

3213071



PATENTE DE INVENCION

Le A 9189-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION ACARICIDA CON 3,5-DIHALOGENO-ANILINAS COMO MATERIAL ACTIVO".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere al empleo de las 3,5-dihalógeno-anilinas como acaricidas.

Ya se ha dado a conocer que los ésteres del ácido fosfórico por ej. el para-tio, se pueden emplear como materiales activos acaricidas.

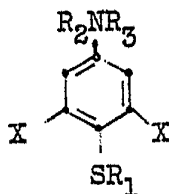
5.

321307



30 DIC 1965

Se ha descubierto que las 3,5-dihalógeno-
-anilinas de fórmula I



- en la cual X significa cloro o bromo, R_1 un resto hidrocarburo alifático, en caso dado sustituido,
5. con 1-12 átomos de carbono, R_2 hidrógeno o alquilo con 1-5 átomos de carbono, R_3 hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido, alquenilo, en caso dado sustituido, acilo, en caso dado sustituido o alcoxicarbonilo, en caso dado sustituido y $R_2 + R_3$ conjuntamente un radical carbónilo,
10. tienen fuertes propiedades acaricidas.
- Es de considerar como extraordinariamente sorprendente que los materiales activos según la presente invención tengan un efecto acaricida más fuerte que el medio acaricida para-tio anteriormente conocido. Los materiales
15. de la presente invención representan un valioso enriquecimiento de la técnica. Los materiales activos a emplear están claramente caracterizados por la fórmula I de arriba. En esta fórmula R_1 significa preferentemente un radical alquilo con 1-4 átomos de carbono y alquenilo con 2-4 átomos de carbono. Estos restos pueden estar sustituidos por
20. arilo, tal como fenilo, alcoxi con 1-5 átomos de carbono, alquilo-mercapto con 1-5 átomos de carbono, hidroxilo, nitrilo, halógeno, tal como cloro, bromo y fluor, carboxilo, al-



5. coxi-carbonilo con 2-6 átomos de carbono, amino, alquilamino y dialquilamino cada vez con 1-5 átomos de carbono en el resto alquílico. R_2 significa preferentemente hidrógeno y alquilo con 1-2 átomos de carbono. R_3 significa preferentemente hidrógeno, alquilo con 1-5 átomos de carbono, alquenilo con 1-5 átomos de carbono, alquil-carbonilo con 1-3 átomos de carbono y alcoxi-carbonil con 1-5 átomos de carbono. Estos restos pueden estar sustituidos por ciano, hidroxilo, halógeno, tal como cloro y bromo, y amina.
10. De los materiales activos a emplear según la presente invención tan sólo son conocidos los siguientes dos: la 3,5-dicloro-4-metil-mercapto-anilina y la 3,5-dibromo-4-metil-mercapto-anilina (véase J.Am.Chem.Soc. 80, 4939 y 4940).
15. Los demás materiales activos se pueden obtener en forma sencilla. A continuación se describen con más detalle dos procedimientos:
20. De acuerdo con el primero de los procedimientos se hacen reaccionar en una primera etapa 2,6-dihalógeno-4-nitro-anilinas a los correspondientes compuestos diazo, en una segunda etapa se hacen reaccionar los compuestos diazo con alquilomercapturo sódico con los que se forma el correspondiente éter 4-azoxi o bien 4-nitro-2,6-dihalógeno-tiofenólico y en una tercera etapa se reduce este
25. éter tiofenólico con hierro y ácido clorhídrico a las correspondientes 4-alquil-mercapto-3,5-dihalógeno-anilinas (véase por ej. J.Am.Chem. Soc. 80, 4939 y 4940).
30. Según el segundo de los procedimientos, en una primera etapa se hacen reaccionar 3,5-dihalógeno-anilinas con di-rodano a la correspondiente 4-rodano-3,5-



-dihalógeno-anilina y en una segunda etapa se hace reaccionar esta rodano-anilina con alcohol, con lo que se forman las correspondientes 4-alkuil-mercapto-3,5-dihalógeno-anilinas (véase por ej. Pat. belga 645.615).

5. En igual forma, como se pueden obtener según ambos procedimientos los derivados alquilo-mercapto, es también posible sintetizar los derivados alquenil-mercapto correspondientes.

10. Según los dos procedimientos descritos se obtienen aquellos materiales activos de la presente invención que están sin sustituir en el nitrógeno.

15. Los derivados N-sustituídos se obtienen de las anilinas según procedimientos usuales. Se obtienen así los compuestos N-alkúlicos mediante alquilización de las anilinas, por ej. con alquil-halogenuros o alquil-sulfatos, los derivados alquenílicos por ej. mediante reacción con alquenil-halogenuros, los derivados acílicos por ej. mediante reacción con anhídridos de ácido o halogenuros de ácidos, los isocianatos mediante reacción con fosgeno y los derivados alcoxi-carbonílicos mediante reacción de la anilina con fosgeno al isocianato y reacción del isocianato con alcohol.

20. A continuación se describe con más detalle la obtención de algunos materiales activos según la presente invención.

25. En 800 partes de metanol saturado con bromuro potásico se disuelven 81 partes de 3,5-dicloro-anilina y se agregan 125 partes de rodanuro potásico. A esto se gottea durante 1'5 horas a 3-10° una solución de 90 partes de bromo en 320 partes de metanol saturado con bromuro

30.

321307



- potásico. Después se sigue agitando durante una hora y se introducen 6000 partes de agua, se aspira, y se recristaliza en metanol. Se obtienen 100 partes de 3,5-dicloro-4-rodano-anilina de p.f. 167-168°, correspondientes al 91 % de la teoría.
- 5.
- 73 partes de este rodanuro se calientan con una solución de 15 partes de hidróxido sódico en 230 partes de metanol en el autoclave durante 3 horas a 110-120°. Después de enfriar se aspira del cianato sódico y éste se lava aún con agua. Concentrando por evaporación la solución metanólica se obtienen 57 partes de 3,5-dicloro-4-metilmercapto-anilina que, después de recristalizar en tetraclorocarbono, funde a 125-126°.
- 10.
- En forma similar se pueden obtener los compuestos siguientes:
- 15.
- | | |
|---|--------------------------|
| 4-metilmercapto-3,5-dicloro-fenilamina | p.f.125-126°C |
| 4-etilmercapto-3,5-dicloro-fenilamina | p.f.105-106°C. |
| 4-propilmercapto-3,5-dicloro-fenilamina | p.f.104-105°C. |
| 4-isopropilmercapto-3,5-dicloro-fenilamina | p.f.129-130°C. |
| 20. 4-butilmercapto-3,5-dicloro-fenilamina | p.f. 90- 91°C. |
| 4-alilomercapto-3,5-dicloro-fenilamina | p.f.104-105°C. |
| 4-metilmercapto-3,5-dicloro-fenil- | |
| isocianato | p.e.121-123°C/
0,6 mm |
| 25. 4-metilmercapto-3,5-dicloro-carbanilato | |
| metílico | p.f.101-102°C. |
| 4-etilmercapto-3,5-dicloro-carbanilato | |
| metílico | p.f.101-102°C. |
| N-metil, N-fenil(4-metilmercapto-3,5-dicloro) | |
| 30. ro)acetamida | p.f.102-104°C. |



- 4-metilmercapto-3,5-dibromo-fenilamina p.f. 102-103°C
- 4-etilmercapto-3,5-dibromo-fenilamina p.f. 74- 75°C.
- 4-etilmercapto-3,5-dicloro-carbanilato
- β -cloroetílico p.f. 91- 92°C
- 5. N-etil, N-fenil(4-etilmercapto-3,5-di-
cloro)acetamida p.f. 63°C

Los materiales activos según la presente invención muestran, con reducida toxicidad para los animales de sangre caliente y fitotoxicidad, fuertes efectos acaricidas. Los efectos se presentan con rapidez y se mantienen durante largo tiempo. Por lo tanto se pueden emplear con buen éxito para combatir los ácaros.

10.

Entre los ácaros son especialmente importantes los ácaros de araña (Tetranychidae) tales como el ácaro de araña común (Tetranychus unticae), el ácaro de araña de los árboles frutales (Paratetranychus pilosus); los ácaros de agallas, tal como el ácaro de agalla de la grosella (Eriophyes ribis) y las tarsonemidas, tal como Tarsonemus pallidus, y las garrapatas.

15.

20.

Especialmente digno de mención es que los materiales activos según la presente invención son activos tanto contra las cepas de ácaros de sensibilidad normal como también contra todas las resistentes.

25.

Los materiales activos según la presente invención se pueden transformar en las composiciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estos se obtienen en la forma usual, por ej. alargando los materiales activos con disolventes y/o excipientes, en caso dado empleando medios de

30.

emulsión y/o de dispersión, donde, en el caso de emplearse



- por ejemplo agua como diluyente, se pueden emplear en caso dado disolventes orgánicos como disolventes auxiliares (véase Agricultural Chemicals, Marzo 1960, págs. 35-38). Como materiales auxiliares entran esencialmente en consideración: los
5. disolventes, tales como los aromatos (por ej. el xilol, el benceno), los aromatos clorados (por ej. los clorobenzenos), las parafinas (por ej. la fracción de petróleo crudo), los alcoholes (por ej. el metanol, el butanol), las aminas y los derivados amínicos (por ej. la etanolamina, la dimetilformamida) y el agua; materiales excipientes, tales como las harinas de rocas naturales (por ej. las caolinas, las arcillas, el talco, la creta) y las harinas de rocas sintéticas (por ej. el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); los medios de emulsión, tales como los emulsionadores no ionógenos
10. y aniónicos (por ej. el éster del ácido graso polioxietilénico, el éter del alcohol graso poloxietilénico, los sulfonatos alquílicos y los sulfonatos arílicos) y los medios de dispersión tales como la lignina, las deslixiviaciones sulfúlicas y la celulosa metilica.
- 15.
20. Los materiales activos según la presente invención se pueden presentar en las composiciones en mezcla con otros materiales activos conocidos.

Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95 % en peso de material activo, preferentemente entre

25. 0,5 y 90.

Los materiales activos se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o en forma de las formas de aplicación preparadas de ellas. Se aplican en la forma usual, por ej. mediante riego, aspersion, como niebla, aspersion, pulverizado o como humo.

30.



Las concentraciones de material activo pueden variarse entre amplios márgenes. Por lo general se emplean concentraciones de material activo de 0,00001 % hasta 20 %, preferentemente de 0,001 hasta 5%.

5. Ejemplo 1

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

10. Para la obtención de una composición de material activo conveniente se mezcla una parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada que contiene la cantidad de emulsionador señalada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.
- 15.

Con el preparado de material activo se rocían, húmedas hasta gotear, plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) que tienen aproximadamente una altura de 10-30 cm. Estas plantas de judías están fuertemente infestadas con el ácaro de araña común (*Tetranychus urticae*) en todos los grados de desarrollo.

20.

Después de los tiempos indicados se determina la eficacia del preparado de material activo contando los animales muertos. El grado de muertes así determinado se indica en %. 100 % significa que se mataron todos los ácaros, 0 % significa que no se mató ningún ácaro de araña.

25.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

30.



T A B L A

(Acaros perjudiciales para las plantas)

Material activo	Concentración del material activo en %	Grado de muerte en % después de 8 días
Para-tio	0,2	20
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-NH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	100 100 20
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-NH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0,2 0,02 0,002	100 98 70
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-NH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0,2 0,02	100 70
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-NH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0,2	70
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-NH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0,2 0,02	100 70
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-NH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0,2 0,02	100 70
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-N} \begin{array}{l} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CO-CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0,2 0,02	100 20



(Acaros perjudiciales para las plantas)

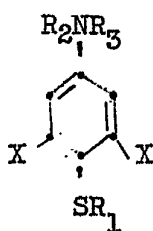
Materiales activos	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 8 días
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-N=CO} \end{array}$	<p>0,2 0,02</p>	<p>90 50</p>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-NH-COOCH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	<p>0,2 0,02 0,002</p>	<p>100 90 20</p>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-NH-COOCH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	<p>0,2 0,02</p>	<p>100 50</p>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-N(CH}_3\text{)-CO-CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	<p>0,2 0,02</p>	<p>100 70</p>
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-NH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	<p>0,2</p>	<p>70</p>
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-NH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	<p>0,2 0,02</p>	<p>50 20</p>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-S-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-NH-COOCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	<p>0,2</p>	<p>98</p>



Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de

- 5. detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 31 de diciembre de 1964, nº F 44.862 IVa, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para la preparación de una composición acaricida con 3,5-dihalógeno-anilinas como material activo"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1.- Procedimiento para la preparación de una composición acaricida con 3,5-dihalógeno-anilinas como material activo, de fórmula general I



- 20. en la cual X significa cloro o bromo, R₁ un resto hidrocarburo alifático, en caso dado sustituido, con 1-12 átomos de carbono, R₂ hidrógeno o alquilo con 1-5 átomos de carbono, R₃ hidrógeno, alquilo en caso dado sustituido, alqueno, en caso dado sustituido, acilo, en caso dado sustituido o alcoxicarbonilo en caso dado sustituido y
- 25. R₂ + R₃ conjuntamente un radical carbonilo, caracterizado porque se mezcla dicho material activo, con disolven



tes y/o excipientes, en forma de soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas ó granulados,

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los materiales activos se mezclan, disuelven o suspenden con otros materiales activos adecuados.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material activo se añade a la composición en una concentración comprendida entre 1.10^{-5} % al 20%, preferentemente entre 1.10^{-3} % al 5%.

10. 4.- Procedimiento para la preparación de una composición acaricida con 3,5-dihalógeno-anilinas como material activo; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

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

Madrid,

30 DIC 1965
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GONZALEZ RUIZ
P. F. ... edez Ruiz