



PATENTE DE INVENCION

B.1367.

361201

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>A</u> <u>01</u>
SUBCLASE <u>N</u>

*Memoria Descriptiva*  
sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES ANTIPARASITARIAS  
DE USO AGRICOLA".

*Solicitante*

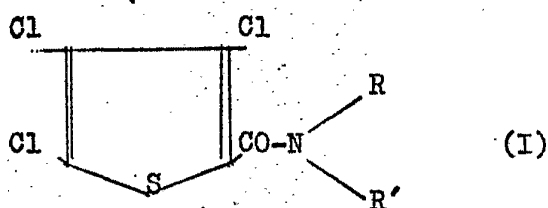
PECHINEY-PROGIL, Société pour le Développement et la  
Vente de Spécialités Chiquimes, entidad francesa, re-  
sidente en Quartier de la Dargoire, 69 LYON 9a, Fran-  
cia.

5. La presente invención debida a los trabajos  
de MM. Daniel PILLON y Van Quy TRINH se refiere a nuevos  
compuestos químicos derivados del tetraclorotiofeno,  
a un procedimiento para su obtención así como a la uti-  
lización de estos compuestos como antiparasitarios agrí



colas y en especial como fungicidas, insecticidas, nematocidas y herbicidas.

Los compuestos según la invención responden a la fórmula general



5. en la que:

R y R' son dos radicales idénticos o diferentes elegidos entre los grupos siguientes:

- hidrógeno;
- alquilos saturados o no que contienen

10. de 1 a 6 átomos de carbono, lineales o ramificados, eventualmente sustituidos por átomos de halógeno o radicales ciano;

- alcoxialquilos;
- arilos ( en particular fenilo o naftilo)

15. eventualmente sustituidos por uno o más radicales idénticos o diferentes elegidos entre los radicales siguientes: alquilos, alquilos halogenados ( en particular  $CF_3$ ,  $CCl_3$ ), alcoxi,  $NO_2$ , CN y halógenos;

20. -heterocíclicos eventualmente sustituidos y unidos al átomo de nitrógeno, ya sea por un enlace directo o bien por mediación de una cadena alquileno;



5. - además, los dos radicales R y R' pueden formar con el átomos de nitrógeno un heterociclo saturado o no, que contiene uno o más heteroátomos tales como O, N, S. El heterociclo puede a su vez estar sustituido por uno o más de los grupos citados.

La preparación de estos compuestos se efectúa en tres etapas a partir del tetraclorotiofeno.

10. Primeramente se prepara el ácido tricloro-3,4,5 tiofeno carboxílico-2 tratando el tatraclorotiofeno en solución tetrahidrofuránica por magnesio en presencia de trazas de un halogenuro de alquilo, y después haciendo actuar gas carbónico sobre el órganomagnesiano obtenido, y por último hidrolizando la mezcla reaccional por una solución acuosa ligeramente acidificada.

15. A continuación se prepara el cloruro del ácido anterior según el método clásico, utilizando el cloruro de tionilo.

20. Por último, se condensa este cloruro de ácido sobre una amina de fórmula  $NHRR'$  ( en la que R y R' tienen el significado dado anteriormente) para obtener las amidas o anilidas, objeto de la presente invención.

25. La utilización del tetraclorotiofeno como materia prima, presenta un interés económico importante. Se sabe, en efecto, que este compuesto se obtiene fácilmente por acción del azufre sobre el hexaclorobutadieno que es a su vez un sub-producto de la fabricación del tetracloruro de carbono. El tetraclorotiofeno se presenta entonces como una materia prima, ampliamente disponible a precios interesantes.
- 30.



5. El ácido tricloro-3,4,5 tiofeno carboxílico-2 se obtiene según el método descrito por STEINKOPF, JACOB y PENZ en "Annalen der Chemie" 1934, p. 150 y siguientes. La única diferencia reside en el hecho de que la Entidad solicitante ha utilizado como disolvente el tetrahidrofurano anhidro y deperoxidado en tanto que STEINKOPF y al. han utilizado el éter. La Entidad solicitante ha comprobado en efecto que el rendimiento en ácido<sup>es</sup>/entónces bastante mejor.

10. El cloruro del ácido tricloro-3,4,5 tiofeno carboxílico-2 se obtiene por acción del cloruro de tionilo, según el método clásico. El rendimiento de la operación es excelente como lo muestra el ejemplo siguiente:

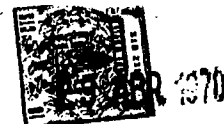
15. Ejemplo 1 : - Preparación del cloruro del ácido tricloro-3,4,5 tiofeno carboxílico-2

20. Se calienta a 50-60°C una mezcla de 23,15 gr (0,1 moles) de ácido tricloro-3,4,5 tiofeno carboxílico-2 y 70 cc de cloruro de tionilo destilado. Después que los vapores ácidos han terminado de desprenderse, se lleva la mezcla a ebullición durante una hora.

25. El exceso de cloruro de tionilo se elimina y el cloruro de ácido se rectifica bajo presión reducida:

Eb. = 124-125°/10 mm Rendimiento = 92%

30. Las amidas alifáticas, aromáticas y heterocíclicas, objeto de la presente invención, se obtienen haciendo reaccionar el amoniaco o una amina eventualmente disuelta en un disolvente orgánico, sobre el clo-



ruro de ácido anterior en presencia de un aceptor de ácido, tal como la trietilamina, la piririna, etc., o como la propia amina.

Ejemplo 2 : - Preparación del tricloro-2,4,5 anilida del ácido tricloro-3,4,5 tiofeno carboxílico-2

5.

4,91 grs (0,025 moles) de tricloro-2,4,5 anilina disueltos en 80 cc de tolueno anhidro se mezclan con 2,52 gr (0,025 moles) de trietilamina. 6,25 gr (0,025 moles) de cloruro del ácido tricloro-3,4,5 tiofeno carboxílico-2 disueltos en 60 cc de tolueno anhidro, se añaden lentamente a la mezcla a temperatura ordinaria.

10.

A continuación se lleva el conjunto a ebullición (109°C) durante dos horas. Se deja enfriar. El clorhidrato de trietilamina precipita. La mezcla reaccional se echa entonces en 200 cc de agua. Se separa la fase orgánica que sobrenada, por decantación, se la lava hasta la eliminación de los iones cloruros y se la seca por último sobre sulfato de magnesio anhidro.

15.

Después de la evaporación del tolueno se obtiene la anilida en forma de un residuo sólido cristalizado.


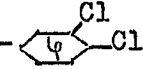

20.

Fus. : 224°C      Rendimiento : 81,9%

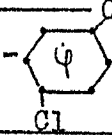

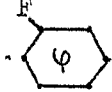
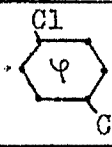
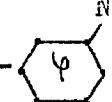
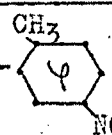
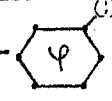

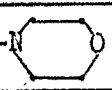
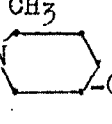
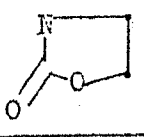
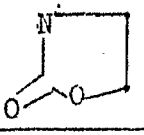
Utilizando un procedimiento análogo, la Entidad solicitante ha preparado los siguientes compuestos:

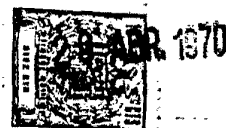
25.



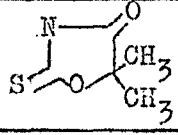
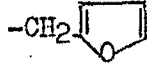


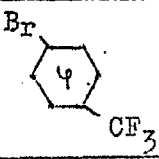
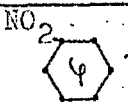
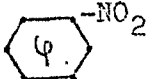
nº	R	R'	Rendimiento	Constante física
3	H	H	92,7 %	Fº : 175º
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60,75 %	Eb. 150-155º bajo 3,5-4 mm
5	H	CH <sub>3</sub>	55,2 %	Fº : 97-99º
6	H	- 	80,0%	Fº:156-158º
7	H	- 	89,5 %	Fº : 181º
8	CH <sub>3</sub>	n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	79 %	Eb.150-158º bajo 3-4 mm
9	CH <sub>3</sub>	iso C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	85,7 %	Eb.152-156º bajo 0,5 mm
10	CH <sub>3</sub>	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90,3 %	Eb.173-180º bajo 4,3-4,6
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	88,2 %	Eb.165-170º bajo 0,7 mm
12	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	73,6 %	Fº : 155º
13	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	- 	61,9 %	Fº : 88º
14	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub>	81,1 %	Fº : 85º
15	H	α-naftilo	78,5 %	Fº:157-158º
16	CH <sub>3</sub>	iso C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	89 %	Eb.146-154º bajo 4 - 5 mm



nº	R	R'	Rendimiento	Constante física
17	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	62,4 %	Fº: 72-75º
18	$\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	86 %	Eb. : 167-172º bajo 3,5-3,8 mm
19	H		72,9 %	Fº : 215º
20	H		82,6 %	Fº : 164-167
21	H		81,3 %	Fº : 132-133º
22	H		68,9 %	Fº: 149-153º
23	H		87 %	Fº : 230º
24	H		90,5 %	Fº : 276º
25	H		67,1 %	Fº : 131-135º
26	-		88,5 %	Eb.: 150-160º bajo 0,07 mm
27	-		79,9 %	Fº : 99º
28	-		82,2 %	Eb.: 167-175º bajo 0,2 mm
29	-		79,9 %	Fº: 171-174º
30	-		68,7 %	Fº : 144º



..//..

no	R	R'	Rendimiento	Constante física
31	-		33,4 %	Fº: 130º
32	H		91,2 %	Fº: 84º
33	H		91,7 %	Fº: 246º
34	H		64,8 %	Fº: 186º
35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90 %	Eb. : 118-121º bajo 0,085 mm
36	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62 %	
37	H		74 %	Fº : 181º
38	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> )OCH <sub>3</sub>	82,9 %	Eb.: 174º bajo 0,5 mm
39	H		61 %	Fº: 183-184º
40	H		98,1%	Fº: 208º

Los compuestos de la invención poseen propiedades pesticidas interesantes que permiten utilizarlos para resolver un gran número de problemas que



se plantean especialmente en fitofarmacia.

En efecto, según la naturaleza de los radicales R y R' y según las dosis y condiciones de uso, se obtienen productos que son:

5. - ya sean desherbantes cuya actividad es, o bien selectiva, lo que permite utilizarlos para destruir el conjunto de los adventicios susceptibles de trabar el desarrollo de un cultivo, o bien total, lo que permite utilizarlos cuando se desee la ausencia de toda vegetación en un lugar dado. Parte de ellos presentan su máxima actividad en los tratamientos efectuados antes de los semilleros o la plantación de los cultivos, otros para los tratamientos de pre-emergencia (después de los semilleros de los cultivos y antes de su recolección o la de las malas hierbas), y otros, por último, para los tratamientos de pos-emergencia de los cultivos y/o de las malas hierbas;
10. - ya sean nematocidas potentes utilizados para el tratamiento de los terrenos infestados de nemátodos;
15. - ya sean fungicidas utilizados para la lucha contra los enemigos de las plantas y recolectas, y la protección de los materiales almacenados o puestos en práctica;
20. - ya sean insecticidas utilizados para la lucha contra los portadores de enfermedades humanas o animales, para la lucha contra los enemigos de las plantas y de las recolectas y para la protección de los materiales o productos almacenados o puestos en práctica.
25. - ya sean insecticidas utilizados para la lucha contra los portadores de enfermedades humanas o animales, para la lucha contra los enemigos de las plantas y de las recolectas y para la protección de los materiales o productos almacenados o puestos en práctica.
30. - ya sean insecticidas utilizados para la lucha contra los portadores de enfermedades humanas o animales, para la lucha contra los enemigos de las plantas y de las recolectas y para la protección de los materiales o productos almacenados o puestos en práctica.



Los ejemplos siguientes ponen claramente de manifiesto alguno de los aspectos de la actividad pesticida de los compuestos de la invención. Estos ejemplos tienen sólomente por objeto ilustrar la presente invención sin limitar en modo alguno el alcance a las aplicaciones que allí se mencionan. Es por tanto evidente que la presente invención cubre todas las utilizaciones de los compuestos de fórmula (I), cualesquiera que sean las condiciones y las dosis de uso.

5.

10.

ENSAYOS HERBICIDAS

Ejemplo 36 - Utilizado en pre-emergencia bajo la dosis de 10 kg/Ha, el producto nº 3 destruye el nabo y permanece selectivo sobre el mijo. Utilizado a la misma dosis en pos-emergencia, destruye completamente el nabo dando prueba de una excelente selectividad frente a ciertas gramíneas.

15.

Ejemplo 37 - Utilizado en tratamiento de pre-emergencia bajo la dosis de 8 kg/Ha, el producto nº 16 destruye totalmente <sup>los</sup> adventicios siguientes: panizos, vallico, cola de zorra, mijo, siendo a la vez completamente selectivo sobre el maiz, cebada, zanahoria, y nabo.

20.

25.

ENSAYOS NEMATOCIDAS

Ejemplo 38 - En unos frascos de 250 cc con tapón a rosca, se depositan 10 cc de solución del producto a ensayar. Se añaden 3 a 4 gotas de una suspensión concentrada de nemátodos (Coenorhabditis elegans) de 4

30.



días de edad. Al cabo de 48 horas, se procede al control bajo lupa binocular, evaluando el porcentaje de mortalidad.

5. En estas condiciones, los productos números 4, 8, 9, 10, 11, 16, 18, 26, 36 y 38, provocan la muerte del 100 % de los nemátodos, bajo la dosis de 0,1 g/l.

10. En estas mismas condiciones, pero con una dosis 10 veces más reducida, los productos números 8, 10, 11, y 16 provocan una mortalidad total de los nemátodos.

#### ENSAYOS FUNGICIDAS SOBRE PLANTAS VIVIENTES

- Ejemplo 39 - En estos ensayos que corresponden a tratamientos preventivos, se pulveriza sobre la planta una lechada que por valoración contiene 2 g/l de materia activa. La planta se siembra a continuación con esporas del hongo elegido. Después de 5 a 15 días ( según el hongo ) se observa el desarrollo del hongo.
15. Oidio del trigo : en este ensayo, los productos números 4, 8, 9, 10, 11, 16, 18, 36 y 38 dan una buena protección total contra Erysiphe graminis responsable del oídio del trigo.
20. En estas mismas condiciones, pero con una dosis 2 veces más reducida, los productos números 9, 10, 11, 18 y 36 aseguran incluso una protección total.
25. Moho de la judía : en este ensayo, los productos números 3, 5, y 30 aseguran
- 30.



1970

una protección total contra Uromyces appendiculatus responsable del moho de la judia.

Ejemplo 40 - Mildieu de la vid

5.

El tratamiento se efectúa con un polvo humectable, que por valoración contiene 0,01 g/l de materia activa, sobre una hoja de vid en supervivencia que se inocula con Plasmopara viticola.

10.

En estas condiciones, los productos números 11, 19, 22 y 28 provocan al 100 % la inhibición del desarrollo del hongo parásito.

ENSAYOS INSECTICIDAS

Ejemplo 41 - Actividad contra Aedes aegypti

15.

Se colocan en una solución acuosa, a razón de 20 mg/l de materia activa, larvas de Aedes Aegypti y al cabo de 2 días se cuenta el número de larvas muertas y vivientes.

20.

En estas condiciones los productos números 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 16, 17, 20, 26, 28, y 36, dan una mortalidad del 100 % de las larvas.

Ejemplo 42 - Actividad contra la tiña de la harina

25.

Se impregnan cúpulas de pan azimo con 3 gotas de una solución acetónica de la materia activa a razón de 2 g/l . Después de la evaporación del disolvente se colocan 10 huevos de Ephestia kuhniella en el fondo de la cúpula que se cierra por una placa de vidrio.

30.

Después de 7 días se enumeran las larvas



vivientes.

5. En estas condiciones los productos números 3, 5, 8, 9, 10, 11, 16, 17, y 36 provocan la mortalidad ( o la no-pollada) del 100 % de las larvas ( o de los huevos ).

10. En estas mismas condiciones, pero con una dosis de 0,5 g/l, el producto número 36 provoca incluso la mortalidad ( o la no-pollada ) del 100 % de las larvas ( o de los huevos ).

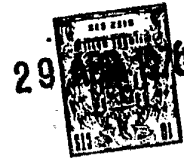
15. Para su utilización práctica, los compuestos según la invención serán formulados según las técnicas puestas en práctica, de manera clásica en la industria de los pesticidas.

Así pues, podrán utilizarse bajo forma de polvo para espolvorear, polvo humectable, solución, emulsión directa o inversa de agua en aceite o de aceite en agua, etc.

20. Para estos diferentes tipos de formulaciones, se añadirá entonces a la materia activa cargas inertes (por ejemplo: arcilla, talco, etc.) y/o disolventes (agua o disolventes orgánicos) así como diferentes adyacentes destinados a facilitar la utilización y a mejorar las cualidades físicas de las composiciones obtenidas; estos adyuvantes serán según el caso emul-

25. sionantes y/o sustancias que mantienen a una materia finamente dividida y/o humectantes y/o adhesivos etc., cuya introducción en las composiciones antiparasitarias es un hecho conocido de la técnica corriente de esta industria.

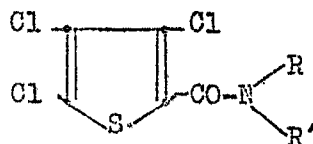
30.



- N O T A -

- 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 detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 8 de diciembre de 1.967, bajo el nº PV.49.417, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 PREPARAR COMPOSICIONES ANTIPARASITARIAS DE USO AGRICOLA", caracterizándose por lo siguiente.
- 5.
- 10.
- 15.

1ª.- Procedimiento para preparar composiciones antiparasitarias de uso agrícola, y en particular insecticidas, fungicidas, nematocidas y herbicidas, caracterizado porque comprende mezclar un compuesto de fórmula:



20. en la que R y R' son dos radicales idénticos o diferentes elegidos del grupo consistente en hidrógeno,

29 ABR



alquilos saturados o no cicloalquilo alcoxielquilo, arilo o heterociclo eventualmente sustituido, y R y R' pueden formar con el átomo de nitrógeno un heterociclo que puede igualmente estar sustituido, con un vehículo inerte sólido o líquido.

2ª.- Procedimiento para preparar composiciones entiparasitarias de uso agrícola, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Este Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

29 ABR 1970

Madrid,

PECHINEY-PROGIL, Société pour le Développement et la Vente de Spécialités Chimiques.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
Firmado: F. Hernández Ruiz