



Int. Cl. C07D 1/10 IN

PATENTE  
DE  
INVENCION

106151

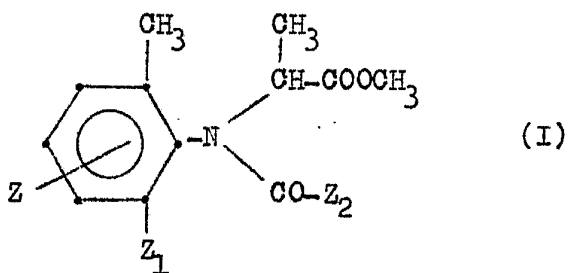
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HALOACILANILIDAS"  
a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en  
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a los compuestos de  
la fórmula

5.



en la que

10.

Z significa hidrógeno o metilo,  
Z<sub>1</sub> significa metilo octilo



y

Z<sub>2</sub> significa un grupo alquílico de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> substituido por un átomo de cloro, de bromo o de yodo,

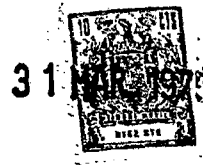
5. al procedimiento para la preparación de estos compuestos, a los agentes microbicidas que contienen estos nuevos compuestos como materias activas y asimismo al procedimiento para combatir las bacterias y los hongos fitopatógenos con empleo de los compuestos de la fórmula I.
10. Por grupo alquílico de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> deben entenderse etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y butilo secundario.
- En la solicitud de patente alemana nº 2.212.268 se indica en términos generales que los ésteres anilinoalcanocarboxílicos N-haloacilados tienen acción
15. herbicida selectiva. Pero tan solo se mencionan nominalmente y se justifican como herbicidas algunos ácidos 2,6-dialquilanilinoacéticos N-haloacetilados y sus ésteres. De su acción microbicida, y en particular fitofungicida,
20. no se dan indicaciones.
- El grupo de N-(1'-metoxicarboniletíl)-N-haloacil-2,6-dialquilanilinas de la fórmula I de este invento no ha sido descrito hasta ahora en la literatura y es por tanto nuevo. Resulta extraordinariamente sorprendente
25. que este grupo, al contrario que los ácidos anilinoacéticos y ésteres de ácidos anilinoacéticos de la solicitud de patente alemana 2.212.268, descritos ya antes, presentan fuertes propiedades fitofungicidas.



Así, los compuestos con la estructura química característica de la fórmula I tienen acción tanto preventiva contra los hongos fitopatógenos en las plantas de cultivo, como, por ejemplo, en los cereales, el maíz, el arroz, las hortalizas, la remolacha azucarera, la soja, los cacahuetes, los frutales y las plantas ornamentales, pero sobre todo en la vid, el lúpulo, las cucurbitáceas, (pepinos, calabazas y melones) y las solánáceas como las patatas, el tabaco y los tomates, lo mismo que en los cultivos de bananas, cacao y caucho natural.

Con estas materias activas es posible atajar o exterminar los hongos que aparecen en las plantas o partes de los vegetales (frutos, flores, hojas, tallos, bulbos y raíces), además de que también quedan libres de tales hongos las partes de los vegetales que van creciendo más tarde. Dichas materias activas son eficaces contra los hongos fitopatógenos pertenecientes a las clases siguientes: ascomicetos (Erysiphaceae); basidiomicetos, como, principalmente, los hongos de la roya; y hongos imperfectos (como Moniliales); pero en especial contra los oomicetos pertenecientes a la clase de los ficomicetos, como Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Pythium o Plasmopara. Además de eso, los compuestos de la fórmula I tienen acción sistémica.

Por otra parte, se los puede utilizar como mordientes para el tratamiento de las semillas (frutos, bulbos y granos) y de los plantones con el fin de protegerlos de las infecciones micóticas, así como para comba-



tir los hongos fitopatógenos que aparecen en el terreno.

Para ensanchar o modificar el espectro de acción, las materias activas de la fórmula I pueden ser mezcladas con otros fungicidas, bactericidas, fungistáticos

5. y bacteriostáticos ya conocidos, lo mismo que con insecticidas, acaricidas y herbicidas, y en virtud de su acción sistémica, que permite la aplicación al terreno, también con nematocidas, molusquicidas o rodenticidas, con lo cual se consiguen en parte acciones acrecentadas por sinergismo.
- 10.

Un grupo preferido de estos compuestos microbicidas lo constituyen los de la fórmula I en que  $Z_1$  significa metilo. Este grupo se designa como grupo de compuestos Ia.

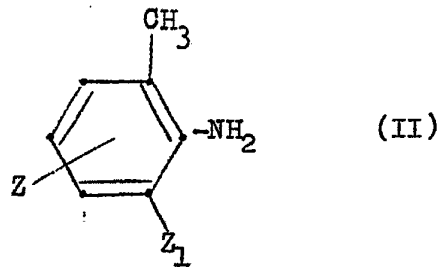
15. Otros grupo de compuestos de la fórmula I importante en el aspecto microbicida lo constituyen aquellos en los que Z significa hidrógeno y  $Z_1$  significa metilo o etilo, mientras que  $Z_2$  representa un grupo  $\begin{matrix} -CH-R \\ | \\ Y \end{matrix}$
20. (donde R denota metilo o etilo e Y denota cloro o bromo). Este grupo se designa como grupo de compuestos Ib.

- Los compuestos de la fórmula I tienen un átomo de carbono asimétrico en la cadena lateral de éster propiónico. Los compuestos de las fórmulas I, Ia y Ib en la configuración D poseen la acción microbicida más intensa y por lo tanto son preferidos. En la cadena lateral haloalquílica  $Z_2$  puede hallarse en una parte de los compuestos, según la substitución, un segundo átomo de carbono asimétrico. Si en la preparación no se emplea
- 25.

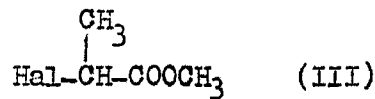
ningún material de partida ópticamente activo, se llega forzosamente a una mezcla de diastereómeros. Siempre que en lo que sigue no se haga constar otra cosa, al mencionar una de las materias activas de la fórmula I se alude en todos los casos a la mezcla de diastereómeros.

La preparación de los compuestos se efectúa por ejemplo mediante reacción al principio de una anilina de la fórmula II

10.

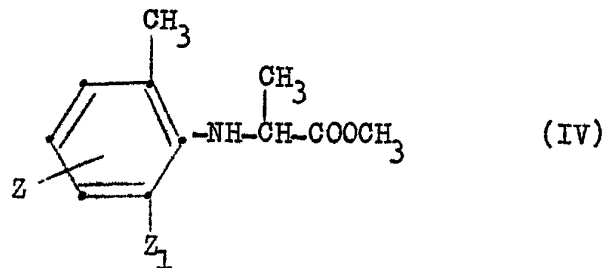


15. con el éster metílico de ácido alfa-halopropiónico deseado III



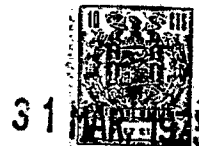
y reacción conforme al invento del compuesto de la fórmula IV

20.



25.

con el ácido haloalcancarboxílico  $\text{HOOC}-\text{Z}_2$  deseado o res-



pectivamente con su haluro de ácido, anhídrido de ácido, éster o amida reactivos, preferentemente con el haluro o el anhídrido del ácido cloro-, bromo- o yodo-alcancarboxílico que entre en cuenta en cada caso.

5. En las fórmulas anteriores, Z, Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> tienen el significado que se les ha asignado para la fórmula I, mientras que "Hal", en la fórmula III, representa halógeno (de preferencia, cloro o bromo). En calidad de haluros de ácido se prefieren los cloruros de ácido o los bromuros de ácido.

10.

Las reacciones pueden realizarse en presencia o ausencia de disolventes o diluentes inertes para los componentes de la reacción entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes: hidrocarburos alifáticos o aromáticos, como el benceno, el tolueno, los xilenos y el éter de petróleo; hidrocarburos halogenados, como el clorobenceno, el cloruro de metileno, el cloruro de etileno y el cloroforno; éteres y compuestos etéreos, como el éter dialquílico, el dioxano y el tetrahidrofurano; nitrilos, como el acetonitrilo; amidas N,N-dialquiladas, como la dimetilformamida; ácido acético anhídrido; sulfóxido de la dimetilo; cetonas, como/metiletilcetona, y mezclas de tales disolventes entre sí.

15.

20.

25. Las temperaturas para la reacción se hallan entre 0° y 180°C, y preferentemente entre 20° y 100°C, En muchos casos, especialmente cuando se emplean haluros de haloacetilo, la haloacetilación se realiza en presencia de un agente aceptor de ácido o de un agente de condensa-



5. ción. Como tales están indicadas las aminas terciarias, como las trialkilaminas (por ejemplo, la tiretilamina), la piridina y las bases piridínicas, o bien bases inorgánicas, como los óxidos y los hidróxidos, los hidrocarbonatos y los carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, lo mismos que el acetato sódico. En calidad de aceptor de ácido puede servir además un exceso del derivado anilínico correspondiente de la fórmula II.

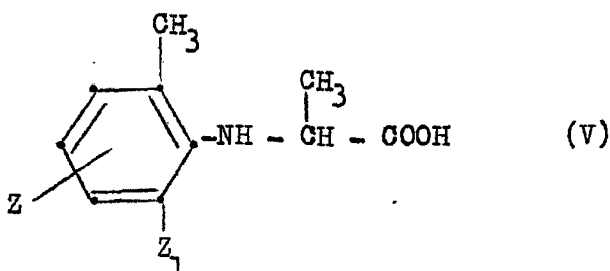
10. La reacción puede efectuarse también sin agente aceptor de ácido, en cuyo caso está indicado en algunas ocasiones el paso de nitrógeno para expulsar el haluro de hidrógeno formado. Si la reacción se efectúa sin agente aceptor de ácido, la dimetilformamida actúa normalmente en forma catalizante.

15. Detalles para la preparación de los productos intermediarios de la fórmula IV pueden tomarse de los métodos que en general están expuestos para la preparación de ésteres de ácidos anilino-alcánicos en los órganos de publicación siguientes:

20. J. Org. Chem. 30, 4101 (1965),  
Tetrahedron 1967, 487,  
Tetrahedron 1967, 493.

25. Para la preparación de las formas ópticas puras de la fórmula I se prepara, por ejemplo a partir de la anilina de la fórmula II y el ácido alfa-halopropiónico (por ejemplo, el ácido alfa-bromopropiónico), el ácido anilino-propiónico racémico respectivo de la fórmula V

---



10. y se le hace reaccionar, de manera ya conocida, con una base nitrogenada ópticamente activa. Mediante cristalización fraccionada de la sal obtenida y liberación consecutiva del antípoda óptico D, eventualmente repitiendo también la reacción con la base ópticamente activa, se logra una de las formas enantioméricas del compuesto de la fórmula V respectivo. De éste se puede formar luego de la manera ordinaria (por ejemplo, en presencia de HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con metanol) el éster ópticamente activo IV. De manera análoga se pueden transformar también los ácidos haloalcancarboxílicos de la fórmula HOOC-Z<sub>2</sub> necesarios para la formación de las anilidas de la fórmula I, siempre que dispongan dichos ácidos de un átomo de carbono asimétrico, con ayuda de una base nitrogenada ópticamente activa en una de las dos formas enantioméricas, las cuales a su vez pueden hacerse reaccionar con un éster ópticamente activo de la fórmula IV. Así es posible preparar premeditadamente los diferentes diastereómeros de la fórmula I.
- 15.
- 20.
- 25.

En calidad de base orgánica ópticamente activa entra en cuenta, por ejemplo, la alfa-feniletilamina.

En lugar de la cristalización fraccionada,

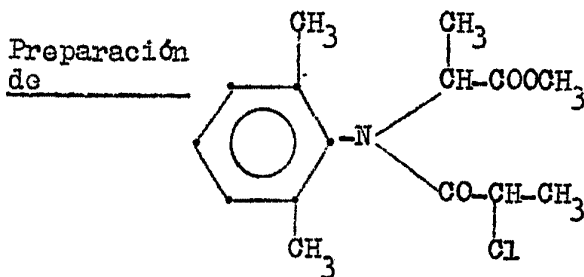
las formas enantioméricas D de la fórmula IV pueden sintetizarse también si se diazoa en presencia, por ejemplo, de HCl o HBr el grupo amínico de la L-alanina que se presenta en la naturaleza y se le cambia así por halógeno,

- 5. con disociación de N<sub>2</sub> y retención de la configuración L, se esterifica a continuación con metanol y luego se hace reaccionar con la anilina de la fórmula II, lo que produce predominantemente inversión hacia las configuraciones D de la fórmula IV (J. Am. Chem. 76,6065).

- 10. La preparación de las materias activas de la fórmula I se ilustra con los Ejemplos 1 y 2 que siguen, en los cuales las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

15.



20.

N-(1'-metoxicarbonil-etil)-N-alfa-cloropropionil-  
-2,6-dimetilanilina (D,L)

- a) Preparación del producto intermedio éster metílico de ácido alfa-(2,6-dimetilanilino)-propiónico.

25.

Se agitaron a 140° de temperatura del baño de aceite 67 g de 2,6-dimetilanilina, 125 g de éster metílico de ácido alfa-bromopropiónico y 53 g de NaHCO<sub>3</sub> durante 17 horas, y después del enfriamiento se diluyó con 300 cc de éter. Después de dos lavadps con agua,



5. se secó sobre sulfato sódico el extracto etéreo y se filtró. Una vez separados por destilación en vacío de chorro de agua el éster y el éster metílico de ácido alfa-bromopropiónico sobrante, se destiló el producto bruto; punto de ebullición: 98° / 0,8 Torr.

b) 51,8 g del éster propiónico preparado según a) y 35 g de cloruro alfa-cloropropiónico se añadieron con agitación a 300 cc de clorobenceno, lo que hizo que la temperatura de la mezcla reaccional subiera hasta 40°.

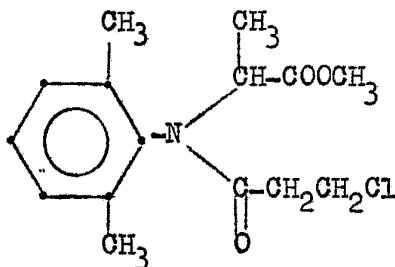
10. Después de añadir 2 cc de dimetilformamida, se calentó en reflujo por dos horas y se separó el clorobenceno por destilación en vacío. El producto bruto se hizo cristalizar por trituración con éter de petróleo.

15. Después de la recristalización en tolueno, la mezcla de diastereómeros, que en la muestra recristalizada se hallaba según el espectro NMR en la relación de 2:3 aproximadamente, fundió entre 108 y 110°. (Compuesto nº 1).

Ejemplo 2

20.

Preparación de



25.

N-(1-metoxicarbonilet)-N-(beta-cloroetilecarbonil)-  
-2,6-dimetilanilina (Compuesto nº 13)



- A 74 g de N-(1-metoxicarboniletíl)-2,6-dimetilanilina en 300 cc de clorobenceno se añadieron a gotas 57 g de cloruro de ácido 3-cloropropiónico en 200 cc de clorobenceno. Una vez remitida la reacción débilmente exotérmica, se añadieron 2 cc de dimetilformamida y se calentó la mezcla en reflujo durante cuatro horas. Después del enfriamiento se lavó la mezcla reaccional dos veces con solución diluida de sosa y dos veces con agua, se la secó sobre sulfato sódico, se la filtró y se separó el disolvente por destilación en el evaporador giratorio. Después de la recristalización en éter de petróleo, el compuesto presentó un punto de fusión de 69-71°.

- De manera análoga a la del Ejemplo 1, a), se prepararon también como productos intermediarios los ésteres metílicos de ácido propiónico siguientes:
- |                                  |                          |
|----------------------------------|--------------------------|
| alfa-(2-etil-6-metilanilino)-    | p.e. 88-90° / 0,01 Torr  |
| alfa-(2-etil-3,6-dimetilanilino) | p.e. 96-99° / 0,03 Torr  |
| alfa-(2,3,6-trimetilanilino)     | p.e. 83-85° / 0,03 Torr; |
|                                  | 144-146°/9 Torr          |
| alfa-(2,4,6-trimetilanilino)     | p.e. 88-90°/0,04 Torr    |
| alfa-(2-etil-5,6-dimetilanilino) | p.e. 87-90°/0,04 Torr.   |

- De este modo o por uno de los métodos indicados antes se preparan los compuestos de la fórmula I que siguen; los compuestos yodados, por ejemplo, especialmente aptos como fungicidas del terreno y/o mordientes, pueden prepararse a partir de los compuestos clorados, cambiando el halógeno con yoduro alcalino ( $Z_1$  = posición 6).

31 1975

Comp. nº	Z	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Constante física
1	H	CH <sub>3</sub>	-CH-CH <sub>3</sub>   Cl	p.f. 108-110º
5. 2	H	CH <sub>3</sub>	-CH-CH <sub>3</sub>   Br	p.e. 148-152º/ 0,05 Torr
3	H	CH <sub>3</sub>	-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   Cl	p.e. 143-145º/ 0,1 Torr
4	H	CH <sub>3</sub>	-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   Br	p.e. 140-142º/ 0,1 Torr
10. 5	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH-CH <sub>3</sub>   Cl	p.e. 127-130º/ 0,03 Torr
6	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH-CH <sub>3</sub>   Br	p.e. 149-159º/ 0,07 Torr
7	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   Cl	p.e. 140-142º/ 0,1 Torr
15. 8	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   Br	p.e. 147-149º/ 0,1 Torr
9	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	p.e. 150-152º/ 0,03 Torr
10	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	p.e. 158-162º/ 0,03 Torr
11	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	viscoso
20. 12	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	viscoso
13	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	p.f. 69-71º
14	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	p.f. 85-89º
15	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	semicristalino
16	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	viscoso
25. 17	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	p.f. 99-100º
18	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	viscoso
19	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	viscoso
20	H	CH <sub>3</sub>	-CH-CH <sub>3</sub>   J	p.e. 156-159º/ 0,02 Torr
21	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH-CH <sub>3</sub>   J	p.e. 162-164º/ 0,01 Torr



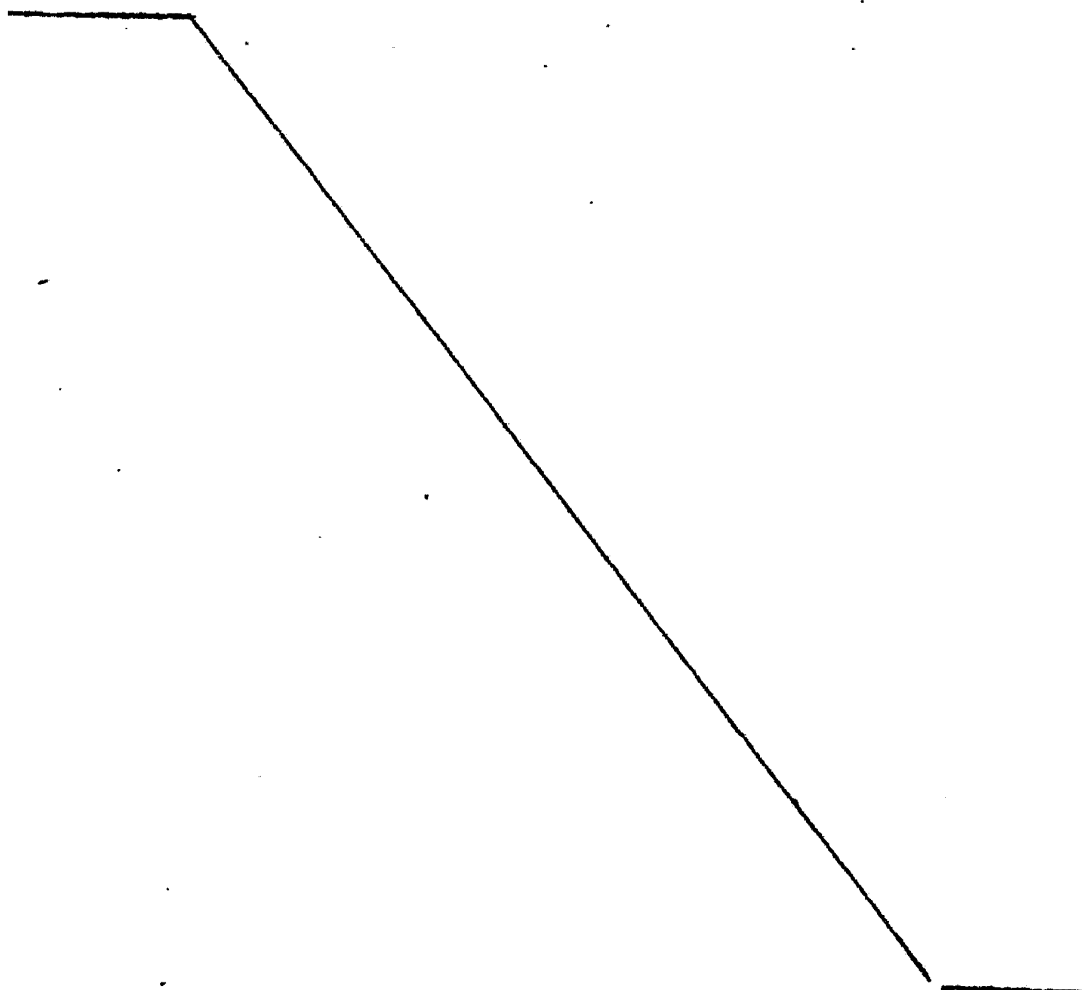
Comp. nº	Z	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Constante física
	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH-CH <sub>3</sub>   J	p.e. 171-175° / 0,02 Torr .
5.	H	CH <sub>3</sub>	-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   J	viscoso
	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   J	semicrista- lino
	H	CH <sub>3</sub>	-CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   Cl	aceite n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = = 1,5275
10.	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   Cl	viscoso
	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   Cl	viscoso
	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   Cl	semicri- talino
15.	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   Cl	p.e. 172-174°/ 0,08 Torr .
	4-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   Cl	p.e. 152-154°/ 0,04 Torr .
	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   Cl	semicrista- lino
20.	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   Cl	p.e. 161-163°/ 0,02 Torr .
	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   Cl	viscoso
	H	CH <sub>3</sub>	- C $\begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$   Cl	p.e. 67-69°
25.	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CHCH <sub>3</sub>   Cl	p.e. 120-112°



Comp. Nº	Z	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Constante física
36	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	p.e. 158-164°/ 0,03 Torr.
37	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CHCH <sub>3</sub>   Cl	p.e. 137-139°/ 0,04 Torr
38	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CHCH <sub>3</sub>   J	viscoso
39	5-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CHCH <sub>3</sub>   Cl	viscoso
40	5-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CHCH <sub>3</sub>   J	p.e. 155-157°/ 0,03 Torr

5.

10.





Para el ensanchamiento de su espectro de acción, los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse junto con otras materias apropiadas de actividad pesticida o favorecedoras del crecimiento vegetal.

5. Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse por sí solos o junto con vehículos apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias minerales naturales o regeneradas, disolventes dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes o abonos.
- 10.

15. El contenido de materia activa en los agentes aptos para la expedición comercial se halla entre 0,1 y 90 %.

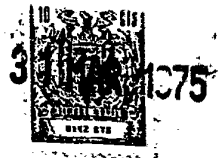
20. Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I pueden hallarse en las formas de presentación siguientes (Los porcentajes entre paréntesis indican las cantidades ventajosas de materia activa);

Presentaciones sólidas:

25. Agentes de espolvoreo y de esparcimiento (hasta 10 %);  
granulados, granulados de envoltura,  
granulados de impregnación y granulados homogéneos (1 a 80 %)

Presentaciones líquidas:

- a) Concentrados de materia activa dispersables en agua:



- Polvos para aspersiones (polvos humectables)  
y pastas (25 a 90 % en envase comercial);  
0,01 a 15 % en solución lista para el uso);  
concentrados de emulsión y de solución  
5. (10 a 50 %; 0,01 a 15 % en solución lista  
para el uso);  
b) Soluciones (0,1 a 20 %).

- Las materias activas de la fórmula I pertene-  
cientes a este invento pueden formularse de la manera  
siguiente, por ejemplo:  
10.

Agentes de espolvoreo:

Para preparar: a) un agente de espolvoreo  
al 5 % y b) un agente de espolvoreo al 2 %, se emplean  
las materias siguientes:

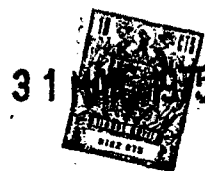
15. a) 5 partes de la materia activa y  
95 partes de talco;  
b) 2 partes de la materia activa  
1 parte de ácido silícico finamente disperso y  
97 partes de talco.

20. Se mezclan las materias activas con las  
materias de vehículo y se muele; en esta forma se las  
puede espolvorear para la aplicación.

Granulado:

- Para preparar un granulado al 5 % se emplean  
25. las materias siguientes:

5 partes de materia activa  
0,25 partes de epíclorohidrina  
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico  
3,50 partes de polietilenglicol y



91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

Se mezcla la ~~substancia~~ ~~activa~~ con la epícloro-hidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre caolín y a continuación se evapora la acetona en vacío. Un microgranulado de este tipo se emplea con ventaja para combatir los hongos del terreno.

10. Polvos para aspersiones:

Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 70 %, b) un polvo para aspersiones al 40 %, c) y d) un polvo para aspersiones al 25 % y e) un polvo para aspersiones al 10 %, se utilizan los ingredientes

15. siguientes:

- a) 70 partes de materia activa
  - 5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico
  - 3 partes de condensado de ácidos naftalinsulfónicos-ácidos fenolsulfónicos-formaldehído
- 3:2:1

20.

- 10 partes de caolín y
- 12 partes de creta de Champagne;
- b) 40 partes de materia activa
- 5 partes de ácido ligninsulfónico, sal cálcica,
- 1 partes de ácido dibutilnaftalinsulfónico, sal cálcica, y

25.

- 54 partes de ácido silícico;
- c) 25 partes de materia activa
- 4,5 partes de ligninsulfonato cálcico



- 1,9 partes de creta de Champagne/hidroxietilcelulosa (mezcla 1:1)
- 1,5 partes de dibutilnaftalinsulfonato sódico
- 19,5 partes de ácido silícico
5. 19,5 partes de creta de Champagne y
- 28,1 partes de caolín;
- d) 25 partes de materia activa
- 2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxietilen-etanol
- 1,7 partes de creta de Champagne/hidroxietilcelulosa (mezcla 1:1)
10. 8,3 partes de silicato sódico de aluminio
- 16,5 partes de kieselgur y
- 46 partes de caolín;
- e) 10 partes de materia activa
- 3 partes de mezcla de sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados
15. 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído y
- 82 partes de caolín.

20. Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras adecuadas y se muele en molinos y laminadoras a propósito. Se obtienen así polvos para aspersiones de excelente humectabilidad y oernibilidad, los cuales pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración

25. que se desee y pueden emplearse particularmente para la aplicación a las hojas.

Concentrados emulgibles:

Para preparar un concentrado emulgible al



25 % se emplean las materias siguientes:

- 25 partes de materia activa
- 2,5 partes de aceite vegetal epoxidado
- 10 partes de una mezcla de sulfonato de alquil-  
arilo y éter poliglicólico de alcohol graso
- 5. 5 partes de dimetilformamida y
- 57,5 partes de xileno.

De tales concentrados pueden prepararse por dilución con agua emulsiones de cualquier concentración que se desee, las cuales son aptas especialmente para la aplicación a las hojas.

Ejemplo 3

Acción contra Phytophthora infestans sobre  
Solanum lycopersicum (= tomate)

15. Ia) Acción preventivo-residual

Después de 3 semanas de cultivo, de haberlas rociado con un caldo que contiene 0,05 % de substancia activa (preparado a partir de la substancia activa formulada como polvo para aspersiones) y de secarse éste, se infestan con una suspensión de zoosporos de Phytophthora infestans unas plantas de Solanum lycopersicum de la clase "Roter Gnom". Luego se las mantiene durante 6 días en una cámara climática, a temperatura de 18 a 20° y con gran humedad del aire, producida por medio de una niebla pulverizada artificial. Transcurrido dicho tiempo aparecen manchas típicas en las hojas. El número y el tamaño de las manchas sirven de escala de evaluación para la substancia ensayada.

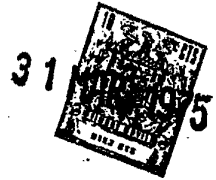


Ib) Acción curativa

- Después de 3 semanas de cultivo se rocian con una suspensión de zoosporos del hongo unas plantas de tomate de la clase "Roter Gnom" y se incuban éstas en una cabina a temperatura de 18 a 20° y con el aire saturado de humedad. Se interrumpe la humectación al cabo de 24 horas.
5. Después de secas las plantas, se las rocía con un caldo que contiene en concentración de 0,05 % la substancia activa formulada como polvo para aspersiones. Una vez
10. seca la rociadura, se devuelven las plantas a la cabina de humectación y se las guarda en ella por 4 días. El número y el tamaño de las manchas típicas que aparecen en las hojas al cabo de dicho tiempo sirven de escala de evaluación de la actividad de las substancias ensayadas.

15. II) Acción sistémico-preventiva

- La substancia activa, formulada como polvo para aspersiones, se aplica en concentración de 0,05 % (respecto al volumen de tierra) a la superficie de la tierra de plantas de tomate de tres semanas de edad,
20. de la clase "Roter Gnom", puestas en macetas. Después de tres días de espera, se rocía la cara inferior de las hojas de las plantas con una suspensión de zoosporos de Phytophthora infestans. Luego se las mantiene durante
25. 5 días en una cabina de aspersión, a temperatura de 18 a 20° y con el aire saturado de humedad. Transcurrido dicho tiempo, se forman en las hojas las manchas típicas, cuyo número y tamaño sirven para evaluar la actividad de las substancias ensayadas.



En estos tres ensayos, los compuestos de la fórmula I muestran en las tres hojas la acción intensamente fungicida que se expone en la tabla que sigue.

Tabla del Ejemplo 3 (valores medios)

	Comp. Nº	Ataque micótico en %	Comp. Nº	Ataque micótico en %
5.	1	0-5 %	25	<20 %
	2	<20 %	26	<20 %
	3	0-5 %	27	<20 %
10.	4	<20 %	28	<20 %
	5	<20%	29	<20 %
	7	20-40 %	30	20-40 %
	9	<20%	31	<20 %
	11	<20%	32	<20 %
15.	12	<20%	34	0-5 %
	13	<20%	35	0-5 %
	14	<20%	36	<20 %
	15	<20%	37	<20 %
	17	<20%	39	<20 %
20.	19	<20%		

El compuesto nº 1, en las mismas pruebas, con concentraciones de empleo de 0,02 % solamente, reduce el ataque micótico a < 20 %.

Ejemplo 4

25. Acción contra Plasmopara viticola (Bert. et Curt.)

(Berl. et De Toni) en la vid

a) Acción preventivo-residual

Se criaron en el invernadero plántones de vid de la especie "Chasselas". En el estadio de las 10 hojas,



se rociaron 3 de las plantas con un caldo 0,05% de materia preparado a partir de la substancia activa formula  
da como polvo para aspersiones. Una vez seca la rociadura,  
5. se inficieron las plantas uniformemente por la cara inferior de las hojas con la suspensión de esporos del hongo. A continuación se guardaron las plantas durante 8 días en una cámara de humectación. Transcurrido dicho tiempo aparecieron en las plantas de control claros síntomas de  
10. enfermedad. El número y el tamaño de los lugares de infección en las plantas tratadas sirvieron de escala para evaluar la actividad de las sustancias ensayadas.

b) Acción curativa

Se criaron en el invernadero plantones de  
15. vid de la especie "Chasselas" y en el estadio de las 10 hojas se los inficció con una suspensión de esporos de Plasmopara viticola por la cara inferior de las hojas. Después de 24 horas de permanencia en la cabina de humectación, se rociaron las plantas con un caldo al 0,05% de  
20. materia activa hecho de un polvo para aspersiones de la materia activa. A continuación se mantuvieron las plantas por 7 días más en la cámara de humectación. Al cabo de dicho tiempo aparecieron en las plantas de control los síntomas de enfermedad. El número y el tamaño de los  
25. lugares de infección en las plantas tratadas sirvieron de escala para evaluar la actividad de las sustancias ensayadas.

En estos dos ensayos del Ejemplo 4 los compuestos de la fórmula I muestran acción fungicida intensa



en las concentraciones siguientes:

Tabla del Ejemplo 4 (valores medios)

5.	Comp. N°	Ataque micó- tico en %	Comp. N°	Ataque mi- cótico
	1	0-5 %	20	< 20 %
	2	< 20 %	21	< 20 %
	3	0-5%	22	< 20 %
	4	< 20 %	25	20-40 %
10.	5	< 20 %	26	20-40 %
	6	< 20 %	27	< 20 %
	8	20-40 %	28	20-40 %
	9	0-5 %	29	< 20 %
	10	0-5 %	30	20-40 %
15.	11	0-5 %	31	20-40 %
	12	0-5 %	32	20-40 %
	13	0-5 %	33	20-40 %
	14	0-5 %	34	0-5 %
	15	< 20 %	35	0-20 %
20.	16	< 20 %	36	0-5 %
	17	< 20 %	37	< 20 %
	18	< 20 %	38	< 20 %
	19	< 20 %	39	< 20 %

25. Los compuestos n° 1, 3, 9, 10, 13, 14 y 34, en concentraciones de empleo de 0,02 % solamente, reducen en las mismas pruebas el ataque micótico a < 20 %. Las formas D de los compuestos n° 1, 3, 9, 13 y 34, las cuales se derivan de la configuración D de la N-(1'-metoxicarbo-  
nil-etil)-2,6-dimetilanilina, en concentraciones de



empleo de 0,02 % reducen el ataque micótico a 0-10 %.

Ejemplo 5

Acción contra Pythium debaryanum en Beta vulgaris

(remolacha azucarera)

a) Acción después de la aplicación al terreno

5. Se cultiva el hongo sobre granos estériles de avena y se le añade a una mezcla de tierra y arena. Se deposita en tiestos para flores la tierra así inficionada y se le siembra con semillas de remolacha azucarera. Inmediatamente después de la siembra se vierten
10. en la tierra, en forma de suspensiones acuosas, los preparados de ensayo formulados como polvos para aspersiones (0,002 %) de materia activa respecto al volumen de tierra). Luego se guardan los tiestos en el invernadero a 20-24° C durante 2 a 3 semanas. Mientras tanto, se mantiene la tierra uniformemente húmeda por ligera rociadura con agua. En la evaluación de la prueba se determina la brotación de las plantas de remolacha azucarera y la proporción de plantas enfermas y sanas.
- 15.

b) Acción después de la aplicación como mordiente

20. Se cultiva el hongo sobre granos estériles de avena y se le añade a una mezcla de tierra y arena. Se deposita en tiestos para flores la tierra así inficionada y se la siembra con semillas de remolacha azucarera, las cuales han sido mordentadas con los preparados de
25. ensayo formulados como polvo para mordiente (0,1 %) de materia activa respecto al peso de semilla). Los tiestos sembrados se guardan en el invernadero durante 2 a 3 semanas, a 20-24° C. Mientras tanto, se man-



tiene la tierra uniformemente húmeda por ligera rociadura con agua. En la evaluación se determina la brotación de las plantas de remolacha azucarera y la proporción de plantas sanas y enfermas.

5. Tanto en las condiciones del ensayo a) como en las del ensayo b), después del tratamiento con una de las materias activas de la fórmula I brotaron más del 80 % de las plantas de remolacha azucarera, que tenían un aspecto uniformemente sano. En el tratamiento con una de las materias activas yodadas nº 20, 21, 22, 23, 24, 38 y 40 brotaron el 90 % más de las plantas de remolacha azucarera, sanas. En el caso de los controles no tratados, brotaron menos del 20 % de las plantas, que en parte presentaban aspecto enfermizo.

10.

15.

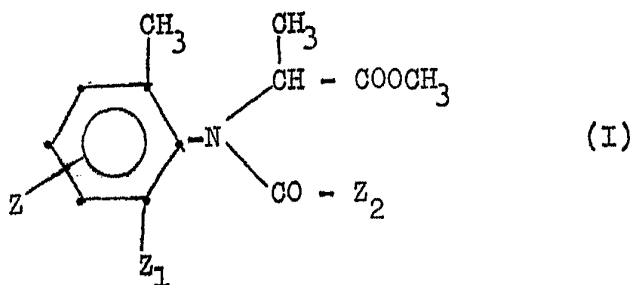
...  
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 4509/74 del 1 de Abril de 1974 y 1785/75 del 13.2.75.

20.

1. Procedimiento para la preparación de haloacilanilidas de la fórmula general I

25.





en la que

Z significa hidrógeno o metilo,

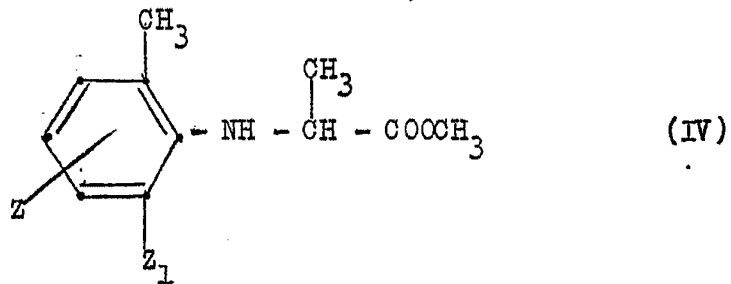
Z<sub>1</sub> significa metilo o etilo

y

- 5. Z<sub>2</sub> significa un grupo alquílico de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> substituido por un átomo de cloro, de bromo o de yodo,

que constituyen el compuesto activo en la formulación de agentes microbiocidas, especialmente aptos para combatir hongos fitopatógenos, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula IV

10.



15.

con el ácido haloalcancarboxílico Z<sub>2</sub>-COOH deseado o su haluro de ácido, anhídrido de ácido, éster o amida reactivos, preferentemente con el haluro o el anhídrido del ácido cloro-, bromo- o yodo-alcancarboxílico que entre en cuenta en cada caso; en cuyas fórmulas, Z, Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> tienen el mismo significado que se les ha asignado para la fórmula I.

20.

25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que preferentemente se emplea como haluro de ácido el cloruro o bromuro de ácido.

3. Procedimiento para la preparación de haloalcilanilidas.





Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 31 Marzo 1974

P. a.

JAIMES ISENY

P. P.

A large, stylized handwritten signature in black ink is written over the typed name 'JAIMES ISENY'. The signature is fluid and cursive, with a long horizontal stroke at the bottom that extends to the left and underlines the name below it.

Firmado: JOSE L. MORA

A small, handwritten mark or scribble is located in the bottom left corner of the page. It consists of several overlapping, curved lines that form a roughly circular or oval shape.