mezclados y triturados a la forma de polvo fino. La formulación de polvo para espolvorear fué aplicada por espolvoreado en una dosis de 4 a 5 kg por área.

20 En los ejemplos 6 a 8, no se pretende limitar los agentes emulsificantes, humectantes o dispersantes, los vehículos y los disolventes a los aquí descritos.

La toxicidad para los mamíferos de los compuestos típicos, por ejemplo del compuesto 4, es de 4500 mg/kg como valor del DL₅₀ oral agudo para ratones.

25 Ejemplo 10. La actividad acaricida contra el ácaro rojo del limón, resistente contra la 2,4,5,4'-tetraclorodifenilsulfona, está mostrada en la Tabla II.

30 Unas hojas de naranjo mandarino, sobre la cual se dejaron ácaros hembra adultos vivos (*Panonychus citri*), fueron colocadas dentro de cubetas de Petri y



después se retiraron los ácaros afectados después de un día a partir de la inoculación y se pulverizaron respectivamente suspensiones en agua que contenían 0,05% del compuesto formulado en forma de concentrado emulsificable de acuerdo con el invento. Después de tres días a partir de la pulverización, se contó la mortalidad de los adultos, y después se retiraron los ácaros adultos supervivientes. Se examinó la capacidad de vida de los huevos depositados durante este período, diez días después de la retirada de los ácaros adultos supervivientes y se recontó la mortalidad de las larvas.

$$(1) \text{ Mortalidad (\%)}: \frac{(a - b)}{a} \times 100$$

a: número de ácaros vivos en las parcelas no tratadas
b: número de ácaros supervivientes en las parcelas tratadas

(2) La mortalidad de adultos, la actividad ovicida y la mortalidad de larvas están mostrados seguidamente:

0 - 49%: -
50 - 89%: +
90 - 99%: ++
100 % : +++



Tabla II

Número del compuesto	Mortalidad de adultos	Actividad ovicida	Mortalidad de las larvas
1	+++	+++	
2	+++	+++	
3	+++	+++	
4	+++	+++	
5	+++	++	+++
6	++	++	+++
7	+++	+	+++



Tabla II (cont.)

Número del compuesto	Mortalidad de adultos	Actividad ovicida	Mortalidad de las larvas
8	+++	+++	
10	++	+	+++
13	+++	+	+++
15	+++	++	+++
16	+++	+	+++
17	+++	+	++
18	+++	+++	+++

Tabla II (cont.)

Número del compuesto	Mortalidad de adultos	Actividad ovicida	Mortalidad de las larvas
19	+++	-	++
20	+++	++	++
21	+++	+++	+++
22	+++	+++	+++
23	+++	+++	+++
24	+++	+	+++

Tabla II (cont.)

Número del compuesto	Mortalidad de adultos	Actividad ovicida	Mortalidad de las larvas
25	+++	+	++
26	+++	++	+++
27	+++	++	+++
28	+++	-	+++
29	+++	+++	+++





Tabla II (cont.)

Número del compuesto	Mortalidad de adultos	Actividad ovicida	Mortalidad de las larvas
30	+++	++	++
31	+++	+++	+++
Phenkaptón $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{S}-\text{P}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2)-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (testigo)	+	-	-

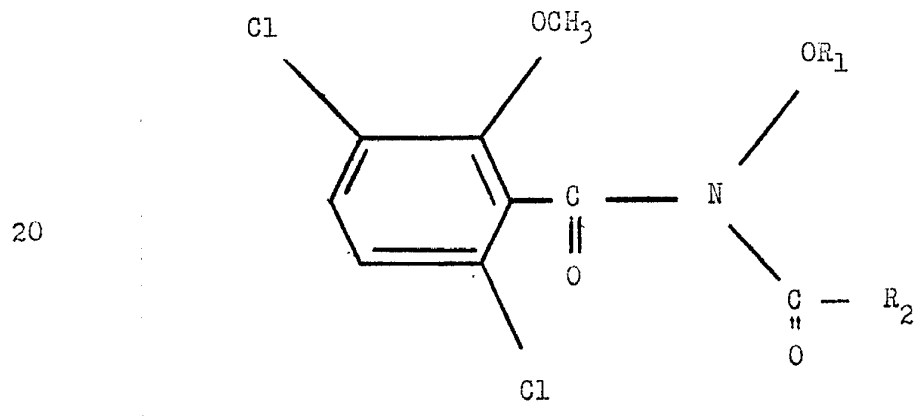


Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Japón los días, 13 de Enero de 1967, bajo el N^o 2165/1967; 22 de Febrero de 1967, bajo el N^o 12804/1967 y 30 de marzo de 1967, bajo el N^o 19770/1967, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1.- Un procedimiento para la producción de nuevos N-acilbenzohidroxamatos de la fórmula general



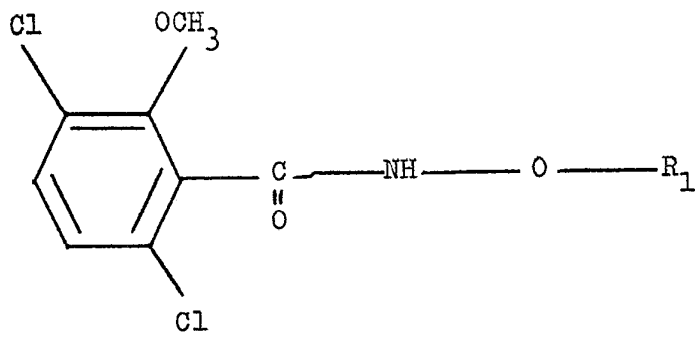
en que R representa un radical alcohilo, alqueniilo o alquinilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono, y R₂ representa



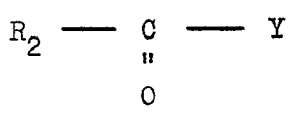
30
31-6-68



(en que X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alcohilo o un radical alcoxi que tiene 1 a 3 átomos de carbono, y n es un número entero de 0 a 5), haloalcohilo, alquenilo o alquinilo que
 5 tiene 1 a 5 átomos de carbono, o un radical alcohilo que tiene 1 a 11 átomos de carbono, en que un compuesto de la fórmula



es hecho reaccionar con reaccionantes de acilación de la fórmula



10 en que Y representa los restos de reaccionantes de acilación capaces de formar los N-acilbenzohidroxamatos por reacción de condensación.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que Y representa cloro, bromo ó - O - $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$ - R₂
 15

3.- Un procedimiento para la producción de



nuevos N-acilbenzohidroxamatos.

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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

Alberio G. ...
[Handwritten signature]

14.1.69
JJV.