

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ACIDOS BENZOICOS NITRO- Y METIL-SUBSTITUIDOS EN EL ANILLO FENILO" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASEL (Suiza)

= . =

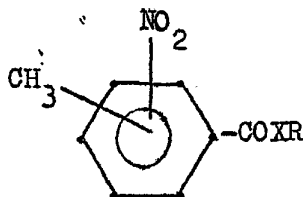
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un agente para inhibir el crecimiento de las plantas, a nuevas materias activas, a un procedimiento para la preparaci3n de estas materias activas, y asimismo al empleo de este agente o estas materias activas para inhibir el crecimiento vegetal.

El agente de este invento contiene como materia activa a lo menos un 3cido benzoico, substituido en el anillo fenilico por nitro y metilo, o un 3ster de este 3cido, correspondiendo a la f3rmula.

14 JUL 1975

5.



(I)

en la que

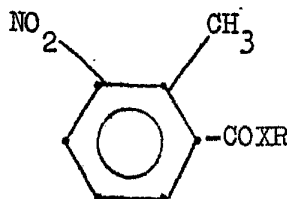
- R significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₁₂, insustituído o sustituido por halógeno, nitro, ciano, alcóxido de C₁-C₄, alquil-carbonilo de C₁-C₄, alquileamino de C₁-C₄, dialquileamino de C₁-C₄, cicloalquilo de C₃-C₆, furilo, tetrahidrofurilo, fenilo o fenilo sustituido por halógeno o metilo;
- 10.
- 15.
- alqueno de C₂-C₂₀; halogenalquilo de C₂-C₂₀; alquino de C₂-C₄; cicloalquilo de C₃-C₁₂; fenilo insustituido o sustituido por halógeno, alquilo de C₁-C₄, alcóxido de C₁-C₄, alquiltio de C₁-C₄, halogenalquilo de C₁-C₂, ciano o nitro
- 20.

y

X significa oxígeno o azufre.

Estos compuestos comprenden principalmente los grupos siguientes de ácidos benzoicos y sus ésteres:

- 25.
- ácido y tioácido 2-metil-3-nitro-benzoico, correspondientes a la fórmula

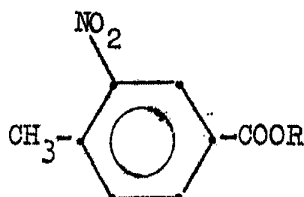




en la que

R y X tienen el mismo significado que se les ha asignado antes;

5. - ácido 4-metil-3-nitro-benzoico, correspondiente a la fórmula I

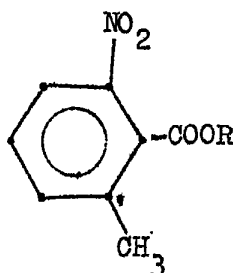


10. en la que

R tiene el mismo significado que antes;

- ácido 6-metil-2-nitro-benzoico, correspondiente a la fórmula

15.



20. en la que

R tiene el mismo significado que antes.

Los compuestos de la fórmula I y los agentes que los contienen poseen excelente aptitud para exhibir el crecimiento de las plantas monocotiledóneas y dicotiledóneas.

25.

El empleo práctico de los agentes de este invento o los compuestos de la fórmula I para la inhibición del crecimiento vegetal es nuevo.

La fitotoxicidad de la amida de ácido N,N-dibutil-2-metil-3-nitrobenzoico ha sido descrita por Pagani y cola-



boradores en "IL FARMACO" 28 (1973), páginas 741-752, y el efecto in vitro del ácido 2-metil-3-nitro-benzoico sobre las hojas de haba jóvenes por Lippincott y colaboradores en Amer. J. Bot. 58 (1971), páginas 817-826.

5. El ácido metil-nitro-benzoico y sus ésteres de la fórmula I inhiben el crecimiento vegetativo en las plantas monocotiledóneas y en las dicotiledóneas, tanto en las partes aéreas como en las subterráneas de los vegetales, impartiendo a estas plantas una forma más compacta. Estos compuestos tienen sólo pequeña toxicidad para los animales de sangre caliente y empleados en cantidades razonables no causan ningún perjuicio a las plantas. Su acción es distinta de la de una materia activa herbicida o la de un fertilizante. Los nuevos agentes o sus materias activas vuelven lento el crecimiento vegetativo y fomentan la floración, la maduración y la formación de tejidos de separación.
- 10.
- 15.

20. El campo principal de empleo de los agentes de este invento es la inhibición del crecimiento en los cultivos de soja, tabaco y cereales, en los céspedes y también en las plantas de adorno, arbustos (setos) y asimismo árboles.

25. Por la inhibición del crecimiento es posible, por ejemplo, en los cultivos de soja sembrar las plantas en hileras menos distanciadas, lo cual permite una cosecha mayor por unidad de superficie. Las plantas resultan de menor talla y desarrollan hojas verdes vigorosas y una floración y fructificación mayores en relación al follaje. Por la mayor densidad de las plantas estos cultivos están además mejor protegidos del peligro de ser abatidos contra el suelo por la lluvia y el viento.



En las plantas de tabaco la inhibición del crecimiento reduce sobre todo el brote de pimpollos laterales o adventicios, lo cual repercute en beneficio del desarrollo de hojas grandes y vigorosas.

5. El uso de este agente suscita en las hierbas un crecimiento más lento, por lo cual las superficies de césped, por ejemplo, no necesitan ser cortadas con tanta frecuencia. En el caso de los cereales se forma una paja corta y fuerte, lo que repercute positivamente en la formación del fruto.

10. En las plantas de adorno y los arbustos ornamentales la inhibición del crecimiento origina plantas vigorosas, proporcionadas y más pequeñas; no hay necesidad de cortar tan frecuentemente los arbustos ornamentales.

La medida y la naturaleza de la acción dependen de los más diversos factores, variables según el carácter de las plantas, pero en particular de la concentración de empleo y del momento de la aplicación en relación con el estadio de desarrollo de la planta. La aplicación de las materias activas se realiza tanto sobre las partes aéreas de los vegetales como sobre el suelo o en el suelo. Se prefiere la aplicación a las partes aéreas, para la cual lo más apropiado son las soluciones o bien dispersiones acuosas.

15.

20.

Las cantidades de aplicación deben estar acomodadas a la planta de cultivo, así como al momento del empleo, y se hallan con ventaja entre 0,01 y 2 kg por hectárea.

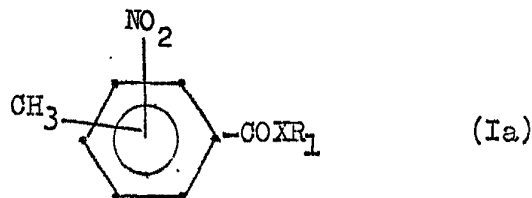
25.

Muchos de los ácidos metil-nitro-benzoicos comprendidos por la fórmula I son conocidos; véase, por ejemplo, J. Chem. Soc. 1955, págs. 3845-50; J. Am. Chem. Soc. 47 págs. 1395-95 (1927), J. Chromatography 6, págs. 396-408



(1961), y J. Am. Chem. Soc. 67, págs. 988-9 (1945), publicaciones en las cuales se citan también en parte ésteres. Otros ésteres se describen, por ejemplo, en J. Chem. Soc. (B) 1969 (3), págs. 203-5, Helv. Chim. Acta 43, págs. 104-113 (1961), J. Chem. Soc. 67, págs. 609-17 (1949); J. Med. 1968 11 (3), págs. 500-03, o la patente norteamericana nº 3.625.989, mientras que otros se revelan por primera vez en esta descripción.

10. Son nuevos algunos de los compuestos abarcados por la fórmula I, lo mismo que los ésteres englobados por la fórmula Ia



15. en la que

R_1 significa un radical alquílico de C_5-C_{12} , substituído o insubstituído, un radical alquenílico de C_3-C_{20} , un radical halogen-
 20. alquenílico de C_3-C_{20} o un radical alquínfilico de C_2-C_4 y
 X significa oxígeno o azufre.

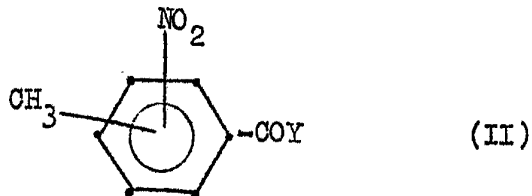
25. El radical alquílico substituído R puede contener los mismos substituyentes que se han definido para el radical alquílico R en la fórmula I.

Siempre que la preparación de los ésteres englobados en la fórmula I no haya sido todavía descrita en la literatura, se los puede preparar haciendo reaccionar, en las condiciones usuales de esterificación, un ácido metil-



-nitro-benzoico de la fórmula II

5.



o un derivado reactivo de éste, con un alcohol o tioalcohol,
o un derivado de un tal alcohol, de la fórmula III

10.



15.

En las fórmulas II y III, R tiene el mismo significado que en la fórmula I, mientras que Y y Z representan radicales reactivos y ambos representan el grupo hidroxílico o bien uno de ellos representa un átomo de halógeno y el otro representa un grupo hidroxílico o tiólico, eventualmente metalizado; por ejemplo, un catión de metal alcalino o el equivalente de un catión de metal alcalinotérreo.

20.

Es ventajoso realizar la reacción en presencia de un disolvente o diluyente inerte para los componentes de la reacción. Como tales entran en cuenta: los hidrocarburos, como el benceno, el tolueno o los xilenos; hidrocarburos halogenados, como el clorobenceno, el cloruro de metileno, el cloruro de etileno, el cloroformo y el tetracloruro de carbono; amidas N,N-dialquiladas, como la dimetilformamida; y asimismo éteres y compuestos etéreos, como el éter dialquílico, el dioxano, el tetrahidrofurano o, para el caso de que Y y Z significan OH cada uno, el respectivo etanol halogenado. Siempre que Y = Z = OH o siempre que uno de los dos símbolos signifique OH y el otro signifique halógeno,

25.



14 JUL 1970

- el procedimiento puede realizarse en presencia de un ácido anhídrido o una base anhidra. En calidad de ácidos entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes: los ácidos halohídricos, los ácidos sulfúricos, etc.; y en calidad de bases, bases inorgánicas como los hidróxidos y óxidos alcalinos y alcalinotérreos y bases orgánicas como las aminas terciarias.
- 5.

Estas esterificaciones se realizan más ventajosamente bajo presión normal, a temperaturas entre 0° y 100°C.

- Modalidades de realización preferidas son la esterificación del ácido metil-nitro-benzoico y un alcohol de la fórmula III en un disolvente orgánico inerte o en un exceso del alcohol de la fórmula III, por medio de ácido sulfúrico, y la reacción del cloruro o bromuro del ácido metil-nitro-benzoico con un alcohol o tiol de la fórmula III en presencia de un disolvente orgánico inerte (de preferencia, benceno).
- 10.
- 15.

- El ejemplo que sigue sirve para ilustrar el procedimiento de este invento. En la tabla expuesta a continuación de él se reseñan otros ésteres de ácido 2-metil-3-nitrobenzoico de la fórmula I que se han obtenido de manera análoga a la de este ejemplo. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados, y la presión, en Torr (1 Torr = 1 mm de Hg).
- 20.

Ejemplo 1

- Se disuelven en 200 cc de benceno 231 g de cloruro de 2-metil-3-nitrobenzoflo y se trata la solución con 205 g de yodoetanol. A continuación se instilan, refrigerando a 15-25° y con agitación enérgica, 136 g de trietilemina. Terminada la reacción, se trata la mezcla reaccional con 100 cc
- 25.

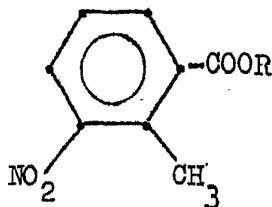


de agua, se separa la fase orgánica y se seca ésta con sulfato sódico. Luego se separa por filtración el disolvente y se destila. El residuo cristalino que así se obtiene presenta el punto de fusión de 54°-56° C. Rendimiento: 372,8 g = 95,6 %

5. de la teoría.


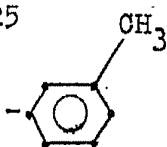
De manera análoga se obtuvieron los ésteres siguientes:

10.

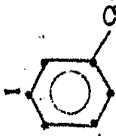
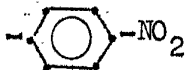
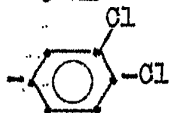
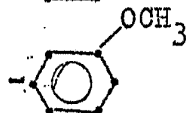
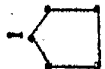
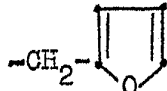
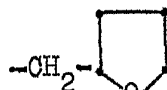
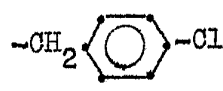
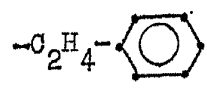
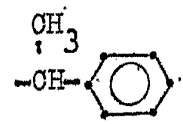
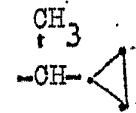


Compuesto nº	R	Datos físicos
1	-CH ₂ CH ₂ I	F 54-56°
2	-CH ₂ CH ₂ Br	F 43-44°
15. 3	-CH ₂ CH ₂ Cl	F 50-51°
4	-CH ₂ CH ₂ CN	F 78-81°
5	-H	F 182°
6	-CH ₃	F 66-67°
7	-C ₂ H ₅	F 37-38°
20. 8	-isoC ₃ H ₇	F 38-40°
9	tert. C ₄ H ₉	aceite n _D ²⁵ 1,5183
10	-CH ₂ -CH=CH ₂	aceite n _D ²³ 1,5350
11	-CH ₂ -C=CH	F 55-56°
25. 12		F 146-150°
13		F 81-84°

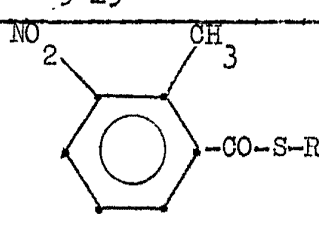


Compuesto nº	R	Datos físicos
14	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	n_D^{22} 1.5180
15	$-\text{CH}_2-$ 	n_D^{22} 1.5717
5. 16	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$	n_D^{22} 1.4863
17	iso C_5H_{11}	n_D^{22} 1.5136
18	$\text{C}_2\text{H}_4 (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	n_D^{22} 1.5172
19	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}}\text{H}_9$	n_D^{22} 1.5020
10. 20	$n\text{C}_7\text{H}_{15}$	n_D^{22} 1.5066
21	$-\text{CH}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}}\text{H}_9$	n_D^{22} 1.5068
22	$n\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	F 44-46°
15. 23		F 73-78°
24	$-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$	n_D^{22} 1.5392
25	$n-\text{C}_8\text{H}_{17}$	n_D^{22} 1.5053
20. 26	$(\text{CH}_2)_8-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	n_D^{22} 1.5003
27	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}_2$	n_D^{22} 1.5328
28	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	n_D^{22} 1.5300
25. 29	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{NO}_2$	F 54-56°
30	$-\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}$	F 60-64°



Compuesto nº	R	Datos físicos
31	$nC_{10}H_{21}$	n_D^{22} 1.5021
32	$-CH(CH_2Cl)_2$	n_D^{22} 1.5495
5. 33		F 78-82°
34		F 186-187°
35		F 124-125°
10. 36		F 77-81°
37		n_D^{23} 1.5360
15. 38		n_D^{22} 1.5536
39		n_D^{22} 1.5355
20. 40		F 90-92°
41		n_D^{23} 1.5662
25. 42		n_D^{22} 1.5647
43		n_D^{23} 1.5234

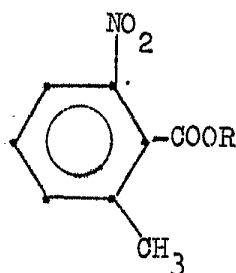
14 JUL 1975

Compuesto nº	R	Datos físicos
5. 44	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ -\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{22} 1.4697
45	$-\text{CH}[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)]_2$	n_D^{22} 1.5115
10. 46	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	n_D^{22} 1.5568
47	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	n_D^{22} 1.5550
48	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	n_D^{22} 1.5218
49	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	n_D^{22} 1.5170
15. 50	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	n_D^{22} 1.5128
51	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	n_D^{22} 1.5107
52	$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$	n_D^{22} 1.5040
20.		
25. 53	$n\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	n_D^{21} 1.5193
54	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	n_D^{21} 1.5770
55	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	F 95-97°




Compuesto nº	R	Datos físicos
84	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ -CH_2CH-C_4H_9 \end{matrix}$	n_D^{23} 1.5090
85	nC_7H_{15}	n_D^{23} 1.5090
86	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ -CH-C_4H_9 \end{matrix}$	n_D^{23} 1.5086
87	$nC_{12}H_{25}$	n_D^{22} 1.5010

10.



15.

88	H	F 151-153 ^a
89	$-C_2H_4Cl$	n_D^{23} 1.5434
90		F 70-74 ^a
91	$-CH_2-C\equiv CH$	F 76-78 ^a
92	iso C_3H_7	n_D^{22} 1.5220
93	$-CH_2-CH=CH_2$	n_D^{23} 1.5315
94	$-C_2H_4I$	n_D^{23} 1.5833

25.



Ejemplo 2

Inhibición del crecimiento en los cultivos de soja

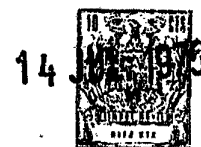
5. Los ésteres de ácido 2-metil-3-nitro-benzoico de la fórmula I inhiben el crecimiento vegetativo excesivo de la soja y posibilitan así incrementar la cosecha. En un ensayo en el campo se establecieron comparaciones de la cosecha para diversas especies de soja.

10. En la época de la floración, se regaron parcelas de unos 50 m² con una preparación acuosa del compuesto nº 1 y se repitió este tratamiento cinco veces en cada ensayo. Al mismo tiempo se trataron con el patrón TIBA o respectivamente se dejaron como controles sin tratamiento un número correspondiente de parcelas. En el momento de la cosecha se determinó para cada parcela la altura media de crecimiento de las plantas y el rendimiento. Se obtuvieron los resultados siguientes (promedio de cada 5 repeticiones):

Tratamiento	Especie Wayne (Nebraska)		Especie Corsoy (Iowa)		Especie Lee 68	
	Altura de crecimiento en pulgadas	Rendimiento en bu/acre	Altura de crecimiento en pulgadas	Rendimiento en bu/acre	Altura de crecimiento en pulgadas	Rendimiento en bu/acre
Compuesto nº 1						
0,25 kg /ha	31,7	46,7	28,6	39,3	⊠	41,6
TIBA 0,04 kg/ha	33,7	44,9	24,6	36,9	⊠	38,4
Controles	34,1	45,1	30,4	35,2	⊠	40,8

⊠ = no determinado

TIBA es el ácido 2,3,5-triyodobenzoico
Una pulgada ("inch") = 2,54 cm; un "acre" = 0,40467 ha, un "bushel" (fanega) = 13,892 litros.



Ejemplo 3

Inhibición del crecimiento en las plantas ornamentales

Se criaron en macetas orisantemos de gran crecimiento de las especies "Regal Anne" y Mme. P. Guittet" y después del pinzado se trataron con preparaciones acuosas del compuesto nº 1. Una parte del tratamiento se realizó como rociadura de las hojas y la otra parte como aplicación por vertimiento en la tierra de las macetas. Una vez completamente desarrollada la floración, se efectuó la evaluación de la altura de crecimiento y de la calidad para el mercado. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Tratamiento	Especie Regal Anne			Especie Mme. P. Guittet		
	Altura de crecimiento en cm	Calidad de las flores**	Calidad para el mercado**	Altura de crecimiento en cm	Calidad de las flores**	Calidad para el mercado**
a) Tratamiento por rociadura						
4000 ppm	20,0	1	1	15,8	1	2
2000 ppm	28,8	1	1	21,0	1	1
1000 ppm	30,4	1	1	22,4	1	1
b) Tratamiento por vertimiento						
500 ppm	19,2	3	3	14,4	3	3
250 ppm	23,2	1	1	15,8	2	2
125 ppm	26,4	1	1	20,0	1	1
Controles	44,6	1	3 ^{a)}	33,8	1	2 ^{a)}

** : 1 = buena - muy buena
 2 = suficiente
 3 = insuficiente

a) = para plantas de maceta, demasiado crecidas



Ejemplo 4

Inhibición del crecimiento en las hierbas
(procedimiento de postemergencia)

En cubetas de plástico con mezcla de tierra, turba y arena se sembraron semillas de las hierbas Lolium perenne, Poa pratensis, Festuca ovina y Dactylis glomerata. Al cabo de tres semanas se recortaron hasta 4 cm por encima del suelo las hierbas brotadas y dos días más tarde se las roció con un caldo acuoso de aspersión de la materia activa. La cantidad de materia activa, en cálculo de conversión, fue de 5 kg de sustancia activa por hectárea. Catorce días después de la aplicación se evaluó el crecimiento de las hierbas según la escala lineal de notas siguientes:

- Nota 1 = inhibición intensa (no hay crecimiento a partir del momento de la aplicación)
- Nota 9 = no hay inhibición (crecimiento como el de los testigos no tratados).

Con el empleo de los compuestos nº 10 y 11 como materia activa se observó una intensa inhibición.

La preparación de los agentes conformes a este invento se realiza de manera ya de sí conocida, por mixturación y molturación íntimas de materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o diluentes inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y usarse en las formas de presentación siguientes:

- formas de presentación sólidas:
- agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura,



granulados de impregnación y
granulados homogéneos;

- concentrados de materia
activa dispersables en

5. agua:

polvos para aspersiones (polvos
humectables), pastas y emulsio-
nes:

- formas de presentación

líquidas:

soluciones.

10.

Para preparar las formas de presentación sólidas
(agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento y granu-
lados), se mezclan las materias activas con las materias
de vehículo sólidas. En calidad de materias de vehículo
entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol,

15.

el loes, la creta, la piedra caliza, la calcita, la dolo-
mita, la tierra fósil o de diatomeas, el ácido silícico pre-
cipitado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos de
aluminio sódico y potásico (feldespatos y mica), los sulfato-
s de calcio y de magnesio, las materias sintéticas moli-

20.

das, los fertilizantes (como el sulfato amónico, el fosfato
amónico, el nitrato amónico y la urea), productos vegetales
molidos (como la harina de cereales, la harina de corteza
de árbol, la harina de madera, la harina de cáscaras de
nuez y el polvo de celulosa), residuos de extracciones de

25.

vegetales, carbón activo, etc., por sí solos o en mezclas
entre sí.

El tamaño granular de las materias de vehículo es
convenientemente de un 0,1 mm a lo sumo para los agentes de
espolvoreo, de 0,075 a 0,2 mm aproximadamente para los agen-



tes de esparcimiento y de 0,2 mm o más para los granulados.

Las concentraciones de las materias activas en las formas de presentación sólidas son de 0,5 a 80 %.

A estas mezclas pueden añadirse además suplementos

5. que estabilicen la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas que, por ejemplo, mejoren la tenacidad de las materias activas sobre las plantas y las partes de los vegetales (fijadores y adhesivos) y/o impartan mejor humectabilidad (humectantes) y dispersabilidad (dispersantes).
10. En concepto de adhesivos entran en consideración, por ejemplo, los siguientes: mezcla de oleína y cal, derivados de la celulosa (metilcelulosa), éteres hidroxietilglicólicos de monoalquilfenoles y dialquilfenoles con 1 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 ó 9 átomos de carbono en el radical alquílico,
15. ácidos ligninsulfónicos, las sales alcalinas y alcalinotérreas de éstos, éteres polietilenglicólicos (Carbowaxes), éteres polietilenglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la porción de alcohol
20. graso, productos de la condensación de óxido de etileno u óxido de propileno, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, productos de la condensación de urea con formaldehído y productos de látex.

25. Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados emulgibles, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Se componen de materia activa, materia de vehículo, eventualmente suplementos que estabilicen la mate-



ria activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes, así como, eventualmente, disolventes. La concentración de la materia activa en estos agentes es de 5 a 80 %.

Los polvos para aspersiones (povos humectables)

5. y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con dispersantes y con materias de vehículo pulverulentas en dispositivos apropiados. A título de materias de vehículo entran en consideración, por ejemplo, las que se han reseñado antes para las formas de
10. presentación sólidas. En muchos casos resulta ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden usarse por ejemplo: productos de la condensación de naftalina sulfonada y de derivados de naftalina sulfonada con formaldehído, productos de la condensación de naftalina o de ácidos naftalinsulfónicos con fenol
15. y formaldehído, así como las sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico; sulfonatos de alquil-arilo, sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutil-naftalinsulfónico, sulfatos de alcoholes grasos, como las
20. sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales de éter glicólico sulfatado de alcohol graso, la sal sódica del etionato de oleilo, la sal sódica de la oleilmetiltaurida, los acetilenglicoles dterciarios, el cloruro de dialquildilaurilamonio y las sales alcalinas
25. y alcalinotérreas de ácido graso.

En concepto de antiespumantes entran en cuenta, por ejemplo, las siliconas.

Las materias activas se mezclan, muelen, tamizan y criban con los suplementos indicados antes de tal modo



- que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebase un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y en las pastas de 0,03 mm. Para preparar los concentrados emulgibles y las pastas se emplean dispersantes como los indicados en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes entran en cuenta los siguientes, por ejemplo: los alcoholes, el benceno, los xilenos, el tolueno, el sulfóxido de dimetilo y las fracciones de aceite mineral hirvientes en el intervalo de 120 a 350° C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes para las materias activas y poco combustibles.
- 5.
- 10.

- Los agentes conformes a este invento pueden usarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o varias de las materias activas, de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. A título de disolventes orgánicos pueden utilizarse hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas y aceites minerales, solos o en mezcla entre sí. Las soluciones deben contener las materias activas en un intervalo de concentración de 1 a 20 %.
- 15.
- 20.

Estas soluciones pueden aplicarse con ayuda de un gas propulsor (como spray) o valiéndose de pulverizadores especiales (como aerosol).

- A los agentes de este invento que se han descrito es posible agregar otros agentes o materias activas de actividad biocida. Así, los nuevos agentes, además de los compuestos de la fórmula general I que se han indicado, pueden contener, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas, para completar o
- 25.



ensanchar el espectro de acción. Los agentes de este invento pueden contener todavía, por otra parte, abonos para los vegetales, oligoelementos, etc.

- A continuación se describen formas de presentación
5. de las nuevas materias activas de la fórmula general I. Las partes significan partes en peso.

Polvos para aspersiones

Para preparar

- a) un polvo para aspersiones al 50 %,
10. b) un polvo para aspersiones al 25% y
- c) un polvo para aspersiones al 10 %
- se emplean los ingredientes siguientes:
- a) 50 partes de éster (2'-yodoetilico) del ácido 2-metil-3-nitro-benzoico,
15. 5 partes de sulfonato de alquilarilo,
- 10 partes de ligninsulfonato de calcio,
- 1 parte de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
- 20 partes de ácido silícico y
20. 14 partes de caolín;
- b) 25 partes de éster (2'-yodoetilico) del ácido 2-metil-3-nitro-benzoico,
- 5 partes de oleilmetiltaurida, sal sódica,
- 2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico con formaldehído,
25. 0,5 partes de carboximetilcelulosa,
- 5 partes de silicato potásico de aluminio, neutro, y
- 62 partes de caolín;

14 JUL 1975



- c) 10 partes de éster (2'-yodoetilico) del ácido 2-metil-3-nitro-benzoico,
- 3 partes de mezcla de sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
- 5. 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico con formaldehído y
- 82 partes de caolín.

Las materias activas se mezclan íntimamente con las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se muelen en molinos y calandrias pertinentes. Se obtienen polvos para aspersiones que se pueden diluir con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrado emulgible

Para preparar un concentrado emulgible al 25 % se mezclan entre sí:

- 15. 25 partes de éster (2'-yodoetilico) del ácido 2-metil-3-nitro-benzoico,
- 5 partes de una mezcla de nonilfenolpolioxi-etileno y dodecilsulfonato cálcico y
- 20. 70 partes de xileno.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada. Tales emulsiones son aptas para la maduración acelerada de los frutos y para promover el desprendimiento de los frutos y las hojas.

25. En lugar de las materias activas que se han indicado para la preparación de los polvos para aspersiones y el concentrado emulgible es posible emplear también las demás materias activas englobadas por la fórmula I



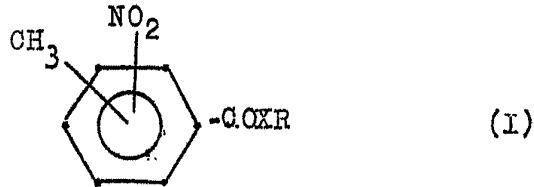
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 9702/74 del 15 de Julio de 1975.

5.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos ácidos benzoicos nitro- y metil-substituidos en el anillo fenilo, y sus ésteres, de la fórmula general (I)

10.



en la que

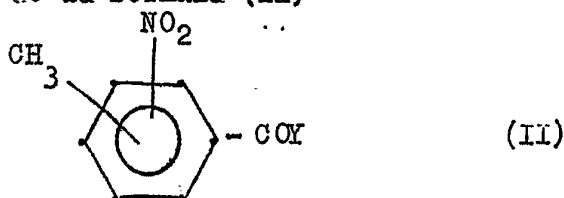
- R significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₁₂ insubstituido o substituido por halógeno, por nitro, por ciano, por alcoxilo de C₁-C₄, por alquilcarbonilo de C₁-C₄, por alquilamino de C₁-C₄, por dialquilamino de C₁-C₄, por cicloalquilo de C₃-C₆, por furilo, por tetrahidrofurilo, por fenilo o por fenilo substituido por halógeno o metilo;
15. alquenilo de C₂-C₂₀; halogenalquilo de C₂-C₂₀; alquinilo de C₂-C₄; cicloalquilo de C₃-C₁₂; fenilo insubstituido o substituido por halógeno, por alquilo de C₁-C₄, por alcoxilo de C₁-C₄, por alquiltio de C₁-C₄, por halogenalquilo de C₁-C₂, por ciano o por nitro y
20. X significa oxígeno o azufre,

Handwritten signature or initials.



como materia activa, para inhibir el crecimiento de las plantas en cultivos de soja ó de tabaco y en las plantas ornamentales, caracterizado porque se hace reaccionar un ácido metil-nitro-benzoico, o un derivado suyo capaz de reaccionar, de la fórmula (II)

5.



con un compuesto de la fórmula (III)

10.

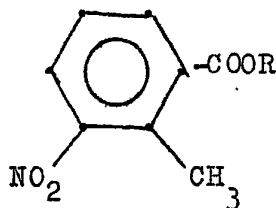


en las que Y y Z significan radicales reactivos, como ambos representan grupos -X-H, o bien uno de ellos representa un átomo de halógeno y el otro representa un grupo hidroxílico o tiósico, eventualmente metalizado.

15.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una realización preferente del mismo, se forma selectivamente el ácido 2-metil-3-nitro-benzoico o un éster de él, de la fórmula

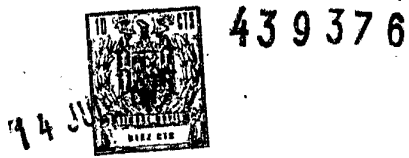
20.



en la que

R significa hidrógeno, un grupo alquílico, inferior, un grupo alquénico inferior, un grupo alquínico inferior, un grupo

25.



haloalquílico o cianoalquílico inferior,
un grupo cicloalquílico o un grupo (substi-
tuido o insubstituido) fenílico

- 3. Procedimiento para la preparación de nuevos ácidos benzoicos nitro- y metil-substituidos en el anillo fenilo.
- 5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a
p. a.

14 JUL. 1975
JAIME USERN
[Handwritten signature]

Firmado: JOSE L. MORA

[Handwritten initials]