

379696



SECCION TECNICA
REGISTRACION I. P. C.
CLASE <u>H 01</u>
SUBCLASE <u>M</u>

**379696**

No. 379.696

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NIPPON SODA COMPANY, LIMITED

RESIDENCIA: No. 2-1, Ohtemachi 2 chome, Chiyoda-ku  
TOKYO, Japón.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION  
DE NUEVOS BENZOHIIDROXAMATOS".

Prioridad: Patente japonesa n.º 36978/69 del 15.5.69

ML.

**BAD ORIGINAL**

379696

14 MAY 1950



1

Este invento se refiere a nuevos benzohidroxamatos y al procedimiento para la preparación de los mismos. Además, el invento se refiere a las composiciones acaricidas que contienen uno o más de dichos nuevos compuestos.

5

Los ácaros fitófagos causan los mayores daños a las plantas y, para no hablar del árbol de huerto, apenas se encuentra un cultivo libre de daños causados por los ácaros. Sus perjuicios son muy grandes y anualmente se gasta una gran suma en su exterminación. Además, recientemente han aparecido algunos ácaros que poseen resistencia contra los acaricidas actualmente empleados. Por lo tanto, es una cuestión de gran importancia el control de dichos ácaros. Por consiguiente, es intensamente buscado el desarrollo de nuevos y efectivos acaricidas con objeto de controlar estos ácaros.

10

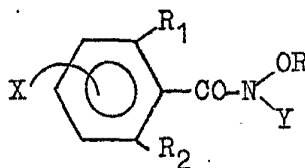
15

20

Los inventores han descubierto que la aplicación de los compuestos de este invento, sorprendentemente, protege por completo o reduce el daño causado a las plantas por la especie Acarus, especialmente el ácaro rojo de los cítricos y el ácaro rojo europeo, con una pequeña cantidad y además están exentos de fitotoxicidad.

Los nuevos compuestos de este invento se caracterizan por la siguiente fórmula:

25



donde

30

X es hidrógeno, cloro o metoxi;

Y es hidrógeno,  $\begin{matrix} -C-R_3 \\ || \\ O \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} -C-CH-R_4 \\ || \quad | \\ O \quad S-R_5 \end{matrix}$  o  $\begin{matrix} -C-Z-R_6 \\ || \\ O \end{matrix}$ ;



1

R es metilo, etilo, alilo o propargilo;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son metilo o metoxi respectivamente;

5

R<sub>3</sub> es alquilo de 1 a 15 átomos de carbono, alquilo de 2 a 7 átomos de carbono sustituido con 1 ó 2 átomos de halógeno, alqueno de 2 a 17 átomos de carbono, fenilo o fenilo sustituido con cloro, metilo o nitro o cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono;

10

R<sub>4</sub> es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R<sub>5</sub> es alquilo de 2 a 4 átomos de carbono, fenilo o fenilo sustituido con cloro;

Z es metileno, etileno, vinileno, oximetileno o tiometileno;

15

R<sub>6</sub> es fenilo o fenilo sustituido con cloro, nitro o metoxi.

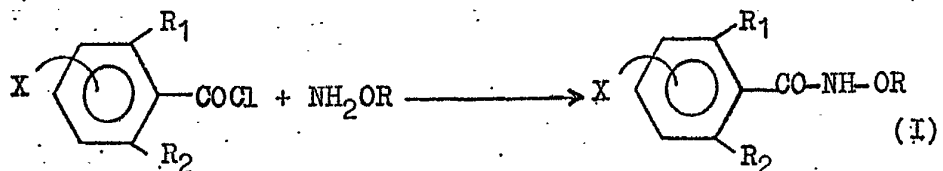
20

Los compuestos de este invento presentan una actividad acaricida y acarovicida superior contra ácaros como el ácaro rojo de los cítricos (Panonychus citri McGregor), araña del desierto (Tetranychus desertorum Banks), ácaro bimaclado (Tetranychus urticae Koch) y ácaro rojo europeo (Panonychus ulmi Koch).

25

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

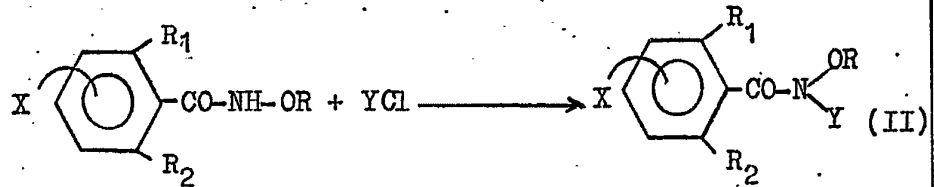
30





379696

14



(donde X, Y, R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen los significados dados anteriormente).

La reacción descrita en (I) y (II) puede ser efectuada habitualmente en un disolvente inerte apropiado o sin disolvente, a 50-150°C y la reacción es completa entre 1 hora y 10 horas. Como disolvente inerte, pueden emplearse preferiblemente benceno, tolueno, xileno, acetona, cloroformo y tetraclorometano.

Una vez terminada la reacción, los compuestos se aíslan de la mezcla de reacción empleando un tratamiento conocido. Por ejemplo, la mezcla de reacción se evapora a presión reducida para separar el disolvente. El residuo es el producto deseado.

El producto crudo puede ser extraído por el disolvente, por ejemplo cloroformo, y después de lavar con solución acuosa diluída de NaOH, esta solución se lava a fondo con agua y se seca y a continuación se separa por destilación el disolvente. El producto deseado se obtiene en forma cristalina u oleosa.

El método antes mencionado de preparación es nuevo y produce rendimientos superiores de los compuestos.

Para facilitar una clara comprensión del invento, se describen las siguientes realizaciones específicas pre-

379696

14

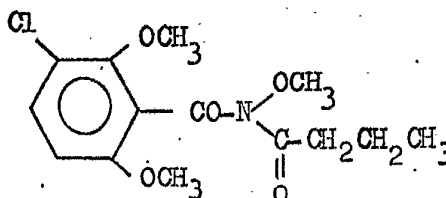


1 feridas.

EJEMPLO 1

Preparación de N-n-butiril-3-cloro-2,6-dimetoxibenzohidro-  
xamato de metilo

5



10

Se añaden 7,3 g (0,0298 moles) de 3-cloro-2,6-dimetoxibenzohidroxamato de metilo y 3,2 g (0,03 moles) de cloruro de n-butirilo a 35 ml de xileno y la mezcla se calienta a reflujo a unos 135°C durante 3 horas.

15

La mezcla de reacción se evapora a presión reducida para separar el xileno y, después de enfriar, el producto crudo se extrae en una capa de cloroformo sacudiéndolo con una mezcla de 50 ml de solución acuosa al 3 % de NaOH y 35 ml de cloroformo. La capa de cloroformo se lava con 50 ml de agua, se seca y se evapora dando 7 g de una sustancia oleosa amarilla con un índice de refracción

20

$$n_D^{25} = 1,5255.$$

Análisis:

Encontrado: C, 53,35; H, 5,80; Cl, 11,25; N, 4,50

25

$C_{14}H_{18}ClNO_5$  requiere: C, 53,20; H, 5,75; Cl, 11,27; N, 4,43.

30

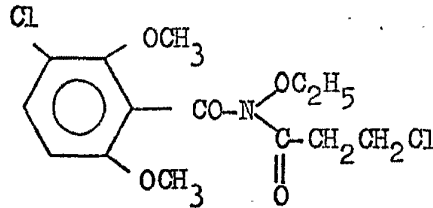


379696

14

EJEMPLO 2

Preparación de N-(β-cloropropionil)-3-cloro-2,6-dimetoxi-benzohidroxamato de etilo



10

Se añaden 7,42 g (0,028 moles) de 3-cloro-2,6-dimetoxibenzohidroxamato de etilo y 3,63 g (0,028 moles) de cloruro de β-cloropropionilo a 50 ml de tolueno y se calienta a reflujo durante 3 horas.

15

La mezcla de reacción se evapora a presión reducida dando 11 g de una sustancia oleosa de color amarillo claro. El producto crudo se refina en la forma descrita en el Ejemplo 1, dando 8,5 g de sustancia oleosa incolora con un índice de refracción  $n_D^{25} = 1,5315$ .

Análisis:

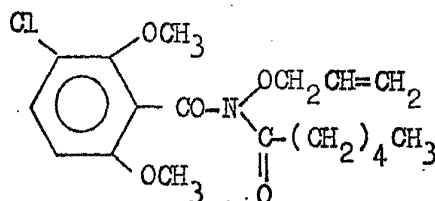
Encontrado: C, 48,05; H, 4,85; Cl, 20,31; N, 4,09.

$C_{14}H_{17}Cl_2NO_5$  requiere: C, 48,02; H, 4,89; Cl, 20,25;

N, 4,00.

EJEMPLO 3

Preparación de N-n-hexanoil-3-cloro-2,6-dimetoxibenzohidroxamato de alilo



30



379696

14 MAR 1971

1 Se añaden 27,2 g (0,1 moles) de 3-cloro-2,6-dime-  
 5 toxibenzohidroxamato de alilo y 13,5 g (0,1 moles) de clo-  
 ruro de n-hexanoilo a 150 ml de xileno y la mezcla se ca-  
 lienta a reflujo durante 2 horas hasta que cesa el despren-  
 dimiento de cloruro de hidrógeno.

La mezcla de reacción se evapora a presión redu-  
 cida dando 3,8 g de una sustancia oleosa de color amarillo  
 claro.

10 El producto crudo se refina en la forma descrita  
 en el Ejemplo 1, dando 3,4 g de sustancia oleosa inodora  
 con un índice de refracción  $n_D^{25} = 1,5157$ .

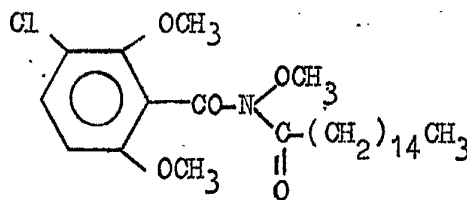
Análisis:

Encontrado: C, 54,51; H, 6,55; Cl, 9,63; N, 3,84.

15  $C_{18}H_{24}ClNO_5$  requiere: C, 54,48; H, 6,54; Cl, 9,59;  
 N, 3,79.

EJEMPLO 4

Preparación de N-palmitoil-3-cloro-2,6-dimetoxibenzohidro-  
xamato de metilo



25 Se añaden 4,9 g (0,02 moles) de 3-cloro-2,6-dime-  
 toxibenzohidroxamato de metilo y 5,5 g (0,02 moles) de clo-  
 ruro de palmitoílo a 30 ml de xileno y la mezcla se calien-  
 ta a reflujo durante 2 horas hasta que cesa el desprendi-  
 miento de cloruro de hidrógeno.

30 La mezcla de reacción se evapora a presión reduci-

379606

14 MAY 1970



1

da dando 9 g de sustancia de color amarillo claro. Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se refina el producto crudo dando 7,5 g de cristales blancos, p.f. 38-41°C.

5

Análisis:

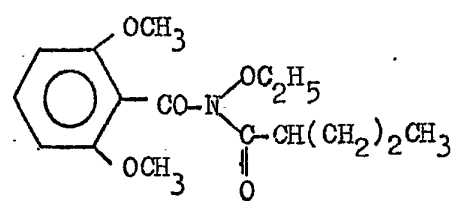
Encontrado: C, 64,55; H, 8,80; Cl, 7,33; N, 3,91.

C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>ClNO<sub>5</sub> requiere: C, 64,51; H, 8,75; Cl, 7,32; N, 2,89.

EJEMPLO 5

Preparación de N-(n-valeroil)-2,6-dimetoxibenzohidroxamato de etilo

10



15

Se añaden 7,28 g (0,028 moles) de 2,6-dimetoxibenzohidroxamato de etilo y 3,9 g (0,028 moles) de cloruro de n-valeroilo a 50 ml de tolueno y la mezcla se calienta a reflujo durante 3 horas.

20

La mezcla de reacción se evapora a presión reducida dando 9 g de una sustancia oleosa de color amarillo claro. Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se refina el producto crudo dando 7 g de una sustancia oleosa de color amarillo claro con un índice de refracción

25

$n_D^{25} = 1,5095.$

Análisis:

Encontrado: C, 62,09; H, 7,50; N, 4,58

C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub> requiere: C, 62,12; H, 7,49; N, 4,53.

30



1 Se añaden 7,64 g (0,0282 moles) de 3-cloro-2,6-dimeto-  
 xibenzohidroxamato de alilo y 3,39 g (0,0282 moles) de clo-  
 ruro de trimetilacetilo a 50 ml de tolueno y la mezcla se  
 calienta a reflujo durante 3 horas.

5 La mezcla de reacción se evapora a presión reducida dan-  
 do 10 g de una sustancia oleosa. Siguiendo el procedimiento  
 detallado en el Ejemplo 1, se refina el producto crudo dan-  
 do 6 g de una sustancia oleosa, transparente, de color ama-  
 rillo claro, con un índice de refracción  $n_D^{25} = 1,5200$ .

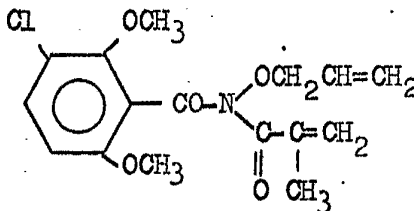
10 Análisis:

Encontrado: C, 57,40; H, 6,29; Cl, 9,97; N, 3,99.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>5</sub> requiere: C, 57,38; H, 6,23; Cl, 9,96; N, 3,94.

EJEMPLO 8

Preparación de N-metacrililoil-3-cloro-2,6-dimetoxibenzohi-  
 droxamato de alilo



20 Se añaden 8,15 g (0,03 moles) de 3-cloro-2,6-dimetoxi-  
 benzohidroxamato de alilo y 3,14 g (0,03 moles) de cloruro  
 de metacrililoilo a 35 cc de tolueno y la mezcla se calienta  
 a reflujo durante 3 horas.

25 La mezcla de reacción se evapora a presión reducida  
 dando 10 g de sustancia oleosa de color amarillo claro. Si-  
 guiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se refi-  
 na el producto crudo dando 6,5 g de una sustancia oleosa,  
 transparente, de color amarillo claro, con un índice de re-  
 30

379696



fracción  $n_D^{25} = 1,5385$ .

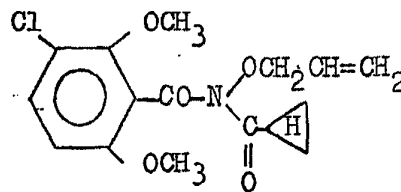
Análisis:

Encontrado: C, 56,60; H, 5,35; Cl, 10,45; N, 4,19.

$C_{16}H_{15}ClNO_5$  requiere: C, 56,56; H, 5,34; Cl, 10,43; N, 4,12.

EJEMPLO 9

Preparación de N-ciclopropanocarbonil-3-cloro-2,6-dimetoxi-benzohidroxamato de alilo



Se añaden 8,15 g (0,03 moles) de 3-cloro-2,6-dimetoxi-benzohidroxamato de alilo y 3,14 g (0,03 moles) de cloruro de ciclopropanocarbonilo a 33 ml de tolueno y la mezcla se calienta a reflujo durante 3 horas.

La mezcla de reacción se evapora a presión reducida dando 10 g de sustancia oleosa. Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se refina el producto crudo dando 5,58 g de una sustancia oleosa de color amarillo intenso, con un índice de refracción  $n_D^{25} = 1,5430$ .

Análisis:

Encontrado: C, 56,60; H, 5,35; Cl, 10,45; N, 4,17.

$C_{16}H_{18}ClNO_5$  requiere: C, 56,50; H, 5,34; Cl, 10,43; N, 4,12.

379696 14 MAY

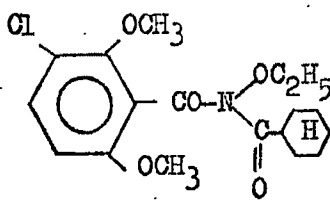


1

EJEMPLO 10

Preparación de N-hexahidrobenczoil-3-cloro-2,6-dimetoxiben-  
zohidroxamato de etilo

5



10

Se añaden 7,8 g (0,03 moles) de 3-cloro-2,6-dimetoxi-  
benzohidroxamato de etilo y 4,4 g (0,03 moles) de cloruro  
de hexahidrobenczoilo a 35 ml de tolueno y la mezcla se ca-  
lienta a reflujo durante 3 horas.

15

La mezcla de reacción se evapora a presión reducida  
dando 12 g de sustancia oleosa. Siguiendo el procedimiento  
descrito en el Ejemplo 1, se refina el producto crudo dando  
10 g de sustancia oleosa amarilla, con un índice de refrac-  
ción  $n_D^{25} = 1,5260$ .

20

Análisis:

Encontrado: C, 58,45; H, 6,55; Cl, 9,61; N, 3,84.

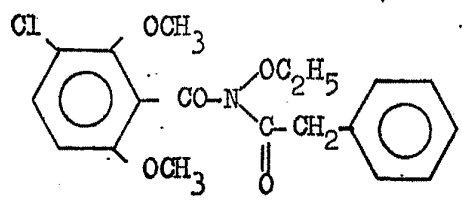
$C_{18}H_{24}ClNO_5$  requiere: C, 58,46; H, 6,54; Cl, 9,59;

N, 3,79.

EJEMPLO 11

Preparación de N-fenilacetil-3-cloro-2,6-dimetoxibenzo-  
hidroxamato de etilo

25



30



379696

14

MAY 1970

1

Se añaden 7,8 g (0,03 moles) de 3-cloro-2,6-dimetoxibenzohidroxamato de etilo y 4,6 g (0,03 moles) de cloruro de fenilacetilo a 35 ml de xileno y la mezcla se calienta a reflujo durante 2 horas.

5

La mezcla de reacción se evapora a presión reducida dando 11,5 g de sustancia oleosa. Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se refina el producto crudo dando 10 g de sustancia oleosa de color amarillo claro, con un índice de refracción  $n_D^{25} = 1,5571$ .

10

Análisis:

Encontrado: C, 60,45; H, 5,37; Cl, 9,36; N, 3,78.

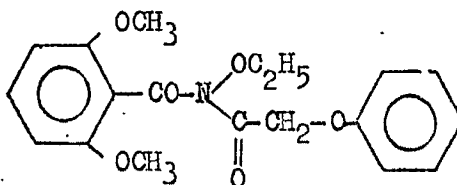
$C_{19}H_{20}ClNO_5$  requiere: C, 60,40; H, 5,34; Cl, 9,38; N, 3,71.

EJEMPLO 12

15

Preparación de N-fenoxiacetil-2,6-dimetoxibenzohidroxamato

de etilo



20

Se añaden 6,6 g (0,032 moles) de 2,6-dimetoxibenzohidroxamato de etilo y 4,91 g (0,032 moles) de cloruro de fenoxiacetilo a 30 ml de tolueno y la mezcla se calienta a reflujo durante 3 horas.

25

La mezcla de reacción se evapora a presión reducida dando 11 g de sustancia oleosa. Siguiendo el procedimiento detallado en el Ejemplo 1, se refina el producto crudo dando 9 g de sustancia oleosa, transparente e incolora, p.f. 119-121°C.

30

379696<sup>14</sup>



1

Análisis:

Encontrado: C, 65,55; H, 5,91; N, 3,95.

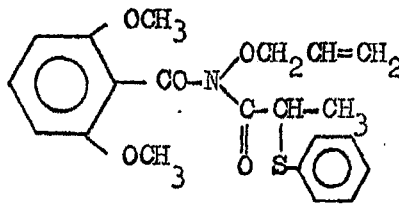
C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> requiere: C, 65,50; H, 5,89; N, 3,90.

EJEMPLO 13

5

Preparación de N-(α-fenilmercaptopropionil)-2,6-dimetoxi-  
benzohidroxamato de alilo

10



15

Se añaden 5,9 g (0,025 moles) de 2,6-dimetoxibenzohidroxamato de alilo y 5,0 g (0,025 moles) de cloruro de α-fenilmercaptopropionilo a 30 ml de tolueno y la mezcla se calienta a reflujo durante 3 horas.

20

La mezcla de reacción se evapora a presión reducida dando 9,5 g de sustancia oleosa. Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se refina el producto crudo dando 9,0 g de sustancia oleosa amarilla, con un índice de refracción  $n_D^{25} = 1,5755$ .

Análisis:

Encontrado: C, 62,83; H, 5,79; N, 3,51; S, 8,04.

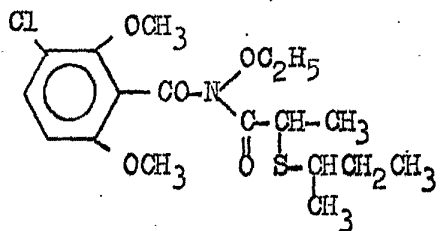
C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>S requiere: C, 62,83; H, 5,77; N, 3,49; S, 7,99.

EJEMPLO 14

25

Preparación de N-(α-sec-butylmercaptopropionil)-3-cloro-  
2,6-dimetoxibenzohidroxamato de etilo

30



379696

14



1

Se añaden 6,44 g (0,025 moles) de 3-cloro-2,6-dimeto-  
xibenzohidroxamato de etilo y 4,47 g (0,025 moles) de clo-  
ruro de  $\alpha$ -sec-butilmercaptopropionilo a 30 ml de tolueno y  
la mezcla se calienta a reflujo durante 3 horas.

5

La mezcla de reacción se evapora a presión reducida  
dando 10 g de sustancia oleosa. Siguiendo el procedimiento  
detallado en el Ejemplo 1, se refina el producto crudo dan-  
do 9 g de sustancia oleosa amarilla, con un índice de re-  
fracción  $n_D^{25} = 1,5280$ .

10

Análisis:

Encontrado: C, 53,55; H, 6,51; Cl, 8,74; N, 3,51; S, 7,97.

$C_{18}H_{26}ClNO_5S$  requiere: C, 53,52; H, 6,49; Cl, 8,78;

N, 3,48; S, 7,94.

15

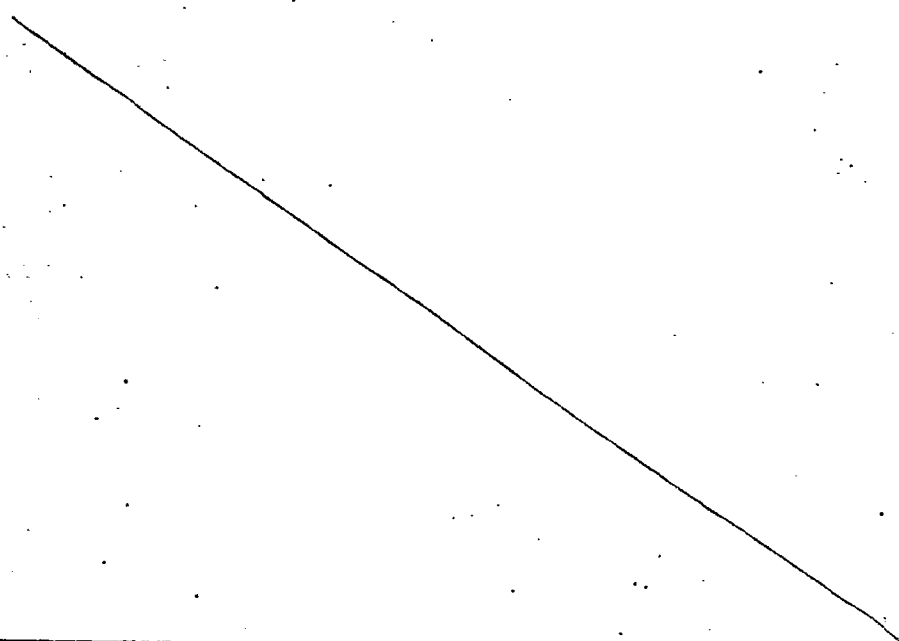
Además de los compuestos mencionados descritos en los  
ejemplos precedentes, en la Tabla I se encuentran algunos  
compuestos típicos del presente invento.

20

Estos ejemplos y la Tabla I incluyen simplemente algu-  
nos de los del presente invento, de forma que el alcance  
del invento no se limita solamente a los compuestos dados  
en la Tabla I.

25

30



379696

14 M



TABLE I

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Nº de com - puesto	Fórmula estructural	Nombre químico	Punto de fusión (p.f.) <sup>o</sup> índice de refracción
1		2,6-dimetilbenzo hidroxamato de etilo	p.f.: 90- 97 <sup>o</sup> C
2		N-benzoil-2,6-di metilbenzohidro- xamato de etilo	p.f.: 97- 99 <sup>o</sup> C
3		N-acetil-2,6-di- metoxibenzohidro- xamato de etilo	p.f.: 65- 67 <sup>o</sup> C
4		N-isobutiril-2,6- dimetoxibenzohi- droxamato de etilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5110
5		N-(2-etil-n-buti- ril)-2,6-dimeto- xibenzohidroxama- to de etilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5095
6		N-decanoil-2,6- dimetoxibenzohi- droxamato de etilo	p.f.: 35- 40 <sup>o</sup> C
7		N-dodecanoil-2,6- dimetoxibenzohi- droxamato de etilo	p.f.: 39- 43 <sup>o</sup> C
8		N-crotonil-2,6-di- metoxibenzohidro- xamato de etilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5347
9		N-metacriloil- 2,6-dimetoxiben- zohidroxamato de etilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5273

379606

14 M



1 TABLA I (continuación)

Nº de com- puesto	Fórmula estructural	Nombre químico	Punto de fu- sión (p.f.) o índice de refracción
5		N-9-octadecenoil 2,6-dimetoxiben- zohidroxamato de etilo	n <sup>25</sup> : 1,4973 D
11		N-benzoil-2,6- dimetoxibenzo- hidroxamato de etilo	p.f.: 129- 131°C
10		N-4-toluil-2,6- dimetoxibenzo- hidroxamato de etilo	p.f.: 146- 148°C
15		N-4-nitrobenzoil 2,6-dimetoxiben- zohidroxamato de etilo	p.f.: 118- 120°C
20		N-hexahidrob- enzoil-2,6-dime- toxibenzo- hidroxamato de etilo	n <sup>25</sup> : 1,5196 D
15		n-hexanoil-2,6- dimetoxibenzo- hidroxamato de alilo	n <sup>25</sup> : 1,5140 D
25		N-octanoil-2,6- dimetoxibenzo- hidroxamato de alilo	n <sup>25</sup> : 1,5068 D
30		N-(ciclopentacar- bonil)-2,6-dime- toxibenzo- hidroxamato de alilo	n <sup>25</sup> : 1,5335 D



379696

TABLA I (continuación)

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Nº de com- puesto	Fórmula estructural	Nombre químico	Punto de fu- sión (p.f.) o índice de refracción
18		N-(α-sec-butyl- mercaptopropio- nil)-2,6-dimeto xibenzohidrox- amato de alilo	n <sup>25</sup> :1,5330 D
19		N-(α-fenilmer- captopropionil)- 2,6-dimetoxiben zohidroxamato de alilo	n <sup>25</sup> :1,5755 D
20		N-n-butiril-3- cloro-2,6-dime- toxibenzohidro- xamato de metilo	n <sup>25</sup> :1,5255 D
21		N-palmitoil-3- cloro-2,6-dime- toxibenzohidro- xamato de metilo	p.f.: 38- 41°C
22		N-4-clorobenzoil- 3-cloro-2,6-dime toxibenzohidrox- amato de metilo	p.f.: 106- 107,5°C
23		N-acetil-3-cloro- 2,6-dimetoxiben- zohidroxamato de etilo	p.f.: 72- 73°C
24		N-propionil-3-clo ro-2,6-dimetoxi- benzohidroxamato de etilo	25 n :1,4193 D
25		N-butiril-3-clo- ro-2,6-dimetoxi- benzohidroxamato de etilo	n <sup>25</sup> :1,5190 D

379606 14



TABLA I. (continuación)

Nº de com - puesto	Fórmula estructural	Nombre químico	Punto de fu sión (p.f.) o índice de refracción
5		N-(n-valeroil)- 3-cloro-2,6-di- metoxibenzohi- droxamato de eti- lo	p.f.: 53- 55°C
10		N-(trimetilace- til)-3-cloro- 2,6-dimetoxiben- zohidroxamato de etilo	n <sup>25</sup> :1,5130 D
28		N-(n-hexanoil)- 3-cloro-2,6-di- metoxibenzohi- droxamato de etilo	n <sup>25</sup> :1,5110 D
15		N-(2-etil-n-buti- ril)-3-cloro-2,6- dimetoxibenzohi- droxamato de etilo	n <sup>25</sup> :1,5110 D
30		N-(isocaproil)-3- cloro-2,6-dime- toxibenzohidroxama- to de etilo	n <sup>25</sup> :1,5110 D
20		N-(n-heptanoil)- 3-cloro-2,6-dime- toxibenzohidrox- amato de etilo	n <sup>25</sup> :1,5070 D
25		N-(2-etilhexanil)- 3-cloro-2,6-dime- toxibenzohidrox- amato de etilo	n <sup>25</sup> :1,5050 D
33		N-(β-cloropropio- nil)-3-cloro-2,6- dimetoxibenzohi- droxamato de etilo	n <sup>25</sup> :1,5315 D

379696

14 M



TABLA I (continuación)

Nº de com - puesto	Fórmula estructural	Nombre químico	Punto de fusión (p.f.) o índice de refracción
5		N-2,4-hexadienil-3-cloro-2,6-dimetoxiben-zohidroxamato de etilo	$n_D^{25}$ : 1,5665
10		N-benzoil-3-cloro-2,6-dimetoxiben-zohidroxamato de etilo	p.f. 109-110°C
15		N-(ciclopropan-carbonil)-3-cloro-2,6-dimetoxiben-zohidroxamato de etilo	$n_D^{25}$ : 1,5370
20		N-hexahidrobenzoil-3-cloro-2,6-dimetoxiben-zohidroxamato de etilo	$n_D^{25}$ : 1,5260
25		N-(alpha-etilmercap-topropionil)-3-cloro-2,6-dimeto-xibenzohidroxama-to de etilo	$n_D^{25}$ : 1,5365
30		N-(alpha-sec-butil-mercaptopropio-nil)-3-cloro-2,6-dimetoxiben-zohidroxamato de etilo	$n_D^{25}$ : 1,5280
35		N-(alpha-fenilmercap-topropionil)-3-cloro-2,6-dimeto-xibenzohidroxama-to de etilo	$n_D^{25}$ : 1,5700
40		N-(alpha-fenilmercap-to-N-hexanoil)-3-cloro-2,6-dimeto-xibenzohidroxama-to de etilo	$n_D^{25}$ : 1,5565

379696

14



TABLE I (continuación)

1

Nº de com - puesto	Fórmula estructural	Nombre químico	Punto de fu- sión (p.f.) o índice de refracción
5		N-(2-etilhexa- noil)-3-cloro- 2,6-dimetoxi- benzohidroxa- mato de alilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5100
10		N-dodecanoil-3- cloro-2,6-dime- toxibenzohidro- xamato de alilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5005
15		N-(β-cloropropio- nil)-3-cloro-2,6- dimetoxibenzohi- droxamato de alilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5615
20		N-(α-cloropropio- nil)-3-cloro-2,6- dimetoxibenzohi- droxamato de alilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5350
25		N-(4-clorobuti- ril)-3-cloro- 2,6-dimetoxiben- zohidroxa- mato de alilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5345
30		N-acroil-3-clo- ro-2,6-dimetoxi- benzohidroxa- mato de alilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5455
		N-(α-metilcroto- nil)-3-cloro-2,6- dimetoxibenzohi- droxamato de alilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5320
		N-(ciclopropan- carbonil)-3-clo- ro-2,6-dimetoxi- benzohidroxa- mato de alilo	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5430

379696



TABLA I (continuación)

Nº de com - puesto	Fórmula estructural	Nombre químico	Punto de fusión (p.f.) o índice de refracción
66		N-hexahidrobenzoil-3-cloro-2,6-dimetoxiben-zohidroxamato de alilo	n <sup>25</sup> : 1,5310 D
67		N-(α-etilmercap-topropionil)-3-cloro-2,6-dime-toxibenzohidro-xamato de alilo	n <sup>25</sup> : 1,5410 D
68		N-(α-sec-butil-mercaptopropio-nil)-3-cloro-2,6-dimetoxiben-zohidroxamato de alilo	n <sup>25</sup> : 1,5330 D
69		N-(α-fenilmercap-topropionil)-3-cloro-2,6-dimeto-xibenzohidroxama-to de alilo	n <sup>25</sup> : 1,5740 D
70		N-(α-fenilmercap-to-n-hexanoyl)-3-cloro-2,6-dimeto-xibenzohidroxama-to de alilo	n <sup>25</sup> : 1,5380 D
71		N-[α-(4-clorofe-nilmercapto)-bu-tiril]-3-cloro-2,6-dimetoxiben-zohidroxamato de alilo	n <sup>25</sup> : 1,5770 D
72		N-hexanoyl-3-clo-ro-2,6-dimetoxi-benzohidroxamato de propargilo	n <sup>25</sup> : 1,220 D

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30



370696  
 TABLA I (continuación)

14 MAY

1

Nº de com - puesto	Fórmula estructural	Nombre químico	Punto de fu sión (p.f.) o índice de refracción
5		N-benzoil-2,4,6-trimetoxibenzohidroxiato de metilo	p.f.: 123-125°C
74		N-fenilacetil-2,6-dimetoxibenzohidroxiato de alilo	n <sup>25</sup> <sub>D</sub> : 1,5625
10		N-(2-metoxifenilacetil)-2,6-dimetoxibenzohidroxiato de alilo	p.f.: 85-89°C
15		N-fenoxiacetil-2,6-dimetoxibenzohidroxiato de etilo	p.f.: 119-121°C
77		N-cinamoil-2,6-dimetoxibenzohidroxiato de etilo	n <sup>25</sup> <sub>D</sub> : 1,5895
20		N-fenilacetil-3-cloro-2,6-dimetoxibenzohidroxiato de etilo	n <sup>25</sup> <sub>D</sub> : 1,5571
79		N-fenilacetil-3-cloro-2,6-dimetoxibenzohidroxiato de alilo	n <sup>25</sup> <sub>D</sub> : 1,5610
25		N-(4-clorofenilacetil)-3-cloro-2,6-dimetoxibenzohidroxiato de metilo	n <sup>25</sup> <sub>D</sub> : 1,5622

30



379696 14 M



1 En adelante, los compuestos de este invento estarán denominados como Compuesto nº de la Tabla I.

5 En este invento, habitualmente, se aplica una cantidad de compuesto pequeña pero efectiva a la superficie de las plantas por pulverización, inundación o espolvoreo, para protegenlas o controlar los ácaros o los huevos de los ácaros. Las concentraciones de los ingredientes activos en las composiciones acaricidas de este invento varían de acuerdo con el tipo de formulación y, por ejemplo, se utilizan en 10 una proporción comprendida entre 5 y 80 % en peso, preferiblemente entre 10 y 60 % en peso en el caso de los polvos mojables; entre 5 y 70 % en peso, preferiblemente entre 10 y 50 % en peso, en el caso de los concentrados emulsionables; y entre 0,5 y 10 % en peso, preferiblemente entre 1 y 15 5 % en peso, en las formulaciones en polvo fino.

En la formulación anterior de la composición, pueden emplearse agentes o materiales auxiliares, por ejemplo polvos minerales inertes como arcilla, talco, bentonita, vermiculita y tierra de diatomeas; disolventes orgánicos como 20 etanol, benceno, xileno, querosina, dimetilformamida y dimetilsulfóxido; agentes dispersantes como ligninsulfonato sódico y caseína; y agentes humectantes como alquilarilsulfonatos, ésteres sulfúricos de alcoholes superiores, alquilarilpolioxietileno, alquinaftalensulfonatos y polioxietilenoalquilfenol, de acuerdo con el tipo de formulación para 25 combatir los ácaros.

Además, la composición puede ser aplicada en mezcla con otros fungicidas, insecticidas, acaricidas, reguladores del crecimiento de las plantas y fertilizantes.

30 Los ejemplos no limitativos para las composiciones aca-

379696

14



ricidas están ilustrados a continuación:

EJEMPLO 15

<u>Polvo mojable</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 1	20
Ester sulfónico de alcohol superior	5
Tierra de diatomeas	75

Se mezclan y micronizan los ingredientes en un pulverizador a chorro hasta un tamaño de partícula de 10-30 micras. En la aplicación práctica, la mezcla micronizada se diluye con agua hasta una concentración de 0,01 a 0,05 % de ingrediente activo. La suspensión se aplica como pulverización o por inundación.

EJEMPLO 16

<u>Concentrado emulsionable</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 2	10
Alquilaril-polioxietileno	5
Dimetilformamida	50
Xileno	35

Los ingredientes se mezclan y se disuelven. En la aplicación práctica, la solución se diluye con agua hasta una concentración de 0,01 a 0,05 % de ingrediente activo y esta suspensión se pulveriza o se utiliza para inundación.

EJEMPLO 17

<u>Formulación en polvo fino</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 3	5
Talco	94,9
Alquilaril-polioxietileno	0,1

Los ingredientes se mezclan y se trituran hasta formar un polvo fino. La formulación en polvo se aplica normalmente por espolvoreo a razón de 3 a 5 kg por área.

379606

14



EJEMPLO 18

1

<u>Polvo mojable mixto</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 4	15
Bis-(4-clorofenil)metilcarbinol	15
5 Ester sulfónico de alcohol superior	4
Alquilnaftalensulfonato sódico	2
Ligninsulfonato sódico	1
Tierra de diatomeas	63

10

Los ingredientes se mezclan, se micronizan y se aplican siguiendo el procedimiento del Ejemplo 15.

En los Ejemplos 15-18, no se pretende limitar los agentes emulsionantes, humectantes o dispersantes, los vehículos y los disolventes a los descritos a título de ilustración.

15

Los compuestos dados en la Tabla I presentan una actividad acaricida muy superior en comparación con la de los compuestos conocidos.

El efecto acaricida superior de los nuevos compuestos de este invento es ilustrado claramente mediante los siguientes ensayos.

20

Ensayo 1. Ensayo para el control del ácaro Tetranychus

25

Se depositan alrededor de 30 ácaros adultos hembras de ácaro Tetranychus (Tetranychus desertorum) sobre las hojas principales de unas plantas de judía de riñón, sembradas en macetas, cultivadas durante 7 a 10 días después de germinar. Un día más tarde, los ácaros heridos se retiran de las plantas. Los compuestos que han de ser probados se pulverizan sobre las plantas en forma de suspensión acuosa que contiene 0,05 % del compuesto preparado por el método del Ejemplo 15. Transcurridos 3 días después de

30

379696 14



1 la pulverización, se cuenta la mortalidad de ácaros adultos  
 y después se retiran los ácaros adultos supervivientes. La  
 viabilidad de los huevos depositados durante este periodo  
 se examina 14 días después de la pulverización con la com-  
 5 posición.

Se calculan la mortalidad de adultos y la actividad  
 ovicida a partir de las siguientes ecuaciones:

Mortalidad de adultos (%):  $\frac{(a - b)}{a} \times 100$

10 a: número de ácaros vivos en las macetas no tra-  
 tadas,

b: número de ácaros supervivientes en las macetas  
 tratadas.

Actividad ovicida (%):  $\frac{(a' - b')}{a'} \times 100$

15 a': número de huevos depositados,

b': número de huevos abiertos.

El índice de mortalidad de adultos y de actividad  
 ovicida se registran de la siguiente forma:

<u>Mortalidad de adultos o actividad ovicida</u>	<u>Indice</u>
100 %	+++
80 - 99 %	++
50 - 79 %	+
0 - 49 %	-

25 Los resultados se encuentran en la Tabla II.

37969614



TABLA II

Indice de

1

5

10

15

20

25

30

<u>Compuesto nº</u>	<u>Mortalidad de adultos</u>	<u>Actividad ovicida</u>
1	+++	+++
2	+++	+++
3	+++	+++
4	+++	+++
5	+++	+++
6	+++	+++
8	+++	+++
9	+++	+++
10	+++	+++
12	+++	+++
14	+++	+++
15	+++	+++
16	+++	+++
17	+++	+++
18	+++	+++
19	+++	+++
20	+++	+++
22	+++	+++
26	+++	+++
28	+++	+++
30	+++	+++
33	+++	+++
34	+++	+++
35	+++	+++
36	+++	+++
37	+++	+++

379696



TABLA II (continuación)

Indice de

1

<u>Compuesto nº</u>	<u>Mortalidad de adultos</u>	<u>Actividad ovicida</u>
---------------------	------------------------------	--------------------------

5

10

15

20

25

30

39	+++	+++
41	+++	+++
43	+++	+++
44	+++	+++
45	+++	+++
46	+++	+++
47	+++	+++
48	++	+++
49	++	+++
52	+++	+++
55	+++	+++
56	+++	+++
57	+++	+++
58	+++	+++
59	+++	+++
60	+++	+++
61	+++	+++
62	+++	+++
63	+++	+++
64	+++	+++
66	+++	+++
67	+++	+++
68	+++	+++
69	+++	+++
70	+++	+++
71	+++	+++



TABLA II. (continuación)

Indice de

Compuesto nº	Mortalidad de adultos	Actividad ovicida
73	+++	+++
74	++	+++
75	++	+++
76	++	++
77	+++	+++
78	+++	+++
79	+++	+++
80	+++	++
81	+++	+++
82	+++	+++
83	++	+++
84	++	+++
85	+++	+++
87	-	+++
2,4,5,4'-tetra clorodifenil- sulfona (con- trol*)	-	+++

\* nota: El control es un acaricida comercial.

Ensayo 2. Ensayo para el control del ácaro Tetranychus

Se depositan alrededor de 30 ácaros adultos hembras de ácaro Tetranychus (Tetranychus urticae) sobre las primeras hojas principales de unas plantas de judía de riñón, cultivadas en macetas, que se han desarrollado durante 7 a 10 días después de germinar. Un día más tarde, se retiran de las plantas los ácaros heridos. Los compuestos que han de ser ensayados se pulverizan sobre las plantas en forma

379696 4 MA



1 de suspensión acuosa que contiene 0,025 % del compuesto  
 preparado por el método del Ejemplo 15. Transcurridos 3  
 días después de la pulverización, se cuenta la mortalidad  
 de adultos y a continuación se retiran los ácaros adultos  
 5 supervivientes. La viabilidad de los huevos depositados  
 durante este periodo se examina al cabo de 14 días de la  
 pulverización.

La mortalidad de adultos y la actividad ovicida se  
 calculan utilizando los mismos método y procedimiento del  
 10 Ensayo 1.

Los resultados se encuentran en la Tabla III.

TABLA III

Compuesto nº	Indice de	
	<u>Mortalidad de adultos</u>	<u>Actividad ovicida</u>
15 1	+++	+++
2	+++	+++
7	+++	+++
8	+++	+++
9	++	+++
20 10	+++	+++
17	+++	+++
18	+++	+++
19	+++	+++
20 20	+++	+++
25 26	+++	+++
28	+++	+++
30 30	+++	+++
31	+++	+++
32	+++	+++
30 33	+++	+++

379696



14 MAY

TABLA III (continuación)

Indice de

1

5

10

15

20

25

30

<u>Compuesto nº</u>	<u>Mortalidad de adultos</u>	<u>Actividad ovicida</u>
34	+++	+++
35	+++	+++
36	+++	+++
37	+++	+++
39	+++	+++
40	+++	+++
41	+++	+++
42	+++	+++
43	+++	+++
45	+++	+++
46	+++	+++
47	+++	+++
48	++	+++
49	+++	+++
52	+++	+++
53	+++	+++
54	+++	+++
55	+++	+++
56	+++	+++
57	+++	+++
58	+++	+++
59	+++	+++
60	+++	+++
61	+++	+++
62	+++	+++
63	+++	+++
64	+++	+++

379696



TABLA III (continuación)

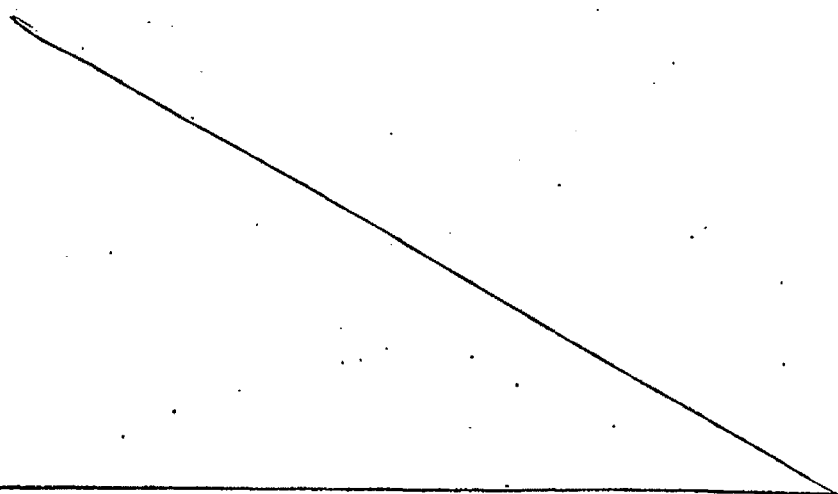
Indice de

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

<u>Compuesto nº</u>	<u>Mortalidad de adultos</u>	<u>Actividad ovicida</u>
66	+++	+++
67	+++	+++
68	+++	+++
69	+++	+++
70	+++	+++
71	+++	+++
78	++	+++
79	+++	+++
82	+++	+++
84	+++	+++
2,4,5,4'-tetra- clorodifenilsul- fona (control)†	-	+++

Se deduce de los datos de evaluación anteriores que los compuestos de este invento son acaricidas efectivos.

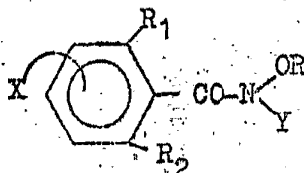
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:





REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la producción de nuevos benzohidroxamatos representados por la fórmula

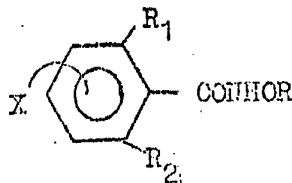


10

15

20

donde X es hidrógeno, cloro o metoxi; Y es hidrógeno,  $-C-R_3$ ,  $-C(OH)-R_4$  o  $-C-S-R_5$ ; Z es metileno, etileno, vinileno, oximetileno o tiometileno; R es metilo, etilo, alilo o propargilo;  $R_1$  y  $R_2$  son metilo o metoxi, respectivamente;  $R_3$  es alquilo de 1 a 15 átomos de carbono, alquilo de 2 a 7 átomos de carbono sustituido con 1 ó 2 átomos de halógeno, alqueno de 2 a 17 átomos de carbono, fenilo o fenilo sustituido con cloro, metilo o nitro o cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono;  $R_4$  es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;  $R_5$  es alquilo de 2 a 4 átomos de carbono, fenilo o fenilo sustituido con cloro;  $R_6$  es fenilo o fenilo sustituido con cloro, nitro o metoxi, en cuyo procedimiento se hace reaccionar un compuesto de fórmula



30

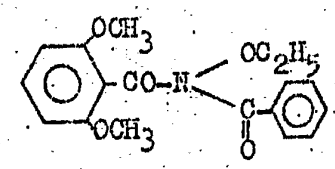
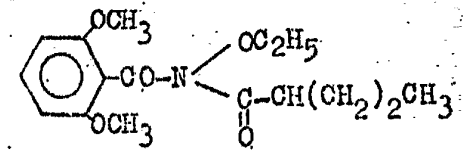
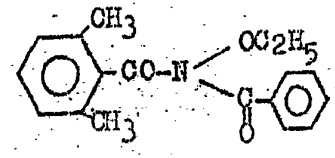
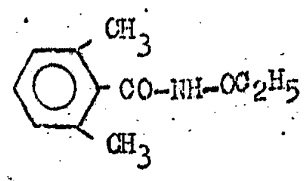
con YCl, donde X, R,  $R_1$ ,  $R_2$  e Y son los definidos anteriormente efectuándose estas reacciones en un disolvente inerte apropiado o sin disolvente, a una temperatura comprendida entre 50°C y 150°C y con un tiempo de reacción de 1 a 10 horas.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el

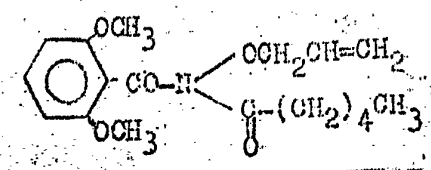
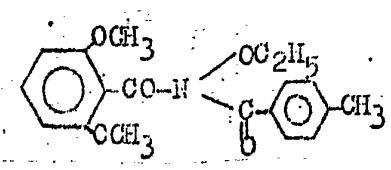


1 que el compuesto preparado está seleccionado entre el grupo formado por

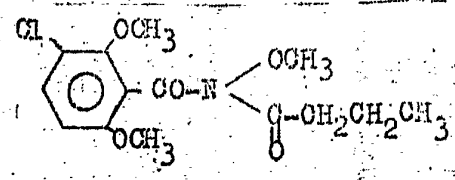
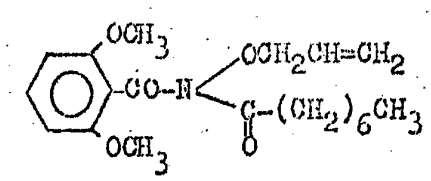
5



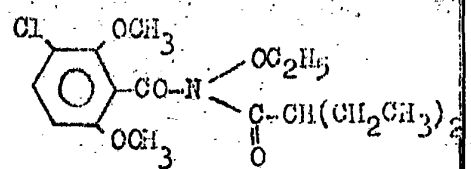
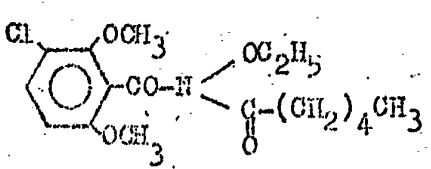
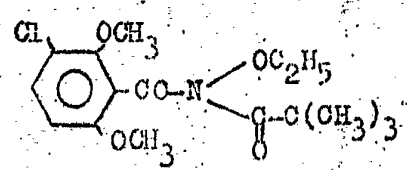
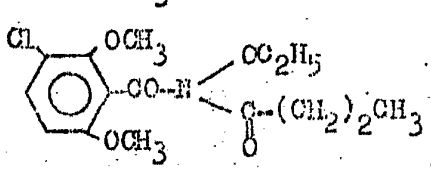
10



15



20



25

3.- Se reivindica por último, como objeto sobre el - que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NUEVOS BENZOHIROXAMATOS".

30

379606



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de treinta y nueve páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 14 de mayo de 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Bernardo Ungria', written over the typed name.

10

15

20

25

30

A large, dark, handwritten scribble or signature located in the bottom left corner of the page, overlapping the margin numbers 25 and 30.