

S. Serial 829.084
EX-GB-II



22

380874

SECCION DE
REGISTRACION
CLASIFICACION
CLASE <u>A.01</u>
SUBCLASE <u>IV</u>

nº 380.874

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-
silvania 19105, U.S.A., relativa a:

"METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION
BIOCIDA"

=====

Inventores: Patrick John McNulty, Kenneth Lyle
Viste, Colin Swithenbank y William
Carl Von Meyer.

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.,
nº 829.084 de fecha 29 Mayo 1969.

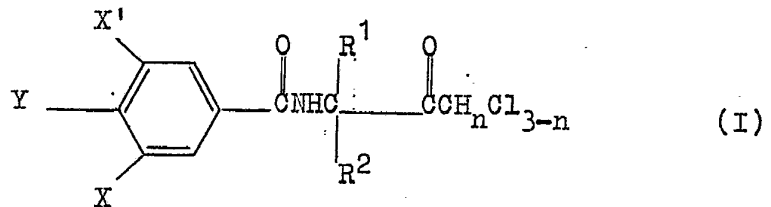
380874



380874

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación y empleo de compuestos nuevos que pertenecen a la clase de las benzamidas N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni)-3- (o -3,4-, -3,5- o -3,4,5-) sustituidas. Su estructura puede representarse por la fórmula



en la que X y X' representan grupos hidrógeno, bromo, cloro, fluor, metilo, etilo o trifluorometilo con la condición que sólo uno de X y X' puede ser hidrógeno;

- 10. Y es hidrógeno, bromo, cloro, fluor o metilo;
- R¹ y R² representan metilo o etilo; y
- n es 0, 1 o 2.

A partir de aquí se denominará a veces a estos compuestos como N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni) benzamidas. - - - -

- 15. Los nuevos compuestos de Fórmula I proporcionan una nueva clase de herbicidas selectivos. Son eficaces en pequeñas dosis y son particularmente activos en la aplica-

380874 2



ción de tipo "antes de la aparición del brote". Muchos de los cultivos de mayor importancia económica los toleran. Estos compuestos también poseen actividad fungicida particularmente contra Phycomycetes. Los nuevos compuestos pueden constituirse en composiciones biocidas mezclando uno o más de ellos con un agente tensoactivo, un agente adhesivo, un vehículo sólido finamente dividido, un fertilizante, otro pesticida o un diluyente sólido formando gránulos con el compuesto o compuestos biocidas activos. - - - - -

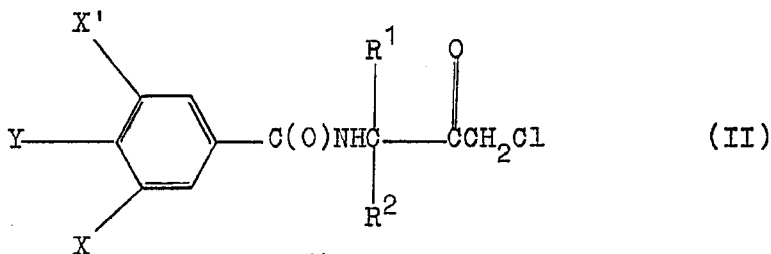
5.

10.

En la literatura se conocen algunas estructuras correspondientes. Gabriel, Berichte 46, 1319 (1913) describió la preparación de $C_6H_5CONHC(CH_3)_2COCH_3$ por hidrólisis del correspondiente éster del ácido tetrámico. No se conoce que estos compuestos sean tóxicos biológicos. - - - - -

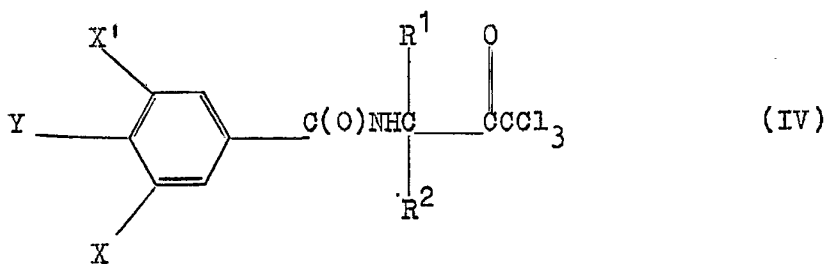
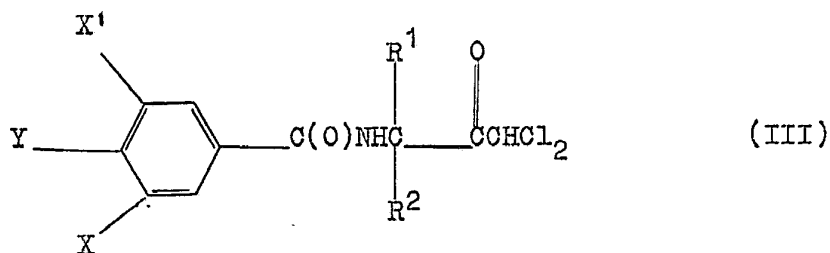
15.

Las nuevas N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni) benzamidas son de tres tipos, monoclora (Fórmula II), dicloro (Fórmula III) y tricloro (Fórmula IV):



380874

21 MAY 1972



Compuestos típicos dentro de los límites de la
 Fórmula I incluyen los siguientes:

- N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3-clorobenzamida
- N-(1,1-dietil-3-cloroacetoni)-3-clorobenzamida
- 5. N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3,5-diclorobenzamida
- N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3-bromo-5-clorobenzamida
- N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3-cloro-5-metilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3-fluor-5-metilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3-etil-5-metilbenzamida
- 10. N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3-cloro-4-metilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3,4,5-triclorobenzamida
- N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3,5-dicloro-4-metilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3,5-dibromo-4-clorobenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3-clorobenzamida
- 15. N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3-etilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3-fluorobenzamida

380874

27 MAY, 1977



- N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3-metilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3-cloro-4-metilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3,5-dimetilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3,4,5-triclorobenzamida
- 5. N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3,5-dicloro-4-metilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3,5-dicloro-4-bromobenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3-clorobenzamida
- 10. N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3-metilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3-bromobenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3-trifluorometilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3-cloro-4-metilbenzamida
- 15. N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3,5-dimetilbenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3-cloro-5-fluorobenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3,4,5-triclorobenzamida
- N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3,5-dicloro-4-metilbenzamida
- 20. N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3,4,5-trimetilbenzamida.

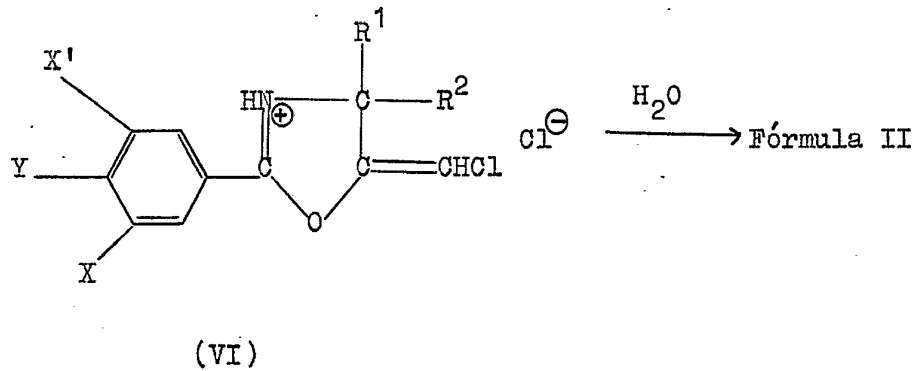
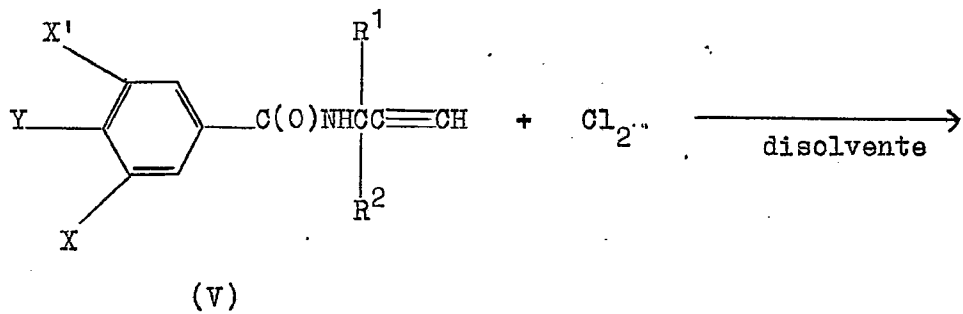
25. Las nuevas N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni) benzamidas de Fórmula II pueden prepararse por cloración de la correspondiente N-(1,1-dialquil-2-propinil)benzamida (Fórmula V), que produce una 2-fenil-4,4-dialquil-5-clorometilenoxa

380874

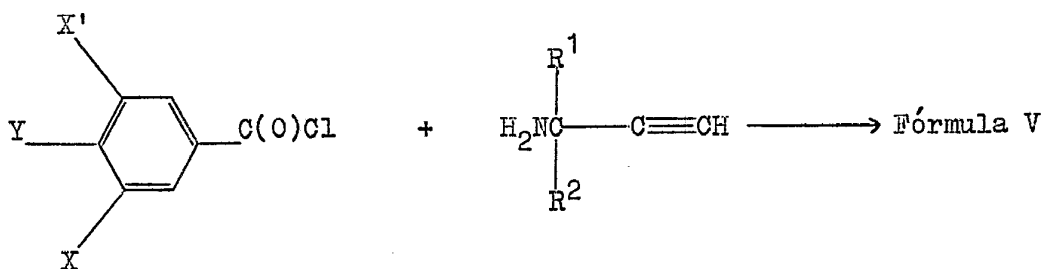
27 MAY 1977



zolina (Fórmula VI) generalmente en forma del clorhidrato u otra sal, y ésta se hidroliza entonces a la N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni) benzamida (Fórmula II). La siguiente ecuación describe esta reacción:



Los compuestos del tipo de Fórmula V se conocen en la literatura. Pueden prepararse por la reacción de un cloruro de benzoilo con la propargilamina apropiada en presencia de un aceptor ácido de acuerdo con la siguiente ecuación:



380874

27 MAY 1972



Esta reacción de amidación se lleva a cabo convenientemente en presencia de un disolvente orgánico inerte en el intervalo de temperatura de 0 a 50°C. - - - - -

5. Cuando se desea un compuesto de Fórmula II se lleva a cabo la cloración de un compuesto de Fórmula V en presencia de un disolvente en el que la benzamida de partida (Fórmula V) sea substancialmente soluble, pero en el que el clorhidrato de oxazolina de Fórmula VI sea esencialmente insoluble. De esta manera el clorhidrato de oxazolina
10. se elimina del medio de reacción y se evita la sobrecloración. De otro modo resultan compuestos de Fórmula VII. Disolventes apropiados para esta reacción incluyen éteres, tales como éter etílico y dioxano; disolventes clorados, tal como dicloruro de etileno; y ésteres tales como acetato de etilo. Al preparar los derivados de monocloroacetoni
15. lo (Fórmula II) debe evitarse el uso de un exceso de cloro. Pueden utilizarse otros agentes de cloración tales como N-clorosuccinimida y cloruro de sulfurilo, pero se prefiere el cloro. A veces, un catalizador tal como el tricloruro de fósforo ayuda a la reacción. La reacción de clora
20. ción puede llevarse a cabo en el intervalo de temperatura de -50° a 250°C, preferentemente 0°-100°C. En los casos en que el átomo de nitrógeno del anillo de oxazolina esté su
25. mamente impedido estéricamente, no precipita el clorhidrato de la oxazolina y deben tomarse precauciones para evitar la sobrecloración. En estos casos al eliminar el disolvente se aisla la clorometilenoaxazolina (la base libre de un compuesto de Fórmula VI). - - - - -

380874



5. Debe observarse que la estereoquímica de los sustituyentes hidrógeno y cloro del grupo 5-metileno exocíclico de los compuestos de Fórmula VI no se ha determinado pero la resolución de los espectros de RMN indica un sólo isómero. Trabajos anteriores sobre la estereoquímica de las adiciones a acetilenos han demostrado que una predicción sería peligrosa, por ejemplo, véase Fahey y Lee, J. Am. Chem. Soc. 88, 5555 (1966) y las referencias allí citadas. - - -

10. La hidrólisis de los compuestos de Fórmula VI se lleva a cabo fácilmente con agua usando un disolvente miscible con agua, como un alcohol, por ejemplo etanol, dióxano o ácido acético, preferentemente con catalizadores ácidos. Si se desea puede usarse para facilitar la reacción un ácido mineral tal como ácido clorhídrico o sulfúrico.

15. La hidrólisis puede llevarse a cabo en el intervalo de temperatura desde temperatura ambiente hasta reflujo. Los tiempos de hidrólisis variarán desde unos pocos minutos a varios días según el clorhidrato de oxazolina que se hidrolice, la temperatura de hidrólisis y el disolvente. Las condiciones óptimas varían para la hidrólisis específica que

20. se intente. Es deseable evitar las condiciones que producirían la hidrólisis del enlace amida de la benzamida deseada dando sus partes componentes. Un método conveniente para aislar las benzamidas de Fórmula II es añadir agua a la

25. mezcla de reacción en una cantidad tal que inicie la precipitación y dejar que el producto cristalice. De esta manera se aislan a menudo productos que no requieren una puri-

380874

2. 1072



ficación ulterior. -----

Goodman y Winstein, J. Am. Chem. Soc. 79, 4789

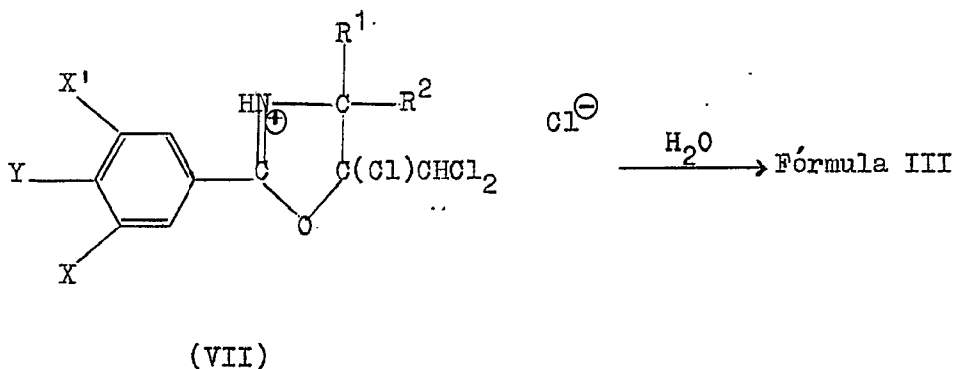
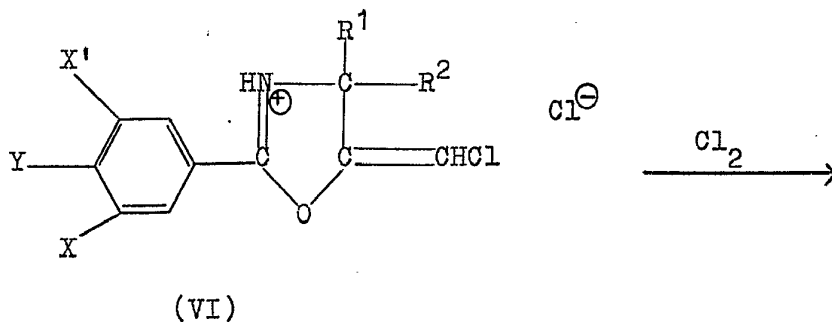
(1957) han descrito la hidrólisis de un bromuro de oxazolinio relacionado. Ellos indicaron que tenía lugar la rotura del anillo en el enlace C-N y se producía un éster del ácido benzoico en vez de una benzamida. -----

5.

Puede prepararse un compuesto del tipo de Fórmula III por cloración de un compuesto de Fórmula VI o dicho compuesto en forma de base libre u otra forma salina para

10.

dar un clorhidrato de 2-fenil-4,4-dialquil-5-cloro-5-diclorometiloxazolina, que por hidrólisis da una N-(1,1-dialquil-3,3-dicloroacetoni) benzamida (Fórmula III). La siguiente ecuación describe esto:





380874

2 MAY 1972

5. La cloración de un compuesto de Fórmula VI se lleva a cabo preferentemente en un disolvente. Son apropiados disolventes de la clase de los hidrocarburos clorados, tales como tetracloruro de carbono, éteres y ésteres. El cloro es el agente de cloración preferido aunque pueden usarse otros agentes de cloración bien conocidos en la técnica. Puede usarse un exceso de agente de cloración hasta de dos veces la cantidad calculada. La temperatura de reacción puede estar en el intervalo de -50° a 250°C, preferentemente 0°-100°C. - - - - -

10. La hidrólisis de un compuesto de Fórmula VII para dar un compuesto de Fórmula III se lleva a cabo de la misma manera que se describió anteriormente para la hidrólisis de un compuesto de Fórmula VI. - - - - -

15. Un compuesto de Fórmula IV puede obtenerse por la cloración de un compuesto de Fórmula II o III. La cloración se lleva a cabo preferentemente en un disolvente tal como un hidrocarburo clorado por ejemplo, tetracloruro de carbono, un éter o un éster. La temperatura de reacción puede estar en el intervalo de -50 a 250°C, preferentemente 0° a 100°C. Puede utilizarse para facilitar la reacción un catalizador como luz ultravioleta, cloruro férrico, o peróxido de benzoilo. - - - - -

20. Un método alternativo para la preparación de los compuestos de Fórmula I es por cloración de la benzamida original N-(1,1-dialquil-3-acetonil) sustituida en el nú-

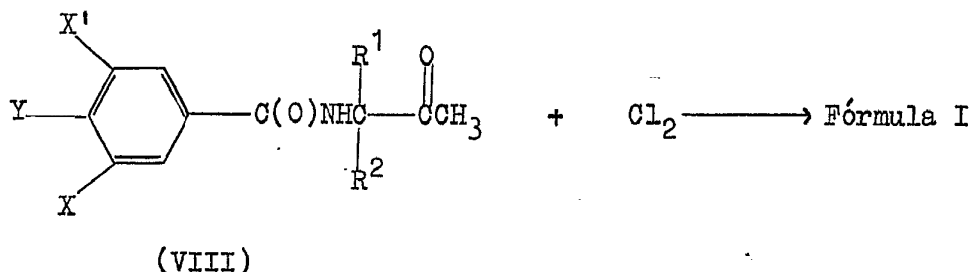
25.

380874

27 MAY 1972



cleo. La siguiente ecuación describe esto:



5. Pueden usarse las mismas condiciones de cloración dadas anteriormente para la cloración de un compuesto de Fórmula II o III. Pueden resultar mezclas de compuestos de Fórmula II, III o IV. Este método es sumamente apropiado para la preparación de un compuesto de Fórmula IV puesto que evita una separación de una mezcla. - - - - -

10. Las estructuras de benzamida de los compuestos de Fórmulas II, III y IV se confirmaron por sus espectros IR y RMN. - - - - -

A continuación se describen preparaciones específicas ilustrativas de los Ejemplos 8, 13, 14 y 15. - - -

Ejemplo 8

15. Preparación de N-(1,1-dimetil-3-cloroacetil)-3,5-diclorobenzamida

a) Preparación del clorhidrato de 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dimetil-5-clorometilenoazolina.

Se pasó rápidamente una corriente de cloro a través de una disolución de N-(1,1-dimetilpropinil)-3,5-dicloro

380874

2

MAY



robenzamida (200 g, 0,782 moles) en acetato de etilo (600 ml) a 60°C, con agitación hasta que se absorbió la cantidad teórica (55,4 g, 0,78 moles) como se midió por un medidor de flujo (o caudalímetro) conectado en serie. Durante la adición se separó un sólido que después de enfriar se separó por filtración y se secó dando 254,4 g de un sólido que fundía a 154-157°C. Esto representó un rendimiento cuantitativo de clorhidrato de 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dimetil-5-clorometilenoaxolina. - - - - -

10. b) Preparación de N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3,5-diclorobenzamida.

Se calentó clorhidrato de 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dimetil-5-clorometilenoaxolina (245 g, 0,75 moles) sobre un baño de vapor durante 25 minutos en una mezcla de etanol (1750 ml), agua (500 ml) y una disolución de ácido clorhídrico concentrado (30 ml) en agua (100 ml). Se añadió entonces más agua (500 ml) y la disolución se dejó enfriar. Se separaron agujas que se filtraron dando 153,5 g de un sólido que fundía a 161°C. Después de recristalizar con metanol acuoso, fundía a 161-163°C. El producto obtenido representaba un 63% de rendimiento de N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3,5-diclorobenzamida. - - - - -

Ejemplo 13

25. Preparación de N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3,5-diclorobenzamida

a) Preparación del clorhidrato de 2-(3,5-diclorofenil)-

380874

21 MAY. 1972



-4,4-dimetil-5-cloro-5-diclorometiloxazolina y su base libre.

5. Se pasó un exceso de cloro a través de una disolución de N-(1,1-dimetilpropinil)-3,5-diclorobenzamida (25,6 g, 0,1 moles) en tetracloruro de carbono (250 ml) calentado a reflujo. Al enfriar se separaron cristales que se filtraron dando 34 g de sólido. Esto representó un 85% de rendimiento de clorhidrato de 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dimetil-5-cloro-5-diclorometiloxazolina. - - - - -

10. Se trató una pequeña muestra de este clorhidrato de oxazolina en éter con carbonato sódico acuoso para obtener la base libre. El producto se recrystalizó en hexano dando un sólido que fundía a 94°-95°C. Se encontró por análisis que contenía 40,5% de C, 2,6% de H, 48,7% de Cl, 3,8% de N y 5,1% de O; calculado para C₁₂H₁₁Cl₅NO es 39,0% de C, 2,8% de H, 49,0% de Cl, 3,9% de N y 4,4% de O. El producto es 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dimetil-5-cloro-5-diclorometiloxazolina. - - - - -

20. b) Preparación de N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3,5-diclorobenzamida.

25. Se calentó clorhidrato de 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dimetil-5-cloro-5-diclorometiloxazolina (106 g, 0,266 moles) a reflujo en etanol (1500 ml) en presencia de ácido clorhídrico concentrado (10 ml) y agua (65 ml) durante 30 minutos. La mezcla se diluyó entonces con agua (350 ml) y se dejó enfriar. Se separó un sólido que se filtró dando 65 g de sólido que fundía a 155°-157°C. Esto representó un



380874 2 MAY 1972

64% de rendimiento de N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-
-3,5-diclorobenzamida. - - - - -

Ejemplo 14

Preparación de N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3,5-
-diclorobenzamida

5.

Se pasó cloro a través de una mezcla de 70% de N-(1,1-dimetil-3,3-dicloroacetoni)-3,5-diclorobenzamida y 30% de N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3,5-diclorobenzamida (52,5 g) en tetracloruro de carbono (525 ml) a 55°C, mientras se irradió la disolución con una lámpara de ultravioletas. Después que se hubo absorbido la cantidad teórica de cloro, la disolución se dejó enfriar y se separaron cristales que se filtraron para dar 25 g de sólido que fundía a 137,5-140°C. La recristalización en benceno dió 14,5 g que fundían a 144-144,5°C. El producto representó el 42% de rendimiento de N-(1,1-dimetil-3,3,3-tricloroacetoni)-3,5-diclorobenzamida. - - - - -

10.

15.

Ejemplo 15

Preparación de N-(1,1-dietil-3-cloroacetoni)-3,5-dicloro-
benzamida

20.

a) Preparación de N-(1,1-dietilpropinil)-3,5-diclorobenzamida.

Se dejó reaccionar una disolución en éter de cloro de 3,5-diclorobenzoiilo (47 g, 0,225 moles) con 25 g

380874

2, MAY, 1972



(0,225 moles) de 3-etil-3-aminopen-1-ino (que se puede obtener por el método de Hennion y Teach, J. Am. Chem. Soc. 75, 1653 (1953), punto de ebullición 114° a 118°C) en presencia de 18 g (0,225 moles) de disolución de hidróxido só

- 5. dico acuoso al 50%. El producto aislado se recristalizó en benceno/hexano dando 42,5 g de un sólido blanco que fundía a 98°-100°C. Se encontró por análisis que contenía 59,5% de C, 5,3% de H, 4,9% de N, 5,8% de O y 24,6% de Cl; calculado para C₁₄H₁₅Cl₂NO es 59,2% de C, 5,3% de H, 4,9% de N, 5,6% de O y 24,9% de Cl. El producto representa un 69% de rendimiento de N-(1,1-dietilpropinil)-3,5-dicloro benzamida. - - - - -

b) Preparación de 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dietil-5-cloro metilenoaxolina.

- 15. Se hizo pasar rápidamente una corriente de cloro a través de una disolución de N-(1,1-dietilpropinil)-3,5-diclorobenzamida (14,2 g, 0,05 moles) en 300 ml de éter dietílico hasta que la cantidad teórica (3,6 g, 0,05 moles) se absorbió, tal como se midió con un caudalímetro conectado en serie. Después de agitar otros 15 minutos se eliminó el disolvente y el residuo se purificó por extracción con pentano. La eliminación del disolvente dió 16,9 g de aceite blanco, cuyo espectro de infrarrojos concordaba con una base de oxazolina. El producto representa un rendimiento cuantitativo de 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dietil-5-clorometilenoaxolina. - - - - -
- 20.
- 25.

380874

21 MAR 1972



d) Preparación de N-(1,1-dietil-3-cloroacetoni)-3,5-diclorobenzamida.

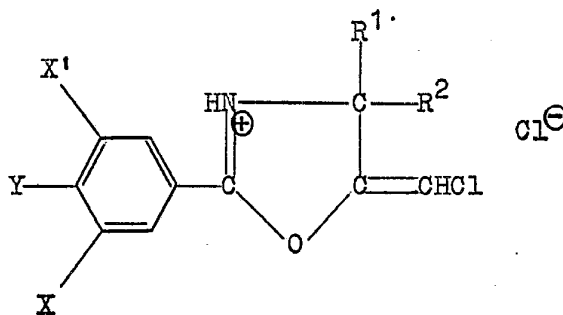
5. Se calentó a reflujo durante toda la noche 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dietil-5-clorometilnoxazolina (12 g, 0,0375 moles) en una mezcla de 100 cc de etanol, 40 ml de agua y 2 cc de ácido clorhídrico concentrado. Se añadió entonces agua (200 ml) y el precipitado gomoso se lavó con pentano para liberarlo del material de partida dando 3,5 g de sólido que fundía a 172,5^o-176^oC. El producto representó un 28% de rendimiento de N-(1,1-dietil-3-cloroacetoni)-3,5-diclorobenzamida. - - - - -

Las Tablas I y II dan la identidad y las características físicas de las oxazolinas y clorhidratos típicos usados para preparar las benzamidas de esta invención. - -

15. Las Tablas III, IV y V dan la identidad y las características físicas de ejemplos típicos de las benzamidas de esta invención. - - - - -

Tabla I

Clorhidratos de oxazolina (o sus bases libres) de Fórmula



380874
 Tabla I (continuación)



Preparación	X	X'	Y	R ¹	R ²	Punto de fusión (°C)
A ^a	Br	H	H	CH ₃	CH ₃	165-168
B	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	124-140
C ^b	F	H	H	CH ₃	CH ₃	157-159
D	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	158-159
E	CF ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	126-129
F ^{c, d}	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	sólido gomoso
G	Br	Br	H	CH ₃	CH ₃	140-148
H	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	154-157
I ^d	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	119-121
J	Cl	F	H	CH ₃	CH ₃	158-159
K	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	175-177
L ^d	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	aceite
M	Cl	H	Cl	CH ₃	CH ₃	151-155
N	Cl	H	F	CH ₃	CH ₃	151-153

- a - el punto de fusión de la N-(1,1-dimetilpropinil)-3-bromobenzamida es 122° a 123°C;
- b - el punto de fusión de la N-(1,1-dimetilpropinil)-3-fluorobenzamida es 135,5° a 136,5°C;
- c - la N-(1,1-dimetilpropinil)-3-etilbenzamida es un sólido oleoso;
- d - base libre.

Tabla II

Datos analíticos^b de las bases y clorhidratos de oxazolina

Preparación ^a	Fórmula empírica	% C	% H	% N	% O	% Halógeno
A	C ₁₂ H ₁₁ BrClNO·HCl	43,0 (42,8)	3,5 (3,6)	4,1 (4,2)	5,0 (4,8)	Cl, 20,7 (21,0) Br, 24,1 (23,7)
B	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO·HCl	49,1 (49,8)	4,5 (4,2)	4,8 (4,8)	8,4 (5,5)	Cl, 34,8 (35,7)
C	C ₁₂ H ₁₁ ClFNO·HCl	52,3 (52,3)	4,3 (4,4)	5,1 (5,1)	-----	Cl, 25,6 (25,7) F, 6,6 (6,9)
D	C ₁₃ H ₁₁ ClNO·HCl	57,1 (57,4)	5,7 (5,6)	5,1 (5,1)	6,3 (5,9)	Cl, 26,6 (26,1)
E	C ₁₃ H ₁₁ ClF ₃ NO·HCl	45,7 (47,9)	3,8 (3,7)	4,0 (4,3)	-----	Cl, 20,6 (21,7)
F	C ₁₄ H ₁₆ ClNO	51,1 (52,4)	5,4 (5,0)	3,9 (4,3)	7,5 (5,0)	Cl, 32,1 (33,1)
G	C ₁₂ H ₁₀ Br ₂ NO·HCl	37,4 (34,6)	2,6 (2,7)	3,5 (3,4)	5,4 (3,9)	Br, 37,6 (38,4)
H	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₃ NO·HCl	45,9 (44,0)	3,4 (3,4)	4,5 (4,3)	4,6 (4,9)	Cl, 39,4 (43,4)
I	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₃ NO	49,5 (49,6)	3,6 (3,5)	4,6 (4,8)	5,8 (5,5)	Cl, 36,2 (36,6)
J	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ FNO·HCl	46,2 (46,4)	3,8 (3,6)	4,5 (4,5)	-----	Cl, 33,9 (34,2) F, 5,9 (6,1)
K	C ₁₄ H ₁₆ ClNO·HCl	58,5 (58,7)	6,1 (6,0)	4,8 (4,9)	6,0 (5,6)	Cl, 24,5 (24,8)
L	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₃ NO	52,5 (52,8)	4,6 (4,4)	4,2 (4,4)	4,9 (5,0)	Cl, 33,6 (33,4)
M	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₃ NO·HCl	44,9 (44,1)	3,4 (3,4)	4,3 (4,3)	5,2 (4,9)	Cl, 42,6 (43,4)
N	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ FNO·HCl	46,4 (46,4)	4,0 (3,6)	4,3 (4,5)	-----	Cl, 33,3 (34,2) F, 5,8 (6,1)

a = Véase Tabla I;
b = Los números entre paréntesis son los calculados a partir de la fórmula empírica.

27 MAR 1974



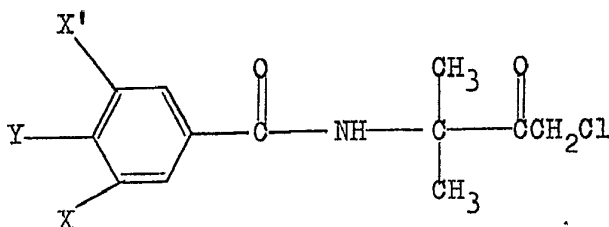
380874

380874



Tabla III

Compuestos de la Fórmula

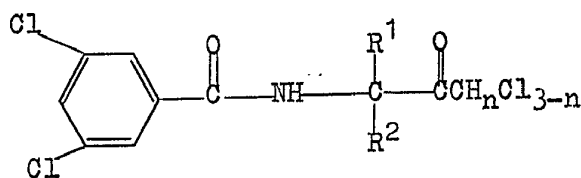


(IIa)

<u>Ejemplo</u>	<u>X</u>	<u>X'</u>	<u>Y</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
1	Br	H	H	141-142
2	Cl	H	H	127-128,5
3	F	H	H	146-147
4	CH ₃	H	H	131-132,5
5	CF ₃	H	H	135-136,5
6	C ₂ H ₅	H	H	103-111
7	Br	Br	H	170-173,5
8	Cl	Cl	H	161-163
9	Cl	F	H	117-118,5
10	CH ₃	CH ₃	H	161-162
11	Cl	H	Cl	167,5-168,5
12	Cl	H	F	162-163

Tabla IV

Compuestos de la Fórmula



(I a)

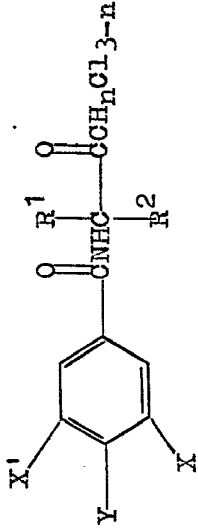
<u>Ejemplo</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>n</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
13	CH ₃	CH ₃	1	155-157
14	CH ₃	CH ₃	0	144-144,5
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2	172,5-176,5



380874

Tabla V

Datos analíticos ^a de las benzamidas de la estructura



Ejemplo	Fórmula empírica	% C	% H	% N	% O	% Halógeno
1	C ₁₂ H ₁₃ BrClNO ₂	45,4 (45,2)	4,1 (4,1)	4,3 (4,4)	10,5 (10,0)	Cl, 11,1 (11,1) Br, 25,1 (25,1)
2	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₂ NO ₂	52,9 (52,6)	5,1 (4,8)	5,0 (5,1)	12,0 (11,7)	Cl, 26,0 (25,9)
3	C ₁₂ H ₁₃ ClFNO ₂	55,8 (55,9)	5,2 (5,1)	5,3 (5,4)	-----	Cl, 13,6 (13,8) F, 7,3 (7,4)
4	C ₁₃ H ₁₆ ClNO ₂	62,3 (61,5)	6,6 (6,4)	5,4 (5,5)	13,0 (12,6)	Cl, 13,1 (14,0)
5	C ₁₃ H ₁₃ ClF ₃ NO ₂	50,7 (50,8)	4,2 (4,3)	4,5 (4,5)	-----	Cl, 11,3 (11,5) F, 18,3 (18,5)
6	C ₁₄ H ₁₈ ClNO ₂	59,4 (62,8)	6,8 (6,8)	4,7 (5,2)	12,6 (12,0)	Cl, 12,0 (13,2)
7	C ₁₂ H ₁₂ Br ₂ ClNO ₂	37,3 (35,3)	3,2 (3,0)	3,5 (3,5)	8,6 (8,0)	Cl, 9,3 (8,9) Br, 37,9 (40,2)
8	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₃ NO ₂	46,7 (46,6)	4,0 (4,2)	4,5 (4,5)	10,5 (10,4)	Cl, 34,3 (34,4)
9	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ FNO ₂	49,3 (49,3)	4,4 (4,1)	4,7 (4,8)	-----	Cl, 24,1 (24,3) F, 6,4 (6,5)
10	C ₁₄ H ₁₈ ClNO ₂	63,1 (63,0)	6,5 (6,4)	5,1 (5,2)	12,2 (12,0)	Cl, 13,1 (13,3)

380874



27 MAY. 1972

Tabla V (cont.)

Ejemplo	Fórmula empírica	% C	% H	% N	% O	% Halógeno
11	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₃ NO ₂	46,8 (47,2)	4,2 (4,0)	4,4 (4,6)	10,6 (10,5)	Cl, 34,0 (33,8)
12	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ FNO ₂	49,3 (49,3)	4,1 (4,1)	4,7 (4,8)	-----	Cl, 24,1 (24,3) F, 6,6 (6,5)
13	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₄ NO ₂	42,3 (42,0)	3,4 (3,2)	4,0 (4,1)	9,5 (9,3)	Cl, 41,1 (41,3)
14	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₅ NO ₂	38,1 (38,2)	2,9 (2,7)	3,6 (3,7)	8,9 (8,5)	Cl, 47,0 (47,0)
15	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₃ NO ₂	49,4 (50,4)	5,0 (4,8)	3,9 (4,2)	9,8 (9,6)	Cl, 31,6 (31,0)

a = Los números entre paréntesis son los calculados a partir de la fórmula empírica

380874



21 MAY, 1972

- Los compuestos de esta invención se valoraron en un ensayo o prueba normalizada de invernadero conocida como valoración herbicida preliminar. Para estas pruebas se plantaron semillas de cultivos y cizaña seleccionados en
5. la tierra de macetas. Para las pruebas de antes de la aparición del brote, estas macetas se trataron inmediatamente con el compuesto que se había de probar. Para las pruebas de después de la aparición del brote se dejó que las semillas germinaran y que las plantas crecieran durante dos se-
10. manas y entonces se trataron por aplicación foliar con el compuesto químico a probar. En ambos tipos de prueba la dosis de aplicación fué de 10 libras por acre, (11 kilos por hectárea). Se utilizaron cuatro tipos de plantas monocotiledóneas que fueron la avena silvestre (Avena fatua), el
15. mijo (Setaria italica), el lolio (Lolium perenne) y sorgo (Sorghum vulgare). Se usaron cuatro tipos de plantas dicotiledóneas que fueron la romaza rizada (Rumex crispus), hoja de terciopelo (Abutilon Theophrasti), el lino (Linum usitatissimum) y el tomate (Lycopersicon esculentum). Unas
20. dos semanas después de la aplicación de los compuestos a probar se valoraron el estado de crecimiento y los efectos fitotóxicos. La tabla VI da los resultados. - - - - -

Tabla VI

Valoraciones herbicidas preliminares (10 lbs/acre)

% Exterminio (Pruebas antes de la aparición del brote)

<u>Ejemplo</u>	<u>avena silvestre</u>	<u>mijo</u>	<u>lollo</u>	<u>sorgo</u>	<u>romaza rizada</u>	<u>hoja de terciopelo</u>	<u>lino</u>	<u>tomate</u>
1	40	100	90	90	100	100	100	90
2	70	95	100	90	95	80	100	80
3	50	100	100	100	100	100	100	90
4	60	90	100	100	80	80	100	70
5	70	70	100	100	100	80	100	80
6	50	90	100	70	90	70	100	60
7	80	90	90	80	90	50	100	70
8	80	100	100	100	100	80	99	90
9	90	90	100	100	90	100	100	90
10	100	100	100	100	100	80	100	90
11	20	0	80	80	100	100	90	40
12	40	95	100	100	100	70	100	70
13	80	90	99	100	100	60	99	70
14	70	70	80	70	70	80	50	50
15	30	0	80	30	60	0	20	30

380874



27 MAY. 1972

380874



Tabla VI (cont.)

% Exterminio (Pruebas después de la aparición del brote)

Ejemplo	avena silvestre	mijo	lolio	sorgo	romaza rizada	hoja de terciopelo	lino	tomate
1	20	80	50	40	80	100	30	100
2	20	60	30	50	60	100	50	70
3	20	50	60	60	100	20	50	70
4	20	90	50	30	100	40	80	80
5	10	80	60	20	90	60	90	80
6	20	0	0	0	90	50	20	90
7	20	90	50	0	100	40	100	80
8	40	60	70	60	30	60	100	100
9	30	90	60	50	100	40	90	90
10	0	60	50	30	0	40	30	20
11	0	60	0	30	100	100	60	100
12	20	40	20	50	60	70	40	100
13	50	80	20	10	50	60	40	70
14	0	0	0	0	0	20	0	50
15	0	0	0	0	90	70	30	80

380874



La Tabla VI demuestra la buena actividad herbicida de los compuestos de Fórmula I. En pruebas similares de los compuestos de Fórmula VIII (precursores no clorados) se encontró que tenían una baja actividad herbicida. - - - - -

- 5. Se efectuaron entonces pruebas de invernadero similares, de antes y después de aparición del brote, en una prueba herbicida de tipo secundario usando una dosis menor de aplicación y más especies de plantas plantadas en bancales. Para esta prueba la cantidad de agente tóxico fue de
- 10. 4 libras por acre (4,4 kilos por hectárea). Las especies de plantas usadas fueron:

	<u>Planta monocotiledónea</u>	<u>Nombre botánico</u>
	A' hierba agria	<u>Digitaria sanguinalis</u>
	B' mijo	<u>Setaria italica</u>
15.	C' trigo	<u>Triticum aestivum</u>
	D' lolio	<u>Lolium perenne</u>
	E' avena silvestre	<u>Avena fatua</u>
	F' sorgo del Sudán	<u>Sorghum sudanensis</u>
	G' hierba de granero	<u>Echinochloa crusgalli</u>
20.	H' arroz	<u>Oryza sativa</u>
	I' maiz	<u>Zea mays</u>
	<u>Planta dicotiledónea</u>	<u>Nombre botánico</u>
	J' mostaza	<u>Brassic kaber</u>
	K' zanahoria silvestre	<u>Daucus carota</u>
25.	L' valeriana	<u>Chenopodium album</u>
	M' romaza rizada	<u>Rumex crispus</u>
	N' hoja de terciopelo	<u>Abutilon Theophrasti</u>
	O' anserina	<u>Amaranthus retroflexus</u>
	P' soja	<u>Glycine max</u>
30.	Q' lino	<u>Linum usitassimum</u>
	R' alfalfa	<u>Medicago sativa</u>
	S' tomate	<u>Lycopersicon esculentum</u>
	T' algodón	<u>Gossypium hirsutum</u>

La Tabla VII da los resultados.

Tabla VII

Valoraciones herbicidas secundarias (4 lbs/Acre)

% Exterminio de las especies de plantas

Pruebas antes de la aparición del brote

Ejemplo	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'	I'	J'	K'	L'	M'	N'	O'	P'	Q'	R'	S'	T'
1	100	90	0	60	0	60	90	0	0	70	40	90	80	40	90	0	0	0	0	0
2	100	100	0	100	20	80	80	30	0	50	60	100	80	0	100	0	20	0	70	0
3	100	100	0	70	20	90	90	80	0	90	0	90	80	50	100	0	--	0	60	0
4	90	90	0	90	30	80	80	0	0	80	0	100	90	30	100	0	40	30	0	20
5	90	90	0	80	20	70	90	90	30	70	70	90	70	0	90	0	0	0	60	0
7	80	80	0	0	10	40	80	0	0	0	0	0	90	0	100	0	0	60	0	0
8	80	90	0	0	20	60	80	0	10	20	40	50	50	0	90	0	20	40	20	0
9	90	100	0	80	20	90	90	80	20	70	50	100	100	30	100	0	40	40	70	0
10	90	90	0	50	20	80	90	0	0	0	80	90	50	0	100	0	0	0	20	0
11	30	0	0	40	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0
12	90	90	0	80	10	80	90	80	10	20	0	100	60	10	50	20	40	40	80	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	70	90	10	0
14	60	70	0	0	0	30	80	0	0	0	0	90	0	100	80	0	0	0	0	50
15	20	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	80	0

580874

27 MAY 1972



Tabla VII (cont.)

Pruebas después de la aparición del brote

Ejemplo	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'	I'	J'	K'	L'	M'	N'	O'	P'	Q'	R'	S'	T'
1	50	20	0	30	0	20	20	0	0	50	0	100	50	0	20	0	0	0	0	30
2	50	0	0	0	0	20	0	0	0	20	---	90	70	40	90	0	20	0	0	0
3	20	0	0	50	0	0	30	0	0	30	0	40	0	30	20	0	30	0	10	10
4	40	10	20	0	10	20	10	0	10	20	---	80	50	30	80	0	0	0	0	0
5	70	0	20	0	20	0	0	0	0	20	---	90	90	30	90	0	0	0	0	0
7	0	0	20	10	30	20	10	0	0	20	---	90	70	30	90	0	40	0	0	0
8	40	0	30	0	10	20	10	40	0	30	---	90	70	30	90	0	30	0	20	0
9	50	10	40	20	10	10	40	0	0	20	---	80	90	70	80	0	30	0	0	0
10	40	10	0	0	0	0	0	0	0	0	---	0	0	0	90	0	0	0	0	0
11	0	20	0	0	0	0	0	10	0	0	0	50	90	0	40	0	20	0	0	0
12	50	30	0	40	0	20	0	20	20	20	70	50	0	20	70	0	50	0	0	30
13	50	0	0	0	30	0	0	0	0	20	0	50	50	0	50	0	---	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	20	0	0	0	20	0	10	20	0	0	50	0	20	10	0	20	0	10

380374



27 MAY 1972

38087427 MAY 1972



En la Tabla VII se aprecia que se obtiene una acción herbicida selectiva buena y entre los cultivos particularmente tolerantes se incluyen el maiz (I'), el algodón (T'), el arroz.(H'), la soja (P') y el trigo (C'). - - - - -

5. Se efectuó una prueba del tipo de antes de la aparición del brote similar a la anterior excepto que el compuesto a probar se incorporó a la tierra, se usaron menos especies de plantas y se añadieron dos nuevas especies. Estas fueron

- 10. U' almorejo Setaria glauca
- V' yute Corchorus capsularis

Este método podría ser importante en aplicaciones especiales, tales como cuando se practica la irrigación por zanjas.-

15. Al llevar a cabo esta prueba se plantaron las semillas en el suelo en bancales, se cubrieron con un pedazo de tela y después con unos tres cuartos de pulgada (aprox. 18 mm) de tierra. El bancal se roció entonces con el compuesto a una dosis de 4 libras por acre (aprox. 4,4 kilos por hectárea). El compuesto se incorporó entonces en la

20. parte superior de los tres cuartos de pulgadas de tierra elevando la tela y mezclando la tierra en él. La tierra impregnada se colocó entonces de nuevo sobre la semilla y se continuó la valoración como para una prueba regular de antes de la aparición del brote. La Tabla VIII da los resultados. - - - - -

25.

Tabla VIII

Valoraciones herbicidas por incorporación en el suelo

% Exterminio de las especies de plantas

Ejemplo	B'	C'	D'	E'	F'	G'	H'	I'	U'	K'	M'	N'	P'	Q'	R'	T'	V'
1	80	0	95	0	90	100	40	0	100	50	100	100	0	70	0	0	---
2	100	20	100	20	80	80	90	10	100	60	100	50	0	80	0	0	80
3	100	20	100	0	95	80	20	50	100	30	100	50	0	80	0	0	---
4	100	0	100	20	90	70	30	0	90	0	100	0	0	90	80	0	90
5	100	10	100	20	80	90	70	20	100	100	100	30	0	60	0	0	100
6	0	0	70	20	70	40	0	30	70	20	100	0	0	0	30	0	30
7	90	0	100	20	70	90	40	20	100	80	100	20	0	90	90	0	90
8	100	10	100	20	90	100	90	30	90	90	100	0	0	80	70	0	100
9	100	20	100	20	100	100	90	30	100	90	100	20	0	80	70	0	90
10	100	10	100	20	100	100	80	0	100	0	100	0	0	90	70	0	80
11	20	20	80	0	30	100	0	0	---	0	100	0	0	60	60	0	100
12	90	30	90	20	90	100	60	30	---	50	100	50	0	60	50	90	100
13	100	0	100	90	90	99	20	0	100	0	100	0	50	90	50	0	90
14	60	0	100	0	20	40	0	0	90	50	---	50	0	70	---	0	100
15	0	0	100	20	50	60	0	0	70	100	100	0	20	90	30	0	40

380274

27 MAY. 1972



380874 2



MAY 1912

5. En las pruebas de campo, el compuesto del Ejemplo 8 ha dado un buen control de ambrosia (Ambrosia spp.), almorejo gigante (Setaria faberi) y lechuga silvestre (Lactuca spp.). Cultivos tales como maiz, algodón, soja, tomate, pepino (Cucumis sativa) y cacahuetes (Arachis hypogaea) han mostrado tolerancia al mismo. - - - - -

10. Se ha apreciado actividad herbicida para los clorhidratos de oxazolina intermedios (Fórmula VI) y sus bases libres. Resultados típicos se dan en la Tabla IX para las preparaciones B, H e I de la Tabla I a 4 libras por acre (aprox. 4,4 kilos por hectárea) por el procedimiento de incorporación a la tierra descrito anteriormente. Las designaciones de las especies de plantas son las mismas que se describieron anteriormente utilizadas en las Tablas VII y VIII. Se usaron dos especies de plantas adicionales en esta prueba que fueron

15.

W' hierba de Johnson	<u>Sorghum halepense</u>
X' guisantes	<u>Pisum sativum</u>

380874



27 MAY. 1972

Tabla IX

Valoraciones herbicidas por incorporación en el suelo
% Exterminio de las especies de plantas

<u>Preparación</u>	<u>B'</u>	<u>C'</u>	<u>D'</u>	<u>E'</u>	<u>F'</u>	<u>G'</u>	<u>H'</u>	<u>I'</u>	<u>K'</u>	<u>M'</u>	<u>N'</u>	<u>O'</u>	<u>P'</u>	<u>Q'</u>	<u>R'</u>	<u>T'</u>	<u>U'</u>	<u>V'</u>	<u>W'</u>	<u>X'</u>
B	50	0	100	20	70	90	30	20	0	100	20	---	0	0	0	0	100	0	90	0
H	95	20	100	99	30	100	0	0	100	100	0	100	40	50	0	0	99	0	90	0
I	95	20	95	0	60	100	40	0	100	100	0	100	0	90	0	0	100	0	60	0

380874



- Las composiciones de esta invención constan de una N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni)-3- (o -3,4-, -3,5- o -3,4,5-) benzamida sustituida junto con un vehículo aceptable agronómicamente. Por "un vehículo aceptable agronómicamente" se quiere indicar cualquier sustancia que pueda usarse para disolver, dispersar o difundir el agente químico dentro de él, sin perjudicar la eficacia del agente tóxico, que no es permanentemente nocivo al suelo de ninguna manera física o química y que generalmente es no fitocida para los cultivos agrícolas que se han de proteger. Las composiciones pueden estar en forma de disoluciones, concentrados emulsificables, polvos humedecibles, gránulos. Pueden usarse para una composición herbicida particular uno o más vehículos líquidos o sólidos. - - - - -
- 5.
- 10.
15. Un concentrado emulsificable se prepara resolviendo una N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni) benzamida en un disolvente al que se añaden uno o más tensoactivos. Disolventes apropiados o vehículos líquidos para uso en la preparación de estos concentrados emulsificables, pueden por ejemplo, hallarse en las clases de disolventes orgánicos de hidrocarburos y cetonas tales como xileno, acetona, isoforona, óxido de mesitilo, ciclohexanona y mezclas de éstos. Los disolventes preferidos son mezclas de cetona-hidrocarburo tales como isoforona-xileno. Los agentes emulsificantes usados son tensoactivos de los tipos aniónico, catiónico, o no iónico y mezclas de éstos. Representativos de los tensoactivos aniónicos son los sulfatos sódicos de alcohol graso, los alcoholbencensulfonatos de calcio y los
- 20.
- 25.



380874² MAY. 1972

- sulfosuccinatos de dialquil sodio. Representativos de los catiónicos son los cloruros de dimetilbencilamonio (o de alquilos mayores). Representativos de los no iónicos son los productos de condensación de los óxidos de alquilenos con alcoholes grasos, alquilfenoles, mercaptanos, aminas o ácidos grasos, tales como dinonilfenoxipolietoxietanol que contienen de 8 a 100 grupos éter y compuestos de polietoxilo similares preparados con otros grupos hidrofílicos, incluyendo ésteres de ácidos grasos de cadena larga y manitol o sorbitol, que se hacen reaccionar con óxido de etileno. -

Las siguientes composiciones son formulaciones de concentrados emulsificables típicos cuando se usan disolventes. - - - - -

	<u>Partes/total</u> <u>100 partes</u>
15. N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni) benzamida	10 a 35
Disolvente	55 a 88
Agente emulsificante	2 a 10

- Las formulaciones de polvo humectable constan de una N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni) benzamida mezclada con un vehículo sólido junto con un agente(s) tensoactivo(s) que confiere a este tipo de formulación sus características de humectabilidad, dispersabilidad y de repartición. Los vehículos sólidos que son apropiados para la preparación de estas formulaciones de polvo humectable son aquéllos que se hacen apropiados agrónómicamente por medio de aparatos

380874



- de pulverizado y pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los vehículos orgánicos apropiados son harina de soja, de nuez o serrin o polvo de tabaco; productos inorgánicos apropiados son arcillas de los tipos de monmorillonita
5. (bentonita), caolinita o tierras de relleno; sílicas tales como tierra de diatomeas y sílica hidratada, silicatos tales como talco, pirofilita, o silicatos alcalinitérreos y carbonatos de calcio y magnesio. Se añade a la formulación de polvo humectable un tensoactivo o una mezcla de tensoactivos.
 10. Son agentes de dispersión apropiados el sulfonato de lignina sódico, formaldehído-naftalensulfonato sódico o N-metil-N-alquil (de cadena larga) tauratos de sodio. Agentes humectantes útiles para este propósito incluyen arilalquilsulfonatos de cadena larga tal como dodecibencensulfonato,
 15. sulfatos de alcohol de cadena larga, sulfonatos de alquifenoxipolietoxietil sodio, dioctilsulfosuccionato sódico y aductos de óxido de etileno con alcoholes grasos o con alquifenoles de cadena larga tal como octilfenoxipolietoxietanol que contienen de 8 a 80 grupos éter y compuestos de polietoxilo similares preparados a partir de alcohol estearilo.
 20. Agentes operativos para repartición o adhesivos incluyen el laurato de manitol glicerol o un condensado de poliglicerol y ácido oleico modificado con anhídrido ftálico. Además, muchos de los tensoactivos discutidos anteriormente
 25. funcionan como agentes de repartición y adhesivos. El contenido de ingrediente activo de los polvos humectables puede estar en el intervalo de un 20% a un 80%. Sin embar-

380874

21 MAI. 1972



go, el intervalo preferido de concentración es de 50% a 75%. Los anteriores porcentajes y los porcentajes de cantidad y partes que aparecen a continuación son sobre una base de peso. Las siguientes composiciones son típicas de formulaciones para polvos humectables. - - - - -

5.

	<u>Partes/total</u> <u>100 partes</u>
N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni) benzamida	20 a 80
Vehículo	10 a 79
Tensioactivos	1 a 10

10. Los concentrados en polvo se preparan añadiendo una N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni) benzamida de esta invención a un vehículo sólido tal como arcillas finamente pulverizadas, talco, sílica y silicatos sintéticos, carbonatos alcalinotérricos y diluyentes de origen natural tales como polvo de tabaco o harina de cáscara de nuez. Las formulaciones granulares se preparan a partir de vehículos sólidos de un tipo similar excepto que el tamaño de la partícula es mayor, en el intervalo de 15 a 60 mallas (Serie de tamiz normal U.S.). Puede añadirse una pequeña cantidad de agente dispersante a estas formulaciones sólidas. La concentración de ingredientes activos en estas formulaciones en polvo o granulares puede estar en el intervalo de 0,5 a 15%. - - - - -
- 15.
- 20.

25. Se deducirá de lo anterior que las composiciones de la invención pueden contener de 20% a 99,5% de vehículo basado sobre el peso total de la composición, dependiendo de si está

380874

21 MAR 1972



en forma de una disolución, un concentrado emulsificable, un polvo humectable, un polvo o una formulación granular. - - - .

5. Un método particularmente conveniente para la preparación de formulaciones sólidas es disolver el ingrediente activo en un disolvente volátil, tal como acetona, aplicar esta disolución al vehículo sólido con un mezclado completo, y después eliminar el disolvente dejándolo evaporar a presión normal o reducida. - - - - -

10. Generalmente para uso como herbicidas el ingrediente activo se aplica en una dosis de alrededor de 0,5 a 10 o más libas por acre (0,55 a 11 kilos por hectárea) siendo preferidas de 1 a 4 libras por acre (1,1 a 4,4 kilos por hectárea). - - - - -

15. Compuestos representativos de la Fórmula I han mostrado una buena actividad fungicida para el control de hongos de la clase de Phycomycetes. La clase de Phycomycetes incluye géneros tales como Phytophthora, Plasmopora, Peronospora y Pseudoperonospora. Estos compuestos no han mostrado un alto grado de actividad fungicida contra las clases de hongos conocidos como Fungi Imperfecti y Ascomycetes. - - -

20. Se efectuaron pruebas como se describen más adelante que implicaban el control del tizón tardío, Phytophthora infestans, de la patata y del tomate. Se usaron plantas de patata jugosa de 6-8 pulgadas (aprox. 150-200 mm) de altura (4-5 semanas de edad) y plantas de tomate de 3-4 pul-
25.

380874 27 MAY. 1972



- gadas (aprox. 75-100 mm) de altura. Las plantas se rociaron con una disolución de 1200 ppm del compuesto de prueba en un sistema disolvente que consistía en acetona:metanol:agua a 25:25:50 rociando a mano hasta solo humedecer el follaje
5. con un mínimo de goteo. Las plantas se dejaron secar entonces y se colocaron en un invernadero durante 2-3 días. Las plantas entonces se sometieron a una lluvia simulada rociando por encima con una manguera de jardín equipada con una boquilla de niebla colocada unos 3 pies (aprox. 900 mm) por encima de las plantas de manera que se suministró aproximadamente 1 pulgada (aprox. 25 mm) de lluvia sobre el follaje en forma de un rociado fino en el transcurso de unos 2,5 minutos. Las plantas se inocularon con una suspensión de esporas de Phytophthora infestans que contenía 30.000-40.000 esporas por cc. Las plantas se colocaron entonces en una cámara de humedad al 100% a 60°F (aprox. 33°C) durante unas 36 horas. Entonces se llevaron a una cámara de crecimiento a 70°F (aprox. 39°C) durante 1-2 días. El porcentaje de enfermedad que se había desarrollado en comparación con los
10. controles no tratados se determinó por medio de un conteo de lesiones. La Tabla X da los resultados con compuestos representativos de esta invención. - - - - -
- 15.
- 20.



380874

Tabla X

Control de Phytophthora infestans

<u>Ejemplo</u>	<u>% Enfermedad en</u>	
	<u>Patata</u>	<u>Tomate</u>
1	2	12
2	7	87
3	22	72
4	12	62
5	5	35
7	0	10
8	0	2
9	0	11
10	5	1
11	2	12
12	2	0
13	0	5
14	2	0
15	100	--

Se encontró que los compuestos representativos de la Fórmula I controlaban el organismo del tizón veloso de la uva, Plasmopora viticola. En esta prueba se rociaron brotes de uva Seibel de 6-8 pulgadas (aprox. 150-200 mm) de altura hasta goteo utilizando una serie de dosis de mezclas de rociado que contenían 1200 ppm, 300 ppm y 75 ppm del compuesto de prueba. Se usaron tres réplicas para cada dosis y se emplearon plantas no tratadas como controles. Las plantas se

380874

27 MAY 1972



5. mantuvieron durante 24 horas y se inocularon entonces con una suspensión de esporas de Plasmopora viticola que contenía unas 75.000 esporas por cc. Las plantas se mantuvieron entonces durante una semana bajo condiciones de humedad y temperatura controladas hasta que se desarrolló la enfermedad del tizón veloso. Se observó entonces el porcentaje de control. La Tabla XI da los resultados. - - - - -

Tabla XI
Control de Plasmopora viticola

<u>Ejemplo</u>	<u>% Control a</u>		
	<u>1200 ppm</u>	<u>300 ppm</u>	<u>75 ppm</u>
1	100	100	100
2	100	100	92
3	100	100	100
4	100	98	84
5	100	100	98
7	100	100	100
8	100	100	100
9	100	100	100
10	100	100	66
11	100	100	100
12	100	100	100
14	100	100	100

10. Se valoraron compuestos representativos de la Fórmula I para el control del tizón veloso en brócoli causado por la Peronospora parasítica. En esta prueba, el compuesto

380874

27 MAY. 1972



- de prueba se disolvió en una disolución de acetona-metanol 50:50 y se diluyó con agua para dar concentraciones de 1200 ppm, 300 ppm, y 150 ppm del compuesto. Con cada concentración de cada compuesto se rociaron tres brotes de brócoli de 4-5 pulgadas (aprox. 100-125 mm) de altura hasta goteo y las plantas se dejaron secar. Las plantas tratadas se acondicionaron durante toda la noche en una cámara de humedad y se dejaron secar de nuevo. Las plantas se inocularon entonces con una suspensión de esporas de Peronospora parasitica
5. que contenía unas 10.000 esporas por cc. Las plantas se mantuvieron entonces durante 6 días para dejar que se desarrollaran las lesiones de la enfermedad y la cantidad de enfermedad se determinó basada sobre un índice de evaluación de 0-4 donde 0 = ninguna infección y 4 = infección severa. La
10. Tabla XII da los resultados. - - - - -
- 15.

Tabla XII

Control de Peronospora parasitica

<u>Ejemplo</u>	<u>Indice de evaluación a</u>		
	<u>1200 ppm</u>	<u>300 ppm</u>	<u>150 ppm</u>
2	0	0,7	0,7
5	0,7	4,0	4,0
7	0,7	0	0,3
8	0	0,3	1,0
9	0,3	2,0	1,0
14	0,7	0,7	1,0

En las pruebas de campo los compuestos de los Ejem

380874

27 MAY. 1972



plos 8 y 14 controlaron el tizón vellosa de los pepinos causado por la Pseudoperonospora cubensis. - - - - -

5. Los compuestos representativos de la Fórmula I tuvieron una baja actividad en pruebas sobre los géneros de hongos Alternaria, Cercospora, Helminthosporium, Piricularia y Verticillium. - - - - -

10. Los clorhidratos de oxazolina típicos del tipo de la Fórmula VI han demostrado tener actividad fungicida. Se llevó a cabo una prueba sobre el tizón tardío, Phytophthora infestans del tomate de manera similar a la descrita anteriormente para los datos en la Tabla X excepto que se omitió el someter a las plantas a la lluvia simulada. El grado de control de enfermedad se registró por el siguiente sistema de evaluación. - - - - -

<u>Evaluación</u>	<u>% Control de enfermedad</u>
A	90-100
B	70-90
C+	menos de 70
C	ningún control

15. La Tabla XIII da los resultados para preparaciones típicas de compuestos de la Fórmula VI y sus bases libres a dos dosis distintas. - - - - -

380874

27 MAY 1972



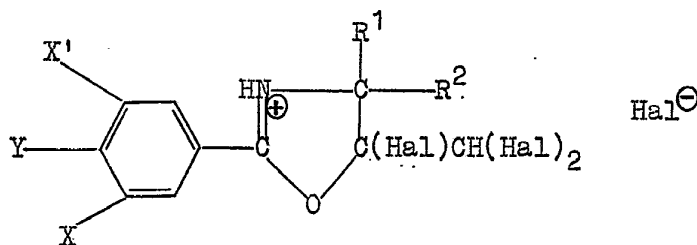
Tabla XIII

Control de *Phytophthora infestans*

Preparación ^a	Evaluación ^a	
	1200 ppm	150 ppm
B	A	A
D	B	C
E	A	A
G	A	A
J	A	A-
M	A-	B
N	A-	B+

a - Véase Tabla I

Las sales de oxazolina con la estructura



(IX)

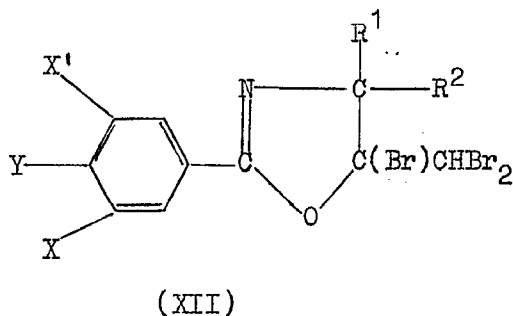
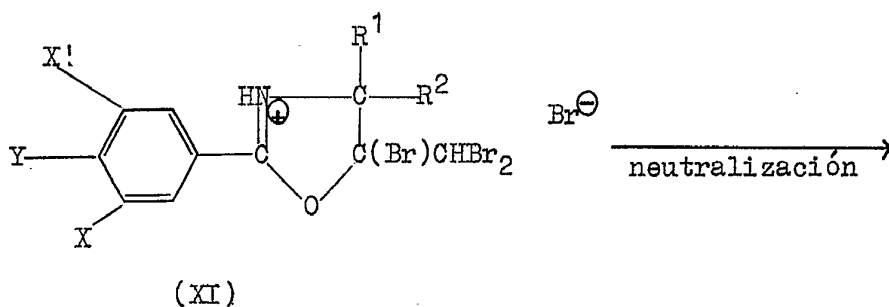
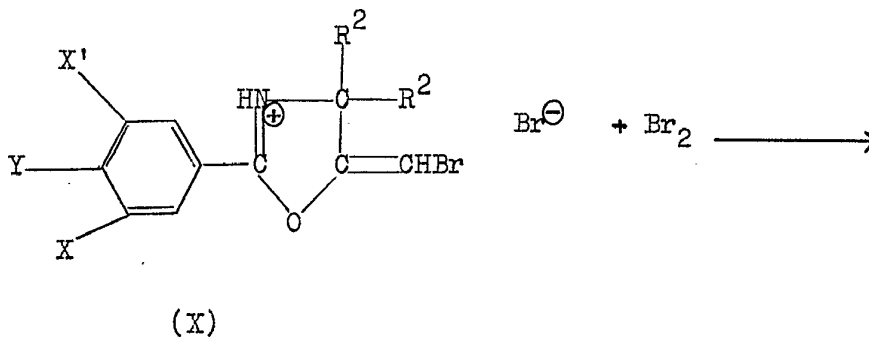
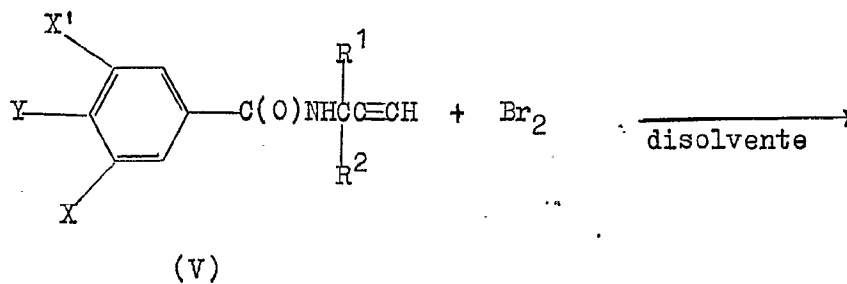
donde R¹, R², X, X' e Y tienen los significados dados anteriormente para la Fórmula I y Hal es bromo o cloro o una mezcla de ellos y sus bases libres también han demostrado una actividad fungicida excelente. - - - - -

5. Un compuesto de la Fórmula IX donde Hal es bromo puede prepararse por una secuencia de bromación de compues-

380874



tos en los que Cl_2 en las ecuaciones dadas anteriormente se reemplazan por Br_2 . Las siguientes reacciones describen esto.



44
38087A



Las condiciones de reacción para la bromación son las mismas que para la cloración. - - - - -

Estructuras típicas correspondientes a la Fórmula IX son

5. Preparación

- O Clorhidrato de 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dimetil-5-cloro-5-diclorometiloxazolina (véase el Ejemplo 13a anterior).
10. P 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dimetil-5-cloro-5-diclorometiloxazolina (véase el Ejemplo 13a anterior).
15. Q Bromhidrato de 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dimetil-5-bromo-5-dibromometiloxazolina. Este es un sólido que funde a 210°C (con descomposición). Se encontró que contenía por análisis 25,0% de C, 1,9% de H, 54,5% de Br, 11,9% de Cl, 2,5% de N y 3,5% de O; calculado para $C_{12}H_{10}Br_3Cl_2NO \cdot HBr$ es 24,6% de C, 1,9% de H, 54,6% de Br, 12,1% de Cl, 2,4% de N y 2,7% de O.
20. R 2-(3,5-diclorofenil)-4,4-dimetil-5-bromo-5-dibromoetiloxazolina. Este es un sólido que funde a 120-125°C (con descomposición). Se encontró que contenía por análisis 29,4% de C,

380874



2,0% de H, 46,9% de Br, 14,1% de Cl, 2,9% de N y 3,9% de O; lo calculado para

C₁₂H₁₀Br₃Cl₂NO es 29,1% de C, 2,0% de H,

48,4% de Br, 14,3% de Cl, 2,8% de N y 3,2%

de O.

5.

La Tabla XIV da los resultados fungicidas para compuestos típicos de la Fórmula IX y sus bases libres cuando se valoraron sobre Phytophthora infestans por la técnica descrita para la Tabla XIII y con Plasmopora viticola por la técnica descrita para la Tabla XI. - - - - -

10.

Tabla XIV

Actividad Fungicida

<u>Preparación</u>	<u>Valoración con P. infestans a 150 ppm</u>	<u>% de control de P. viticola a 300 ppm</u>
O	A	100
P	A	100
Q	A	100
R	A	100

En las pruebas del tipo de persistencia en las que las plantas tratadas se acondicionaron por medio de lluvia antes de la inoculación, la preparación Q dió excelentes resultados para el control de Phytophthora infestans y la preparación R dió excelentes resultados para el control de Plasmopora viticola. - - - - -

15.

380874



- Para uso como fungicidas se formulan generalmente las N-(1,1-dialquil-3-cloroacetoni) benzamidas y las estructuras de oxazolinas de las Fórmulas VI y IX. Son formulaciones típicas los concentrados emulsificables, los concentrados en emulsión fluidizables y los polvos humectables.
5. Pueden también disolverse en disolventes miscibles en agua para dar disoluciones que pueden esparcirse fácilmente con agua. Pueden aplicarse rociados diluidos de los compuestos a concentraciones de 0,05 a 10 libras (0,023 a 4,5 kilos)
10. por cien galones (378 litros), de rociado y preferentemente de 0,1 a 2 libras (0,045 a 0,9 kilos) por 100 galones de rociado. En rociados más concentrados, el ingrediente activo se incrementa por un factor de 2 a 12. Con rociados diluidos, suelen hacerse aplicaciones a las plantas hasta que
15. se alcanza un goteo, mientras que con rociados más concentrados, los materiales se aplican en forma de nieblas. Para fines prácticos, los compuestos de esta invención deberían utilizarse como fungicidas foliares sólo en cultivos que toleran una cantidad que sea fúngicidamente eficaz. - - - -
20. Cuando una preparación química produce una mezcla de productos, como sucede cuando la cloración de un compuesto de la Fórmula VIII da más de un producto, la mezcla puede utilizarse como a tal sin separar los componentes individuales. - - - - -
25. Los compuestos de esta invención pueden usarse como único agente biocida o pueden emplearse en combinación

380874 27 MAY.



con otros agentes biocidas tales como bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, miticidas y pesticidas comparables. -----

Otros herbicidas que pueden añadirse para proporcionar ventajas y eficacia adicionales incluyen:

Ácidos carboxílicos y derivados

- Ácido 2,3,6-triclorobenzoico y sus sales,
- ácido 2,3,5,6-tetraclorobenzoico y sus sales,
- ácido 2-metoxi-3,5,6-triclorobenzoico y sus sales,
- 10. ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico y sus sales,
- ácido 2-metil-3,6-diclorobenzoico y sus sales,
- ácido 2,3-dicloro-6-metilbenzoico y sus sales,
- ácido 2,4-diclorofenoxiacético y sus sales y ésteres,
- ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético y sus sales y ésteres,
- 15. ácido (2-metil-4-clorofenoxi)acético y sus sales y ésteres,
- ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)propiónico y sus sales y ésteres,
- ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico y sus sales y ésteres,
- ácido 4-(2-metil-4-clorofenoxi)butírico y sus sales y ésteres,
- 20. res,
- ácido 2,3,6-triclorofenil acético y sus sales,
- ácido 3,6-endoxohexahidroftálico,
- 2,3,5,6-tetraclorofterftalato de dimetilo,
- ácido tricloroacético y sus sales,
- 25. ácido 2,2-dicloropropiónico y sus sales,
- ácido 2,3-dicloroisobutírico y sus sales.

380874

27 MAY. 1972



Derivados del ácido carbámico

- N,N-di(n-propil)tiolcarbamato de etilo,
N,N-di(n-propil)tiolcarbamato de propilo,
N-etil-N-(n-butil)tiolcarbamato de etilo,
5. N-etil-N-(n-butil)tiolcarbamato de propilo,
N,N-dietilditiocarbamato de 2-cloroalilo,
sales del ácido N-metilditiocarbámico,
1-hexametileniminocarbatiolato de etilo,
N-fenilcarbamato de isopropilo,
10. N-(m-clorofenil)carbamato de isopropilo,
N-(m-clorofenil)carbamato de 4-cloro-2-butinilo,
N-(3,4-diclorofenil)carbamato de metilo.

Fenoles

- dinitro-o-(sec-butil)fenol y sus sales,
15. pentaclorofenol y sus sales.

Ureas sustituidas

- 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea,
3-(4-clorofenil)-1,1-dimetilurea,
3-fenil-1,1-dimetilurea,
20. 3-(3,4-diclorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetilurea,
3-(4-clorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetilurea,
3-(3,4-diclorofenil)-1-n-butil-1-metilurea,
3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea,
3-(4-clorofenil)-1-metoxi-1-metilurea,
25. 3-(3,4-diclorofenil)-1,1,3-trimetilurea,
3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dietilurea,
dicloralurea.

3808742



Triazinas sustituidas

- 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triazina,
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina,
2-cloro-4,6-bis(metoxipropilamino)-s-triazina,
5. 2-metoxi-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina,
2-cloro-4-etilamino-6-(3-metoxipropilamino)-s-triazina,
2-metilmercapto-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina,
2-metilmercapto-4,6-bis(etilamino)-s-triazina,
2-metilmercapto-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina,
10. 2-cloro-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina,
2-metoxi-4,6-bis(etilamino)-s-triazina,
2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina,
2-metilmercapto-4-(2-metoxietilamino)-6-isopropilamino-s-triazina.

15. Derivados de éter difenílico

- 2,4-dicloro-4'-nitrodifeniléter,
2,4,6-tricloro-4'-nitrodifeniléter,
2,4-dicloro-6-fluoro-4'-nitrodifeniléter,
3-metil-4'-nitrodifeniléter,
20. 3,5-dimetil-4'-nitrodifeniléter,
2,4'-dinitro-4-trifluorometildifeniléter.

Anilidas

- N-(3,4-diclorofenil)propionamida,
N-(3,4-diclorofenil)metacrilamida,
25. N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metilpentanamida,
N-(3,4-diclorofenil)trimetilacetamida,
N-(3,4-diclorofenil)-alfa,alfa-dimetilvaleramida.

3808742



Uracilos

- 5-bromo-3-s-butil-6-metiluracilo,
- 5-bromo-3-ciclohexil-1,6-dimetiluracilo,
- 3-ciclohexil-5,6-trimetilenuracilo,
- 5. 5-bromo-3-isopropil-6-metiluracilo,
- 3-ter-butil-5-cloro-6-metiluracilo.

Nitrilos

- 2,6-diclorobenzonitrilo,
- difenilacetoni trilo,
- 10. 3,5-dibromo-4-hidroxi benzonitrilo,
- 3,5-di yodo-4-hidroxi benzonitrilo.

Otros herbicidas orgánicos

- 2-cloro-N,N-dialilacetamida,
- N-(1,1-dimetil-2-propinil)-3,5-diclorobenzamida,
- 15. hidracida maleica,
- 3-amino-1,2,4-triazol,
- metanarsonato monosódico,
- metanarsonato disódico,
- N,N-dimetil-alfa, alfa-difenilacetamida,
- 20. N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-trifluorometilanilina,
- N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-metilanilina,
- N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-metilsulfonilanilina,
- O-(2,4-diclorofenil)-O-metilisopropilfosforamidotiato,
- ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolinico,
- 25. 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona,

380874

27 MAY. 1972



disulfuro de di(metoxitiocarbonilo),
sales de 6,7-dihidrodipirido (1,2-a:2',1'-c)pirazidinio,
sales de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio,
3,4,5,6-tetrahidro-3,5-dimetil-2-tio-2H-1,3,5-tiadiazina. - -

5. Otros fungicidas que pueden combinarse con los compuestos de esta invención incluyen ditiocarbamatos y derivados tales como dimetilditiocarbamato férrico (ferbam), dimetilditiocarbamato de zinc (ziram), etilenbisditiocarbamato de manganeso (maneb), y su producto de coordinación con el ion zinc, etilenbisditiocarbamato de zinc (zineb), disulfuro de tetrametiltiuram (thiram) y 3,5-dimetil-1,3,5,2H-tetrahidrotiadiazina-2-tiona; derivados de nitrofenol tales como crotonato de dinitro-(1-metilheptil)fenilo (dinocap), 3,3-dimetilacrilato de 2-sec-butil-4,6-dinitrofenilo (binapacryl) y carbonato de 2-sec-butil-4,6-dinitrofenilisopropilo; estructuras heterocíclicas tales como N-triclorometiltiotetrahidroftalimida (captan), N-triclorometiltioftalimida (folpet), 2-heptadecil-2-imidazolina (glyodin), 2,4-dicloro-6-(o-cloroanilino)-s-triazina, ftalimidofosforotioato de dietilo, 5-amino-1- $\sqrt{\text{bis}(\text{dimetilamino})\text{fosfinil}}$ -3-fenil-1,2,4-triazol, 2,3-diciano-1,4-ditiaantraquinona (dithianon) 2-tio-1,3-ditio(4,5-b)quinoxalina (thioquinox), éster metílico del ácido 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbámico (benomyl), 4-(2-clorofenilhidrazono)-3-metil-5-isoxazolona y bis(p-clorofenil)-3-piridinmetanol; y diversos fungicidas tales como acetato de dodecil guanidina (dodine), 3- $\sqrt{2}$ -(3,5-dimetil-2-oxiciclohexil)-2-hidroxietil $\sqrt{\text{glutarimida}}$ (ciclo-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



380874 2

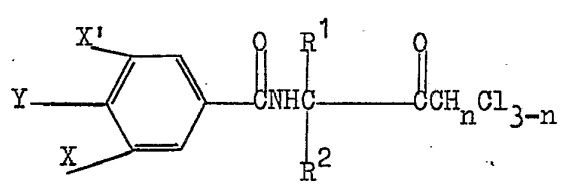
5. heximide), acetato fenilmercúrico, N-etilmercurio-1,2,3,6-tetrahidro-3,6-endometan-3,4,5,6,7,7-hexacloroftalimida, lactato fenilmercúrico de monoetanolamonio, 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, piridin-2-tiol-1-óxido, mezcla de Burdeos y azufre. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Método de preparación de una composición biocida, caracterizado porque comprende mezclar un ingrediente biocida activo con un agente tensoactivo, un agente adhesivo, un vehículo sólido finamente dividido, un fertilizante, otro pesticida o un diluyente sólido granulado con el mencionado
15. ingrediente biocida, siendo el ingrediente biocida activo por lo menos un compuesto de la fórmula:



20. en la que R¹ y R² representan cada uno metilo o etilo; X y X' representan cada uno hidrógeno, bromo, cloro, fluor, metilo, etilo o trifluorometilo con la condición de que sólo uno de X y X' puede ser hidrógeno; Y representa hidrógeno, bromo, cloro, fluor o metilo; y n es 0, 1 o 2. - - - - -

Handwritten signature or initials.



380874 7 MAY. 1972

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque R¹ y R² son metilo. - - - - -

3.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque n es 2. - - - - -

5. 4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque X es cloro y X' es hidrógeno. - - - - -

5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ingrediente activo es N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3-clorobenzamida. - - - - -

10. 6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque X y X' son cloro. - - - - -

7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ingrediente activo es N-(1,1-dimetil-3-cloroacetoni)-3,5-diclorobenzamida. - - - - -

15. 8.- "METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION BIO-CIDA". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta y tres hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 27 MAYO 1970
P.A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

mpm.

[Handwritten signature]