



10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	1451407		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			0 SET. 1976		

PATENTE DE INVENCION

16	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
	21	NUMERO			
		75.27884	11 de septiembre de 1.975		Francia
		76.21717	8 de julio de 1.976		"

17	FECHA DE PUBLICIDAD	21	CLASIFICACION INTERNACIONAL	22	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C, A01N, C07D		

24	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para preparar derivados de amidoxima.

25	SOLICITANTE (S)
	PHILAGRO, S.A.

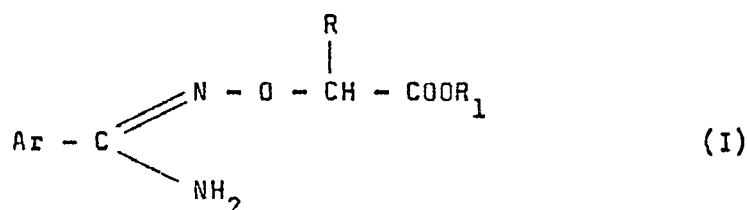
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	14-20 rue Pierre Baizet, 69009, LYON, Francia.

26	INVENTOR (ES)

27	TITULAR (ES)

28	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a nuevos derivados de amidoximas de fórmula general:



su preparación, las composiciones que los contienen y los tratamientos por medio de estas composiciones.

En la fórmula general (I), R representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, R₁ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo contentivo de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de metal, Ar representa un radical fenilo sustituido por 1 a 3 sustituyentes, idénticos o diferentes, escogidos entre los átomos de halógeno y los radicales: alquilo contentivo de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxi, alquilo xilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo tío cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo sulfínico cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo sulfónico cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, trifluorometilo, trifluorometilo tío, carboxi, alquilo oxycarbonilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, nitro, amino, alquilo amino cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, dialquilo amino cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, acilamino cuya parte acilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo oxycarbonilamino cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, azido, alcanilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono.

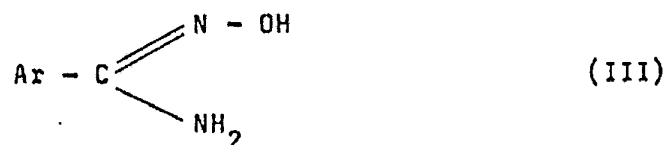
no, sulfamilo eventualmente sustituido en el nitrógeno por uno o dos grupos alquilo en los que cada parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, o fenilo, o un radical heterocíclico aromático de 5 enlaces que contiene como heteroátomo un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno y que eventualmente se sustituye por un átomo de halógeno, un radical alquilo contentivo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical alquinoxilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, un radical alquiltio cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, un radical fenilalquilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono y que, por su parte queda eventualmente sustituido.

Según la invención, se pueden obtener los productos de fórmula general (I) según uno de los métodos siguientes:

1) por acción de un producto de fórmula general:



donde R y R₁ quedan definidos como anteriormente e Y representa un átomo de halógeno sobre una amidoxima de fórmula general:

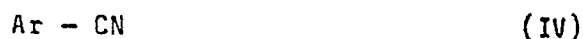


donde Ar queda definido como anteriormente.

La reacción se efectúa generalmente en el seno de un disolvente hidro-orgánico tal como una mezcla etanol-agua o dimetilformamida-agua en presencia de un agente alcalino de con

densación tal como la sosa, la potasa o un hidróxido de tetraalquiloamonio y a una temperatura comprendida entre 20 y 80° C.

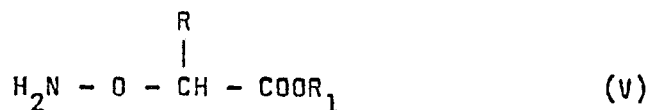
Los productos de fórmula general (III) se pueden obtener por acción de la hidroxilamina sobre un nitrilo de fórmula general:



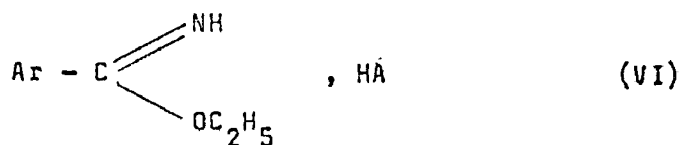
donde Ar queda definido como anteriormente.

En general, la reacción se efectúa en un disolvente orgánico tal como el etanol acuoso a una temperatura comprendida entre 20 y 80° C.

2) por acción de un producto de fórmula general:



donde R y R₁ quedan definidos como anteriormente sobre una sal de iminoéster de fórmula general:



donde Ar queda definido como anteriormente y HA representa una molécula de ácido clorhídrico (HCl) o de ácido fluorbórico (BF₄H).

En general, se efectúa la reacción en un disolvente orgánico básico tal como la piridina a una temperatura próxi

una base tal como la sosa o la potasa a una temperatura próxima a los 20°C.

Los productos de fórmula general (I) para los cuales Ar representa un radical fenilo sustituido por uno o varios grupos alquilsulfinilo pueden obtenerse a partir de los compuestos de fórmula general (I) en los cuales Ar representa un radical fenilo sustituido por uno o varios grupos alquiltio, por oxidación del o de los grupos alquiltio en grupos alquilsulfinilo. La oxidación se puede efectuar a temperatura ordinaria, disolviendo en acetona el compuesto que se trata de oxidar y añadiendo a la solución una solución oxigenada al 30 % (p/v).

Los productos según la presente invención presentan propiedades notables que los hacen particularmente útiles en el campo agrícola.

Cuando se utilizan a dosis comprendidas entre 1 y 100 g/hl de agua, presentan propiedades fitohormonales particularmente interesantes. En este caso, poseen acciones auxínicas análogas a las del ácido indolilacético o derivados de los ácidos fenoxiacéticos. Son útiles esencialmente para favorecer la producción de frutos de ciertas plantas (tomates), impedir la caída de las hojas o de los frutos y también para aumentar la formación de las raíces.

Cuando se utiliza en dosis comprendidas entre 0,5 y 10 kg/ha los productos conforme el invento muestran propiedades herbicidas en particular sobre las dicotiledóneas, tanto en prado como en nueva plantación.

Para su empleo en la práctica raramente se utiliza los compuestos de la invención solos, sino bajo forma de composiciones agrícolas que constituyen igualmente el objeto de la presente solicitud.

Estas composiciones comprenden generalmente además de la materia activa según la invención un soporte y/o un agente tensioactivo compatibles con la materia activa y utilizables en agricultura. En estas composiciones, la proporción en producto activo puede estar comprendida entre 0,05 y 95 % en peso.

El término "soporte" en el sentido de la presente descripción designa una materia, orgánica o mineral, natural o sintética, con la que va asociada la materia para facilitar su aplicación sobre la planta, sobre granos o sobre la tierra, o su transporte, o su manipulación. El soporte puede ser sólido (arcillas, silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras, abonos sólidos ...) o fluido (agua, alcoholes, cetonas, fracción de petróleo, hidrocarburos clorados, gases licuados).

El agente tensioactivo puede ser un agente emulsionante, dispersante o humectante, pudiendo ser cada uno de ellos iónico o no iónico. Podemos citar, por ejemplo, sales de ácidos poliacrílicos, de ácidos lignino sulfónicos, condensados de óxido de etileno sobre alcoholes grasos, ácidos grasos o aminas grasas.

Las composiciones según la invención pueden prepararse bajo la forma de polvos humectables, de polvos para espolvorear, de soluciones, de concentrados emulsionables, de emulsiones, de concentrados en suspensión, de aerosoles, de gránulos y de suspensión.

Los polvos humectables se preparan habitualmente de manera que contengan de 20 a 95 % en peso de materia activa y contienen habitualmente, además de un soporte sólido de 0 a 5 % de agente humectante, de 3 a 10 % en peso de un agente dispersante y, cuando es necesario, de 0 a 10 % en peso de uno o más estabilizantes y/o de otros aditivos, como agentes de penetración, adhesivos o agentes anti-aterronantes, clorantes, etc.

A título de ejemplo, he aquí la composición de un polvo humectable, habiéndose expresado los porcentajes en peso:

	materia activa (compuesto de fórmula I)	50 %
	lignosulfato cálcico (defloculante)	5 %
5	isopropilnaftaleno sulfonato (humectante)	1 %
	sílice anti-aterronante	5 %
	carga de caolín	39 %

Los polvos para espolvorear se preparan habitualmente bajo la forma de un concentrado pulverulento de una composición similar a la de un polvo humectable, pero sin agente dispersante, y se diluyen en el lugar de utilización con ayuda de una cantidad complementaria de soporte sólido para obtenerse una composición que contiene habitualmente de 0,5 a 10 % en peso de materia activa.

Los concentrados emulsionables aplicables en pulverización contienen habitualmente, además del disolvente y, cuando es necesario, un co-disolvente, de 10 a 50 % en peso/volumen de materia activa, de 2 a 20 % en peso/volumen de agentes emulsionantes y de 0 a 20 % en peso/volumen de aditivos apropiados, como estabilizadores, agentes de penetración, inhibidores de corrosión y colorantes y adhesivos.

A título de ejemplo, he aquí la composición de un concentrado emulsionable, habiéndose expresado las cantidades en g/l:

25	materia activa (compuesto de fórmula I)	400 g/l
	dodocilbenceno sulfonato	24 g/l
	nonilfenol oxietilenado de 10 moléculas	16 g/l
	ciclohexanona	200 g/l
	disolvente aromático	q.s.p. 1 litro

Los concentrados en suspensión, igualmente aplica

bles en pulverización, se preparan de manera que se obtiene un producto fluido estable que no se deposita y contienen habitualmente de 10 a 75 % en peso de materia activa, de 0,5 a 15 % en peso de agentes tensioactivos, de 0,1 a 10 % en peso de agentes anti-sedimento como coloides protectores y agentes tixótrópos, de 0 a 10 % en peso de aditivos apropiados, como anti-moho, inhibidores de corrosión, estabilizantes, agentes de penetración y adhesivos, y como soporte, agua o un líquido orgánico en el que la materia activa es sensiblemente insoluble; ciertas materias sólidas orgánicas o sales minerales pueden disolverse en el soporte para ayudar a impedir la sedimentación o como antigieles para el agua.

Quedan comprendidas también en el marco general de la presente invención dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo composiciones obtenidas diluyendo con ayuda de agua un polvo humectable o un concentrado emulsionable según la invención. Estas emulsiones pueden ser del tipo agua-en-aceite o del tipo aceite-en-agua y pueden tener una consistencia espesa como la de una mayonesa.

Para una aplicación denominada "de muy bajo volumen" con una pulverización en gotitas muy finas, se preparan soluciones en disolventes orgánicos contentivas de 70 a 95 % de materia activa.

Las composiciones según la invención pueden contener otros ingredientes, por ejemplo, coloides protectores, adhesivos o espesadores, agentes tixótrópos, estabilizantes o secuestrantes, así como otras materias activas conocidas de propiedades pesticidas, en particular insecticidas o fungicidas.

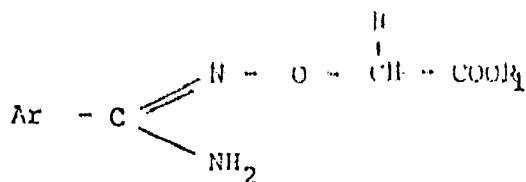
Damos los ejemplos siguientes a título no limitativo, para ilustrar la invención.

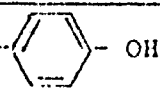
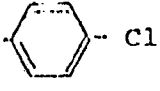
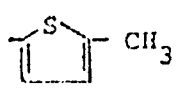
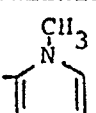
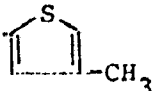
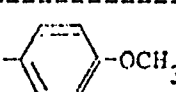
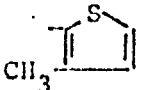
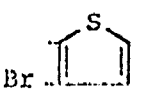
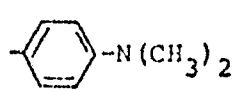
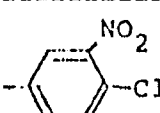
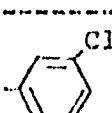
EJEMPLO 1Preparación del o.etoxicarbonil-metil-tiofeno carboxamidoxima-2

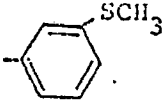
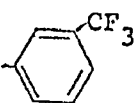
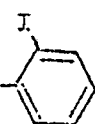
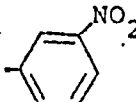
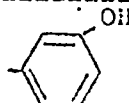
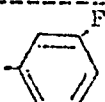
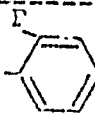
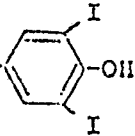
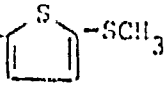
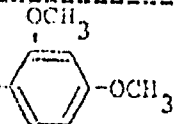
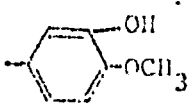
El procedimiento utilizado es el segundo de los procedimientos citados en la presente solicitud: Se agita, a una temperatura próxima a los 20º C. durante una hora, una mezcla de 140 g. de clorhidrato de tiofeno-2 carboxilidato de etilo y de 104 g. de clorhidrato de amino-oxiacetato de etilo en 2350 cm³ de piridina. Se evapora la piridina bajo presión reducida (2 mm. de mercurio) a una temperatura próxima a 30º C., se recoge después el residuo mediante un litro de acetato de etilo, se filtra el clorhidrato de piridina formado y se lava mediante dos veces 500 cm³ de acetato de etilo. Se lava el filtrado con 500 cm³ de agua en total, se decanta, se seca sobre sulfato sódico y se decolora con negro animal. Después de filtración y evaporación del disolvente a 30º C. bajo presión reducida (20 mm. de mercurio), se obtiene un aceite límpido que cristaliza por raspado en 100 cm³ de óxido de isopropilo. Después de separación por filtración y secado, se obtienen 150,7 g. de O.etoxicarbonil-metil-tiofeno carboxamidoxima-2, que funde a 58º C. Tras recristalización en 3,3 partes de óxido de isopropilo, el producto puro, que se presenta bajo forma de cristales blancos, se funde a 62º C.

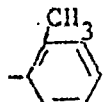
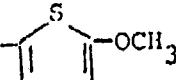
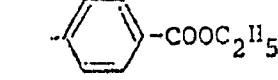
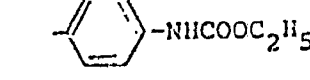
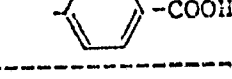
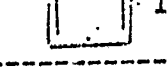

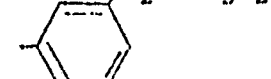

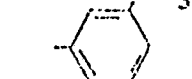
EJEMPLOS 2 A 47

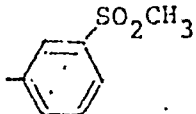
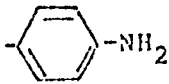
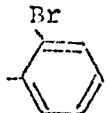
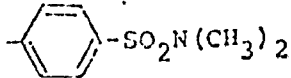
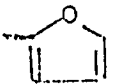
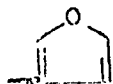
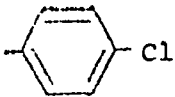
Operando según el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 a partir de las materias primas adecuadas, se obtienen los productos siguientes:

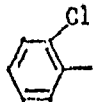








Ex. No	Ar	R	R ₁	Rendimiento	P.F. (°C) tras recrist.	Otra característica
2		H	C ₂ H ₅	73%	131	
3		H	C ₂ H ₅	100%	59	
4		H	C ₂ H ₅	91%	112	
5		H	C ₂ H ₅	75%	70	
6		H	C ₂ H ₅	92%	130	
7		H	C ₂ H ₅	59%	67-68	
8		H	C ₂ H ₅	92%	49	
9		H	C ₂ H ₅	73%	39,5	
10		H	C ₂ H ₅	84%	97	
11		H	C ₂ H ₅	100%	109	
12		H	C ₂ H ₅	100%	53	

Ex. No	Ar	R	R ₁	Rendimiento	P.F. (°C) tras recrist.	Otra característica
13		H	C ₂ H ₅	89%	75	
14		H	C ₂ H ₅	96%	87	
15		H	C ₂ H ₅	94%		Ebullición 175°C/0,2 mm Hg
16		H	C ₂ H ₅	97%	95	
17		H	C ₂ H ₅	75%	90	
18		H	C ₂ H ₅	100%	66	
19		H	C ₂ H ₅	100%		Ebullición 155°C/0,5 mm Hg
20		H	C ₂ H ₅	97%	163	
21		H	C ₂ H ₅	93%	91	
22		H	C ₂ H ₅	87%	74	
23		H	C ₂ H ₅	80%	100	

Ej. No	Ar'	H'	R ₁	Rendimiento	P.P. (°C) tras recrist.	Otra característica
24		H	C ₂ H ₅	99%		Ebullición 142-148°C/0,4 mm Hg
25		H	C ₂ H ₅	95%	80	
26		H	C ₂ H ₅	92%	82	
27		H	C ₂ H ₅	71%	141	
28		H	C ₂ H ₅	98%	146	
29		H	C ₂ H ₅	91%	124	
30		H	C ₂ H ₅	63%		Aceite cromatografiado n _D ²⁵ = 1,5055
31		H	C ₂ H ₅	91%	98	
32		H	C ₂ H ₅	84%	112	
33		H	C ₂ H ₅	98%	65	

Ex. No	Ar	R	R ₁	Rendimiento	P.F. (°C) tras recrist.	Otra característica
34		H	C ₂ H ₅	88%	118	
35		H	C ₂ H ₅	82%	-	Aceite transformado en oxalato Ebullición 149°C
36		H	C ₂ H ₅	94%	-	Ebullición 10°C/0,2 mm Hg
37		H	C ₂ H ₅	98%	114	
38		H	Na		186	
39		H	Na		214	
40		H	C ₂ H ₅	100%	58	

Ejemplos	AR-	-R	-R ₁	Rendimiento	P.F. (°C) cu características
41		-H	-C ₂ H ₅	49 %	Ebullición 178°C/0,4 mm Hg. Aceite
42		-H	-C ₂ H ₅	94 %	62°C
43		-H	-C ₂ H ₅	75%	56°C
44		-CH ₃	-C ₂ H ₅	98 %	Aceite
45		-H	-C ₂ H ₅	99 %	110°C
46		-H	-C ₂ H ₅	65 %	60°C Hemihidrato
47		-H	-C ₂ H ₅	66 %	121° (C)

EJEMPLO 48

Preparación de la sal sódica del O-(carboxi-1 propil) tiofenocarboxamidoxima-2.

5 El procedimiento utilizado para este ejemplo es el primero de los procedimientos descritos en la presente solicitud.

A una mezcla de 30 g. de tiofeno carboxamidoxima-2 y de 213 cm³ de una solución de sosa etanólica 0,99 N, se añade en 5 minutos una suspensión obtenida a partir de 29,4 g. de ácido bromacético y de 213 cm³ de sosa etanólica 0,99 N y se
10 deja agitar durante 16 horas. Se evapora el etanol bajo presión reducida (20 mm. de mercurio) a una temperatura comprendida entre 20 y 30° C. Se recogen los cristales obtenidos con 210 cm³ de acetato de etilo, se filtra y se lavan con dos veces 100 cm³
15 de éter y se secan a una temperatura próxima a los 20° C. bajo presión reducida (20 mm. de mercurio). Se disuelven los cristales blancos así obtenidos en 390 cm³ de agua, se añaden 40 g. de cloruro sódico, y después, tras disolución completa, 15 g. de ácido cítrico. Se separa por filtración el precipitado que
20 se forma, se lava y se seca. Se obtienen así 15,65 g. de O-carboximetiltiofeno carboxamidoxima-2 que se funde a 130° C. Saturando de nuevo los licores madre mediante cloruro sódico y procediendo como queda dicho, se obtiene un segundo chorro de O-carboximetiltiofeno carboxamidoxima-2 que se funde igualmente a los
25 130° C. Por recristalización en el agua, el producto puro se funde a los 131° C.

EJEMPLO 49

A la suspensión obtenida a partir de 14,2 g. de tiofeno carboxamidoxima-2 y de 103 cm³ de una solución etanóli-

ca de sosa 0,97 N, se añade una mezcla de 16,7 g. de ácido α -
-bromobutírico y de 103 cm³ de una solución etanólica de sosa 0,97N.
Operando según el método descrito en el ejemplo 48, se obtienen
14,1 g. de sal sódica de O-(carboxi-1 propil)-tiofeno carboxami
doxima-2 que se funde a 246° C.

EJEMPLO 50

Preparación de los compuestos según la fórmula I, con:

R₁ = H, por saponificación de los compuestos para los cuales R₁
= un grupo alquilo.

A una solución de 22,8 g. de O-etoxicarbonilmetil
tiofenocarboxamida-oxima-2 en 220 cm³ de etanol, se añaden 1250
cm³ de una solución de sosa 0,1 N. Se agita la suspensión así
formada durante 40 horas a una temperatura próxima a los 20° C.
Se clarifica la solución obtenida por filtración sobre supercel
y se neutraliza por adición de 125 cm³ de una solución de ácido
clorhídrico normal. Se concentra a 2/3 del volumen bajo presión
reducida a una temperatura próxima a 50° C., y se extrae des-
pués con 1100 cm³ en total de cloruro de metilano. Se secan los
extractos orgánicos sobre sulfato de magnesio calcinado y se de-
coloran mediante negro decolorante. Después de filtración y eva-
poración del disolvente bajo presión reducida (20 mm. de mercurio), se obtienen 7 g. de O-carboximetil-tiofeno-carboxamida-oxi-
ma-2 que se funde a 120° C. Una segunda extracción de los lico-
res madre con 750 cm³ en total de acetato de etilo seguida de
un tratamiento como antecede proporciona otros 9,1 g. de produc-
to que funde a 129° C.

Por recristalización en el agua la O-carboximetil-
-tiofeno-carboxamida-oxima-2 funde a 131° C. Este compuesto se
ha descrito ya en el ejemplo 48 de la presente solicitud donde

se obtiene según otro procedimiento.

EJEMPLO 51

Preparación de la O-butoxicarbonilmetil-tiofeno-carboxamidoxima-2.

5 El procedimiento utilizado para este ejemplo es el tercero de los procedimientos descritos en la presente solicitud.

10 Se calienta a 60° C. una mezcla de 13 g. de clorhidrato de O-cloroformilmetil-tiofeno-carboxamidoxima-2 y de 65 cm³ de n-butanol durante 4 horas. Se evapora el alcohol a una temperatura próxima a los 40° C. bajo presión reducida (20 mm. de mercurio) y después se recoge el residuo mediante una solución de 7,7 g. de bicarbonato sódico en 130 cm³ de agua y se extrae la sustancia orgánica con tres veces 130 cm³ de acetato de etilo. Se lavan los extractos orgánicos con dos veces 50 cm³ de agua, se secan sobre sulfato sódico. Después de filtración y evaporación del disolvente bajo presión reducida (20 mm. de mercurio) a una temperatura próxima a 40° C., se obtienen 13 g. de O-butoxicarbonilmetil-tiofeno-carboxamidoxima-2 bajo forma de aceite. Tras disolución en 100 cm³ de ciclohexano, cristaliza el producto. Se orea y se seca a una temperatura próxima a los 25° C. bajo presión reducida (1 mm. de mercurio). Se obtienen así 12,3 g. de O-butoxicarbonilmetil-tiofeno-carboxamidoxima-2 que funde a 31° C.

25

EJEMPLO 52

Se opera como en el ejemplo precedente a partir de 15 g. de clorhidrato de O-cloroformilmetil-tiofeno carboxamidoxima-2 y 100 cm³ de metanol, se obtienen 10,7 g. de O-metoxi

carbonilmetil-tiofeno carboxamidoxima-2 que se funde a 82° C.

EJEMPLO 53

Este ejemplo describe la preparación del O-etoxi carbonilmetil-metilsulfinil-3 benzamidoxima a partir del compuesto descrito en el ejemplo 13, por oxidación del sustitutivo metiltio fijado sobre el radical fenilo, sustituyendo al metilsulfinilo.

A una solución de 5,03 g. de O-etoxicarbonilmetil metiltio-3 benzamidoxima en 100 cm³ de acetona, se le añaden 2,1 cm³ de solución oxigenada al 30 % (p/v) y se deja reposar durante 7 días. Se evaporan los disolventes a una temperatura próxima a los 30° C. bajo presión reducida (20 mm. de mercurio) después se recoge el residuo con 50 cm³ de cloruro de metileno y 20 cm³ de agua. Se decanta la fase orgánica, y se seca sobre sulfato sódico. Después de filtrar y evaporar el disolvente, se obtienen 5 g. de un aceite que se cromatografía sobre una columna que contiene 50 g. de sílice. Por elución con cloruro de metileno, se obtiene 0,9 g. de O-etoxicarbonilmetilmetiltio-3 benzamidoxima que no ha reaccionado, y después, 3,5 g. de O-etoxi carbonilmetil-metilsulfinil-3 benzamidoxima que se funde a los 58° C. Después de recristalizar en una mezcla de 25 cm³ de óxido de isopropilo y 5 cm³ de etanol, el producto puro funde a 90° C.

EJEMPLO 54

A una solución de 25 partes de O-etoxicarbonilmetil-tiofeno-carboxamida-2 oxima en 65 partes de una mezcla en partes iguales de tolueno y de acetofenona, se le añaden 10 partes de un producto de condensación del óxido de etileno y de oc

tilfenol a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por molécula de octilfenol. Se utiliza la solución, después de diluir en agua, a razón de 100 cm³ de esta solución por 100 litros de agua.

La actividad fitohormonal de los productos de la presente solicitud puede ponerse en evidencia en las pruebas siguientes:

1) Producción de fruto en los tomates.

Sobre el ovario de las flores emasculadas de plántones de tomate, se deposita 1 gota (0,05 cm³) de la solución o de la suspensión del producto que se trata de estudiar. Tras un período de observación de 5 días, se anota el porcentaje de frutos formados con respecto al testigo.

Así, a la concentración de 10 mg/litro, el producto del ejemplo 1 presenta un grado de producción de fruto del 100 % con respecto al testigo (0 %). Los frutos formados están desprovistos de pepitas.

2) Desqueje de las hojas de tomates.

Se desprenden la tercera y la cuarta hojas de plántones de tomates (variedad Marmande) de 5 a 6 hojas. Se sumerge el peciolo de cada hoja en una longitud de 2 a 3 cm. en la solución que se trata de estudiar contenida en un tubo de ensayo. 8 días después de comenzar la prueba, se cuenta el número de raíces formadas y se observa su aspecto en los peciolos de las hojas tratadas.

Así pues, a la concentración de 1 mg/litro, los productos de los ejemplos 1, 5 y 43 provocan la formación del 100 % de hojas raizadas, con raíces abultadas y numerosas, siendo nula esta formación sobre los peciolos de las plantas testigo. Para esta misma concentración, el producto del ejemplo 47 provoca la formación de 100 % de hojas raizadas, siendo poco numerosas las raíces cortas y abultadas.

3) Caída de las hojas.

Se realiza el ensayo sobre Coleo. Se sumergen ex-plantados formados por un fragmento de tallo que lleva dos peciolo, dentro de la solución del producto que se trata de estudiar. Se sigue la separación del peciolo del tallo en función del tiempo.

Con las plantas testigo, la separación es total al cabo de dos días.

Con el producto del ejemplo 3, utilizado en concentración de 100 mg/litro, no se observa ninguna separación después de una semana tras la iniciación del ensayo.

La actividad hervicida de los productos de fórmula general (I) se puede poner en evidencia de la manera siguiente:

Se siembran granos de diferentes especies: trigo (*Triticum sativum*), lenteja (*Lens culinaris*), rábano (*Raphanus sativus*), remolacha azucarera (*Beta vulgaris*) y vulpino campes-
tre (*Alopecurus agrestis*), se siembran en macetas de material plástico de 180 cm³ que contienen en 6 cm. de altura una mezcla compuesta de 1/3 de tierra franca, 1/3 de mantillo y 1/3 de arena de río, a razón de 30 semillas aproximadamente por maceta. Para cada concentración de producto, se utilizan dos macetas de trigo y cuatro macetas de las demás especies.

Para el tratamiento en nueva plantación, se efectúa la siembra en estufa una semana antes del comienzo del ensayo, de modo que las plántulas están en la fase siguiente en el momento del tratamiento:

- Trigo y vulpino: con 3 hojas,
- Lenteja: con 3 hojas,
- Remolacha y rábano: con 2 hojas cotiledóneas bien desarrolladas.

Se hace el tratamiento por pulverización de la solución o de la suspensión del producto, situándose las macetas sobre una plataforma giratoria. Cada una recibe 1 cm³ de la

solución. Las dosis del producto que se estudia son de 1, 8 ó 10 kg/ha.

5 Previamente, se deja secar la superficie sembrada de las macetas y después se las recubre en 1 cm. de altura con la misma mezcla terrosa: dos veces por día se procede a un riego de las macetas por aspersión. Después de la recolección, se deja secar los embriones vegetales tratados. Se humidifica la mezcla terrosa colocando la base de las macetas en un plato que contiene agua.

10 En ambos casos, se mantienen las macetas en estufa (22 a 24°C.- humedad relativa 70 a 80 %) bajo una iluminación artificial que aporta 5000 a 6000 Lux al nivel de las plantas durante 17 horas consecutivas por día.

15 Tres semanas después de iniciarse el tratamiento, se cuentan las plántulas de cada maceta y se mide su altura.

Se expresan los resultados en porcentajes con respecto al testigo.

Los resultados aparecen en el cuadro siguiente:

Actividad herbicida

20 Las dosis de materia activa utilizadas son en kg/ha. Se anota el porcentaje de destrucción de las plantas tratadas. En el cuadro, la cifra 0 indica que el producto es inactivo y la cifra 100 indica un máximo de actividad.

Producto del ejemplo No.	Dosis de M.A.	Previo a la recolección				Después de la recolección					
		Trigo	lenteja	rabano	remo lacha	vulpino	Trigo	lenteja	rabano	remolacha	vulpino
1	I 10	20 20	100 100	75 100	100 100	75 85	0 20	100 100	30 50	50 70	25 50
3	I 8	0 0	20 100	0 40	60 50	10 20	0 0	0 40	10 60	30 80	0 20
5	I 10	0 0	100 100	75 100	0 100	30 50	0 0	0 100	70 100	50 100	0 0
7	I 10	0 20	0 60	0 0	50 70	50 50	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
8	I 10	0 0	30 100	0 100	0 100	0 50	0 0	0 100	0 0	0 25	0 0
9	I 10	0 0	0 25	0 0	0 100	0 75	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
12	I 10	0 0	0 100	0 0	0 0	0 50	0 0	40 100	60 100	0 50	0 0
38	I 10	20 70	100 100	0 100	0 100	70 100	0 0	0 100	0 40	50 100	0 20
39	I 10	10 20	100 100	0 100	50 75	75 80	0 30	50 100	0 25	25 25	50 75
43	I 10	0 50	100 100	50 100	80 100	75 90	0 0	60 100	60 50	25 50	25 50
45	I 10	0 30	0 100	0 100	0 100	50 75	0 0	0 60	0 0	0 0	0 0
46	I 10	0 20	100 100	40 90	0 100	50 80	0 0	75 100	0 80	0 50	0 20
48	I 10	20 60	100 100	20 100	80 100	75 95	20 20	100 100	40 100	20 100	20 50
49	I 10	0 0	100 100	0 0	75 100	75 75	0 0	0 60	0 20	0 50	0 0

POOR QUALITY

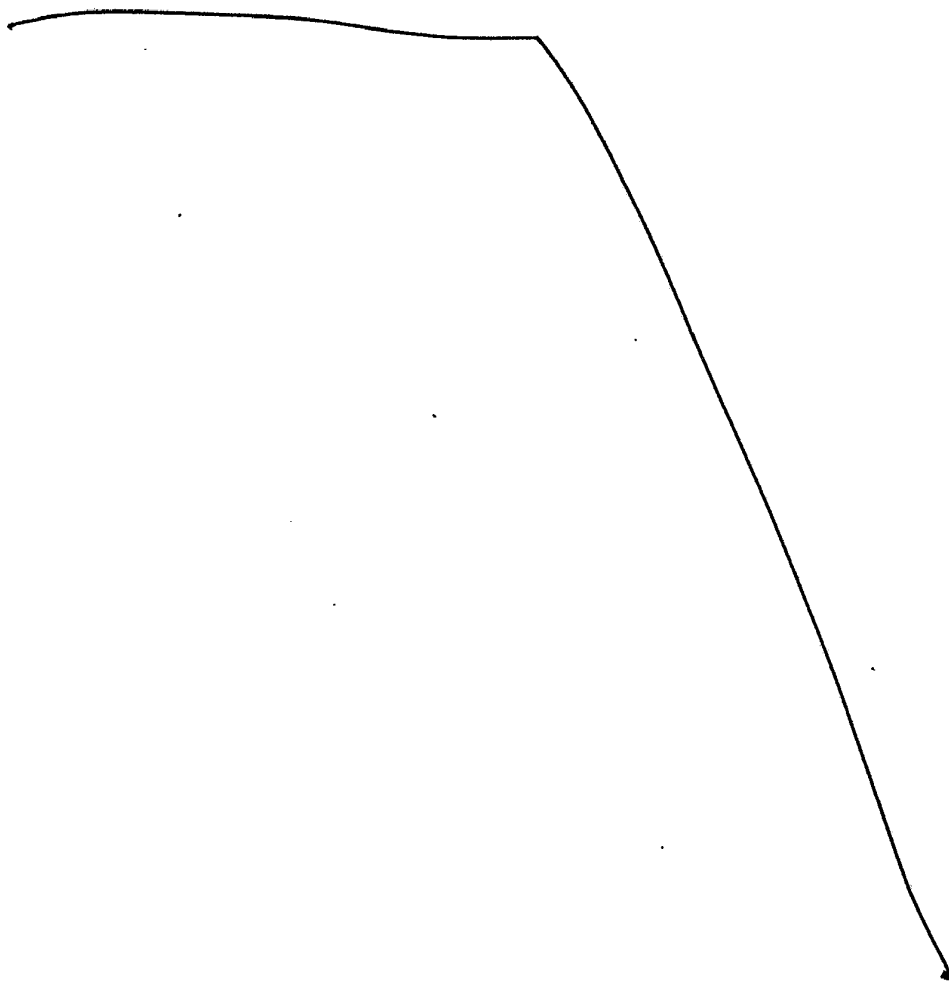
Producto del ejemplo No.	Dosis de M.A.	Previo a la recolección					Trigo
		Trigo	lenteja	rabano	remo lacha	vulpi no	
1	I IO	20	100	75	100	75	0 20
		20	100	100	100	85	
3	I 8	0	20	0	60	50	0 0
		0	100	40	90	90	
5	I IO	0	100	75	0	30	0 0
		0	100	100	100	50	
7	I IO	0	20	0	50	50	0 0
		20	60	0	70	50	
8	I IO	0	30	0	0	0	0 0
		0	100	100	100	50	
9	I IO	0	0	0	0	0	0 0
		0	25	0	100	75	
12	I IO	0	0	0	0	0	0 0
		0	100	0	0	50	
38	I IO	20	100	0	0	70	0 0
		70	100	100	100	100	
39	I IO	10	100	0	50	75	0 30
		20	100	100	75	80	
43	I IO	0	100	50	80	75	0 0
		50	100	100	100	90	
45	I IO	0	60	0	0	50	0 0
		30	100	100	100	75	
46	I IO	0	100	40	0	50	0 0
		20	100	90	100	80	
48	I IO	20	100	80	80	75	20 20
		60	100	100	100	95	
49	I IO	0	100	0	75	50	0 0
		0	100	0	100	75	

**POOR
QUALITY**

Después de la recolección				
Trigo	lenteja	rabano	remolacha	vulpino
0	100	30	50	25
20	100	30	70	50
0	0	10	30	0
0	40	60	80	20
0	60	70	50	0
0	100	100	100	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	100	0	25	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	40	60	0	0
0	100	100	50	0
0	60	0	50	0
0	100	40	100	20
0	50	0	25	50
30	100	25	25	75
0	60	60	25	25
0	100	50	50	50
0	0	0	0	0
0	60	0	0	0
0	75	0	0	0
0	100	80	50	20
20	100	40	20	20
20	100	100	100	80
0	40	0	0	40
0	50	20	50	40

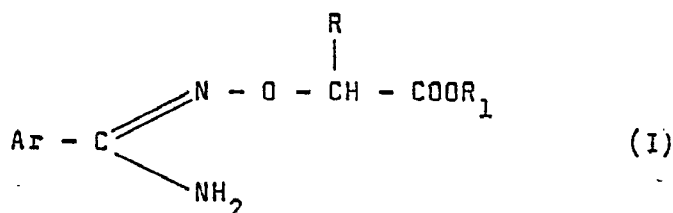
POOR
QUALITY

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para preparar derivados de amidoxima, que responden a la fórmula general:



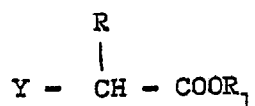
5 donde: R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono o fenilo; R₁ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo contentivo de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de metal; Ar representa un radical fenilo sustituido por 1 a 3 sustitutivos, idénticos o diferentes, escogidos entre los átomos de halógeno y los radicales: al

10 quilo contentivo de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo, alquilo, alquilo cuyo parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo cuyo parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo sulfonilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono,

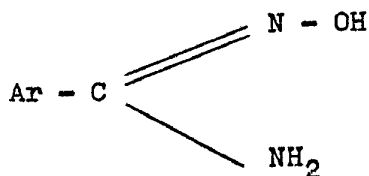
15 alquilsulfonilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, trifluormetilo, trifluormetoxi, trifluormetiltio, carboxi, alquilo carbonilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, nitro, amino, alquilamino cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, dialquilamino en el que cada parte al-

20 quilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, acilamino cuya parte acilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo carbonilamino cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, azido, alcanilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono, sulfamilo eventualmente sustituido en el nitrógeno por uno o dos grupos alquilo

en los que cada parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono,
 o fenilo o un radical heterocíclico aromático de 5 enlaces que
 contiene como heteroátomo un átomo de oxígeno, de azufre o de
 nitrógeno y es eventualmente sustituido por un átomo de halóge-
 5 no, un radical alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono, un
 radical alquilo oxilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de
 carbono, un radical alquiltio cuya parte alquilo contiene 1 a 4
 átomos de carbono, un radical fenilalquilo cuya parte alquilo
 contiene 1 a 4 átomos de carbono y que está él mismo eventual-
 10 mente sustituido, caracterizado porque se hace reaccionar un
 producto de fórmula general:

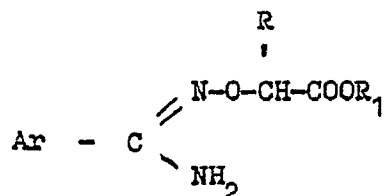


donde R y R₁ se definen como anteriormente e Y representa un
 átomo de halógeno, con una amidoxima de fórmula general:



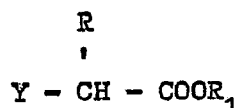
15 donde Ar se define como anteriormente, operando a una tempera-
 tura entre 20 y 80°C aproximadamente y en un disolvente hidro-or-
 gánico.

20 2.-Procedimiento según la reivindicación 1, para la
 preparación de compuestos de fórmula general

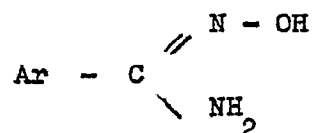


en la que R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, R₁ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, Ar representa un radical fenilo sustituido por 1 a 3 sustituyentes, idénticos o diferentes, elegidos de entre los átomos de halógeno y los radicales alquilos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilalquilo cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, alquiltio cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfinilo cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, trifluormetilo, trifluormetoxi, trifluormetiltio, carboxi, alquiloxicarbonilo cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, nitro, amino, alquilamino cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, dialquilamino cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, acilamino cuya parte acilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, alquiloxicarbonilamino cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, azido, alcanilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, dialquilsulfamilo cuya cada parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, o un radical heterocíclico aromático con 5 eslabones que contienen como heteroátomos un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, eventualmente sustituido por un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o fenilalquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y que está eventualmente sustituido por un átomo de halógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, alquilo xilo cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono o alquiltio cuya

parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono; caracterizado porque se hace reaccionar un producto de fórmula general:

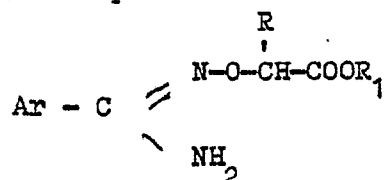


5 en la que R y R₁ tienen el significado anteriormente indicado e Y representa un átomo de halógeno, sobre una amidoxima de fórmula general:



en la que Ar se define como anteriormente.

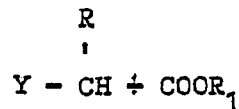
10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la obtención de los compuestos de fórmula general:



15 en la que R y R₁, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R₁ puede representar igualmente un átomo de metal, Ar representa un radical fenilo sustituido por 1 a 3 sustituyentes idénticos o diferentes, elegidos de entre los átomos de halógeno, los radicales metilo, hidroxilo, metoxi, metiltio, metilsulfonilo, trifluormetilo, trifluormetiltio, carboxi, alquilocarbonilo cuya parte alquilo contiene de 20 1 a 4 átomos de carbono, nitro, amino, dimetilamino, alquilocarbonilamino, cuya parte alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, sulfamilo eventualmente sustituido sobre el nitrógeno por uno o dos grupos metilo, o un radical heterocíclico aromático con 5 eslabones que contienen como heteroátomo un

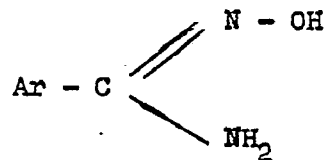
5

átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno y está eventualmen-
te sustituido por un átomo de halógeno, un radical metilo,
un radical metoxi, un radical metiltio o un radical fenilal-
quilo, caracterizado porque se hace reaccionar un producto de
fórmula general:



en la que R y R₁ se definen como anteriormente e Y represen-
ta un átomo de halógeno, sobre una amidoxima de fórmula gene-
ral:

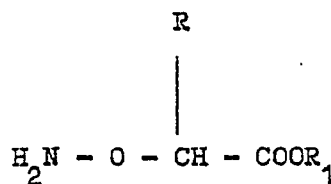
10



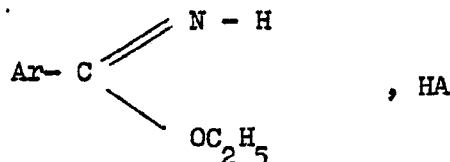
en la que Ar se define como anteriormente.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque se hace reaccionar un producto de fór-
mula general:

15

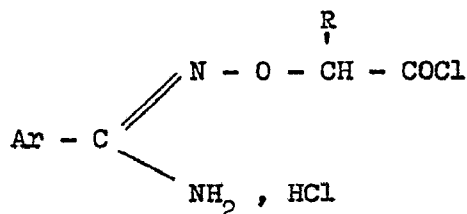


donde R y R₁ se definen como en la reivindicación 2, con una sal de iminoéter de fórmula general:



donde Ar se define como en la reivindicación 2, y Ha representa una molécula de ácido clorhídrico (HCl) o de ácido fluorbórico (BF₄H), a una temperatura entre 15 y 35°C y en un disolvente orgánico básico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar un producto de fórmula general:



donde Ar y R se definen como en la reivindicación 3; con un compuesto de fórmula R₁OH donde R₁ se define como en la reivindicación 3, sirviendo el alcohol R₁OH como medio reaccional, a una temperatura entre 50°C y el punto de ebullición del alcohol R₁OH.

6.- Procedimiento de preparación de un producto según la reivindicación 1, donde R₁ representa un átomo de hidrógeno, caracterizado porque se saponifica un producto según la reivindicación 1, donde R₁ representa un radical alquilo conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono, con una base en un medio disolvente orgánico y a una temperatura entre 15 y 35°C.

7.- Procedimiento de preparación de un producto según la reivindicación 1, donde Ar representa un radical fenilo sustituido por, cuando menos, un grupo alquilosulfinilo, caracterizado porque se oxida, a temperatura ordinaria, por una

solución oxigenada, un producto según la reivindicación 1, en el que Ar representa un radical fenilo sustituido por, cuando menos, un grupo alquiltio, a una temperatura entre 15 y 35°C.

5 8.- Procedimiento para preparar derivados de amido-
xima, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 SET. 1977

PHILAGRO S.A.

~~CA. GÓMEZ ACEBO Y POMBO~~
P. P. Firmado: J. Suarez Diaz

