

CAS 5-9350/1-3/+

436,153

436,153

COYCAOIN

PATENTE
DE
INVENCION

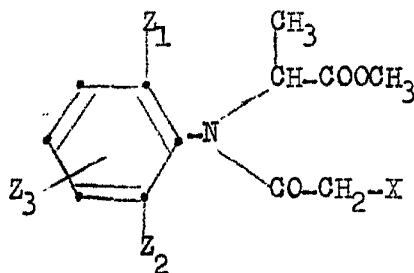
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HALOACETANILIDAS"
a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASI-
LEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a los compuestos de
la fórmula I

5.



I

en la que

10.

- Z₁ significa metilo o cloro,
Z₂ significa cloro o bromo,
Z₃ significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₃
y
X significa flúor, cloro, bromo o yodo,

POOR
QUALITY

al procedimiento para la preparación de estos compuestos, a los agentes microbicidas que contienen estos nuevos compuestos como materias activas y también al procedimiento para combatir las bacterias y los hongos fitopatógenos con empleo de los compuestos de la fórmula I.

5. En concepto de alquilo de C_1-C_3 se entienden metilo, etilo, propilo e isopropilo.

10. En la memoria de patente alemana nº 2.212.268 se indica en términos generales que los ésteres anilinoalcanocarboxílicos N-haloacilados tienen acción herbicida selectiva. Pero únicamente se mencionan y se justifican como herbicidas algunos ácidos 2,6-dialquilanilinoacéticos N-haloacetilados y sus ésteres. De su acción microbicida, y en particular fitofungicida, no se dan indicaciones.

15. En la memoria de patente alemana nº 2.311.897 se describe como herbicidas/^{un} sinnúmero de fenilaminas substituidas con estructuras químicas extraordinariamente variadas. Tampoco en esta solicitud se dan indicaciones respecto a la acción microbicida. El compuesto más próximamente comparable que se cita en dicho texto, el éster N-cloroacetil-N-(2,6-diclorofenil)-glicinotílico, es ineficaz contra los hongos fitopatógenos.

20. Los compuestos de este invento abarcados por la fórmula I no han sido descritos hasta ahora en la literatura y por tanto resultan nuevos. Es extraordinariamente sorprendente que, al contrario que los ácidos anilinoacéticos y ésteres de ácidos anilinoacéticos de las solicitudes alemanas 2.212.268 y 2.311.897, presenten

25.

fuertes propiedades fitofungicidas.

Así, tienen acción tanto preventiva como curativa contra los hongos fitopatógenos en las plantas de cultivo, como, por ejemplo, en los cereales, el maíz, 5. el arroz, las hortalizas, la remolacha azucarera, la soja, los cacahuets, los frutales y las plantas ornamentales, pero sobre todo en la vid, el lúpulo, las cucurbitáceas (pepinos, calabazas y melones) y las solanáceas como las patatas, el tabaco y los tomates, 10. lo mismo que en las bananas, el cacao y el 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 15. tales hongos las partes de los vegetales que van creciendo luego. Dichas materias activas son eficaces contra los hongos fitopatógenos pertenecientes a las clases siguientes: ascomicetos; basidiomicetos, como sobre todo los hongos de la roya; y hongos imperfectos, pero sobre todo 20. 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. Se los puede utilizar, por otra parte, para el tratamiento 25. de las semillas (frutos, bulbos y granos) y los plantones con el fin de protegerlos de las infecciones micóticas, así como para combatir los hongos fitopatógenos que aparecen en el suelo.

Para extender o variar el espectro de acción,

las materias activas de la fórmula I pueden mezclarse con otros fungicidas, bactericidas, fungistáticos y bacterios-táticos ya conocidos, lo mismo que con insecticidas, acari-cidas y herbicidas, y en virtud de su acción sistémica, que
5. permite la aplicación al terreno también con nematocidas, molusquicidas o rodenticidas, con lo cual se consiguen en parte acciones acrecentadas por sinergismo.

Un grupo de compuestos de la fórmula I prefe-
ridos para combatir los hongos fitopatógenos lo consti-
10. tuyen los compuestos en los que Z_1 significa metilo o cloro, Z_2 significa cloro, Z_3 significa hidrógeno o metilo y X significa cloro o yodo. Se los designará aquí como grupo de compuestos Ia.

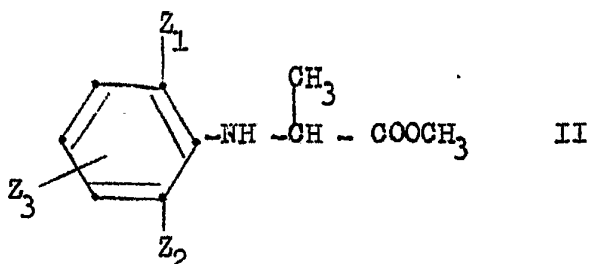
Un subgrupo importante de los compuestos de
15. la fórmula I lo constituyen aquellos en los que Z_1 signi- fica metilo, Z_2 significa cloro o bromo, Z_3 significa hidrógeno y X significa cloro o bromo.

Otro subgrupo importante de la fórmula I son
20. los compuestos en los que Z_1 y Z_2 significan cloro, Z_3 sig- nifica hidrógeno y X significa flúor, cloro, bromo o yodo.

Los compuestos de la fórmula I tienen un
átomo de carbono asimétrico y pueden ser disociados en
los antípodas ópticos de la manera ordinaria, La forma
enantiomérica D presenta la acción microbicida más
25. fuerte, en relación a la forma L. Se prefirieron pues los antípodas D de los compuestos de la fórmula I, y de estos los de la fórmula Ia.

La preparación de estos compuestos se realiza según este invento por reacción de un compuesto de la

fórmula II



en la que

Z_1 , Z_2 y Z_3 tienen el mismo significado que se les asigna en la fórmula I,

10. con un agente de haloacetilación, de preferencia con el haluro o el anhídrido del ácido monofluoro-, monocloro-, monobromo- o monoyodo-acético que entre en cuenta en cada caso.

15. Las reacciones pueden efectuarse en presencia o ausencia de disolventes o diluentes inertes para los componentes de la reacción. Entra en cuenta, por ejemplo, los siguientes: hidrocarburos alifáticos o aromáticos, como el benceno, el tolueno, los xilenos y el éster de petróleo; hidrocarburos halogenados, como el clorobenceno,

20. el cloruro de metileno, el cloruro de etileno y el cloroformo; éteres y compuestos etéreos, como el éter dialquílico, el dioxano y el tetrahidrofurano; nitrilos, como el acetonitrilo; amidas N,N-dialquiladas, como la dimetilformamida; y además el ácido acético anhídrido, cetonas

25. como la metiletilecetona, sulfóxido de dimetilo y mezclas de tales disolventes entre sí.

En concepto de agentes de haloacetilación apropiados se emplean preferentemente anhídridos de

ácidos haloacéticos, como, por ejemplo, el anhídrido cloroacético, y haluros de ácidos haloacéticos, con ventaja el cloruro o el bromuro haloacético. No obstante, la reacción puede efectuarse también con los ácidos haloacéticos libres citados antes, sus ésteres o sus amidas.

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 condensación. Como tales están indicadas las aminas terciarias, como las trialquilaminas (por ejemplo, la trietilamina), 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 mismo que el acetato sódico. En calidad de aceptor de ácido puede servir además un exceso del derivado anilínico de la fórmula, II.

El procedimiento de preparación de este invento puede realizarse también sin agentes aceptores de ácido, en cuyo caso está indicado en algunas ocasiones el paso de nitrógeno para expulsar el haluro de hidrógeno formado. En otras ocasiones puede ser muy ventajosa la adición de dimetilformamida como catalizador de la reacción.

Detalles para la preparación de los productos intermediarios de la fórmula II pueden tomarse de los métodos que se exponen en general para la preparación de ésteres de ácidos anilino-alcánicos en los órganos de pu-

POOR
QUALITY

blicación siguientes:

- J. Org. Chem. 30, 4101 (1965),

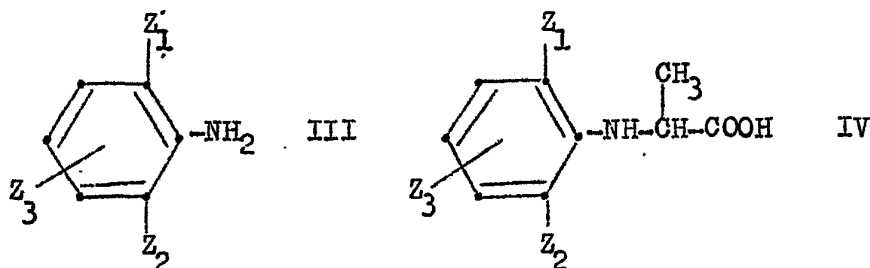
Tetrahedron 1967, 487,

Tetrahedron 1967, 493.

5.

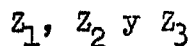
Para la preparación de antipodas ópticos puros de la fórmula I es conveniente preparar, a partir de la anilina de la fórmula III y el ácido alfa-halopropiónico (por ejemplo, el ácido alfa-bromopropiónico), el ácido anilino-propiónico respectivo, de la fórmula IV

10.



15.

donde



tienen, sin alteraciones, el significado que se les asigno para la fórmula I,

20.

y se le hace reaccionar de manera ya conocida con una base nitrogenada ópticamente activa, para formar la sal correspondiente. Mediante cristalización fraccionada de la sal y liberación consecutiva del ácido de la fórmula IV enriquecido con los antipodas ópticos D, más eventual

25.

repetición (incluso repetición por varias veces) de la formación de sal, la cristalización y la liberación del ácido alfa-anilino-propiónico de la fórmula IV, se obtiene gradualmente la forma D pura. De esta se prepara luego

de la manera ordinaria (por ejemplo, en presencia de HCl o H_2SO_4 , con metanol) la configuración óptica D del éster de la fórmula II, el cual se acila a continuación, como se ha indicado antes, para formar las formas D de los compuestos U. En calidad de base orgánica ópticamente activa entra en cuenta, por ejemplo, la alfa-feniletilamina.

La forma enantiomérica D deseada de la fórmula II puede obtenerse también, sin embargo, a partir de la L-alanina tal como se presenta en la Naturaleza (J. Am. Chem. Soc. 76, 6065), diazotando el grupo amínico de la alanina en presencia de HCl o HBr y cambiándolo así por el halógeno, con disociación de N_2 , para formar ácido (L)-alfa-halopropiónico, el cual se esterifica luego con metanol. Mediante reacción con la anilina de la fórmula III se obtiene, con inversión, predominantemente la forma D deseada del compuesto II, del cual, por haloacetilación conscutiva, se llega a la forma D del producto final de la fórmula I.

No obstante, siempre que en la parte que sigue no se haga constar otra cosa, al mencionar una de las materias activas de la fórmula I se entenderá siempre la mezcla racémica D,L.

La preparación de las materias activas de la fórmula I se ilustra en los Ejemplos 1 a 3 que siguen. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

a) Preparación de éster metílico de ácido alfa-(2-cloro-

-6-metilanilino)-propiónico (D,L)

5. Se agitan durante 17 horas a 140° de temperatura del baño 35,4 g de 2-cloro-6-metilanilina, 21,3 g de hidrocbonato sódico y 84 cc de éster metílico del ácido DL-alfa-bromopropiónico. Después del enfriamiento, se filtra la mezcla reaccional, de color oscuro, y se separa por destilación en vacío de chorro de agua el éster metílico de ácido alfa-bromopropiónico sobrante. Se destila fraccionadamente en alto vacío el residuo que queda y se obtienen 25,9 g de éster metílico de ácido alfa-(2-
10. -cloro-6-metilanilino)-propiónico, de punto de ebullición 72-75° / 0,001 Torr.

b) Preparación de N-(1'-metoxicarbonil-etil)-N-cloroacetil-2-cloro-6-metilanilina (D,L)

15. Se calientan a 90° (temperatura interna) 25,9 g del éster obtenido según a), 1 cc de dimetilformamida y 200 cc de clorobenceno. Agitando, se instilan a dicha temperatura 10 cc de cloruro de cloroaceto. Cuando ha cesado el desprendimiento de HCl, se agita a 120° de
20. temperatura del baño por una hora todavía y se concentra la mezcla reaccional en el evaporador giratorio. El residuo se recristaliza de éter diisopropílico. Se obtienen 24,2 g de N-(1'-metoxicarboniletiletil)-N-cloroacetyl-2-cloro-6-metilanilina, de punto de fusión 75-78°.
25. Compuesto nº 1).

Ejemplo 2

- a) Preparación de éster metílico de ácido alfa-(2-cloro-6-metilanilino)-propiónico (D,L)

Se agitan durante 17 horas a 140° de tempera-

- tura del baño 35,4 g de 2-cloro-6-metilanilina, 21,3 g de hidrocarbonato sódico y 84 cc de éster metílico de ácido DL-alfa-bromopropiónico. Después del enfriamiento se filtra la mezcla reaccional, de color oscuro, y se separa por destilación en vacío de chorro de agua el éster metílico de ácido alfa-bromopropiónico sobrante. El residuo que queda se destila fraccionadamente en alto vacío. Se obtienen 25,9 g de éster metílico de ácido alfa-(2-cloro-6-metilanilino)-propiónico, de punto de ebullición 72-75° / 0,001 Torr.

10. b) Preparación de N-(1'-metoxicarbonil-etil)-N-fluoroacetil-2-cloro-6-metilanilina (D,L)

- Se calientan a 90° (temperatura interna) 25,9 g del éster obtenido según a), 1 cc de dimetilformamida y 200 cc de clorobenceno. A dicha temperatura se instalan, agitando, 9,6 cc de cloruro de fluoroacetilo. Cuando ya ha cesado el desprendimiento de HCl, se agita a 120° de temperatura del baño por 1 hora todavía y se concentra la mezcla reaccional en el evaporador giratorio. El residuo se recristaliza de éter diisopropílico. Se obtienen 19,5 g de N-(1'-metoxicarboniletíl)-N-fluoroacetil-2-cloro-6-metilanilina, de punto de fusión 101-103°. (Compuesto nº 5).

25.

Ejemplo 3

a) Preparación de éster metílico de ácido alfa-(2,6-dicloroanilino)-propiónico (D,L)

Se agitan a 140° de temperatura del baño, en un matraz de sulfonación y durante dos días, 40,5 g de

- 2,6-dicloroanilina, 21 g de hidrocarbonato sódico y 84 cc de éster metílico de ácido DL-alfa-bromopropiónico. Después del enfriamiento, se vierte en agua la mezcla reaccional y se la extrae con acetato de etilo. Las
5. fracciones reunidas de acetato de etilo se sacuden con solución saturada de sal común, se secan sobre sulfato sódico y se concentran en el evaporador giratorio. Se recupera en vacío de chorro de agua el éster metílico de ácido alfa-bromopropiónico sobrante, y el residuo
10. que queda, de color oscuro, se destila fraccionadamente en alto vacío. Se obtienen 23,6 g de éster metílico de ácido alfa-(2,6-dicloroanilino)-propiónico, de punto de ebullición 85-87° / 0,001 Torr.

b) Preparación de N-(1'-metoxicarbonil-etil)-N-cloro-acetil-2,6-dicloroanilina (D,L)

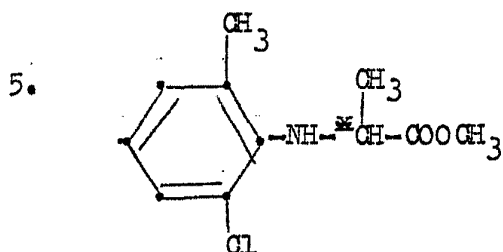
15.

- Se calientan a 100° (temperatura interna) 18,4 g de éster metílico de ácido alfa-(2,6-dicloroanilino)-propiónico, 1 cc de dimetilformamida y 100 cc de clorobenceno. Agitando, se instilan a esta temperatura
20. 8 cc de cloruro de cloroacetilo. Cuando ha cesado el desprendimiento de HCl, se agita por una hora todavía a 130-140°. Se deja enfriar hasta la temperatura del ambiente, se excluye el disolvente en el evaporador giratorio y se cristaliza de éter diisopropílico el
25. aceite amarillo que ha quedado como residuo. Se obtienen 16 g de producto final con punto de fusión de 82-85°. (Compuesto nº 10).

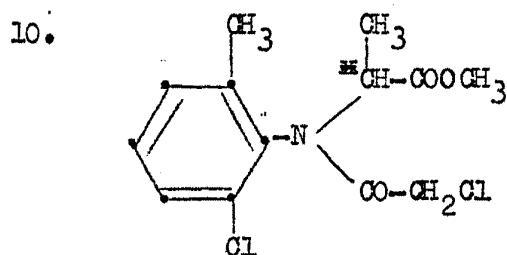
De este modo u otro semejante se preparan los compuestos (D,L) siguientes (Z₁ = posición 2):

Comp. No	Z ₁	Z ₂	Z ₃	X	Constante física
	CH ₃	Cl	H	Cl	p.f. 75 - 78°
	CH ₃	Br	H	Cl	
5.	CH ₃	Cl	H	Br	p.f. 70 - 72°
	CH ₃	Br	H	Br	
	CH ₃	Cl	H	F	p.f. 101 - 103°
	CH ₃	Br	H	F	
	CH ₃	Cl	H	J	P.f. 75 - 78°
10.	CH ₃	Br	H	J	
	Cl	Cl	H	F	p.f. 139 - 142°
	Cl	Cl	H	Cl	p.f. 82 - 85°
	Cl	Cl	H	Br	p.f. 68 - 70°
	Cl	Cl	H	J	p.f. 57 - 59°
15.	CH ₃	Cl	3-CH ₃	Cl	
	CH ₃	Cl	5-CH ₃	Cl	
	Cl	Cl	3-CH ₃	Cl	
	CH ₃	Cl	4-CH ₃	Cl	
	Cl	Cl	4-C ₂ H ₅	Cl	
20.	Cl	Cl	4-iso C ₃ H ₇	Cl	
	CH ₃	Cl	3-CH ₃	Br	
	CH ₃	Cl	3-CH ₃	J	
	Cl	Cl	3-CH ₃	Br	
	Cl	Cl	3-CH ₃	J	
25.	CH ₃	Cl	5-CH ₃	Br	
	CH ₃	Cl	5-CH ₃	J	

A continuación se caracterizan configuraciones D de los compuestos mencionados antes, así como de sus productos intermedios:

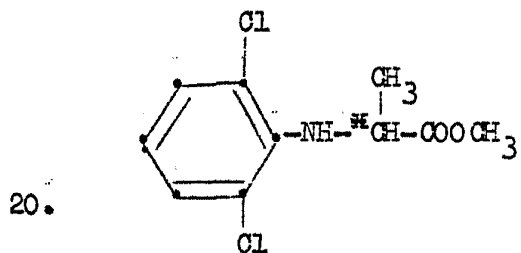


p.e. 140-142° / 8 Torr
 $[\alpha]_D^{20} = + 21,9^{\circ} \pm 0,3^{\circ}$;
c = 1,63 % g/v en metanol

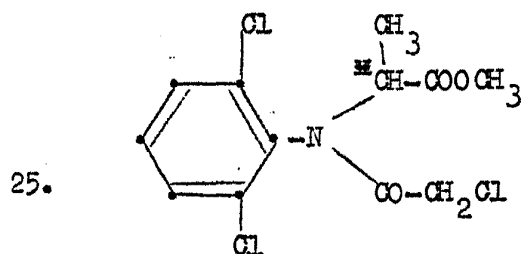


p.e. 88 - 90°
 $[\alpha]_D^{20} = - 28,4^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$;
c = 1,74 % g/v en acetona

15. (Comp. nº 1a)



p.e. 81,5 - 83° / 0,005 Torr.
 $[\alpha]_D^{20} = + 10,1^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$
c = 2,07 % g/v en metanol



p.e. 97 - 99°
 $[\alpha]_D^{20} = - 18,7^{\circ} \pm 0,3^{\circ}$;
c = 1,94 % g/v en acetona

(Comp. Nº 10a)

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

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

- 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);
20. Presentaciones sólidas:

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

Presentaciones líquidas:

- a) Concentrados de materia activa dispersables en agua:

- Polvos para aspersiones (povos 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 (10 a 50 %; 0,01 a 15 % en solución lista para el uso);
- 5.

b) Soluciones (0,1 a 20 %).

- Las materias activas de la fórmula I pertenecientes 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 las materias siguientes:
- 25.

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 sustancia activa con la epicloriglicina y se disuelve con 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éster octilpoliglicólico. 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/hidroxielulososa (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;
- a) 25 partes de materia activa
- 2,5 partes de isooctilfenoxi-polióxietilen-etanol
- 1,7 partes de creta de Champagne/hidroxielulososa (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 cernibilidad, 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 mezola 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 4

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.

Tabla para el ejemplo 4 (valores medicos)

Comp nº	Ataque micótico en %	comp nº	Ataque micótico en %	
	1	0-5 %	10	0-5 %
5.	1a	0-5 %	10a	0-5 %
	2	<20	12	<20 %
	3	20-40%	13	0-5 %
	4	20-40%	14	0-5 %
	5	<20 %	15	0-5 %
10.	6	20-40%	16	<20 %
	7	<20 %	18	<20 %
	8	<20 %	20	<20 %
	9	0-5 %	22	<20 %

15. Los compuestos nº 1, 10, 13, 14 y 15 redujeron en los mismos ensayos, con concentraciones de empleo de 0,02 % únicamente, el ataque micótico hasta <20 %; los compuestos nº 1a y 10a (configuraciones D), hasta 0 - 5 % únicamente.

20.

Ejemplo 5

Acción contra Plasmopara viticola (Bert. et Curt.)

(Berl. et De Toni) en la vid

a) Acción preventivo-residual

25. Se criaron en el invernadero plantones de vid de la especie "Chasselas". En el estadio de las 10 hojas, se rociaron con 3 de las plantas con un caldo 0,05% de materia activa preparado a partir de la substancia activa formulada como polvo para aspersiones. Una vez seca la rociadura, se inficionaron las plantas uniformemente por la

5. cara inferior de las hojas con la suspensión de esporas del hongo. A continuación se guardaron las plantas 8 días en una cámara de humectación. Transcurrido dicho tiempo aparecieron en las plantas de control claros síntomas de 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

10. Se criaron en el invernadero plántones de vid de la especie "Chasselas" y en el estadio de las 10 hojas se los inficionó con una suspensión de esporas 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 de materia activa hecho de un polvo para aspersiones de la materia activa. A continuación se mantuvieron las plantas por 15. 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 lugares de infección en las plantas tratadas sirvieron de escala para evaluar la actividad de las sustancias ensayadas. 20.

Los compuestos de la fórmula I mostraron en ambos ensayos acciones fungicidas predominantemente buenas en las hojas. Con los compuestos nº 1, 1a, 9, 10, 10a, 13, 25. 14 y 15 se redujo casi por completo el ataque micótico (0 a 5% de ataque).

Ejemplo 6

Acción contra Pythium debaryanum en Beta vulgaris

(remolacha azucarera)

a) Acción después de la aplicación al terreno

- Se cultiva el hongo sobre granos estériles de avena y se le añade a una mezcla de tierra y arena.
5. Se deposita en tiestos para flores la tierra así inficionada y se la siembra con semillas de remolacha azucarera. Inmediatamente después de la siembra se vierten en la tierra, en forma de suspensiones acuosas, los preparados de ensayo formulados como polvos para asper-
10. siones (20 ppm 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
15. brotación de las plantas de remolacha azucarera y la proporción de plantas enfermas y sanas.

b) Acción después de la aplicación como mordiente

- Se cultiva el hongo sobre granos estériles de avena y se le añade a una mezcla de tierra y arena.
20. 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 ensayo formulados como polvo para mordiente (1000 ppm de materia activa respecto al peso de semilla). Los
25. tiestos sembrados se guardan en el invernadero durante 2 a 3 semanas, a 20-24°C. Mientras tanto, se mantiene 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.

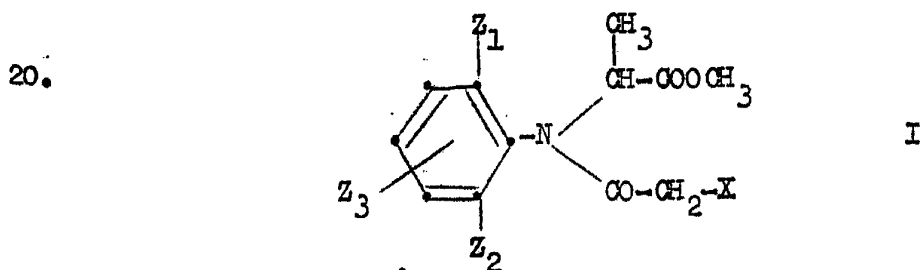
Después del tratamiento con las materias activas de la fórmula I, tanto en las condiciones de ensayo (de a) como en las de b) brotaron más del 80% de las plantas de remolacha azucarera y éstas tenían aspecto sano. En la aplicación de los compuestos nº 7, 8, 12, 20 y 22 aumentó la proporción de plantas brotadas sanas hasta el 90% y más. En el caso de los controles no tratados, brotaron menos del 20% de las plantas, que en parte presentaban aspecto enfermizo.

- . . -

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. 4510/74 del 1.4.74, 11521/74 y 11522/74 del 23.8.74.

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



en la que
25. Z_1 significa metilo o cloro,

Z_2 significa cloro o bromo,

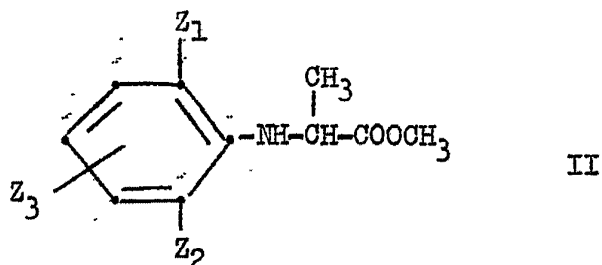
Z_3 significa hidrógeno o alquilo de C_1-C_3

y

X significa flúor, cloro, bromo o yodo,

5. que constituyen la materia activa en la formulación de agentes microbicidas y en especial para combatir hongos fitopatógenos, caracterizado por acilarse un compuesto de la fórmula II

10.



en la que

15. Z_1 , Z_2 y Z_3 tienen el mismo significado dado antes, con un agente de haloacetilación, a temperatura entre 0° y 180°C .

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que selectivamente la acilación se realiza con el haluro o el anhídrido del ácido mono-fluoro-, monocloro-, monobromo- o monoyodo-acético que se ha de emplear.

25. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que se emplea como haluro el cloruro o el bromuro.

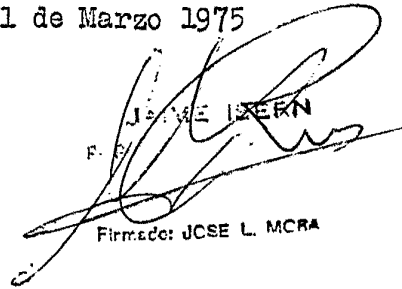
4. Procedimiento para la preparación de haloacetanilidas.

436153

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 31 de Marzo 1975

p.a.


F. S. J. M. E. R. A.
Firmado: JOSE L. MERA