

400913

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE PP 23706 - SPAIN.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	_____
SUBCLASE	_____



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES PESTICIDAS

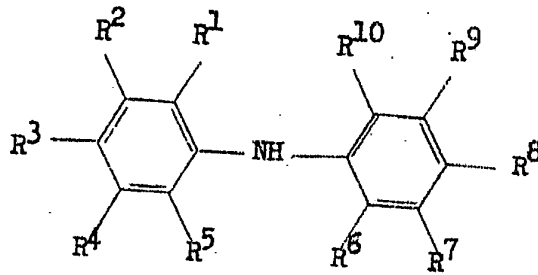
Solicitante IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

Int. Cl. ² : <u>CO7C//A01N</u>

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones pesticidas.

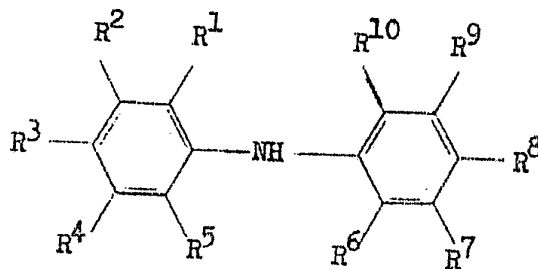
Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición pesticida que comprende, como ingrediente activo, una difenilamina de fórmula:

5.



- en la que R^1 a R^{10} representan átomos de hidrógeno o átomos de halógeno, o grupos ciano, nitro, perhalocarbilo, carboni, sulfonamido, hidrocarbilo, hidrocarbilitio o hidrocarbilit-amino, a condición de que (a) no más de tres de los radicales R^1 a R^{10} sean átomos de hidrógeno, (b) al menos cuatro de los radicales R^1 a R^{10} sean átomos de halógeno y (c) al menos siete de los radicales R^1 a R^{10} sean átomos de halógeno cuando están presentes un grupo nitro y un grupo trifluorometilo a menos que esté también presente un grupo diferente a halógeno, nitro o trifluorometilo.

En un aspecto preferido, la invención proporciona una composición pesticida que comprende como ingrediente activo una difenilamina de fórmula:



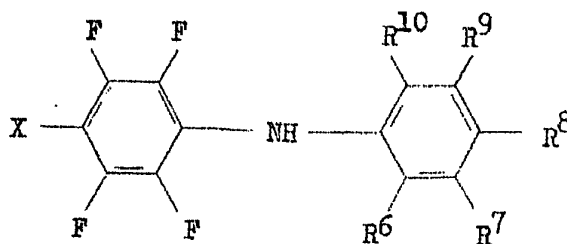
400913

- 3 -



- en la que R^1 a R^{10} representan átomos de hidrógeno o de halógeno, o grupos ciano, nitro, perhalocarbilo, carboxi, sulfonamido, hidrocarbiloxi, hidrocarbilitio o hidrocarbilm-amino, a condición de que (a) no más de tres de R^1 a R^{10} sean átomos de hidrógeno, (b) al menos cuatro pero no más de nueve de R^1 a R^{10} sean átomos de halógeno y al menos uno de R^1 a R^{10} represente un sustituyente distinto a hidrógeno ó halógeno, y (c) al menos siete de R^1 a R^{10} deberán ser átomos de halógeno cuando estén presentes un grupo nitro y un grupo trifluorometilo a menos que esté también presente un grupo distinto a halógeno, trifluorometilo o nitro.
- 5.
- 10.

- En un aspecto más preferido, la invención proporciona una composición pesticida que comprende como ingrediente activo un compuesto de difenilamina de fórmula:
- 15.

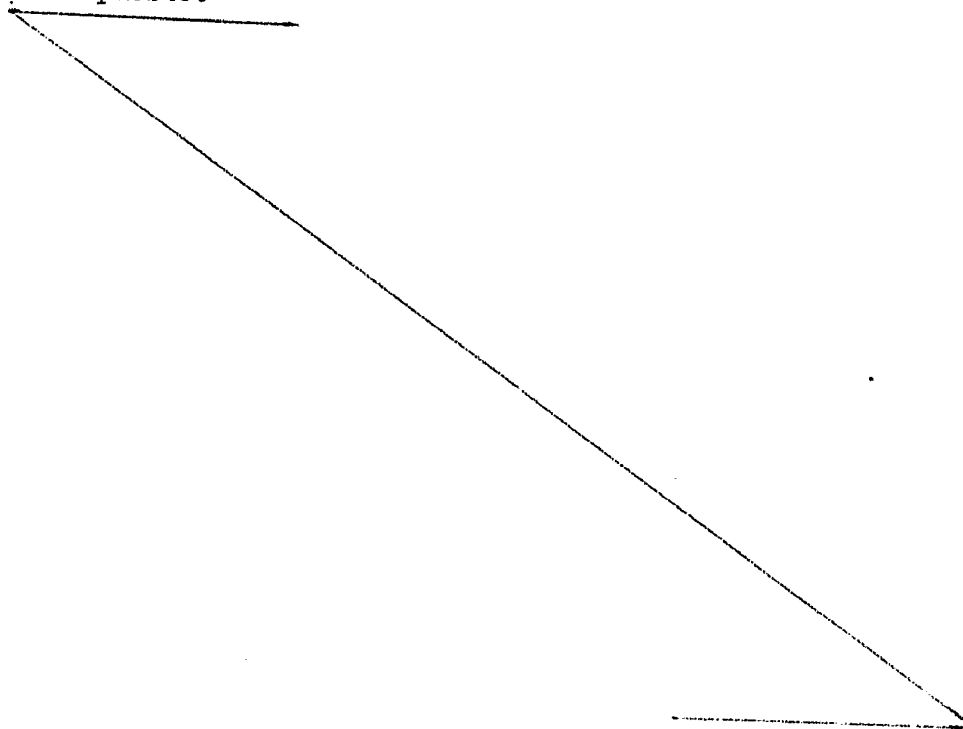


en la que X representa un átomo de halógeno, un grupo ciano, nitro, trifluorometilo o carboxi; y R^6 a R^{10} representan hidrógeno o halógeno, grupos ciano, nitro, trifluorometilo,

**POOR
QUALITY**



- carboxi, sulfonamido, alcoxi, alquiltio o alquilamino, a condición de que (a) no más de tres de los radicales R^6 a R^{10} sean átomos de hidrógeno, (b) cuando X sea un átomo de halógeno, no más de cuatro de los radicales R^6 a R^{10} son átomos de halógeno y (c) al menos tres de los radicales R^6 a R^{10} y X deberán ser átomos de halógeno cuando estén presentes un grupo nitro y un grupo trifluorometilo a menos que esté también presente un grupo diferente a halógeno, nitro o trifluorometilo.
10. Los compuestos que son útiles como ingredientes activos de las composiciones pesticidas de la presente invención, son aquellos cuyas fórmulas estructurales se indican en la tabla 1 siguiente, junto con el punto de fusión de cada compuesto.



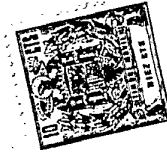
400913

- 5 -

T A B L A 1



Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión °C
1.		170,2-170,6
2.		110,0-110,6
3.		109,8-110,3
4.		157,5-158,7



T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión °C
5		218-221
6		174,5-175,0
7		111,5-113,1
8		157,1-158-2

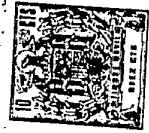
400913

- 7 -



T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión °C
9		172,6-174,2
10		203,7-205,7
11		184,3-185,0
12		81,5-82,2



T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión °C
13		183,1-184,6
14		80,2-82,5 ^o
15		44,5-46,0
16		159,5-162,6

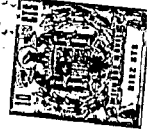
400913

- 9 -



T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión °C
17		64,1-65,2
18		102,2-102,8
19		145,6-147,6
20		137,8-139,4



T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión °C
21	 <chem>Nc1c(F)c(F)c(F)c(F)c1Nc2cc(C(F)(F)F)c([N+](=O)[O-])cc2</chem>	178,6-180,0
22	 <chem>Nc1c(F)c(F)c(F)c(F)c1Nc2cc(Cl)c([N+](=O)[O-])cc2</chem>	195,4-195,8
23	 <chem>Nc1c(F)c(F)c(F)c(F)c1Nc2cc(Cl)c(F)c(Cl)c2</chem>	156,4-157,4
24	 <chem>Nc1c(F)c(F)c(F)c(F)c1Nc2cc([N+](=O)[O-])ccc2</chem>	167,6-169,6

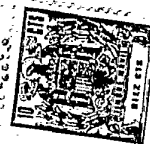
400913

- 11 -

T A B L A 1 (Continuación)



Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión °C
25		226,4-230,4
26		204,0-205,0
27 y 27A	mezcla del 85% y 15% 	130-140
28		154,0-156,0



T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión °C
29		157,0-158,0
30		185,6-187,2
31		>300
32		185,5-188,5



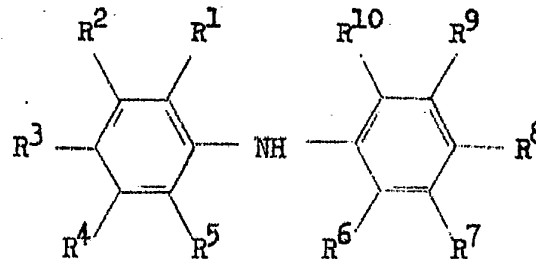
T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión 2C
33		178,8-180,4
34		122,0-124,6
35		256,3-257,1
36		190,5-192,8



La gran mayoría de los derivados de difenil-
amina útiles como ingredientes activos de las composicio-
nes de la invención, constituyen nuevos compuestos. De los
indicados en la tabla 1, solamente el compuesto No. 12 ha
5. sido descrito con anterioridad.

Por lo tanto, en un aspecto más, la presente in-
vención proporciona nuevos derivados de difenilamina de
fórmula:

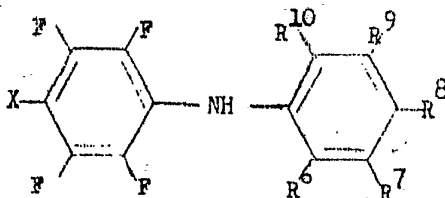
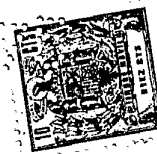


10. en la que R^1 a R^{10} representan átomos de hidrógeno o de ha-
lógeno, o grupos ciano, nitro, perhalocarbilo, carboxi, sul-
fonamido, hidrocarbiloxi, hidrocarbilitio o hidrocarbिलamino,
a condición de que (a) no más de tres de R^1 a R^{10} sean átomos
de hidrógeno, (b) al menos cuatro pero no más de nueve de R^1
15. a R^{10} sean átomos de halógeno y al menos uno de R^1 a R^{10}
represente un sustituyente distinto a hidrógeno o halógeno,
y (c) al menos siete de R^1 a R^{10} deberán ser átomos de haló-
geno cuando están presentes un grupo nitro y un grupo tri-
fluormetilo a menos que esté también presente un grupo dis-
tinto a halógeno, trifluormetilo o nitro.
20.

En un aspecto más preferido, la invención propor-
ciona nuevos derivados de fórmula:

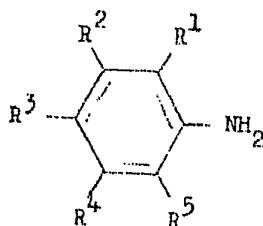
400913

- 15 -



- en la que X representa un átomo de halógeno, un grupo ciano, nitro, trifluorometilo o carboxi; y R^6 a R^{10} representan hidrógeno o halógeno, grupos ciano, nitro, trifluorometilo, carboxi, sulfonamido, alcoxi, alquiltio o alquilamino, a condición de que (a) no más de tres de los radicales R^6 a R^{10} sean átomos de hidrógeno, (b) cuando X sea un átomo de halógeno, no más de cuatro de los radicales R^6 a R^{10} son átomos de halógeno y (c) al menos tres de los radicales R^6 a R^{10} y X deberán ser átomos de halógeno cuando estén presentes un grupo nitro y un grupo trifluorometilo a menos que esté también presente un grupo diferente a halógeno, nitro o trifluorometilo.

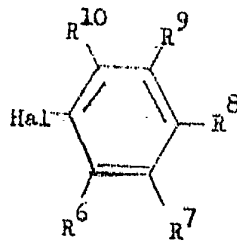
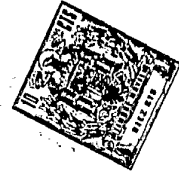
- Los compuestos de la presente invención se preparan convenientemente mediante tratamiento de un compuesto de fórmula:



con una base y ulterior reacción del compuesto tratado así obtenido con un compuesto de fórmula:

400913

- 16 -



en donde R¹ a R¹⁰ se definen como anteriormente y Hal representa un átomo de halógeno. Una base adecuada para emplearse en la anterior reacción es el hidruro sódico y el procedimiento puede realizarse en un diluyente o disolvente, por ejemplo, dimetilformamida.

5.

Existen procedimientos alternativos para la preparación de los derivados de difenilamina de la presente invención. Así, por ejemplo, pueden obtenerse las difenilaminas cloro-sustituidas directamente por cloración de la correspondiente difenilamina no halogenada. Las correspondientes difenilaminas fluor-sustituidas pueden obtenerse, por ejemplo, por tratamiento del correspondiente compuesto clorado con fluoruro de potasio en sulfolano. Las difenilaminas carboxiladas pueden obtenerse por hidrólisis ácida de los nitrilos correspondientes. Dichas reacciones son bien conocidas para los expertos en la técnica y no necesitan de una mayor explicación.

10.

15.

20.

Los compuestos de esta invención y las composiciones que los contienen son muy tóxicos hacia una variedad

POOR
QUALITY



de plagas de insectos y de otros invertebrados, incluyendo los siguientes:

	<u>Tetranychus telarius</u>	(ácaros de araña roja)
	<u>Plutella maculipennis</u>	(oruga de polilla negra diamante)
5.	<u>Aphis fabae</u>	(áfidos negros)
	<u>Pieris brassicae</u>	(oruga blanca del repollo)
	<u>Blatella germanica</u>	(cucarachas)
	<u>Megoura viciae</u>	(áfidos verdes)
	<u>Phaedon cochleariae</u>	(escarabajo de mostaza)
10.	<u>Musca doméstica</u>	(moscas comunes)
	<u>Aedes aegypti</u>	(mosquitos)
	<u>Agriolimax reticulatus</u>	(babosa silvestre grisacea)
	<u>Meloidogyne incógnita</u>	(nemátodos)
	<u>Calandra granaria</u>	(gorgojo del grano)

15. Los compuestos de la invención y las composiciones a base de los mismos poseen actividad contra una amplia variedad de enfermedades fungales y bacteriales tanto en las hojas, en las plantas como en la post-recogida, incluyendo, por ejemplo, las siguientes enfermedades específicas:

	<u>Sphaerotheca fuliginea</u>	(mildew pulverulento) en el pepino
	<u>Puccinia recondita</u>	(roya) en el trigo
	<u>Phitophthora infestans</u>	(añublo tardío) en el tomate
	<u>Botrytis cinerea</u>	(mancha de chocolate) en la judía

400913

- 18 -



- Podosphaera leucotricha (mildeu pulverulento) en la manzana
- Uncinula necator (mildeu pulverulento) en la vid
- Piricularia oryzae (añublo) en el arroz
- Plasmopara viticola (mildeu velloso) en la vid
5. Venturia inaequalis (costra) en la manzana
- Botritis tulipae (fuego) en los bulbos
- Nigrospora aphaerica (jeringador) en los plátanos
- Phomopsis citri (costra) en los cítricos
- Alternaria citri (putrefacción en el extremo) en los cítricos
10. Phitophthora citrophthora (putrefacción marrón) en los cítricos
- Penicillium digitatum (moho verde) en los cítricos
- Gloeosporium musarum (extremo negro) en los plátanos
- Fusarium caeruleum (putrefacción seca) en las patatas
- Botrodipeodia theobromae (putrefacción del tallo) en los plátanos
15. Ceratocystis paradoxa (gangrena) en las patatas
- Phytophthora parasitica (moho gris) en los cítricos
- Xanthomonas oryzae (añublo bacterias de las hojas) en el arroz
- Xanthomonas malvacearum (brazo negro) en el algodón
- Erwinia amylovora (añublo de fuego) en peras y manzanas
20. Erwinia carotovora (putrefacción blanda bacterias) de los vegetales
- Pseudomonas phaseolicola (añublo aureolar) en las judías
- Pseudomonas syringae (dieback) de la fruta de hueso



Pseudomonas mors-prunorum (cancro bacterial) de la fruta de hueso

Corynebacterium michiganense (cancro bacterial)

Streptomyces scabies (costra) en las patatas

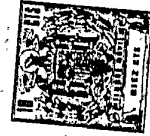
Agrobacterium tumefaciens (cecidia de la copa)

5. Los compuestos de la invención exhiben también una actividad herbicida y con preferencia se utilizan para esta finalidad en unas proporciones de aplicación más elevadas. Los compuestos poseen también actividad algicida.

10. En su empleo, los compuestos de la invención, o composiciones que contienen a los mismos, pueden utilizarse también para combatir pestes de varios modos. Así, para controlar las pestes, pueden tratarse las pestes mismas, o el foco de la peste o el habitat de la misma.

15. Por consiguiente, en una característica más, la invención proporciona un método para combatir pestes en el que las pestes, foco de las pestes o el habitat de ellas se trata como un compuesto o una composición como antes se ha definido.

20. La invención proporciona también un método para el tratamiento de plantas para hacerlas menos susceptibles al daño por las pestes, el cual puede haberse ya presentado (es decir, el tratamiento para erradicar una infestación o infección) o que se espera que se presente (es decir, el tratamiento para proteger la planta de una infestación o



infección).

Por lo tanto, en una característica más, la invención proporciona un método para el tratamiento de plantas para hacerlas menos susceptibles al daño por las pestes, que comprende tratar las plantas, o las semillas, bulbos, tubérculos, rizomas u otras partes propagadoras de las plantas, con un compuesto o composición como anteriormente se ha descrito.

5.

Si se desea, el medio en el cual crecen las plantas puede tratarse análogamente con un compuesto de la invención o una composición que contiene a dicho compuesto.

10.

Por consiguiente, en otra característica, la invención proporciona un método para el tratamiento de un medio en el cual crecen las plantas o han de crecer, que comprende aplicar al medio un compuesto o composición como antes se ha descrito.

15.

Los compuestos y composiciones del invento son útiles para fines agrícolas u hortícolas y el compuesto o tipo de composición utilizados en cualquier caso dependerá de la finalidad particular a que se destine.

20.

Las composiciones que comprenden los compuestos del invento pueden tener la forma de polvos o gránulos para espolvorear en los que el ingrediente activo se mezcla con un diluyente o vehículo sólido. Los diluyentes o vehículos sólidos idóneos pueden ser, por ejemplo, cao-

25.

400913

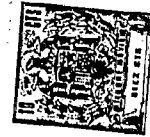
- 21 -



- linita (arcilla caolínica), montmorillonita, atalpulgita, talco, piedra pómez, sílice, carbonato cálcico, yeso, magnesia en polvo, tierra de Fuller, tierra de Hewitt y tierra de diatomeas. Las composiciones para recubrir semillas
5. pueden comprender, por ejemplo, un agente que ayude a conseguir la adherencia de la composición a la semilla como, por ejemplo, un aceite mineral.
- Las composiciones pueden hallarse también en forma de polvos o granos dispersables que comprenden además
10. del ingrediente activo, un agente humectante para facilitar la dispersión del polvo o granos en los líquidos. Tales polvos o granos pueden comprender materiales de relleno, agentes de suspensión y similares.
- Las composiciones pueden hallarse también en forma de preparados líquidos que se utilizan para inmersión o
15. pulverización y en general son dispersiones o emulsiones acuosas que contienen el ingrediente activo en presencia de uno o más agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes emulsionantes o agentes de suspensión.
20. Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser del tipo catiónico, aniónico o anfiónico. Los agentes idóneos del tipo catiónico comprenden, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario como, por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio. Los agentes
25. idóneos del tipo aniónico comprenden, por ejemplo, jabones,

30475

- 22 - 400913



sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico, por ejemplo, laurilsulfato sódico, sales de compuestos aromáticos sulfonados, por ejemplo, dodecibencenosulfonato sódico, lignosulfonato sódico, cálcico o amónico, sulfato de butilnaftaleno y una mezcla de las sales sódicas de ácidos diisopropil- y triisopropilnaftalensulfónicos.

Los agentes idóneos del tipo iniónico comprenden, por ejemplo, los productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes grasos como son el alcohol oleílico o el alcohol cetílico, o con alquifenoles como son el octilfenol, nonilfenol y octilcresol. Otros agentes iniónicos son los ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol, los productos de condensación de los citados ésteres parciales con óxido de etileno, las lecitinas y copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

Los agentes de suspensión idóneos son, por ejemplo, bentonita, sílice pirogénica y coloides hidrófilos como, por ejemplo, polivinilpirrolidona y carboximetilcelulosa sódica y las gomas vegetales como, por ejemplo, goma de acacia y goma de tragacanto.

Las soluciones, dispersiones o emulsiones acuosas pueden prepararse disolviendo el ingrediente activo, o ingredientes, en un disolvente orgánico que puede contener uno o más agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes,

400913



- 23 -

añadiendo después la mezcla así obtenida en agua que puede contener igualmente uno o más agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes. Son disolventes orgánicos apropiados el dicloruro de etileno, alcohol isopropílico, propilenglicol, alcohol de diacetona, tolueno, queroseno, metilnaftaleno, xilenos y tricloroetileno.

5.

Los compuestos de este invento pueden formularse en composiciones que comprenden cápsulas o microcápsulas que contengan bien el ingrediente activo, o bien una composición que lo contenga, y preparada por cualquiera de las técnicas conocidas de encapsulación o microencapsulación:

10.

Las composiciones que se han de emplear para pulverización pueden hallarse también en forma de aerosoles en los que la formulación se mantiene en un recipiente a presión en presencia de un impulsor como es el fluortriclorometano o diclorodifluormetano.

15.

Mediante la inclusión de aditivos apropiados por ejemplo, para mejorar la distribución, polvo adhesivo y resistencia a la lluvia en las superficies sometidas al tratamiento, las diferentes composiciones pueden adaptarse mejor a los diversos usos a que se destinen.

20.

Los compuestos de este invento pueden formularse convenientemente mezclándolos también con fertilizantes. Una composición preferida de este tipo comprende gránulos de material fertilizante que incorpora un compuesto de este

25.



invento en forma de recubrimiento del fertilizante. El material fertilizante puede comprender, por ejemplo, sustancias que contengan nitrógeno o fosfato.

5. Por consiguiente, en otro aspecto adicional del invento, proporcionamos una composición pesticida que comprende un compuesto de este invento, como ingrediente activo, en mezcla con un material fertilizante.

10. Las composiciones que se han de utilizar en forma de dispersiones o emulsiones acuosas se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del ingrediente o ingredientes activos, diluyéndose dicho concentrado con agua antes de su uso.

15. Estos concentrados son necesarios a veces para que el compuesto resista periodos prolongados de almacenamiento y que, después de dicho almacenamiento, puedan diluirse con agua con el fin de formar preparados acuosos que permanezcan homogéneos durante un tiempo suficiente para permitir su aplicación empleando aparatos normales de pulverización. Los
20. concentrados pueden contener convenientemente de un 10 a un 85 % en peso del ingrediente o ingredientes activos y generalmente de un 25 a un 60 % en peso de ingrediente o ingredientes activos. Cuando se diluyen para formar preparados acuosos, tales preparados pueden contener cantidades variables de ingrediente o ingredientes activos dependiendo de
25. los fines a que hayan de destinarse, pero se puede utilizar

400913



- 25 -

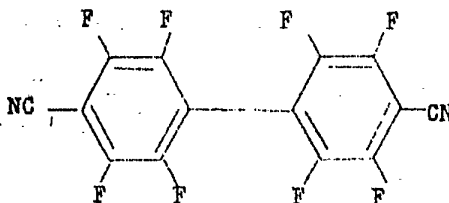
un preparado acuoso que contenga de un 0,0001 a un 1,0 % en peso de ingrediente o ingredientes activos.

5. Deberá apreciarse que las composiciones pesticidas de esta invención pueden comprender, además de un compuesto de la invención, uno o más compuestos diferentes que tengan una actividad biológica.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

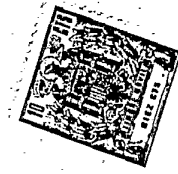
10. Este ejemplo ilustra la preparación de 4,4'-diciano-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluordifenilamina (compuesto No. 1 de la tabla 1), de fórmula:



15. Se disuelve 4-amino-2,3,5,6-tetrafluorbenzonitrilo (1,9 g) en dimetilformamida seca (15 cc) y la solución se añade a una suspensión agitada de hidruro sódico (0,55 g) en dimetilformamida seca (15 cc), bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 0 a 5°C. Una vez completada la adición y el desprendimiento de hidrógeno, se añade gota a gota una solución de pentafluorbenzonitrilo (2,22 g) en dimetilformamida seca (10 cc). Se observa la efervescencia durante la adición, y una vez completada la adición, la mezcla
- 20.

78478

400913



- se agita durante 30 minutos más, dejándose elevar la temperatura de la mezcla durante este periodo a 18°C. La mezcla se vierte entonces en hielo, la mezcla resultante se acidifica con ácido clorhídrico diluido y el producto precipitado se recoge por filtración. El producto se recristaliza en una mezcla de diclorometano y éter de petróleo (punto de ebullición 60-80°C) para producir la 4,4'-diciano-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluordifenilamina que tiene un punto de fusión de 170,2-170,6°C.
- 5.
10. Ejemplo 2
- Se preparan otros compuestos de la invención usando un procedimiento similar al ilustrado en el ejemplo 1, pero sustituyendo los reactantes apropiados, como a continuación se indica.
15. 4-ciano-4'-trifluormetil-octafluordifenilamina (compuesto No. 2 tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 4-trifluormetil-tetrafluoranilina.
- 4-ciano-4'-nitro-2'-trifluormetil-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina (compuesto No. 3 tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 4-nitro-2-trifluormetil-anilina.
20. 4,4'-diciano-2',6'-dinitro-2,3,5,6-tetrafluorfenilamina (compuesto No. 6 tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 3,5-dinitro-4-aminobenzonitrilo.
- 4-ciano-2'-nitro-4'-trifluormetil-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina (compuesto No. 7 tabla 1) a partir de pentafluorbenzo-
- 25.

400913



- 27 -

- nitrito y 2-nitro-4-trifluorometilaniolina.
- 4,4'-dinitro-2',6'-dicloro-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina (compuesto No. 8 tabla 1) a partir de pentafluornitrobenceno y 2,6-dicloro-4-nitroaniolina.
5. 2',4,4'-trinitro-2,3,5,5',6-pentafluordifenilamina (compuesto No. 9 tabla 1) a partir de pentafluornitrobenceno y 2,4-dinitro-5-fluoraniolina.
- 4-ciano-4'-nitro-2,3,5,6-tetrafluor-2',3',5',6'-tetracloro-difenilamina (compuesto No. 10 tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 4-nitro-tetracloroaniolina.
10. 2',4,4'-trinitro-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina (compuesto No. 11 tabla 1) a partir de pentafluornitrobenceno y 2,4-dinitroaniolina.
- 3,4,4'-triciano-heptafluordifenilamina (compuesto No. 13 tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 3,4-diciano-trifluoraniolina.
15. 4-ciano-4'-nitro-octafluordifenilamina (compuesto No. 4 tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 4-nitro-tetrafluoraniolina.
20. 4-nitro-4'-trifluorometil-octafluordifenilamina (compuesto No. 14 tabla 1) a partir de octafluortolueno y 4-nitro-tetrafluoraniolina.
- 4-trifluorometil-nonafluordifenilamina (compuesto No. 15 tabla 1) a partir de octafluortolueno y pentafluoraniolina.
25. 4,4'-dinitro-octafluordifenilamina (compuesto No. 16 tabla 1)

25 4 75

400913



- 28 -

- a partir de pentafluornitrobenceno y 4-nitro-tetrafluor-anilina.
- 4,4'-bis(trifluorometil)-octafluordifenilamina (compuesto No. 17 tabla 1) a partir de octafluortolueno y 4-trifluorometil-tetrafluoranilina.
5. 4-nitro-nonafluordifenilamina (compuesto No. 18 tabla 1) a partir de pentafluornitrobenceno y pentafluoranilina.
- 4-ciano-nonafluordifenilamina (compuesto No. 19, tabla 1) a partir de pentafluorbenzoniitrilo y pentafluoranilina.
10. 4,4'-diciano-3-metoxi-heptafluordifenilamina (compuesto No. 20 tabla 1) a partir de pentafluorbenzoniitrilo y 4-amino-2-metoxi-trifluorbenzoniitrilo.
- 4-ciano-2',6'-dinitro-4'-trifluorometil-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina (compuesto No. 21, tabla 1) a partir de pentafluorbenzoniitrilo y 2,6-dinitro-4-trifluorometilanilina.
15. 4-ciano-2',6'-dicloro-4'-nitro-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina (compuesto No 22 tabla 1) a partir de pentafluorbenzoniitrilo y 2,6-dicloro-4-nitroanilina.
- 4-ciano-2',4',6'-tricloro-hexafluordifenilamina (compuesto No. 23 tabla 1) a partir de pentafluorbenzoniitrilo y 3,5-difluor-tricloroanilina.
20. 4-ciano-2',4'-dinitro-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina (compuesto No. 24, tabla 1) a partir de pentafluorbenzoniitrilo y 2,4-dinitroanilina.
25. 4-ciano-2',5'-dicloro-4-(4-morfolinosulfonil)-2,3,5,6-tetra-

400913



- 29 -

- fluordifenilamina (compuesto No. 25 tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 4-amino-2,5-diclorofenil-4-morfolin-sulfona.
5. 4,4'-diciano-2,3,5,6-tetrafluor-tetraclorodifenilamina (compuesto No. 26, tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 4-amino-tetraclorobenzonitrilo.
- Una mezcla de 85 % (mol/mol) de 4-ciano-3',5'-dicloro-2',4'-dinitro-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina y 15 % (mol/mol) de 4-ciano-3',5'-dicloro-2',6'-dinitro-2,3,5,6-tetrafluordifenil-
10. amina (compuesto 27 y 27A tabla 1) a partir de 4-amino-tetrafluorbenzonitrilo y 2,4-dinitro-1,3,5-triclorobenceno.
- 4-cloro-4'-ciano-octafluordifenilamina (compuesto No. 28 tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 4-cloro-tetrafluoranilina.
15. 2'-bromo-4-ciano-4'-nitro-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina (compuesto No. 29 tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 2-bromo-4-nitroanilina.
- 2'-bromo-4-ciano-4',6'-dinitro-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina
20. (compuesto No. 30 tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 2-bromo-4,6-dinitroanilina.
- 4,4'-diciano-octaclorodifenilamina (compuesto No. 31 tabla 1) a partir de pentaclorobenzonitrilo y 4-amino-tetraclorobenzonitrilo.
25. 4-ciano-4'-nitro-2,3,5,6-tetrafluor-tetraclorodifenilamina

SECRET

400913

- 30 -



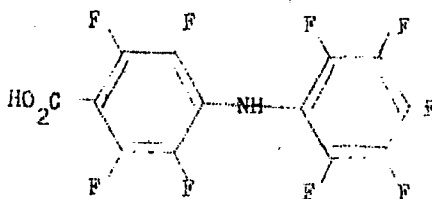
(compuesto No. 32 tabla 1) a partir de pentafluornitroben-
ceno.

4,4'-diciano-3-metilamino-heptafluordifenilamina (compuesto
No. 33, tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 4-
5. -amino-2-metilamino-trifluorbenzonitrilo.

4,4'-diciano-3-metiltio-heptafluordifenilamina (compuesto
No. 34, tabla 1) a partir de pentafluorbenzonitrilo y 4-ami-
no-2-metiltio-trifluorbenzonitrilo.

Ejemplo 3

10. Este ejemplo ilustra la preparación de ácido 4-
-pentafluorenilino-tetrafluorbenzoico (compuesto No. 36 de
la tabla 1), de fórmula:



15. Se disuelve 4-ciano-nonafluordifenilamina (com-
puesto No. 19 de la tabla 1; 2,0 g) en ácido sulfúrico con-
centrado (96 % p/p; 20 ml) y la solución se mantiene a 55°C
durante 5 horas con agitación, seguido por 16 horas más de
agitación a la temperatura ambiente (15 a 20°C).

20. La mezcla se vierte cuidadosamente en una mezcla
de hielo/agua (500 g) y el precipitado blanco resultante se
recoge por filtración, se lava con agua y se recristaliza en

400913



- 31 -

una mezcla de éter de petróleo (punto de ebullición 40-60°C) y diclorometano para producir cristales blancos de ácido 4-pentafluoranilino-tetrafluorbenzoico, que tiene un punto de fusión de 190,5-193,8°C.

5. Ejemplo 4

Se preparan también los siguientes compuestos usando un procedimiento similar al ilustrado en el ejemplo 3, pero sustituyendo el material de partida apropiado, como a continuación se indica.

10. Acido 4(2-bromo-4-nitroanilino)-tetrafluorbenzoico (compuesto No. 5 tabla 1) a partir de 2'-bromo-4-ciano-4'-nitro-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina (compuesto No. 29 tabla 1).
Acido 4(2,4-dinitroanilino)-tetrafluorbenzoico (compuesto No. 35 tabla 1) a partir de 4-ciano-2',4'-dinitro-2,3,5,6-tetrafluordifenilamina (compuesto No. 24 tabla 1).
- 15.

Ejemplo 5

La actividad de una serie de los compuestos de este invento con respecto a varias plagas de insectos y otros invertebrados se sometió a investigación. Los compuestos de este invento, se utilizaron en forma de preparación líquida que contenía en peso del compuesto 0,1 %, excepto en los ensayos con Aedes aegypti y Meloidogyne incógnita en los cuales la preparación contenía 0,01 % en peso del compuesto. Las preparaciones se llevaron a cabo disolviendo cada uno de los compuestos en una mezcla de disolventes constituí-

20.

25.

25-4-75

400913



- 32 -

- da por 4 partes en volúmen de acetona y 1 parte en volúmen de alcohol de diacetona. Las soluciones se diluyeron a continuación con agua que contenía 0,01 % en peso de un agente humectante que el comercio expende con el nombre comercial de "LISSAPOL" NX hasta que las preparaciones líquidas contenían la concentración precisa del compuesto. ("LISSAPOL" es una marca registrada). El procedimiento de ensayo adoptado con respecto a cada insecto que se ensayó, era prácticamente el mismo y comprendía el soportar unos cuantos insectos en algún medio que podía ser una planta anfitriona o alguno de los productos de que el insecto se alimenta, y tratar el insecto o la planta anfitriona o ambos con las preparaciones. La mortalidad de los insectos se comprobaba en periodos variables de 1 a 3 días después del tratamiento.
5. En la siguiente tabla 2 se proporcionan los resultados de los ensayos. En esta tabla, la primera columna indica el nombre de la especie de la plaga. Cada una de las ulteriores columnas indica la planta anfitriona o el medio en el cual estaba soportada la especie en cuestión, el número de días que se dejaron pasar después del tratamiento antes de evaluar la mortalidad de las plagas y los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos ennumerados en la tabla 1 anterior. La evaluación se expresa en enteros que oscilan del 0 al 3.
10. 0 representa una mortalidad inferior al 30 %
- 15.
- 20.
- 25.

75

400913



1 representa una mortalidad de 30 - 49 %

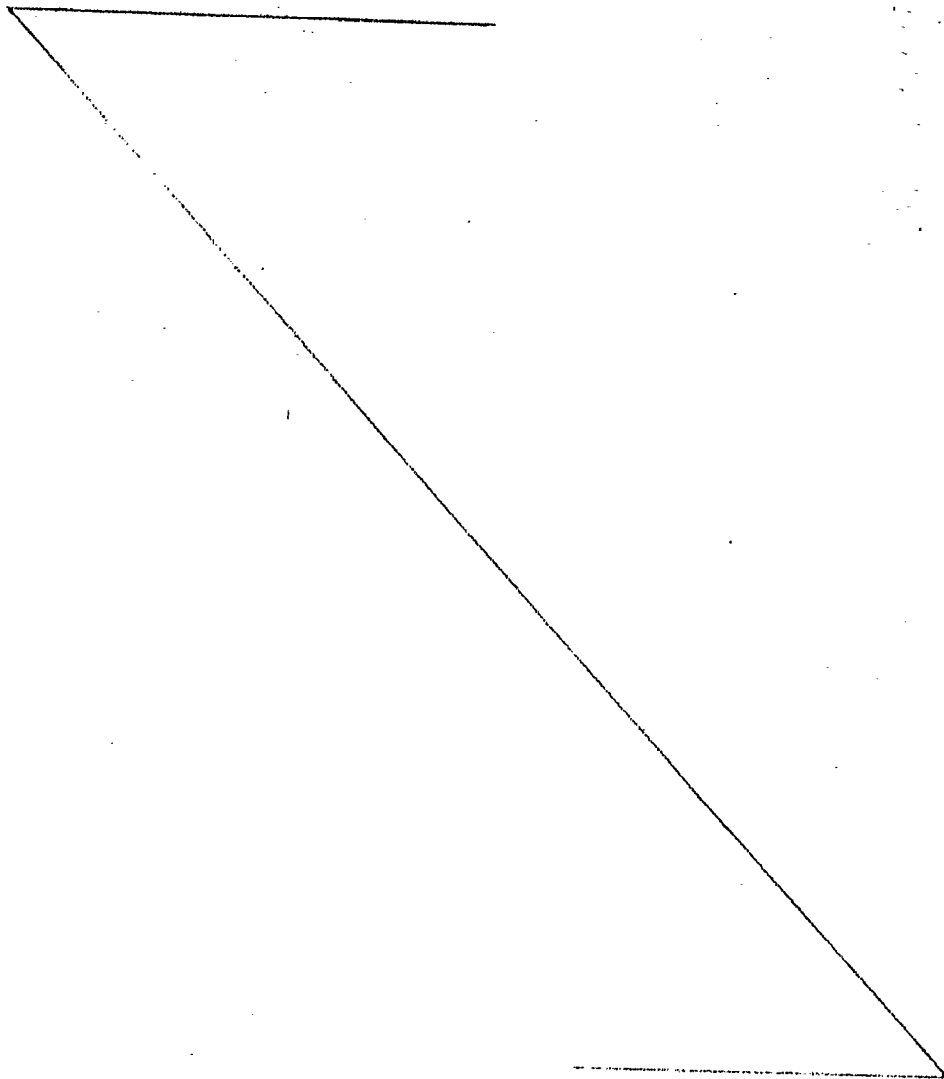
2 representa una mortalidad de 50 - 90 %

3 representa una mortalidad superior al 90 %

Un guión (-) en la tabla 2 indica que no se llevó a cabo ningún ensayo.

5.

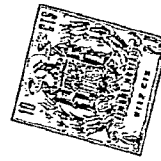
El símbolo "A" en la tabla 2 indica que se observó un efecto de anti-alimentación.



400913

T A B L A 2

Especie de la plaga	Medio soporte	No. de días			Compuer	
			1	2	4	5
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	judía francesa	3	3	3	3	0
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	judía francesa	3	3	3	2	0
<u>Aphis fabae</u> (áfidos verdes)	judía ancha	2	3	3	3	0
<u>Megoura viciae</u> (áfidos negros)	judía ancha	2	3	3	0	0
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, larvas)	agua	1	3	3	3	0
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, adultos)	tablero	1	0	1	0	0
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto*)	leche/azúcar	2	0	3	0	-
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual*)	tablero	2	0	0	0	-
<u>Blattella germánica</u> (cucaracha)	-	1	-	-	-	2
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo)	repollo	2	3 A	3 A	0 A	0 A
<u>Plutella maculipennis</u> (oruga de polilla negra diamante, larvas)	mostaza	2	2 A	3 A	0 A	0 A
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza)	mostaza	2	1 A	1 A	0	0
<u>Meloidogyne incógnita</u> (nemátodos)	agua	1	-	-	-	-



400913

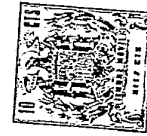
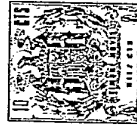
Compuesto, No. (tabla 1)											
4	5	6	7	8	9	10	11	13	14	16	17
3	0	0	0	0	0	3	0	0	3	2	3
2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	3
3	0	0	0	2	0	3	0	0	3	0	0
0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
3	0	3	0	0	0	0	0	0	3	0	3
0	0	0	0	2	0	0	2	0	0	0	3
0	-	0	0	0	0	3	0	0	0	-	-
0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-
-	2	-	-	1	-	3	-	0	0	0	3
0 A	0 A	0 A	0	0	0	2 A	0	0	0	0	3 A
0 A	0 A	0	0 A	0 A	0 A	2 A	0	0 A	0	0	3 A
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 A
-	-	-	3	3	3	-	-	3	-	3	3

400913

T A B L A 2 (Continuación)

Especie de la plaga	Medio soporte	No. de días	Compuest			
			19	20	21	22
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	judía francesa	3	3	3	3	
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	judía francesa	3	0	3	3	
<u>Aphis fabae</u> (áfidos verdes)	judía ancha	2	3	3	0	
<u>Megoura viciae</u> (áfidos negros)	judía ancha	2	3	3	0	
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, larvas)	agua	1	0	2	3	
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, adultos)	tablero	1	2	0	0	
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto*)	leche/azúcar	2	3	0	3	
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual*)	tablero	2	0	0	1	
<u>Blattella germanica</u> (cucarachas)	-	1	0	0	0	
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo)	repollo	2	3 A	3 A	0 A	
<u>Plutella maculipennis</u> (oruga de polilla negra diamante, larvas)	mostaza	2	3 A	0	0 A	1 A
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza)	mostaza	2	0 A	0 A	0 A	0
<u>Meloidogyne incógnita</u> (nematodos)	agua	1	-	-	0	-

400913



Compuesto No. (tabla 1)

	20	21	22	23	24	26	27	28	29	30	31	32	33	34
1	3	3	3	3	0	3	0	3	0	3	0	1	0	3
2	3	3	3	3	0	0	1	3	3	3	0	0	0	3
3	3	0	3	3	0	3	1	3	0	3	0	0	0	0
4	3	0	3	3	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
5	2	3	3	0	0	3	3	3	0	3	3	3	0	3
6	0	0	0	3	0	0	0	0	2	1	0	0	3	0
7	0	3	2	1	0	1	2	0	0	1	1	0	0	0
8	0	1	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	3	0	0	3	3	2	2	1	0	0	-	-
10	3	0	3	3	2	-	3	0	0	0	3	0	0	3
11	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
12	0	0	1	2	3	3	0	0	0	0	0	0	3	3
13	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
14	0	0	0	2	0	3	1	1	0	1	0	0	0	0
15	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
16	-	0	-	-	-	3	2	3	3	3	2	-	-	-

400913
- 36 -



*En el ensayo de contacto, las moscas fueron pulverizadas directamente; en el ensayo residual, las moscas se colocaron en un medio que había sido previamente tratado.

Los compuestos Nos. 10, 17 y 23 (tabla 1) mataron a

5. Calandra granaria (gorgojos del grano) y los compuestos Nos. 10, 17 y 21 mataron a Tribolium confusum (escarabajos de la harina) en un ensayo similar.

Ejemplo 6

10. Los compuestos de la invención se ensayaron con respecto a su actividad moluscidal y los detalles de los ensayos realizados fueron como sigue:

15. Una muestra pesada del compuesto a ensayar se disolvió en 0,5 cc de una mezcla de etanol y acetona (50:50 v/v). La solución se diluyó con 0,5 cc de agua y se vertió en un pellet de salvado en un cuenco de petri de vidrio y el pellet se secó en aire durante 24 horas. El peso de compuesto usado fué elegido de tal modo que el pellet seco contuviera 4 % en peso del ingrediente activo. En cada ensayo se efectuaron 2 réplicas consistentes en un cuenco de petri de plástico que contenía un pellet, 2 babosas y un papel de filtro mojado para mantener una elevada humedad relativa. Los cuencos se dejaron en ambiente frío (10°C). La mortalidad se evaluó después 6 días.

25. Las babosas utilizadas fueron Agriolimax reticulatus.



culatus (Mull), hipoalimentándose las mismas durante 24 horas antes de comenzar los ensayos. Los resultados del ensayo se muestran en la siguiente tabla 3.

T A B L A 3

Compuesto No.	% de muertes de babosas	Compuesto No.	% de muertes de babosas
1	50	15	50
2	100	17	100
3	50	26	50
4	50	28	50
10	50	34	50
12	50	-	-

5. Ejemplo 7

Los compuestos de esta invención fueron ensayados contra una variedad de enfermedades fungales foliares de las plantas. La técnica empleada fue la de pulverizar el follaje de las plantas sanas con una solución del compuesto del ensayo y embeber también el suelo en el cual crecían las plantas con otra solución del mismo compuesto de ensayo. Todas las soluciones de pulverización y embebido contenían 0,01 % del compuesto del ensayo. A continuación, las plantas se infectaron con la

10.

400913



enfermedad que se deseaba controlar y después de un periodo de días, en función de la enfermedad particular, se evaluó visualmente el grado de enfermedad. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 4a, en la que el grado de enfermedad se expresa en forma de una graduación en la forma siguiente:

5.

<u>Graduación</u>	<u>% de cantidad de enfermedad</u>
0	61 a 100
1	26 a 60
2	6 a 25
3	0 a 5

10.

En la tabla 4, la enfermedad se indica en la primera columna, indicándose en la segunda columna el tiempo transcurrido entre la infección de las plantas y la evaluación de la cantidad de enfermedad.

15.

T A B L A 4

Enfermedad y planta	Intervalo de tiempo (días)	Letra clave de la enfermedad (tabla 4A)
<u>Puccinia recondita</u> (trigo)	10	A
<u>Phytophthora infestans</u> (tomate)	3	B

20475

400913



T A B L A 4 (Continuación)

Enfermedad y planta	Intérvalo de tiempo (días)	Letra clave de la enfermedad (tabla 4a)
<u>Plasmopara viticola</u> (vid)	7	C
<u>Podosphaera leucotricha</u> (manzana)	10	D
<u>Uncinula necator</u> (vid)	10	E
<u>Botrytis cinerea</u> (judía)	3	F

T A B L A 4a

No. de Compuesto (tabla 1)	Letra clave de la enfermedad (tabla 3)					
	A	B	C	D	E	F
1	-	-	3	3	-	3
2	3	-	3	3	-	-
3	0	-	3	3	3	2
4	3	-	3	3	3	3
6	1	3	2	2	3	-
7	0	1	3	2	3	3

400913

- 40 -



T A B L A 4a (Continuación)

No. de Compuesto (tabla 1)	Letra clave de la enfermedad (tabla 3)					
	A	B	C	D	E	F
8	1	3	3	3	3	3
9	0	3	3	3	3	3
10	3	3	3	3	3	3
11	2	2	3	2	0	3
12	0	1	0	0	0	0
13	1	3	3	2	0	-
15	0	1	0	1	0	0
16	1	3	3	3	0	2
17	1	2	3	0	0	0
18	0	3	3	3	0	2
19	0	3	3	3	3	3
20	2	-	3	3	3	3
21	-	3	3	3	3	1
22	3	-	3	3	3	3
23	1	-	3	3	3	3
24	2	3	3	3	0	3
25	0	0	2	0	0	0
26	1	3	3	2	3	3
27	1	3	3	0	0	0
28	3	3	3	3	3	2



T A B L A 4a (Continuación)

No. de Compuesto (tabla 1)	Letra clave de la enfermedad (tabla 3)					
	A	B	C	D	E	F
29	1	2	3	0	0	0
30	3	3	3	1	0	2
31	2	3	3	0	0	0
32	-	1	3	-	-	2

Ejemplo 8

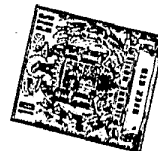
- Se mantuvo el cultivo de Fusarium culmorum en tubos de ensayo inclinados con agar de malta al 2 % y a 20°C. Entre los 13 y 17 días antes de un ensayo del producto químico, el cultivo fué transferido a un abono de harina de maíz, que consistía en 400 gramos de harina de maíz al 5 % en un abono de semillas preparado John Innes contenido en una botella de 284 cc. Las harinas de maíz fueron tapadas con lana de algodón y esterilizadas en un autoclave durante 2 horas, antes de la inoculación. 2 días antes de ensayarse el producto químico, se prepararon las semillas y el suelo. Este último se preparó mezclando las harinas de maíz con el abono preparado John Innes en una relación de dos harinas de maíz a tres cubos de abono (cubos de 9 litros de capacidad).

400913



- 42 -

- Las semillas se prepararon agitando 10 gramos de semillas de trigo en una formulación al 25 % de arcilla caolínica del producto químico (en la cual éste se hallaba bajo la forma de un polvo) o una formulación al 12,5 % de arcilla caolínica (en donde el producto químico se hallaba bajo forma líquida) y en una relación de 100 g peso/peso, por ejemplo, 40 miligramos de la formulación al 25 % sobre 10 gramos de semillas. Para ensayar el producto químico, se colocaron aproximadamente 100 gramos del suelo mezclado en un tiesto de fibra, colocándose 20 semillas en la superficie y otros 100 gramos aproximadamente se colocaron sobre las semillas. Esto se repitió tres veces haciendo un total de cuatro réplicas. Los tiestos se mantuvieron en el invernadero a temperaturas comprendidas entre 16°C y 20°C. Al cabo de 10 días se registró el número de semillas germinadas y al cabo de 17 días se descubrieron las raíces y el número de plantas sanas fue registrado. Estos registros se compararon con semillas sin tratar y semillas tratadas con mercurio (Agrosan) efectuándose los cálculos para obtener la graduación para el control de la enfermedad. Las graduaciones empleadas fueron las mismas que para el ejemplo anterior y los resultados se dan en la tabla 5 siguiente.



T A B L A 5

No. de Compuesto (tabla 1)	Evaluación
6	1
8	1
9	1
12	3
19	2
23	2
27	3

Ejemplo 9

- Se mantuvo el cultivo Rhizoctonia solani en abono de harina de maíz, que consistía en 400 gramos de harina de maíz al 5 % en un abono de semillas preparado John Innes contenido en una botella de 284 cc. La harina de maíz fué taponada con lana de algodón y esterilizada en un autoclave durante 2 horas antes de la inoculación. 9 días antes del ensayo del producto químico, se preparó el suelo mezclando las harinas de maíz con el abono de semillas preparado John Innes, según una proporción de una harina de maíz por 1 $\frac{1}{2}$ cubos del abono preparado (cubos de 9 litros de capacidad). 4 días antes del ensayo del producto químico, éste se mez-

400913

- 44 -



- cló con 400 gramos de suelo en una botella de 1,13 litros en una proporción de 100 ppm peso/peso. Se colocaron aproximadamente 100 gramos del abono de semillas John Innes en un tiesto de fibra, se colocaron ocho semillas de algodón en la superficie, y sobre éstas se colocó 100 gramos del suelo mezclado. Esto fué repetido tres veces produciendo cuatro réplicas en total. Al cabo de 13 días los brotes fueron revisados para detectar la enfermedad. Estas evaluaciones fueron comparadas con semillas sin tratar y se hicieron los cálculos para obtener una graduación para el control de la enfermedad. Las graduaciones empleadas eran las mismas que aquellas de los dos ejemplos anteriores, y los resultados se indican en la siguiente tabla 6.

T A B L A 6

No. de Compuesto (tabla 1)	Graduación
6	2
8	3
15	2
31	1

15. Ejemplo 10

El cultivo de Pythium ultimum se mantuvo a 20°C en un tubo de ensayo inclinado con agar de malta al 2 %. 13 a 17

73473

400913



- días antes del ensayo del producto químico, el cultivo se transfirió a harina de maíz, que consistía en 400 g de harina de maíz al 5 % en un abono para semillas de John Innes contenido en una botella de 0,235 litros. La harina de maíz
5. se tapó con lana de algodón y se esterilizaron en un autoclave durante 2 horas, antes de la inoculación. 2 días antes del ensayo del producto químico, se prepararon las semillas y el suelo. El suelo se preparó mediante mezcla de la harina de maíz con abono para semillas de John Innes en la
10. proporción de 2 de harina de maíz a $3\frac{1}{2}$ cubos de abono (cubos de 9 litros de capacidad). Las semillas se prepararon tamboreando 25 g de guisantes en una formulación de arcilla cao-
línica al 25 % del producto químico (estando el producto químico en forma de polvo) o una formulación de arcilla cao-
línica al 12,5 % (estando el producto químico en forma líquida) en una proporción de 500 partes por millón p/p, por ejemplo 50 mg de formulación al 25 % sobre 25 g de semillas.
15. Para ensayar el producto químico, 100 g aproximadamente del suelo mezclado se colocaron en un tiesto de fibra, se colocaron 20 semillas sobre la superficie y adicionalmente se
20. colocaron 100 g aproximadamente sobre la parte superior de las semillas. Esto se repitió 5 veces haciendo 6 réplicas en total. Los tiestos se mantuvieron en el invernadero entre 16 y 20°C. Después de 10 días se determinó el número de semillas germinadas y transcurridos 17 días se descubrieron
- 25.



- las raíces, si es la que hubo, y se determinó el número de plantas fructíferas. Estas determinaciones se compararon con las semillas sin tratar y con semillas tratadas con tiron y drazoxalcn, efectuándose cálculos para obtener una graduación del control de la enfermedad, expresándose los resultados en la tabla 7 siguiente. Las graduaciones fueron realizadas como en los tres ejemplos anteriores.
- 5.

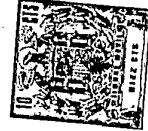
T A B L A 7

No. de Compuesto (tabla 1)	Graduación
8	3
13	3
16	3
27	3

Ejemplo 11

10. Este ejemplo ilustra el empleo de los compuestos de la invención para combatir Verticillium albo-atrum (mar-chitado) en forma sistémica.

15. El compuesto químico a ensayar se incorpora en abono para semillas estéril de John Innes en una proporción de 100 ppm en peso de suelo. El suelo y el compuesto químico se mezclan completamente, en jarras de polvo de cristal, mol-



turando con bolas las jarras durante 20 minutos. Las jarras se dejan entonces reposar durante dos días.

5. Cuatro tiestos de plástico, de 38,10 mm de diámetro, de réplicas, se llenan hasta la mitad con abono para semillas de John Innes esteril y en cada tiesto se colocan entre 6 y 10 semillas de algodón. Las semillas de algodón se cubren entonces con el suelo al que se ha incorporado el compuesto químico. Las semillas se incuban entonces a 30°C durante 3-4 semanas.
10. Se prepara una suspensión de esporas de Verticillium albo-atrum y se lava dos veces usando agua esteril. La concentración de la suspensión de esporas se ajusta para dar 10⁸ esporas por mililitro.
15. Las plantas de algodón de los tiestos se reducen para dar 4 plantas por tiesto. Uno de los tiestos de los de 4 réplicas se coloca sobre un lado para actuar como un ensayo fitotóxico para el compuesto químico.
20. Las plantas de los restantes tres tiestos de réplicas son inyectadas con 0,1 ml de suspensión de esporas en el tejido vascular del tallo, a 25,4 mm por encima del nivel del suelo, empleando una jeringa esteril.
25. Las evaluaciones se hacen sobre las plantas una semana más tarde. Se lleva a cabo el examen visual de síntomas de marchitado y manchado pardo sobre el tejido vascular y se registra el número de plantas sanas. Los tra-



tamientos químicos se gradúan en una escala de 0 a 3, indicando un grado de 3 un buen control de Verticillium alboatrum, mientras que un grado de 0 indica ningún control apreciable de la enfermedad cuando se compara con un control sin tratar. Los resultados se indican en la siguiente tabla 8.

5.

T A B L A 8

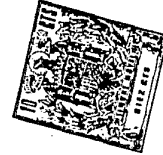
No. de Compuesto (tabla 1)	Graduación
12	2
16	2
23	3

Ejemplo 12

10.

Se investigó, mediante ensayos in vitro, la actividad del compuesto de la invención contra una amplia variedad de enfermedades bacteriales de las plantas y enfermedades saprofiticas fungales de post-recogida, en la forma siguiente. Se disolvieron o suspendieron 5 mg del compuesto a ensayar en 10 cc de acetona y se añadieron 2 cc de esta solución o suspensión a 18 cc de agar nutriente (para la enfermedad bacterial) ó 16 cc de agar de malta al 2 % (para

15.



- la enfermedad fungal), para dar una concentración final de 50 partes por millón del compuesto a ensayar. Al agar de malta se añadieron 2 cc de un preparado de estreptomina que contenía 100 unidades/cc, para evitar la contaminación bacteriana de los ensayos fungales. Los preparados de agar fueron secados durante la noche en platos de petri y a la mañana siguiente se inocularon con la enfermedad bacteriana o fungal empleando un inoculador de multipuntos. La actividad antibacteriana se evaluó después de 5 días y la actividad antifungal después de 6 días.

- Los resultados de los ensayos se indican a continuación en la tabla 10 (actividad antibacteriana) y en la tabla 11 (actividad antifungal). La graduación de los resultados es como en el ejemplo 6 anterior. En la tabla 9 se indican los nombres de los organismos de la enfermedad

T A B L A 9

Organismo de la enfermedad bacteriana	Clave tabla 7	Organismo de la enfermedad fungal	Clave tabla 9
<i>Agrobacterium tumefaciens</i>	B1	<i>Nigrospora sphaerica</i>	F1
<i>Corynebacterium michiganense</i>	B2	<i>Phytophthora citrophthora</i>	F2

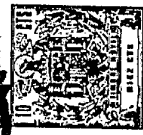
400913

- 50 -



T A B L A 9 (Continuación)

Organismo de la enfermedad bacterial	Clave tabla 7	Organismo de la enfermedad fungal	Clave tabla 9
<i>Erwinia carotovora</i>	B4	<i>Alternaria citri</i>	F3
<i>Xanthomonas oryzae</i>	B5	<i>Diplodia natalensis</i>	F4
<i>Pseudomonas syringae</i>	B6	<i>Phomopsis citri</i>	F5
<i>Streptomyces scabies</i>	B7	<i>Ceratocystis paradoxa</i>	F6
<i>Pseudomonas mors-prunorum</i>	B8	<i>Gloeosporium musarum</i>	F7
<i>Pseudomonas phaseolicola</i>	B9	<i>Penicillium digitatum</i>	F8
<i>Erwinia amylovora</i>	B10	<i>Phoma exigua</i>	F9
		<i>Botrytis tulipae</i>	F10
		<i>Botrodiploia theobromae</i>	F11
		<i>Fusarium caeruleum</i>	F12



T A B L A 10

Compuesto No. Tabla 1	Clave de la enfermedad (tabla 6)									
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	D10
1	2	2	2	1	0	3	2	0	0	0
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	3	2	3	2	0	3	2	0	0	3
6	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0
8	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
9	3	3	3	2	2	2	2	0	0	2
10	0	2	0	0	1	2	2	0	0	0
11	2	3	0	0	2	0	2	0	0	0
12	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0
15	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0
16	3	3	3	2	3	3	3	3	2	3
19	0	2	0	1	1	1	0	0	0	0
21	0	2	0	0	2	3	0	0	0	0
22	1	2	0	1	1	2	1	0	0	0
23	0	2	0	0	0	2	0	0	0	0
26	0	2	1	0	1	2	1	0	0	0
27	3	2	2	2	3	2	2	0	0	0



T A B L A 11

Compuesto No. tabla 1	Clave de la enfermedad (tabla 6)											
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12
1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
8	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
9	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	3	-
10	3	3	3	3	3	1	1	3	3	3	3	3
11	3	3	3	3	3	2	1	3	3	3	3	3
15	2	3	2	0	2	0	3	3	2	2	2	0
16	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
19	3	3	3	3	3	1	3	3	3	3	3	3
21	3	3	3	0	3	0	0	0	2	2	3	0
22	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
23	3	3	3	0	3	0	3	3	3	3	3	0
26	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
27	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
28	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
29	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
30	3	3	3	0	3	3	0	0	3	3	3	0

**POOR
QUALITY**

400913



Ejemplo 13

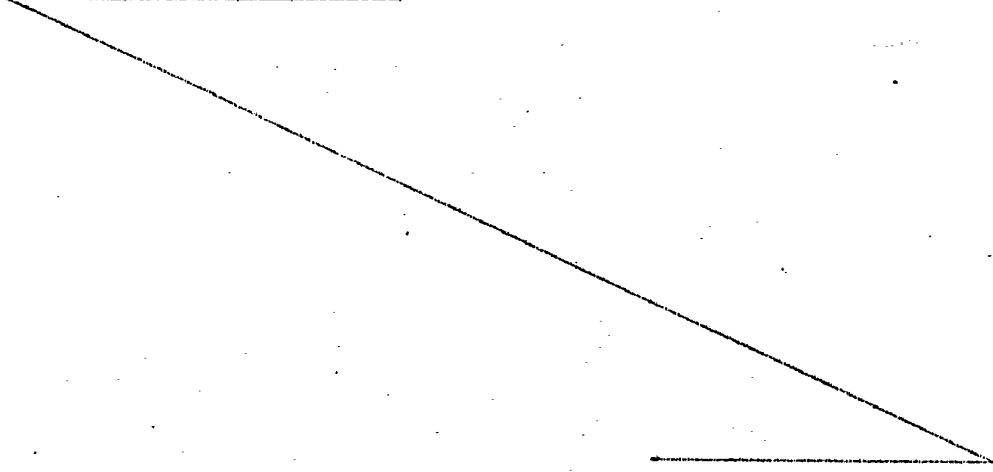
El siguiente ensayo ilustra las propiedades herbicidas de otros compuestos según la invención. Los compuestos fueron formulados para el ensayo descrito a continuación, molturándolos con bolas en agua que contenía 2 % de "Dispersol T".

5. ("Dispersol T" es una marca registrada de un agente de superficie activa que comprende metileno-dinaftaleno-sulfonato).

Las suspensiones así obtenidas se diluyeron con agua y se pulverizaron en una proporción correspondiente a

10. 1.123 l/ha sobre (a) tiestos de abono que habían sido previamente sembrados con semillas de lechuga, tomate, trigo y maíz (ensayo de pre-emergencia) y (b) plantas jóvenes de lechuga, tomate, trigo y maíz que crecían en tiestos (ensayo de post-emergencia). La proporción de aplicación de los compuestos fue equivalente a 10 kg/ha. Después de 14 días se evaluó

15. el daño de las plantas en una escala de 0 a 3, en la que 0 representa un daño inferior al 25 % y 3 representa un daño del 75 al 100 %, representando la última cifra la destrucción total. Los resultados se indican en la tabla 12.



400913

- 54 -



T A B L A 12

No. de Compuesto (tabla 1)	Pre-emergencia				Post-emergencia			
	Lechuga	Tomate	Trigo	Maíz	Lechuga	Tomate	Trigo	Maíz
1	3	3	3	3	3	0	0	0
2	3	3	3	0	1	2	0	1
3	3	3	1	1	3	3	0	3
4	3	3	2	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	2	0	0	0
8	2	2	2	0	0	0	0	0
10	2	2	3	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	2	0	0	0
14	3	0	0	0	1	1	0	0
16	3	1	0	0	0	0	0	0
17	3	1	1	0	3	3	0	1
19	3	2	0	0	3	2	0	0
20	3	3	0	0	0	0	0	0
21	3	3	3	1	0	0	0	0
22	3	3	0	0	1	1	0	0
24	3	3	0	0	0	0	0	0
27	1	0	0	0	3	1	0	0
28	3	0	0	0	3	3	0	0
29	1	0	0	0	3	1	0	0
30	3	3	0	0	0	0	0	0
31	0	0	0	3	0	1	0	0

**POOR
QUALITY**

400913

5. Algunos compuestos fueron pulverizados sobre otro grupo de especies de plantas en una proporción de 5 kg/ha en un ensayo realizado del mismo modo que el ensayo anterior; los resultados se indican en la tabla 13 siguiente, y se gradúan en una escala de 0 a 5, donde 0 representa ningún efecto y 5 representa la destrucción completa.

T A B L A 13

No. de compuesto (tabla 1)	Pre-emergencia								Post-emergencia							
	Sb	Ka	Ca	Guisan te	On	Bar	Ri	Avena	Sb	Ka	Ca	Guisan te	On	Bar	Ri	Avena
1	4	5	5	5	-	3	-	3	0	1	2	0	0	0	0	0
2	5	5	5	5	5	2	4	2	4	4	4	1	0	0	0	0
3	0	4	5	0	-	2	4	3	0	3	1	0	-	0	0	0
4	3	1	4	0	-	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
17	1	0	0	0	4	0	0	0	1	3	3	0	0	0	2	0
19	0	0	0	0	-	0	0	0	2	1	3	3	0	0	0	0
20	4	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
21	4	0	4	0	5	0	1	2	2	0	0	0	0	1	0	0
22	4	0	4	0	-	0	0	0	4	2	4	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	3	1	0	0	0	0
30	4	0	3	0	4	0	5	0	1	0	0	0	0	0	0	0

400913

- 56 -



Las abreviaturas usadas en la tabla 13 tienen los siguientes significados:

	<u>Abreviatura</u>	<u>Planta</u>
	Sb	azúcar de remolacha
5.	Ka	bretones
	Ca	repollo
	On	cebolla
	Bar	cebaza
	Ri	arroz

10. Los siguientes ejemplos ilustran las composiciones pesticidas de la invención.

Ejemplo 14

Este ejemplo ilustra un concentrado que comprende un aceite miscible que es fácilmente convertible por dilución con agua en un preparado líquido adecuado para fines de pulverización.

El concentrado tiene la siguiente composición:

	<u>% en peso</u>
Compuesto No. 2 (tabla 1)	25,0
20. "LUBROL" L (condensado de alquil-fenol/óxido etilénico; "Lubrol" es una marca registrada)	2,5
Dodecilmencenosulfonato cálcico	2,5
"AROMASOL" H (disolvente de alquil-benceno; "Aromasol" es una marca registrada)	70,0
25.	<hr/> 100,0 <hr/>

Ejemplo 15

Este ejemplo ilustra también un concentrado que se encuentra en forma de un aceite miscible. La composición de este concentrado es la siguiente:

	<u>% en peso</u>
5. Compuesto No. 8 (tabla 1)	25,0
"LUBROL" L ("Lubrol es una marca registrada)	4,0
Dodecilmencenosulfonato cálcico	6,0
10. "AROMASOL" H ("Aromasol es una marca registrada)	65,0
	<hr/> 100,0 <hr/>

Ejemplo 16

Este ejemplo ilustra un polvo humectable que tiene la siguiente composición:

	<u>% en peso</u>
15. Compuesto No. 10 (tabla 1)	25,0
Silicato sódico	5,0
Idgnosulfonato cálcico	5,0
Arcilla caolínica	65,0
20.	<hr/> 100,0 <hr/>

Ejemplo 17

Este ejemplo ilustra un fluido pulverizable que comprende una mezcla consistente en un 25 % en peso de compuesto No. 4 de la tabla 1 y un 75 % en peso de xileno.

Ejemplo 18

- Este ejemplo ilustra un polvo espolvoreable que se puede aplicar directamente a las plantas u otras superficies y comprende 1 % en peso del compuesto No. 6 de la tabla 1 y 99 % en peso de talco.
- 5.

Ejemplo 19

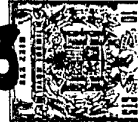
- Se mezclaron en un mezclador adecuado 25 partes en peso del compuesto No. 6 de la tabla 1, 65 partes en peso de xileno y 10 partes de un alcohol de alquilarilpolicl-éter ("Triton" X-100; "Triton" es una marca registrada). De esta forma se obtuvo un concentrado en emulsión que se podía mezclar con agua para producir una emulsión apropiada para su empleo en aplicaciones agrícolas.
- 10.

Ejemplo 20

- Se mezclaron completamente 5 partes en peso del compuesto No. 4 de la tabla 1, en un mezclador apropiado, con 95 partes en peso de talco. De esta forma se obtuvo un polvo de espolvoreo.
- 15.

Ejemplo 21

- Se mezclaron completamente 10 partes en peso del compuesto No. 10 de la tabla 1, 10 partes de un condensado de octilfenol-óxido de etileno ("Lissapol" NX; "Lissapol" es una marca registrada) y 80 partes en peso de alcohol de diacetona. De esta forma se obtuvo un concentrado que, al mezclarlo con agua, dió una dispersión acuosa idónea para aplicacio-
- 20.
- 25.



nes en forma de pulverización para combatir plagas de insectos.

Ejemplo 22

5. Este ejemplo ilustra una formulación líquida concentrada en forma de emulsión. Se mezclaron entre sí los ingredientes indicados a continuación en las proporciones expuestas y se agitó la mezcla hasta que se formó la dispersión de los componentes.

	<u>% en peso</u>
10. Compuesto No. 21 (tabla 1)	20
"LUBROL" L ("Lubrol" es una marca registrada)	17
Dodecibencenosulfonato cálcico	3
Dicloruro de etileno	45
15. "AROMASOL" H ("Aromasol" es una marca registrada)	15
	<hr/>
	100
	<hr/>

Ejemplo 23

20. Se molieron los ingredientes indicados a continuación en las proporciones indicadas para producir una mezcla en polvo fácilmente dispersable en líquidos.

	<u>% en peso</u>
Compuesto No. 5 (tabla 1)	50
"DISPERSOL" T ("Dispersol" es una marca registrada)	5
25. Arcilla caolínica	45
	<hr/>
	100
	<hr/>



Ejemplo 24

Se preparó una composición en forma de granulos facilmente dispersables en un líquido (agua por ejemplo) moliendo juntos los cuatro primeros ingredientes indicados a continuación en presencia de agua y después se incorporó el acetato sódico. Se secó la mezcla y después se incorporó el acetato sódico. Se secó la mezcla y después se pasó por un tamiz del tamaño 44-100 de malla, Normas Británicas, para obtener el tamaño deseado de gránulos.

10.		<u>% en peso</u>
	Compuesto No. 16 (tabla 1)	50
	Dispersol T	12,5
	Lignosulfonato cálcico	5
	Dedecilbencenosulfonato cálcico	12,5
15.	Acetato sódico	20
		<hr/>
		100
		<hr/>

Ejemplo 25

Se preparó una composición apropiada para recubrimiento de semillas mezclando los tres ingredientes que se indican a continuación en las proporciones expuestas.

		<u>% en peso</u>
	Compuesto No. 28 (tabla 1)	80
	Aceite mineral	2
	Arcilla caolínica	18
		<hr/>
25.		100
		<hr/>



Ejemplo 26

Se preparó una composición apropiada para recubrimiento de semillas mezclando los tres ingredientes que se indican a continuación en las proporciones expuestas.

5.

	<u>% en peso</u>
Compuesto No. 22 (tabla 1)	80
Aceite mineral	2
Arcilla caolínica	18
	<hr/>
	100
	<hr/>

10.

Ejemplo 27

Se preparó una composición granular disolviendo el ingrediente activo en un disolvente, nebulizando la solución obtenida sobre los gránulos de piedra pómez y dejando que se evaporara el disolvente.

15.

	<u>% en peso</u>
Compuesto No. 2 (tabla 1)	5
Gránulos de piedra pómez	95
	<hr/>
	100
	<hr/>

Ejemplo 28

20.

Se preparó una dispersión acuosa mezclando y moliendo los ingredientes indicados a continuación en las proporciones expuestas.

400913



- 62 -

	<u>% en peso</u>
Compuesto No. 3 (tabla 1)	40
Lignosulfonato cálcico	10
Agua	50
	<hr/>
	100
	<hr/>

A continuación se indican las composiciones de sustancias representadas por las varias marcas y nombres comerciales citadas en los ejemplos anteriores.

- "LUBROL" L es un condensado de 1 mol de nonilfenol con 13 moles de óxido de etileno.
10. "AROMASOL" H es una mezcla disolvente de alquilbencenos.
- "DISPERSOL" T es una mezcla de sulfato sódico y un condensado de formaldehído con la sal sódica de ácido naftalensulfónico.
- "LISSAPOL" NX es un condensado de 1 mol de nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno.

N O T A

15. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud
20. de patente presentada en Inglaterra con el nº 7292/71 de 19 de marzo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vi-

- 64 - 400913

18



caracterizado porque se mezcla uno o más compuestos que tienen actividad biológica.

5. 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se mezcla un material fertilizante.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se mezcla de 0,0001 a 85 % en peso del derivado de difenilamina.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se mezcla de 10 a 85 % en peso del derivado de difenilamina.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se mezcla de 0,0001 a 1,0 % en peso del derivado de difenilamina.

15. 7.- Procedimiento para la obtención de composiciones pesticidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 64 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid,

18 MAYO 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
S. S. Elmadet, S. G. G. G. Ferroladas

me