

P.- 41.476

U.S. Ser.
No 748.642

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
Clase	Subclase
C01	A01
Subclase	Clase
C	N

369052



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CHEVRON RESEARCH COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

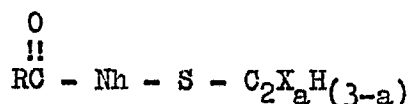
con domicilio en 100 West Tenth Street, Wilmington, Delaware
y con oficinas en 200 Bush Street, San Francisco, California, Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO PESTICIDA" (Clase Internacional A01n C07c).



Esta invención concierne a N-polihaloviniltio-carboxamidas y a su empleo como pesticidas, especialmente como nematocidas.

Las nuevas carboxamidas de la presente invención pueden representarse por la fórmula:



donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono que tiene de 0 a aproximadamente 3 sustituyentes halógenos de número atómico 17 a 35, X es un halógeno de número atómico 17 a 35 y a es 2 ó 3. Preferiblemente X es cloro, A es 3, y R es un radical hidrocarbilo 1 a 8 átomos de carbono que está exento de insaturación alifática y tiene de 0 a 2 sustituyentes cloro.

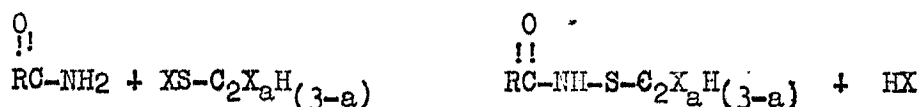
Grupos polihalovinilo representativos que pueden estar representados por $-\text{C}_2\text{X}_a\text{H}_{(3-a)}$ son triclorovinilo, 1,2-diclorovinilo, 2,2-diclorovinilo, tribromovinilo, 2,2-dibromovinilo, 1,2-dibromovinilo, 2-bromo-2-clorovinilo, y análogos.

Grupos orgánicos que pueden estar representados por R en la fórmula anterior son alcoholo, alquenilo, alquinilo, cicloalcoholo, cicloalquenilo y arilo (con inclusión de arilalcoholo y alcoholarilo). Los grupos arilo serán generalmente mononucleares. Ejemplos específicos de tales grupos son metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, propenilo, propinilo, sec-butilo, anilo, hexilo, octilo, decilo, 3-metilamilo, ciclobutilo, ciclohexilo, ciclooctilo p-metilciclohexilo, fenilo, toluilo, xililo, cumilo, bencilo, etc. Los radicales hidrocarbilo halo-sustituídos que



pueden estar representados por R incluyen cloroalcoholo,
 bromoalcoholo, clorocicloalcoholo, bromocicloalcoholo,
 bromoarilo y cloroarilo. Ejemplos específicos de tales ra-
 dicales halo-sustituídos son clorometilo, 2-cloroetilo,
 5 3-cloropropilo, 4-cloroamilo, 6-clorohexilo, p-clorociclo-
 hexilo, 2,6-diclorociclohexilo, p-bromociclohexilo, p-clo-
 rofenilo, 2,6-dibromofenilo y 2,4,6-triclorofenilo.

Las carboxamidas es de esta invención pueden pre-
 pararse haciendo reacciones un haluro de sulfenilo con una
 10 carboxamida primaria. Esta reacción se ilustra por la si-
 guiente ecuación química.



15 donde R, X y a son como se ha definido previamente. Es de-
 seable llevar a cabo esta reacción en presencia de disol-
 ventos inertes tales como sulfóxido de dimetilo, dimetil-
 formamida, acetonitrilo, dioxano, etcétera. La temperatu-
 20 ra de reacción no es crítica en general, y usualmente es-
 tará comprendida en el intervalo que va desde aproximada-
 mente -20 hasta aproximadamente 50°C, preferiblemente entre
 aproximadamente 0 y 20°C. Análogamente, tampoco es crítica
 la presión, y usualmente será la atmosférica o la produci-
 25 da por la propia reacción. Es deseable emplear proporciones
 estequiométricas de los reactivos ó un ligero exceso del
 reactivo haluro de sulfenilo.

Las carboxamidas de esta invención se pueden pre-
 parar también por deshidrohalogenación de las N-polihalo-
 30 alcoholitio-carboxamidas correspondientes. Por ejemplo, se



5 pueden deshidroclorar las N-(tetracloroetil)tió-carboxamidas para producir N-tricloroviniltió-carboxamidas. Esta deshidrohalogenación se llevará a cabo normalmente a bajas temperaturas, usualmente entre 0 y 40°C aproximadamente y en presencia de disolventes tales como benceno, tolueno, éter, cloruro de metileno, acetonitrilo y cloroformo. Normalmente se emplearán agentes de deshidrohalogenación suaves tales como aminas terciarias (tri-alcohol aminas, piridina, etc.) o carbonatos de metales alcalinos. La trietilamina es un agente preferido.

EJEMPLOS

15 Los ejemplos que siguen describen métodos que pueden utilizarse para preparar las carboxamidas de esta invención. Estos ejemplos no tienen por objeto limitar en modo alguno la invención que se describe en esta Memoria. Los porcentajes se expresan en peso.

EJEMPLO 1

20 15 g. de acetamida y 100 ml. de dimetilformamida se pusieron en un baño de hielo. Se añadieron lentamente a esta mezcla 20 g. de cloruro de triclorovinilsulfenilo recientemente destilado. Después de esta adición, se sacó el recipiente del baño de hielo y se dejó reposar durante 1 hora a la temperatura ambiente. Se añadió después al contenido del recipiente 1 litro de agua helada, con lo que se formó un precipitado. A continuación se filtró el contenido del recipiente, y se lavó con agua y hexano. Se disolvió luego el sólido en cloruro de metileno y se secó la solución sobre $MgSO_4$. Después del secado, se expulsó el cloruro de metileno, dejando 11 g. de N-tricloroviniltió



acetamida. Este compuesto, un sólido de color blanco, fundía a 79-82°C. Sus contenidos en S y Cl, por análisis, eran:

S: Calculado, 14,5%; encontrado, 14,68%

Cl: Calculado, 48,3%; encontrado, 47,90%

5

EJEMPLO 2

15 g. de N-(1,1,2,2-tetracloroetil)tió-formamida y 150 ml. de acetonitrilo se pusieron en un recipiente enfriado en un baño de hielo. Se añadieron lentamente al recipiente 7 g. de trietilamina en 20 ml. de acetonitrilo.

10

Una vez terminada la adición, se retiró el baño de hielo y se agitó la mezcla de reacción a la temperatura ambiente durante 2 horas. Pasado este tiempo, se enfrió y se filtró la mezcla. Se expulsó de este filtrado el acetonitrilo, y el producto remanente se disolvió en unos 500 ml. de cloruro de metileno. Esta solución se lavó con agua fría y se secó sobre $MgSO_4$. se filtró después y se expulsó el cloruro de metileno del filtrado, dejando un residuo sólido cristalino. Se recristalizó dos veces este residuo a partir de una mezcla de hexano y benceno para dar una pequeña cantidad de N-tricloroviniltió-formamida. Se reconoció este compuesto como un sólido que fundía a 50-53°C. Sus contenidos de S y Cl, determinados por análisis, fueron:

15

20

25

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
S:	15,45%	15,55
Cl:	51,2%	50,40%

Se prepararon otras carboxamidas de esta invención por los métodos descritos en el Ejemplo 1 ó en el Ejemplo 2. Estas carboxamidas se enumeran en la Tabla I.

30



Tabla I

	Compuesto	Análisis Elementales, %				p.f., °C
		Calcula do S	Encon- trado	Calcula do Cl	Encon- trado	
5	N-triclorovi niltio-cloro acetamida	12,55	12,52	55,6	53,3	85-90
	N-triclorovi niltio-pro- pionamida	13,65	13,62	45,4	45,60	80,83
10	N-triclorovi niltio-ciclo hexanocarbo- xamida	11,06	11,23	36,8	36,55	146-149
	N-triclorovi niltio-fenil acetamida	10,78	11,31	35,8	35,45	110-113
	N-triclorovi niltio-benza mida	11,31	11,48	37,65	37,25	100-105
15	N-triclorovi niltio-n-bu- tiramida	12,87	12,92	42,8	42,30	65-68
	N-triclorovi niltio-n-he- xanamida	11,57	11,88	38,42	38,52	46-50
20	N-triclorovi niltio-isobu tiramida	11,8	12,37	39,3	41,94	95-100
	N-triclorovi niltio-tri- metilacetami da	12,15	12,22	40,45	39,85	125-128
25	N-triclorovi niltio-ciclo propanocarbo samida	12,97	13,12	43,1	42,70	88-91

30

16.5.69



UTILIDAD

Las N-polihaloviniltio-carboxamidas de esta invención han exhibido actividad biológica contra una diversidad de organismos, en particular hongos algas, y nematodos. Sus actividades contra los nematodos han demostrado ser inesperadamente mejores que las de las carboxamidas conocidas más estrechamente relacionadas, las N-polihaloolcohiltio-carboxamidas. Asimismo, muchas de ellas han demostrado ser apreciablemente mejores fungicidas y algicidas que las carboxamidas conocidas.

Las actividades nematocidas de las carboxamidas de esta invención y su superioridad sobre los N-polihaloolcohiltio-compuestos correspondientes se ilustraron ensayando amidas representativas de esta invención y N-polihaloolcohiltio-compuestos representativos por el método siguiente:

Una porción de 0,38 ml. de una solución del compuesto objeto del ensayo en acetona al 3%, se diluyó con 1 ml. de acetona. La solución resultante se mezcló homogéneamente con 20 c.c. de vermiculita. La vermiculita tratada se mezcló luego homogéneamente con 750 g. de tierra, referidos a base seca, la cual estaba severamente infectado de nematodos de vida libre (cultivo mixto de Meloidogyne javanica y Meloidogyne incognita). Esta mezcla dió una concentración de aproximadamente 15 partes del compuesto de ensayo por millón de partes de tierra. Esta tierra tratada se mantuvo durante 4 días a 18-24°C. Se dividió luego en 3 partes iguales, cada una de las cuales se puso en una maceta separada y se dejó en tal condición durante otros 3 días. Se transplantó después una planta joven de tomate de 3 semanas de vida (var. Bonny Best) a cada maceta y se



incubó durante 13 días en condiciones de invernadero. Transcurrido este período de tiempo, se arrancaron las plantas y se lavó la tierra de sus raíces. Se determinó la efectividad nematocida del compuesto de ensayo obser-
vando todas y cada una de las plantas en cuanto a indicios de invasión de nematodos (número de agallas formadas, Atrofia, etc.).

5

Los resultados de estos ensayos, expresados como promedio de las 3 muestras idénticas referidos a una base de 0 a 100 indicando el 0 efectividad nula, y el 100 efectividad total- se consignan en la Tabla II.

10

15

20

25

30

16.5.69



Tabla II

	Resto de carboxamida	Actividad Nematocida, %		
		N-sustituyente		
		tricloro- viniltio	tricloro- metiltio	1,1,2,2-te- tracloroetiltilio
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC-NH-} \end{array}$	100	2	8
10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C-C-NH} \end{array}$	100	-	42
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{ClC-C-NH-} \end{array}$	96	15	0
15	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{-C-NH-} \end{array}$	100	-	17
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---CH}_2\text{-C-NH-} \end{array}$	74	-	0
20	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C-NH-} \end{array}$	83	-	0
25	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}^3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{-C-NH-} \end{array}$	99	-	-
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{-C-NH-} \end{array}$	83	-	-

30



Como se ha ilustrado anteriormente, las carboxamidas de esta invención pueden emplearse para combatir los nematodos parásitos de las plantas por exposición de los mismos a una cantidad tóxica de la carboxamida. Así pues, estas carboxamidas se aplicarán normalmente a tierras infectadas de nematodos con arreglo a dosis comprendidas en el intervalo de 3,36 a 44,83kg/hectárea. Pueden aplicarse en forma de formulaciones líquidas por pulverización o inyección. Las formulaciones líquidas de estas carboxamidas pueden ser soluciones, dispersiones, o emulsiones, Disolventes típicos que pueden utilizarse son aromáticos tales como xileno, tolueno y benceno, cetonas tales como la ciclohexanona, etcétera. Estas formulaciones líquidas contendrán usualmente un agente humectante para facilitar la penetración de la carboxamida en el suelo y mejorar generalmente su efectividad. Pueden aplicarse también como formulaciones sólidas que contienen vehículos tales como tierra, serrín, arcilla, etcétera. Cuando se emplean en estado sólido, estas carboxamidas se aplicarán al suelo durante la labranza. Inmediatamente después de su aplicación al suelo, se regará éste para dispersar la carboxamida bajo el nivel de la superficie.

Las carboxamidas de esta invención son particularmente útil para reprimir organismos tales como algas, bacterias, mohos, y ocasionalmente hierbas acuáticas que ensucian las aguas residuales y corrientes de refrigeración acuosas industriales, tales como las que se manejan en las industrias del papel y de la elaboración de alimentos. Pueden emplearse también para combatir tales organismos en otras masas acuosas tales como lagos, arroyos, ca-

2 JUL



5 nales, piscinas, etc. Cuando se utilizan con esta finalidad, se añade al medio acuoso de crecimiento de los organismos una cantidad biocida de una o más de las carboxamidas de esta invención. Usualmente, esta dosis estará comprendida entre aproximadamente 0,1 y 50 p.p.m. En cualquier caso dado, la dosis óptima dependerá del organismo y de la masa acuosa de que se trate en particular. Por ejemplo, cuando se emplean para combatir las algas, estas carboxamidas se utilizarán usualmente a concentraciones de aproximadamente 0,1 a 10 p.p.m. En términos de kilogramos de carboxamida por kilómetro cuadrado de agua de un metro de profundidad (es decir, kilogramos de carboxamida por millón de metros cúbicos de agua), 0,1 a 10 p.p.m. es igual a unos 100-10.000 kg. por km² de agua de 1 m. de profundidad. Estas carboxamidas pueden aplicarse a los medios acuosos de crecimiento de tales organismos en forma de polvos dispersables o en solución con disolventes miscibles con el agua.

20 Carboxamidas representativas de esta invención se ensayaron como algicidas por el método siguiente:

Se preparó una solución en acetona de partes iguales de carboxamida y un agente tensoactivo. Esta solución se mezcló con un caldo nutriente en cantidad suficiente para dar una concentración de 2 p.p.m. de carboxamida. Se llenaron con esta mezcla cuatro copas de muestras idénticas de 150 ml. Se añadieron a cada copa de muestras 350-400 mg. de Euglena, y a continuación se introdujeron las copas en una cámara ambientada para su incubación. Se observaron periódicamente las copas con relación al crecimiento de algas. Se determinó la efectividad algicida de

2 JUL



la carboxamida basándose en una observación final del crecimiento de algas al cabo de 10 días.

Los resultados de estos ensayos, expresados como promedio de las 4 muestras idénticas referido a una base de 0 a 100 --indicando el 0 una efectividad nula, y el 100 una efectividad plena-- se consignan en la Tabla III.

Tabla III

	<u>Compuesto</u>	<u>Efectividad Algicida</u>
10	N-tricloroviniltio-formamida	100
	N-tricloroviniltio-cloroacetamida	100
	N-tricloroviniltio-acetamida	100
15	N-tricloroviniltio-propionamida	100
	N-tricloroviniltio-ciclohexanocarboxamida	80
	N-tricloroviniltio-fenilacetamida	100
	N-tricloroviniltio-butiramida	100
20	N-tricloroviniltio-isobutiramida	96
	N-tricloroviniltio-trimetilacetamida	100
	N-tricloroviniltio-ciclopropanocarboxamida	100

25 Los ensayos comparativos de efectividad algicida indicaron que las carboxamidas de esta invención eran más efectivas que las N-poli haloalcohiltio-carboxamidas correspondientes.

30 Se emplearon también carboxamidas de esta invención para combatir hongos tales como Pythium ultimum, Rhi-

16.5.69

2



5 zoctonia solani, Fusarium oxysporum, f. phaseoli, Helmin-
thosporium sativum, Verticillium albo-atrum, Monilinia
fructicola y Alternaria solani. Cuando se emplean como
fungicidas, las carboxamidas de esta invención se formula-
rán y aplicarán en cantidades fungicidas por los métodos
de la técnica convencional a los hongos o a huéspedes que
puedan verse sometidos al ataque de los hongos, especial-
mente huéspedes vegetales tales como plantas, semillas de
plantas, papel, etc. Pueden combinarse con líquidos inerte-
10 tes y vehículos sólidos tales como polvos, soluciones o
dispersiones para tal uso.

Las formulaciones pesticidas de las carboxami-
das de esta invención pueden contener también estabiliza-
dores, agentes extendedores, agentes adhesivos, cargas,
15 otros pesticidas compatibles, etc.

Como resultará evidente para los expertos en
la técnica, pueden hacerse o seguirse diversas modifica-
ciones de esta invención, a la vista de la descripción
y de las consideraciones que antecede, sin salirse del
20 espíritu o alcance de la descripción o del objeto de las
reivindicaciones que siguen.

Esta solicitud que corresponde a la presentada
en los Estados Unidos de América, el 30 de julio de 1,968,
bajo el número 748.642, se acoge a los beneficios del ar-
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
25

30

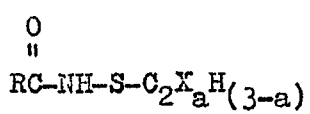
2 JUN



REIVINDICACIONES

5 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.

10 1.- Procedimiento para la preparación de un compuesto pesticida caracterizado porque una N-polihaloviniltio-carboxamida de la fórmula



15 donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbonilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono que tiene de 0 a aproximadamente 3 sustituyentes halógenos de número atómico 17 a 35, X es un halógeno de número atómico 17 a 35 y a es 2 ó 3, que es obtenida haciendo reaccionar una carboxamida primaria con un halogenuro de polihalovinilsulfenilo o deshidrohalogenando una N-polihaloetiltio-carboxamida, es mezclada con un vehículo sólido o líquido.

20 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual R es un radical hidrocarbilo de 1 a 3 átomos de carbono que está exento de insaturación alifática y tiene de 0 a 2 sustituyentes cloro.

25 3.- El procedimiento de la Reivindicación 1, en el cual X es cloro.

4.- El procedimiento de la reivindicación 3, en el cual R es un radical hidrocarbilo de 1 a 3 átomos de carbono que está exento de insaturación alifática y tiene de 0 a 2 sustituyentes cloro.

30 5.- El procedimiento de la reivindicación 4, en

2 JUL



el cual R es un radical hidrocarbilo de 1 a 8 átomos de carbono, está exento de insaturación alifática y tiene de 0 a 6 sustituyentes cloro.

5 6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual X es cloro, a es 3 y r es hidrógeno, metilo, etilo, clorometilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo.

10 7.- Un método para combatir los nematodos que comprende poner en contacto dichos nematodos con una cantidad nematocida del compuesto obtenido por el procedimiento de la reivindicación 1.

8.- Un método para combatir los nematodos que comprende poner en contacto dichos nematodos con una cantidad nematocida de la carboxamida de la reivindicación 6.

25 9.- Un método para combatir los hongos que comprende poner en contacto dichos hongos con una cantidad fungicida de la carboxamida de la reivindicación 1.

20 10.- Un método para combatir el crecimiento de organismos que ensucian las masas de agua, que comprende añadir una cantidad biocida del compuesto de la reivindicación 1 a dichas masas de agua.

25 11.- Un método para combatir el crecimiento de organismos que ensucian las masas de agua, que comprende añadir una cantidad biocida del compuesto de la reivindicación 2 a dichas masas de agua.

30 12.- Un método para combatir el crecimiento de organismos que ensucian las masas de agua, que comprende añadir una cantidad biocida del compuesto de la reivindicación 3 a dichas masas de agua.

13.- Un método para combatir el crecimiento de



organismos que ensucian las masas de agua, que comprende añadir una cantidad biocida del compuesto de la reivindicación 4 a dichas masas de agua.

5 14.- Un método para combatir el crecimiento de organismos que ensucian las masas de agua, que comprende añadir una cantidad biocida del compuesto de la reivindicación 6 a dichas masas de agua.

10 15.- El método de la reivindicación 14, en el cual la carboxamida se aplica a una concentración comprendida en el campo de aproximadamente 0,1 a 50 p.p.m.

16.- Un método para combatir el crecimiento de algas, que comprende aplicar una cantidad algicida del compuesto de la reivindicación 1 al medio de crecimiento de dichas algas.

15 17.- Procedimiento para la preparación de un compuesto pesticida.

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

20 Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

7 JUN 1969

P.A.

Alberto de Eizoburu
For Federal