

6 MAR. 1978 ES

11 21 10 A 1
NUMERO 455441
22 FECHA DE PRESENTACION
28 Enero 1977



CONCEDIDA

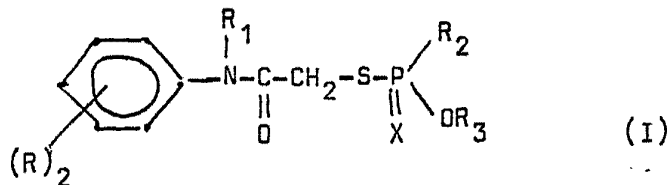
PATENTE DE INVENCION

90 PRIORIDADES:		
91 NUMERO	92 FECHA	93 PAIS
P 26 04 225.1	4 Febrero 1976	República Federal Alemana
P 26 17 736.6	23 Abril 1976	República Federal Alemana
P 26 33 159.9	23 Julio 1976	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	A01N y C07F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana		
63 INVENTOR (ES)		
1) Dr. Gerhard Salbeck 4) Dr. Hermann Bieringer 7) Dr. Anna Waltersdorfer 2) Dr. Hubert Schönowsky 5) Dr. Peter Langelüddeke Han cedido sus derechos 3) Dr. Gerhard Hörlein 6) Dr. Ludwig Emmel a la solicitante (Ley 25-7-57)		
73 TITULAR (ES)		
La misma solicitante		
74 REPRESENTANTE		
D. PABLO AGUDO OBREGON		

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS".

Memoria descriptiva

Objeto del presente invento es el procedimiento para la obtención de los compuestos de la fórmula general



en la que

R significa sustituyentes iguales o distintos del grupo halógeno, alcoholo (C₁-C₆), alcoholo halogenado (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₂), NO₂ ó SCH₃;

R₁, hidrogeno o alcoholo (C₁-C₆);

R₂, alcoholamino (C₁-C₆), alquenilamino (C₃-C₈), N,N-dialcoholamino (C₁-C₆), cicloalcoholamino (C₅-C₈) o un N-heterociclo saturado con un total de 4 a 8 átomos de carbono, de los que 1 a 2 se pueden encontrar en la cadena lateral y pudiendo un grupo anular CH₂ estar sustituido también por oxígeno o azufre, siendo X = oxígeno o azufre;

R₃, alcoholo (C₁-C₆), mientras que

n es igual a 0 ó un número entero de 1 a 3

Radicales preferentes en la fórmula general (I) son para

R = F, Cl, Br, alcoholo (C₁-C₄), CF₃, NO₂;

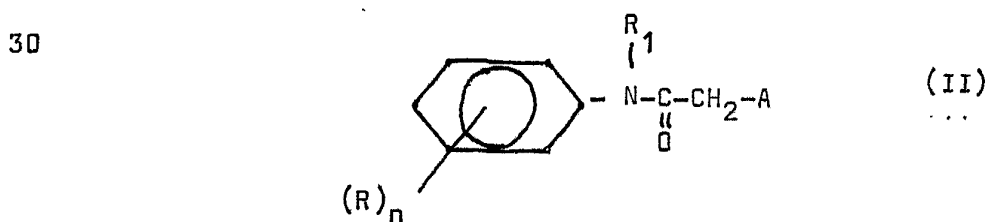
R₁ = H, alcoholo (C₁-C₄);

$R_3 =$ alcoholo (C_1-C_4);

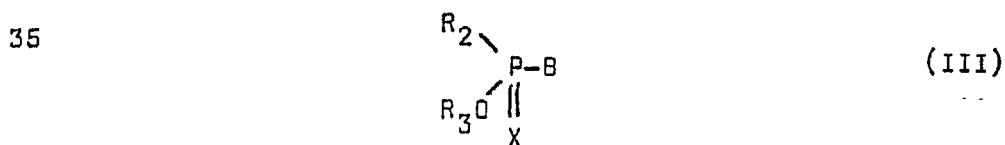
25 $R_2 =$ alcoholamino (C_1-C_4), alquencilamino (C_3-C_6), N,N-dialco-
hilamino (C_1-C_4), cicloalcoholamino (C_5-C_8), morfolino,
piperidino, alcoholpiperidino (C_1-C_2) y pirrolidino.

Los compuestos de la fórmula I se obtienen de la manera
en sí conocida

a) haciendo reaccionar compuestos de la fórmula

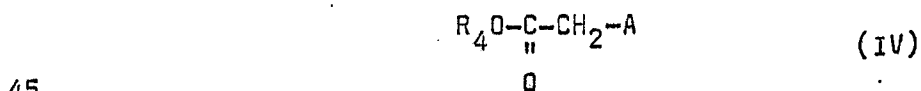


con compuestos de fósforo de la fórmula



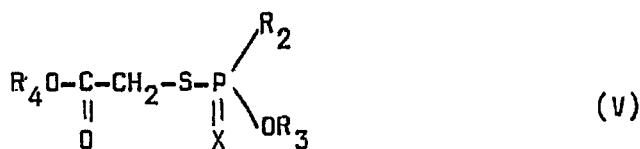
en la que en cada caso uno de los radicales A y B sig-
nifica halógeno, en especial cloro o bromo, y el otro
el grupo SY, en el que Y representa hidrógeno o un ca-
tión de metal, eventualmente en presencia de un agente
40 fijador de ácido, o bien

b) haciendo reaccionar por lo pronto compuestos de la fór-
mula IV

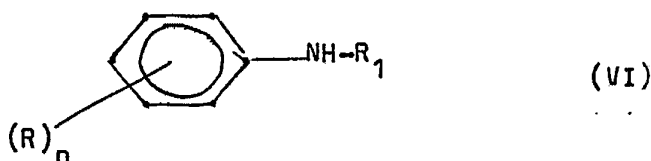


con compuestos de la fórmula III, y transformando los
productos intermedios obtenidos de la fórmula V

50



mediante reacción con anilinas de la fórmula VI



55

en los compuestos de la fórmula I,
en la que R_4 significa con preferencia alcoholo inferior
o fenilo.

60

- a) Los compuestos de fósforo de la fórmula III ($\text{B} = \text{SY}$)
reaccionan con las cloroacetanilidas de la fórmula II
($\text{A} = \text{Hal}$) sin dificultades, aplicándose de manera venta-
josa temperaturas de entre 0° y $+120^\circ\text{C}$, con preferencia
de $+10^\circ$ hasta $+80^\circ\text{C}$.

65

Es aconsejable llevar a cabo la reacción en pre-
sencia de un disolvente o diluyente inerte frente a los
participantes en la reacción. Hay que considerar a este
respecto en primer término cetonas alifáticas inferiores,
tales como la acetona y la metiletilcetona; alcoholes co-
mo el metanol, el etanol o el isopropanol; ésteres como
el éster etílico del ácido acético; nitrilos, amidas áci-
das N-alcoholadas como la dimetilformamida; éteres como
el dioxano, el dimetiléter glicólico o el tetrahydrofura

70

no; hidrocarburos clorados como el cloroformo o el tetraclo
ruro de carbono, y agua, así como mezclas de tales disolven
tes.

75 La reacción tiene lugar bajo intercambio del átomo
de halogeno de las cloroacetanilidas. Por ello se lleva a ca
bo la reacción, o bien agregando agentes fijadores de ácidos
o bien con las sales, en especial con sales metálicas alcali
nas y amónicas, de los compuestos de fósforo. Como agentes
fijadores de los ácidos son preferidos los hidróxidos y carbo
80 natos metálicos alcalinos; no obstante se pueden emplear tam
bién bases de nitrógeno terciarias, tales como la piridina
o la trietilamina.

Las acetanilidas halogenadas de la fórmula II,
así como su obtención, han sido descritas en la bibliografía.

85 Los compuestos SY conforme a la fórmula III son co
nocidos, y fácilmente accesibles por métodos usuales.

A la inversa se pueden hacer reaccionar también
anilidas del ácido tioglicólico de la fórmula II ($A = SY$)
con compuestos de fósforo halogenados de la fórmula III
90 ($B = \text{halógeno}$), trabajándose en el caso de $A = SH$ asimismo
en presencia de un agente fijador de ácidos. Por lo general
se suelen emplear cantidades aproximadamente estequiométricas
de los reactivos, si bien puede ser ventajoso un exceso del
compuesto de la formula III de 5 - 10 %.

95 La reacción se lleva a cabo preferentemente en pre

sencia de un disolvente inerte en las condiciones de la
reacción. Como tales pueden ser empleados, por ejemplo,
los citados más arriba, Las temperaturas de la reacción pue
den ser variadas dentro de un intervalo bastante amplio;
100 preferentemente se trabaja entre +50°C y 120°C. Como agentes
fijadores de ácidos se pueden emplear asimismo los citados
más arriba.

Las anilidas del ácido tioglicólico conforme a la
fórmula II pueden ser obtenidos por métodos conocidos en la
105 bibliografía. Los compuestos de fósforo halogenados de la
fórmula III son conocidos, y accesibles fácilmente por mé-
todos usuales.

b) El procedimiento b) discurre en la primera fase
(reacción de III con IV) de acuerdo con el procedimiento a).
110 El producto intermedio de la fórmula V puede ser sometido sin
ser aislado, es decir, en un procedimiento de fase única, di-
rectamente a la aminólisis, pudiéndose trabajar a temperatu-
ras de 0 - 150°C. La temperatura de la reacción depende a
este particular de la capacidad reactiva del radical OR₄;
115 los ésteres activados, tal como, por ejemplo, el éster fení-
lico, reaccionan ya a temperaturas más bajas.

Los compuestos de la fórmula I pueden ser emplea-
dos en muchos campos de la fitosanidad. Así, por ejemplo, mues-
tran una buena acción herbicida en un amplio espectro de hierbas
120 perniciosas importantes desde el punto de vista económico, con

efecto adicional sobre malas hierbas de hoja ancha. Al mismo tiempo son bien compatibles con toda una serie de plantas cultivadas de modo que pueden ser empleados para la lucha contra hierbas perniciosas y malas hierbas de hoja ancha en muchos importantes cultivos grandes.

Con las sustancias conforme al invento se puede luchar con éxito por ejemplo, contra la cola de zorra y el amor de hortelano en los cereales, contra el almorejo en el maiz, y contra la lagartera en cultivos de soja y algodón, sin perjuicio de las plantas cultivadas. En otras clases de cultivo, tal como, por ejemplo, el arroz, se destruyen malas hierbas como el amor de hortelano y diversas clases de cyperus, sin que sufran las plantas cultivadas.

Los compuestos poseen asimismo excelentes propiedades insecticidas y acaricidas. Como insecticidas y acaricidas resultan efectivos, tanto por contacto, como también por ser ingeridos, siendo por consiguiente apropiados para la destrucción de numerosas plagas, inclusive en sus estados de desarrollo en las diversas plantas de cultivo, siendo bien tolerados por las plantas. Así, por ejemplo, se puede luchar bien contra diversas especies de ácaros, tal como el "Metatetranychus ulmi", el "Panonychus citri" y el "Tetranychus urticae", entre ellos también cepas resistentes a ésteres fosfóricos.

En parte muestran los compuestos de la fórmula I

una buena acción de penetración en las plantas. Ello tiene como consecuencia, por ejemplo, que son exterminados también parásitos en la cara inferior de la hoja, aún cuando hubiera sido tratada tan solo la cara superior.

150

Muchos insectos dañinos para plantas de cultivo, con órganos bucales chupadores y mordedores, pueden ser exterminados con los compuestos de acuerdo con el invento.

155

Pueden citarse entre ellos escarabajos como el escarabajo mejicano de la judía ("*Epilachna varivestis*"), el escarabajo de la patata ("*Leptinotaræa decemlineata*"), escarabajos hirsutos de las flores ("*Epicometis hirta*"), el escarabajo del pulgón ("*Phyllotreta* spp."), el moscardón del tallo de las fresas ("*Coenorhinus germanicus*") y el escarabajo del pericarpio del algodón ("*Anthonomus grandis*"); mariposas y sus larvas, tales como el gusano egipcio y el del viejo mundo del pericarpio del algodón ("*Earias insulana*" y respectivamente "*Heliothis armigera*"), torcedoras, en especial

160

la torcedora de la manzana ("*Carpocapsa pomonella*"), la torcedora de la encina ("*Tortrix viridana*"), la torcedora de la piel de la fruta ("*Adoxophyes reticulana*"), la "*Ostrinia nubilalis*" y la "*Operophtera brumata*"; pulgones como el pulgón negro de la judía ("*Doralis fabae*"), pulgón verde del melocotón ("*Myzodes persicae*") y el pulgón del algodón ("*Aphis gossypii*"), y chinches, por ejemplo, la chinche del algodón ("*Oncopeltus fasciatus*" y "*Dysderus* spp", en especial

165

la torcedora de la manzana ("*Carpocapsa pomonella*"), la torcedora de la encina ("*Tortrix viridana*"), la torcedora de la piel de la fruta ("*Adoxophyes reticulana*"), la "*Ostrinia nubilalis*" y la "*Operophtera brumata*"; pulgones como el pulgón negro de la judía ("*Doralis fabae*"), pulgón verde del melocotón ("*Myzodes persicae*") y el pulgón del algodón ("*Aphis gossypii*"), y chinches, por ejemplo, la chinche del algodón ("*Oncopeltus fasciatus*" y "*Dysderus* spp", en especial

170

la torcedora de la manzana ("*Carpocapsa pomonella*"), la torcedora de la encina ("*Tortrix viridana*"), la torcedora de la piel de la fruta ("*Adoxophyes reticulana*"), la "*Ostrinia nubilalis*" y la "*Operophtera brumata*"; pulgones como el pulgón negro de la judía ("*Doralis fabae*"), pulgón verde del melocotón ("*Myzodes persicae*") y el pulgón del algodón ("*Aphis gossypii*"), y chinches, por ejemplo, la chinche del algodón ("*Oncopeltus fasciatus*" y "*Dysderus* spp", en especial

el "fasciatus"). Además se combaten las garrapatas en animales domésticos, tales como, por ejemplo, la "Hyalomma marti natum", el Rhipicephalus evertsi", la "Amblyoma hebraeum" y el "Boophilus microplus".

175 Finalmente tienen los compuestos una acción excelente contra los nematodos que dañan las plantas, por ejemplo, los de las especies "Moloidogyne", "Heterodera", "Ditylenchus" y "Aphelenchoides".

180 Los agentes de acuerdo con el invento contienen las sustancias activas de la fórmula I por lo general en 2 - 95% en peso. Pueden ser aplicados en forma de polvos humectables, concentrados emulsionables, soluciones pulverizables, agentes espolvoreables o granulados, en los preparados usuales.

185 Polvos humectables son preparados dispersables en agua de manera uniforme y que, a la vez que la sustancia activa contienen, además de un diluyente y una sustancia inerte, también agentes mojantes, por ejemplo, alcoholfenoles polioxetilados, oleil o estearilaminas polioxetiladas, alcohol o alcoholfenilsulfonatos, y agentes dispersantes, 190 por ejemplo, sodio ligninsulfónico, sodio 2,2'-dinaftiltan-6,6'-disulfónicos, sodio dibutilnaftalinosulfónico o bien también sodio oleilmetiláurico.

195 Concentrados emulsionables se obtienen disolviendo la sustancia activa en un disolvente orgánico, por ejemplo, butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o tam

bién aromáticos de punto de ebullición más alto.

200 Para conseguir en agua buenas suspensiones o emul-
siones, se agregan asimismo agentes mojantes de la serie
citada más arriba.

Agentes espolvoreables se obtienen moliendo la
sustancia activa con materias sólidas finamente distribui-
das, por ejemplo, talco, arcillas naturales tales como la
caolina, la bentonita, la pirofilita o tierra de infusorios.

205 Soluciones pulverizables, tales como se encuentran
frecuentemente en el comercio en botes pulverizadores, con-
tienen la sustancia activa disuelta en un disolvente orgáni-
co, concentrándose a la vez, en calidad de agente expansivo,
una mezcla de hidrocarburos fluoroclorados.

210 Los granulados se pueden obtener atomizando la
sustancia activa sobre material inerte adsorbente granulado,
o bien aplicando concentrados de la sustancia activa, por
medio de adhesivos, por ejemplo, polialcohol vinílico, sodio
poliacrílico o también aceites minerales, sobre la superfi-
215 cie de substratos tales como, arena, caolinitas, o de mate-
rial inerte granulado. También se pueden producir sustancias
activas apropiadas de la manera usual para la obtención de
granalla de fertilizantes, eventualmente mezcladas con fer-
tilizantes.

220 Las concentraciones de las sustancias activas en
las fórmulaciones usuales en el comercio, pueden ser distintas.

En polvos humectables varía la concentración de las sustancias activas, por ejemplo, entre aproximadamente 10 % y 95 %, consistiendo el resto en las adiciones indicadas más arriba para las diversas fórmulas. En concentrados emulsionables, la concentración de las sustancias activas es de aproximadamente 10 % a 80 %. Las fórmulas espolvoreables contienen casi siempre 5 - 20 % de sustancias activas, y las soluciones pulverizables, aproximadamente 2 - 20 %.

225

230 En los granulados depende el contenido de sustancias activas en parte de si el compuesto activo se halla presente en forma líquida o en forma sólida, y de los agentes auxiliares para la granulación, cargas, etcétera, que hayan sido empleados.

235 Para su empleo, los concentrados usuales en el comercio se diluyen eventualmente de la manera corriente, por ejemplo, mediante agua si se trata de polvos humectables y concentrados emulsionables. Los preparados espolvoreables y granulados, así como las soluciones pulverizables,

240 no se diluyen, ya más con otras sustancias inertes, antes de ser empleados.

En la aplicación en calidad de herbicidas, la cantidad precisa de aplicación varía en función de las condiciones exteriores, tales como temperatura, humedad y otras,

245 Por lo general asciende a aproximadamente 0,1 a 10 kg/ha, con preferencia a 0,15 a 2,5 Kg de sustancia activa por

hectárea.

250 Las sustancias activas conforme al invento se pueden combinar con otros herbicidas, insecticidas, acaricidas y nematocidas. Otra forma de empleo de las sustancias activas consiste en mezclarlas con fertilizantes, con lo que se obtienen agentes fertilizantes y al mismo tiempo pesticidas.

EJEMPLOS DE FORMULACIONES:

255 Ejemplo A:

Unos polvos humectables fácilmente dispersables en agua, se obtienen mezclando:

25 partes en peso de S/N(3-clorofenil)-N-metil-carbamoilmetil-7-0-etil-isopropilamido-tiofosfato como sustancia activa

260

64 partes en peso de cuarzo que contenga caolina, como sustancia inerte

10 partes en peso de potasio ligninsulfónico, y

1 parte en peso de sodio oleilmetilféurico, como humectante y dispersante

265

y molliéndolas en un molino de espigas.

Ejemplo B:

Un agente espolvoreable bien apropiado para su aplicación en calidad de agente de exterminación de malas hierbas se obtiene mezclando:

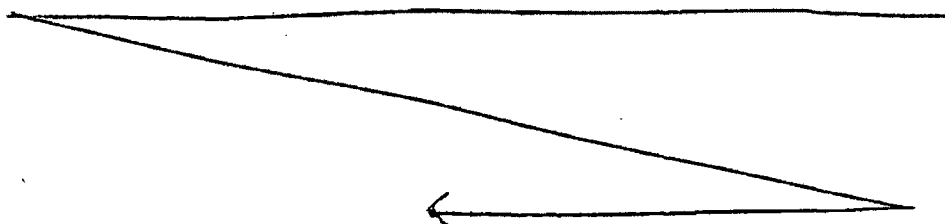
270

10 partes en peso de S/N(3-clorofenil)-N-metil-carbamoilmetil-7-0-metil-isopropilamido-tiofosfato como sustancia activa, y

300 tanilida de la fórmula II ($R_4 = Cl$). Se agita durante unas 3 a 5 horas a 50°C, se aspira de la sal precipitada, se diluye el filtrado con unos 400 ml de benceno, se lava la fase orgánica cuidadosamente con agua, y se seca sobre sulfato sódico. Después de expulsado el disolvente mediante destilación, quedan los productos del procedimiento en forma de aceites, que en parte cristalizan al ser mezclados en un mortero.

310 En lugar de dimetiléter glicólico, el procedimiento puede ser puesto en práctica, con rendimientos similares, también en cetonas alifáticas inferiores, tales como acetona o metiletilcetona; alcoholes como metanol, etanol o isopropanol; ésteres como éster acético, acetonitrilo, dimetilformamida; éteres como dioxano o tetrahidrofurano; hidrocarburos clorados, tales como cloroformo o tetracloruro de carbono, o bien en agua. Las temperaturas de la reacción oscilan entre 0°C y el punto de ebullición del disolvente.

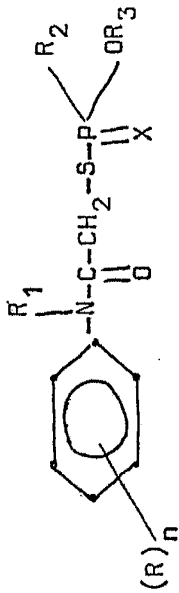
315 Por el procedimiento indicado más arriba se obtuvieron los compuestos de la fórmula I indicados en la tabla siguiente, cuya composición se confirmó mediante análisis elemental, y que están caracterizados por el índice de refracción y/o el punto de fusión:



320

TABLE

Fp = Punto de fusión



Ejemplo No	(R) _n	R ₁	R ₂	R ₃	X	Fp o n _D
1	H	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	Fp. 67-68°C
325	4-F	-CH(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²³ : 1.5192
3	2-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5534
4	2-Cl	-CH ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5473
5	2-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5513
6	2-Cl	-CH ₃	-NH-C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	0c	n _D ²⁴ : 1.5383
330	3-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5548
8	3-Cl	-CH ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5388
9	3-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5546
10	3-Cl	-CH ₃	-NH-C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5410
11	4-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	-
335	4-Cl	-CH ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5413

(TABLA (Continuación)

Ejemplo No	(R) _n	R ₁	R ₂	R ₃	X	n _D ²⁰	α	Fp
13	4-Cl	-C ₂ H ₅	-N(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁸		1.5403
14	4-Cl	-C ₄ H ₉ (seg.)	-N(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5329
15	4-Cl	-C ₄ H ₉ (seg.)	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5316
16	4-Br	-CH(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5465
17	4-Br	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5412
18	2,3-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5585
19	2,3-Cl	-CH ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5452
20	2,4-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5604
21	2,4-Cl	-CH ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5405
22	2,4-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5542
23	2,4-Cl	-CH ₃	-NH-C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5447
24	2,5-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5645
25	2,5-Cl	-CH ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5502
26	2,5-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5597
27	2,5-Cl	-CH ₃	-NH-C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴		1.5474

340

345

350

TABLA (Continuación)












Ejemplo nº	(R) _n	R ₁	R ₂	R ₃	X	n _D ó Fp
355	3,4-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5620
	3,4-Cl	-CH ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5451
	3,4-Cl	-CH ₃	-NH-C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5495
	4-C(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5226
	4-C(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5170
360	3-CF ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.4980
	3-CF ₃	-CH(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁵ : 1.4935
	3-CF ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.4953
	3-CF ₃	-C ₄ H ₉ (seg.)	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.4894
	3-CF ₃	-C ₄ H ₉ (seg.)	-N(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.4930
365	3-CF ₃	-C ₄ H ₉ (seg.)	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.4953
	3-CF ₃	-C ₄ H ₉ (seg.)	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5047
	4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₃	-CH ₃	0	-
	2-F	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5171
370	H	H	-NH-C ₃ H ₇ iso	-C ₂ H ₅	0	n _D ³⁰ : 1.5666
	H	H	-NH- 	-C ₂ H ₅	0	Fp. 90-93°C

TABLA (Continuación)

Ejemplo NR	(R) _n	R ₁	R ₂	R ₃	X	n _D ó Fp.
45	H	H		-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁹ : 1.5568
46	H	CH ₃		-C ₂ H ₅	0	-
47	3-CH ₃	C ₃ H ₇ -iso	-NH-C ₄ H ₉ ⁿ	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁹ : 1.5236
48	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-C ₄ H ₉ ⁿ	-C ₂ H ₅	0	Fp. 59-64°C
49	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁹ : 1.5362
50	2-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-C ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	n _D ³² : 1.5255
51	2-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁹ : 1.5375
52	2,5-Cl	-CH ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	5	n _D ²⁸ : 1.5647
53	4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-NH- 	-C ₂ H ₅	0	-
54	3-Cl	-CH ₃	"	-C ₂ H ₅	0	n _D ³⁰ : 1.5475
55	3-Cl	-CH ₃	-N 	-C ₂ H ₅	0	n _D ³⁰ : 1.5540
56	2,4-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5604

385 TABLA (Continuación)

Ejemplo No	(R) _n	R ₁	R ₂	R ₃	X	n _D ó fp:
57	H	-CH ₃	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁷ : 1.5472
58	3-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	n _D ³² : 1.5188
59	3-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ³⁰ : 1.5343
60	3-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₅	0	n _D ³² : 1.5350
61	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₅	0	n _D ³² : 1.5343
62	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	Fp. 69-71° C
63	2-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₄ H ₉ -iso	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁹ : 1.5257
64	2-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₅	0	n _D ³² : 1.5337
65	3-Cl	-CH ₃		-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁷ : 1.555
66	2,4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-NH- 	-C ₂ H ₅	0	Fp. 90-94 °C
67	2,4-Cl	-CH ₃		-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁷ : 1.5551

390

395

TABLA (Continuación)

Ejemplo No	(R) _n	R _i	R ₂	R ₃	X	n _D ó Fp.
400	3,4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -n	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁹ : 1.5402
	3,4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	n _D ³¹ : 1.5419
	3-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	n _D ³¹ : 1.5350
	4-Br	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	Fp. 85-86°C
	2,5-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	Rp. 103-105°C
405	4-NO ₂	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	Fp. 46-52°C
	4-NO ₂	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₄ H ₉ -n	-C ₂ H ₅	0	Fp. 69-71°C
	4-NO ₂	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ³² : 1.5549
	4-NO ₂	-CH(CH ₃) ₂	-N . . .	-C ₂ H ₅	0	n _D ³² : 1.5483
	4-SCH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	Fp. 81-84°C

410 TABLA (Continuación)







Ejemplo No	(R) _n	R ₁	R ₂	R ₃	X	n _D , ó Fp.
415	2,4-Cl	-CH ₃	-NHCH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5405
	2,4-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5542
	3-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-Ciclohexil	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁸ : 1.5370
	3-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	 -N	-C ₂ H ₅	0	n _D ³¹ : 1.5347
	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-Ciclohexil	-C ₂ H ₅	0	Fp. 74-75º C
	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	 -N	-C ₂ H ₅	0	n _D ³¹ : 1.5340
	4-SCH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₄ H ₉ -n	-C ₂ H ₅	0	Fp. 65-67 ºC
	4-NO ₂	-CH(CH ₃) ₂	 -N	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁴ : 1.5608
	4-NO ₂	-C ₂ H ₅	-NHC ₄ H ₉ -n	-C ₂ H ₅	0	Fp. 75-76º C
	4-NO ₂	-C ₂ H ₅	 -N	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁷ : 1.5620
420	3-NO ₂	-CH ₃	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁷ : 1.5519
	3-NO ₂	-CH ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	Fp. 86-87º C

TABLA (Continuación)

Ejemplo No	(R) _n	R ₁	R ₂	R ₃	X	n _D , ó Fp.
425						
90	3-NO ₂	-CH ₃		-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁷ : 1.5622
91	3-Cl	-CH ₃	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	S	n _D ²⁸ : 1.5752
92	2,5-Cl	-CH ₃	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	S	n _D ²⁸ : 1.5647
93	2,4,6-Cl	H	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	n _D ²³ : 1.561
94	2,4,6-Cl	H	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	Fp. 55-57°C
95	2,4,6-Cl	H	-NHC ₄ H ₉ -n	-C ₂ H ₅	0	Fp. 82-85°C
96	3,4,5-Cl	H	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	Fp. 168-171°C
97	3,4,5-Cl	H	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	Fp. 119-121°C
98	3,4,5-Cl	H	-NHC ₄ H ₉ -n	-C ₂ H ₅	0	Fp. 93-96°C
99	3,4,5-Cl	-CH ₃	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	Fp. 84-87°C
100	3,4,5-Cl	-CH ₃	-NHC ₄ H ₉ -n	-C ₂ H ₅	0	n _D ²³ : 1.5594
101	2-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₅	0	n _D ²⁸ : 1.5360
430						
102	H	-CH(CH ₃) ₂	-NH-C ₃ H ₇ (n)	-C ₂ H ₅	S	Fp. 76-78°C
435						

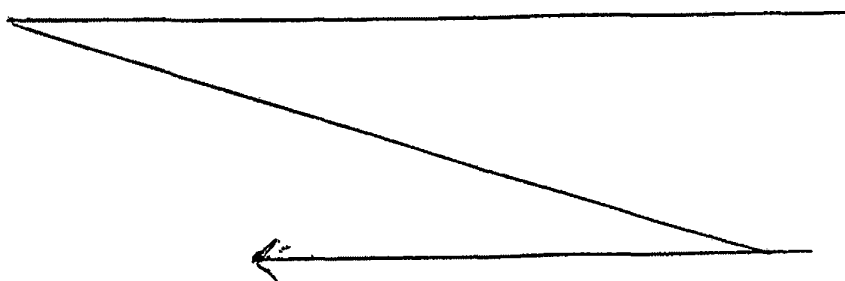
EJEMPLOS BIOLOGICOS

440 El exámen biológico de los compuestos de acuerdo
con el invento ha demostrado su buena eficacia herbicida fren
te a un amplio espectro de hierbas dañinas importantes desde
el punto de vista económico, tales como "Lolium", "Poa",
"Setaria", "Echinochloa", y otras, unida a la acción adicion
445 nal sobre malas hierbas de hoja ancha. Los compuestos de acuer
do con el invento resultaron en su dosificación herbicida
eficaz bien compatibles con muchas plantas de cultivo import
tantes, de modo que pueden ser empleados en tales cultivos
para combatir las hierbas dañinas y las malas hierbas de hoja
450 ancha.

Ejemplo I: (Procedimiento de preemergencia)

Los compuestos reivindicados fueron pulverizados en
diversas dosis sobre tiestos en que se habían sembrado semil
las de malas hierbas importantes. Después de este tratamienn
455 to se colocaron los tiestos de ensayo en un invernadero, aprec
ciándose por el esquema EWRC usual la eficacia de los compuest
tos al cabo de distintos tiempos después de su aplicación.

Esquema de apreciación según BOLLE ("Nachrichtenblatt
des Deutschen Pflanzenschutzdienstes" 16, 1964, 92 - 94).

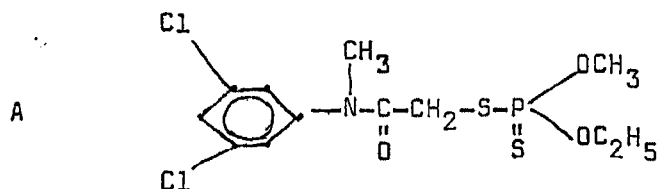


460

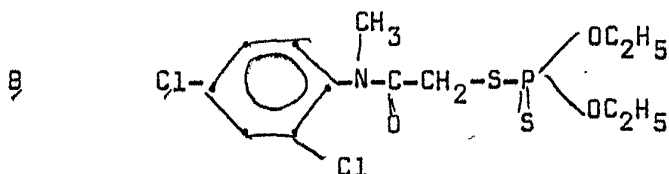
Valoración	Efecto dañino en % en		
	malas hierbas	plantas de cultivo	
1	100	0	
2	97,5 a < 100	> 0 a 2,5	
3	95 a < 97,5	> 2,5 a 5	
465	4	90 a < 95	> 5 a 10
5	85 a < 90	> 10 a 15	
6	75 a < 85	> 15 a 25	
7	65 a < 75	> 25 a 35	
8	32,5 a < 65	> 35 a 67,5	
470	9	0 a < 32,5	> 67,5 a 100

La apreciación definitiva, aproximadamente 4 semanas después del tratamiento, ha demostrado que los compuestos de acuerdo con el invento tienen una eficacia herbicida excelente frente a muchas hierbas dañinas importantes económicamente, combatiendo también muy bien hierbas malas dicotiledóneas en las dosis usuales en el campo. Como agentes comparativos sirvieron diversos ésteres fosfóricos.

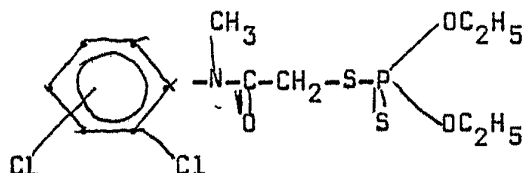
480



485



C



así como

490



(Propacloro)

Los compuestos de acuerdo con el invento fueron superiores a éstos, tanto en su eficacia herbicida frente a Hierbas dañinas, así como en la considerable acción secundaria frente a hierbas malas de hoja ancha.

495

TABLA I a: acción en la preemergencia de hierbas dañinas

Compuesto según ejemplo nº	Kg de AS/ha	Alopecurus	Setaria	Poa annua	Poa trivialis	Lolium	Echinochloa
500	8	2,5	2	1	1	1	1
		0,6	7	5	4	1	7
25	2,5	1	1	1	1	1	1
		0,6	6	5	2	1	2
505	26	2,5	1	1	1	1	1
		0,6	5	2	1	1	2

TABLA I a: (Continuación)

	Compuesto según ejemplo N°	Kg de AS/ha	Alopecurus	Setaria	Poa annua	Poa trivialis	Lolium	Echinochloa
510	28	2,5	2	1	1	1	1	1
		0,6	8	1	3	3	7	2
	A	2,5	4	1	1	1	8	1
		0,6	8	2	2	3	9	1
515	B	2,5	4	3	1	1	8	4
		0,6	8	7	8	5	9	8
	C	2,5	2	1	1	1	8	1
		0,6	8	8	8	3	9	7
520	D	2,5	9	2	6	4	8	3
		0,6	9	8	9	7	9	8
525	2	2,5	1	1	1	1	1	1
	9	2,5	1	1	1	1	1	1
	54	2,5	1	1	1	1	1	1
	55	2,5	1	1	1	1	1	1
	10	2,5	1	1	1	1	1	1
530	17	2,5	1	1	1	1	1	1
	66	2,5	1	1	1	1	1	1
	24	2,5	1	1	1	1	1	1
	25	2,5	1	1	1	1	1	1
	27	2,5	1	1	1	1	1	1
535	68	2,5	1	1	1	1	1	1
	69	2,5	11	1	1	1	1	1
	62	2,5	1	1	1	1	1	1
	73	2,5	1	1	1	1	1	1
	74	2,5	1	1	1	1	1	1
	75	2,5	1	1	1	1	11	1
	88	2,5	1	1	1	1	1	1
89	2,5	1	1	1	1	1	1	
	91	2,5	1	1	1	1	1	1

540 TABLAS I b: Acción en la preemergencia de malas hierbas de hoja ancha.

Compuesto según Ejemplo N°	Kg de SA/ha	Galium	Chenopodium	Chrysanthemum	Stellaria	Amaranthus
545	8	2,5	8	6	1	1
		0,6	9	8	8	5
	25	2,5	4	4	1	1
		0,6	7	8	6	5
	26	2,5	1	1	2	1
		0,6	8	6	8	2
550	28	2,5	8	2	5	1
		0,6	9	7	9	8
	A	2,5	9	8	8	9
		0,6	9	9	9	9
555	B	2,5	8	8	8	3
		0,6	9	9	9	8
	C	2,5	7	8	8	8
		0,6	9	9	9	9

Ejemplo II: (Procedimiento de preemergencia)

560 De manera similar a la del ejemplo I se ensayaron sustancias conforme al invento en plantas de cultivo, Tal como se aprecia en la tabla II, las dosis de 0,6 a 2,5 Kg/ha no dañan numerosos cultivos importantes en la agricultura y en la jardinería. Es posible, por lo tanto, combatir, por ejemplo, el

565 "Alopecurus", y el "Galium" en los cereales, la "Echinochloa" en el maiz, la "Setaria" en la soja y el algodón, y otros.

Ejemplo III:

580 Con la siguiente disposición de ensayo se comprobó la acción contra los pulgones:

585 Habas ("Vicia faba") atacadas con pulgón negro de judía, fueron pulverizadas con suspensiones acuosas de concentradas de polvos pulverizables, que contenían las cantidades de sustancia activa indicadas en la tabla IV, prosiguiéndose la pulverización hasta que la suspensión goteaba a lo largo de la planta. Las plantas fueron instaladas en el invernadero a 22°C.

Tabla III

590	Preparado conforme al ejemplo	% en peso de sustancia activa en el caldo pulverizable	% de exterminio al cabo de 3 días
	37	0,0125	100
		0,006	70
595	13	0,003	100
	14	0,0125	90
	2	0,006	100
		0,003	90
600	16	0,006	100
		0,003	50
	1	0,0125	100
		0,006	80
	22	0,0125	100

TABLA III

	Preparado conforme al ejemplo.	% en peso de sustancia activa en el caldo pulverizable	% de exterminio al cabo de 3 días
605	32	0,025	100
	36	0,025	100
610	41	0,006	100
	42	0,003	100
	46	0,05	100
	49	0,025	100
	50	0,006	100
615	51	0,006	100
	52	0,025	100
	56	0,0125	100
	58	0,0125	100
	59	0,0125	100
620	63	0,006	100
	69	0,0125	100
	70>	0,006	100
	71	0,0125	100
	73	0,025	100

625 TABLA III: (Continuación)

	Preparado conforme al ejemplo	% en peso de sustancia activa en el caldo pulverizable	% de Exterminio al cabo de 3 días.
	75	0,0125	100
630	79	0,0125	100
	86	0,0125	100
	88	0,0125	100
	91	0,003	100
	92	0,025	100
635	93	0,0125	100
	99	0,0125	100
	100	0,025	100

640 Ensayados del mismo modo, también los compuestos con forme a los ejemplos 18, 4, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 17, 20, 21, 25, 27, 29, 30, 35, y 39 demostraron ser igualmente eficaces.

Ejemplo IV:

645 Una formulación en forma de polvos se mezcló con tierra, que estaba infectada con nematodos de la especie "Meloidogyne incognita". A continuación se llevaron tiestos con esta mezcla, y se procedió a la plantación de tomates en ellos. Al cabo de un tiempo de permanencia de 4 semanas a 25°C

y 70% de humedad del aire, se determinaron los números de agallas de acuerdo con el esquema siguiente:

Esquema de apreciación:

	<u>agallas/planta</u>	<u>Valoración</u>
650	0	1
	1-2	2
	3-5	3
	6-10	4
655	11-20	5
	21-40	6
	41-80	7
	81-150	8
	150	9

660 En la tabla IV se ha representado la eficacia de los preparados siguientes:

TABLA IV

	<u>Ejemplo</u>	<u>Cantidad de sustancia activa por unidad de superficie: Kg/ha</u>	<u>Valoración</u>
665	1	20	1
		10	1
		5	2
	35	20	1
670		10	3
	2	40	1
		20	2
		10	4
	21	5	1

675 TABLA IV- (Continuación)

Ejemplo	Cantidad de sustancia activa por unidad de superficie: Kg/ha	Valoración	
	12	5	2
680	8	5	1
	25	5	1
	7	10	1
	19	10	1
		5	2
685	18	10	1
	4	20	1
		10	1
	5	20	1
		10	3
690	6	20	1
		10	3
	20	20	2
	29	20	1
	33	20	1
695	28	40	1
		20	2
	102	10	1
	24	10	1
		5	2
700	57	2	1
	70	10	2
	72	10	1
	77	20	1
	78	20	1
705	muestra sin tratar		9

Ejemplo V:

Chinches del algodón ("Oncopeltus fasciatus") se pulverizan con diluciones acuosas de concentrados de polvos pulverizables que contienen la cantidad de sustancia activa indicada en la tabla V del compuesto reivindicado en cada caso, hasta que la dilución comienza a gotear. A continuación se instalan los chinches en recipientes provistos de tapaderas permeables al aire, dejándose reposar a temperatura ambiente.

Los resultados han sido recopilados en la tabla V.

TABLA V

Ejemplo	% de peso de sustancia activa en el caldo pulverizable	% de exterminio al cabo de 5 días
720	5	100
	0,0125 0,006	36
	10	100
	0,0125 0,006	70
	21	100
	0,0125 0,006	50
725	25	100
	0,0125 0,006	20
	27	100
	0,0125 0,006	60
730	6	100
	0,025 0,0125	85
	8	100
	0,006 0,003	60
	12	100
	0,025 0,0125	80

735

TABLA V

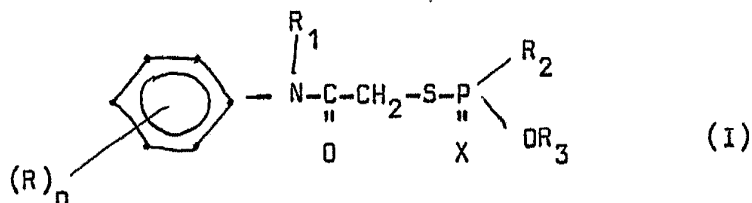
Ejemplo	% de peso de sustancia activa en el caldo pulverizable	% de exterminio al cabo de 5 días
740	23	0,025
		0,0125
		100
745	30	0,025
		0,0125
		100
		70
	48	0,025
		100
	51	0,025
		100
	55	0,025
		100
750	54	0,025
		100
	62	0,025
		100
	68	0,025
		100
	69	0,025
		100
755	86	0,025
		100
	88	0,0125
		100
	89	0,0125
	100	
	91	0,006
	100	
	100	0,025
	100	

755

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de productos fitosanitarios de la fórmula I

760



[Handwritten signature]

en la que

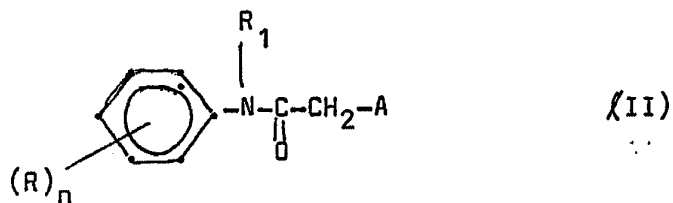
R significa sustituyentes iguales o distintos del grupo halógeno, alcoholo (C_1-C_6), alcoholo halogenado (C_1-C_3), alcoxí (C_1-C_2), NO_2 ó SCH_3 ;

765 R_1 , hidrógeno o alcoholo (C_1-C_6);

R_2 , alcoholamino (C_1-C_6), alquenilamino ($C_3=C_8$), N,N-dialcoholamino (C_1-C_6), cicloalcoholamino (C_5-C_8) o un N-heterociclo saturado con un total de 4 a 8 átomos de carbono, de los que 1 a 2 se pueden encontrar en la cadena lateral, y pudiendo un grupo anular CH_2 estar sustituido también por oxígeno o azufre, siendo X oxígeno o azufre;

770 R_3 , alcoholo (C_1-C_6), mientras que n es igual a 0 ó un número entero de 1 a 3, caracterizado porque

775 a) compuestos de la fórmula



780 son hechos reaccionar con compuestos de fósforo de la fórmula



785 en la que en cada caso uno de los radicales A y B significa

halógeno, en especial cloro o bromo, y el otro grupo SY, en el que Y representa hidrógeno o un catión de metal, eventualmente en presencia de un agente fijador de ácido, o bien

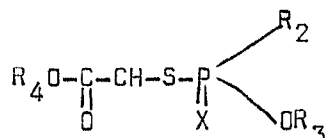
790

b) haciendo reaccionar por lo pronto compuestos de la fórmula IV



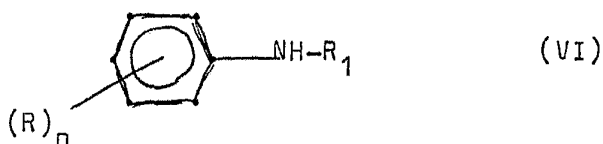
con compuestos de la fórmula III, y transformando los productos intermedios, de la fórmula V

795



mediante reacción con anilinas de la fórmula VI

800



en los compuestos de la fórmula I.

en la que R₄ significa con preferencia alcohol inferior o fenilo.

805

2). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS FI TOSANITARIOS".

Esta Memoria consta de 36 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 28 de Enero de 1.977

