

Case 5-9351/142/B

CONCEDIDA

9 DIC. 1976

Int. Cl. CO7D; A01N

P A T E N T E

D E

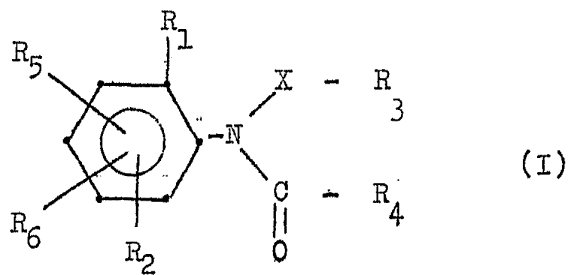
I N V E N C I O N

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

= . =

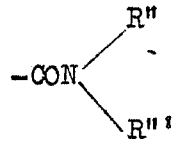
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a compuestos de la fórmula I



en la que

10.  $R_1$  es alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxilo de  $C_1-C_4$  o halógeno,

- $R_2$  es hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_3$  o halógeno,  
 $R_5$  es hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_3$  o halógeno,  
 $R_6$  es hidrógeno o metilo,  
sin que el número total de los átomos de C  
de los sustituyentes  
 $R_1, R_2, R_5$  y  $R_6$  en el anillo fenílico sea mayor de 8,
- $X$  es  $-CH_2$  o  $-CH_3$
- $R_3$  es  $-COOR'$  o  $-CON$  
- (donde  
 $R', R''$  y  $R'''$  significan, independientemente  
uno de otro, hidrógeno, metilo o etilo)
- y  
 $R_4$  es un radical heterocíclico con 1 ó 2 hetero-  
átomos, pentagonal o hexagonal, eventualmente  
sustituídos por metilo y/o halógeno,  
con la condición de que el anillo fenílico  
contiene otro sustituyente más cuando está  
sustituído en posición 2,6 o 2,3,6 por metilo  
y cuando al mismo tiempo  $R_4$  significa el radical  
2-furanílico y  $-X-R_3$  significa el éster metílico  
de ácido alfa-propiónico,
- a un procedimiento para la preparación de estos compuestos,  
a los agentes que contengan estos compuestos como materias  
activas y al empleo de estas materias activas como micro-  
bicidas y como agentes reguladores del crecimiento vegetal.

- Por "alquilo" y como porción alquímica de un grupo alcoxílico deben entenderse, según el número de átomos de carbono indicados, los grupos siguientes: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario o butilo terciario. En calidad de halógeno entran en cuenta flúor, cloro, bromo o yodo.
- 5.

- A título de radical heterocíclico pentagonal o hexagonal pueden citarse, por ejemplo: furano, tiofeno, piridina, pirimidina, 2,3-dihidro-4H-pirano, 1,4-oxati-(2)-ina, tetrahydrofurano, morfolina o piperidina, que eventualmente pueden estar substituidos por metilo y/o halógeno.
- 10.

- Por la memoria de patente alemana nº 2.006.471 se han dado a conocer como sustancias activas con acción moderada contra ciertos hongos (Uromyces phaseoli, Alternaria solani, Rhizoctonia solani) la (2'-metilfuranil-3')-carbonil-2,6-dimetilanilina y la (2'-metilfuranil-3')-carbonil-2-metil-6-cloranilina.
- 15.

- Ahora se ha descubierto sorprendentemente que compuestos con la estructura, claramente discrepante, de la fórmula I presentan un espectro microbicida muy favorable para las necesidades prácticas en la protección de las plantas de cultivo. Plantas de cultivo son, dentro del marco de este invento, por ejemplo los cereales, el maíz, el arroz, las hortalizas, la remolacha azucarera, la soja, el cacahuate, los frutales y las plantas ornamentales, pero sobre todo la vid, el lúpulo, las cucurbitáceas (como el pepino, la calabaza y los melones), las solanáceas (como las patatas, el tabaco y los tomates)
- 20.
- 25.

y también las bananas, el cacao y el caucho natural.

Con las materias activas de la fórmula I pueden atajarse o exterminarse en las plantas o partes vegetales (frutos, flores, hojas, tallos, bulbos y raíces)

5. de estos cultivos útiles y otros afines los hongos que aparecen en ellos, además de que también las partes vegetales que van creciendo luego quedan libres de tales hongos. Dichas materias activas son eficaces contra los hongos fitopatógenos pertenecientes a las clases siguientes:
10. ascomicetos (por ejemplo, Erysiphaceae; basidiomicetos, como sobre todo los hongos de la roya; y hongos imperfectos; pero especialmente contra los oomicetos pertenecientes a la clase de los ficomicetos, como Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Pythium
15. o Plasmopara. Los compuestos de la fórmula I tienen además acción sistémica. Por otra parte, se los puede utilizar como mordientes para el tratamiento de semillas (frutos, bulbos y granos) y de los plantones con el fin de protegerlos de las infecciones micóticas, lo mismo que contra
20. los hongos fitopatógenos existentes en el suelo.

Se prefieren como microbicidas los compuestos de la fórmula I en los que  $R_1$  significa metilo,  $R_2$  se halla en posición orto respecto al grupo amínico y significa metilo, etilo o cloro,  $-X-R_3$  tiene la agrupación

25.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{COOR}' \end{array}$  y  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R'$  tienen el significado ya expuesto. Se les designará aquí como Grupo de compuestos Ia.

De estos compuestos Ia cabe destacar aquellos

en los que  $R_4$  significa el radical 2-furanílico substituído por un grupo metílico, pero de preferencia insubstituído.

Dentro de este último grupo tienen importancia especial como microbicidas los compuestos en los que

5.  $-X-R_3$  denota el grupo de éster metílico de ácido alfa-propiónico y el número total de átomos de C en los substituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_5$  y  $R_6$  no es mayor de 4; por ejemplo, los derivados de 2,3,5,6-tetrametilanilina, de 2,6-dimetil-3-etilanilina o 2,6-dimetilanilina, lo mismo
10. que los derivados de 2,6-dimetilanilina que en el núcleo fenílico contienen todavía un tercer substituyente  $R_5$  o  $R_6$ .

Entre los compuestos del grupo Ia se hallan como otro grupo microbicida interesante en sectores par-

15. ciales compuestos en los que  $R_4$  denota un radical 3-furanílico, eventualmente substituído por uno o dos grupos metílicos.

De los compuestos Ia cabe destacar además como microbicidas aquellos en los que  $R_4$  es 2-tienilo.

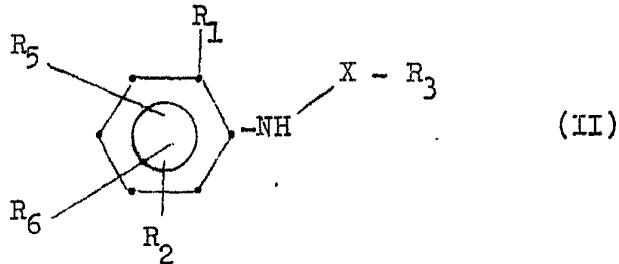
20. Otro grupo de compuestos preferido para la regulación de las plantas, lo constituyen los compuestos de la fórmula I en los que  $R_1$  significa metilo o etilo,  $R_2$  se halla en posición orto respecto al grupo amínico y significa metilo, etilo o cloro,  $-X-R_3$  representa la
25. agrupación  $-CH_2-CON(R''') (R''')$  y  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R''$  y  $R'''$  tienen el significado ya expuesto.

Por regulación de las plantas debe entenderse en primer término el control retardador del desarrollo

- natural de los vegetales, principalmente la reducción deseable del tamaño de las plantas y sobre todo de la altura de crecimiento. Esta reducción del crecimiento se observa en las plantas monocotiledóneas y en las dicotiledóneas, particularmente en las hierbas, los cultivos de cereales, la soja y las plantas ornamentales.
- 5.

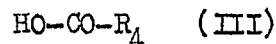
La preparación de los compuestos de la fórmula I se realiza según este invento, por ejemplo, mediante acilación de un compuesto de la fórmula II

10.



15.

con un ácido carboxílico de la fórmula III

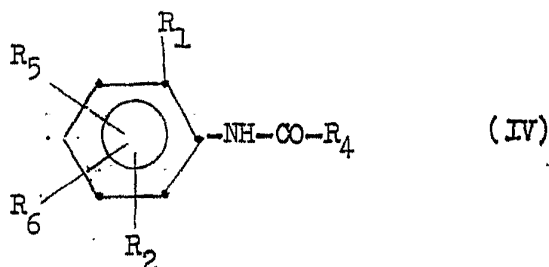


20.

o su haluro de ácido, anhídrido de ácido o éster, en casos individuales también con una de sus amidas de ácido (transamidación)

Según otro método conforme a este invento, los compuestos de la fórmula I pueden ser convertidos también, a partir de las acilamidas de la fórmula IV

25.



con butil-litio o hidruro sódico, en la sal alcalina respectiva, la cual conduce luego, con un compuesto de la fórmula V



al producto final deseado, o bien prepararse a partir de las acilanilidas de la fórmula IV con el compuesto de la fórmula V y en presencia de un carbonato alcalino (como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) como aceptor de protones, preferentemente con adición de cantidades catalíticas de yodo alcalino (como KI).

15. En las fórmulas II, III, IV y V los símbolos  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_6$  y X tienen el significado que se les ha atribuido para la fórmula I, mientras que "Hal" representa un átomo de halógeno (de preferencia, cloro o bromo) u otro radical fácil de disociar. El concepto "haluro de ácido" expresa preferentemente el cloruro de ácido o el bromuro de ácido.

20. Las reacciones pueden efectuarse 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 acetnitrilo; amidas N,N-dialquiladas, como la dimetilformamida; ácido acético anhidro; sulfóxido de

dimetilo; cetonas, como la metiletilcetona, y mezclas de tales disolventes entre sí.

Las temperaturas para la reacción se hallan entre 0° y 120° C, y de preferencia entre 20° y 120° C.

5. En muchos casos es ventajoso el empleo de agentes aceptores de ácido o de agentes 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
10. 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 también, en el primer procedimiento, un exceso del derivado analítico de la fórmula II respec-
15. tivo.

El procedimiento de preparación que parte de los compuestos de la fórmula II puede efectuarse también sin agentes aceptores de ácido, en cuyo caso está indicado en algunas ocasiones el paso de nitrógeno para

20. expulsar el haluro de hidrógeno formado. En otras ocasiones puede ser muy ventajosa la adición de dimetilformamida como catalizador de la reacción.

Detalles acerca de la preparación de los productos intermedios de la fórmula II pueden tomarse

25. de los métodos que se indican corrientemente para la preparación de ésteres de ácido anilino-alcoánico en los órganos de publicación siguientes:

J. Org. Chem 30, 4101 (1965)

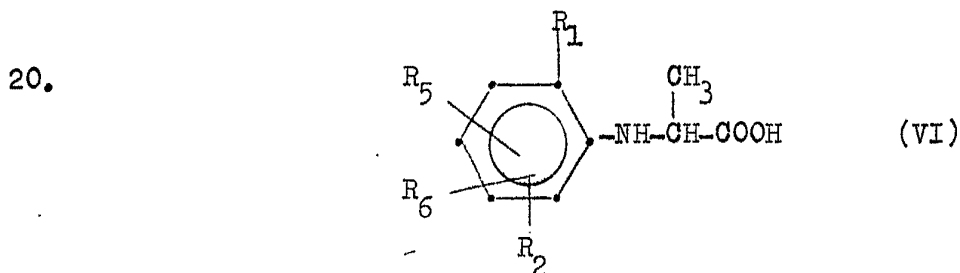
Tetrahedron 1967, 487

Tetrahedron 1967, 493

5. Los compuestos de la fórmula I con X en el  
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  tienen un átomo de carbono asimétrico (\*) y pueden disociarse en los antípodas ópticos de la manera ordinaria. La forma enantiomérica D tiene entonces la acción microbicida más intensa.

10. En el cuadro de este invento se prefieren por lo tanto los compuestos, sus agentes y el empleo respectivo que se refieren a las configuraciones D de la fórmula I. Estas formas D tienen, en la medición en etanol o acetona, normalmente ángulo de rotación negativo.

15. Para la obtención de los antípodas ópticos D puros se prepara, por ejemplo, el compuesto racémico de la fórmula VI



25. en la que

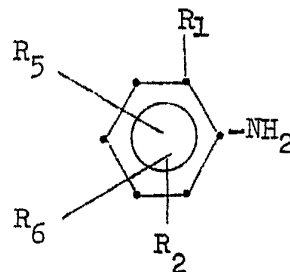
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tienen el mismo significado que en la fórmula I,

y luego se hace reaccionar éste, 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 VI enriquecido con los antípodas ópticos D, más, eventualmente, repetición (incluso repetición por varias veces) de la formación de sal, la cristalización y la liberación del ácido alfa-anilinopropiónico de la fórmula VI, se obtiene gradualmente la forma D pura. De ésta, si se quiere, se consigue luego de la manera ordinaria (por ejemplo, en presencia de HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con metanol o etanol) la configuración óptica D del éster que constituye la base de la fórmula II, o bien se prepara, con la amina respectiva de la fórmula HN(R'') (R'''), la amida correspondiente de la fórmula II. En concepto de base orgánica ópticamente activa entra en cuenta, por ejemplo, la alfa-feniletilamina.

15. En lugar de la cristalización fraccionada, la forma enantiómerica D de la fórmula VI puede obtenerse también cambiando por halógeno el grupo hidroxílico en el ácido láctico (+) L, que se presenta naturalmente, y haciendo reaccionar todavía este producto, invirtiendo la configuración, con la deseada anilina de la fórmula VII

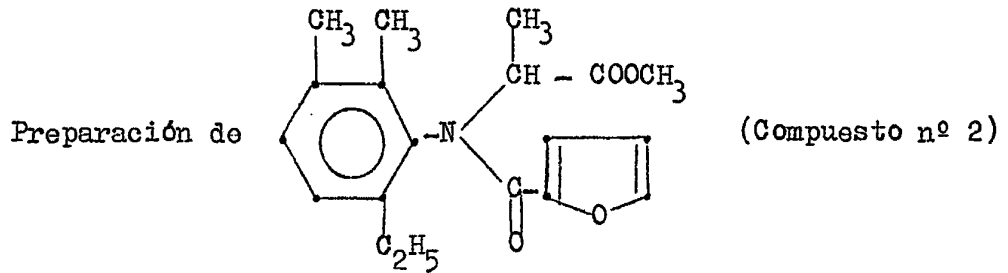
25.



(VII)

- Independientemente de la isomería óptica, se observa normalmente una atropoisomería en torno al eje fenilo  $\rightarrow N \langle$  en los casos en los que el anillo fenílico está substituído por lo menos en la posición 2,6 y al mismo tiempo asimétricamente respecto a dicho eje (eventualmente también, pues, por la presencia de substituyentes complementarios). Este fenómeno está ocasionado por el impedimento estérico de los radicales  $-X-R_3$  introducidos complementariamente en el átomo de N de la anilina de la fórmula VII, pero sobre todo del radical heterocíclico  $-CO-R_4$ . Siempre que no se realice una síntesis premeditada para el aislamiento de isómeros puros, se presenta normalmente un producto como mezcla de dos isómeros ópticos o de dos atropoisómeros o aún como mezcla de estos cuatro isómeros posibles. No obstante, la acción fungicida fundamentalmente más favorable de la forma enantiomérica D (en comparación con la forma D,L o con la forma L) se conserva, sin que sea afectada apreciablemente por la atropoisomería.
20. Los ejemplos que siguen sirven para la explicación más detallada del invento, sin que limiten éste. Los datos de temperatura están expresados en grados centígrados. Mientras no se haga constar otra cosa, al mencionar una materia activa de la fórmula I que pueda presentarse en formas ópticamente activas se alude siempre a la mezcla racémica.
- 25.

Ejemplo 1



5.

N-(1'-metoxycarbonil-etil)-N-(furan-2'')-carbonil)-  
-2,3-dimetil-6-etilanilina

10.

a) Se agitaron a 140° durante 17 horas 100 g de 2,3-  
-dimetil-6-etilanilina, 223 g de éster metílico de áci-  
do 2-bromopropiónico y 84 g de NaHCO<sub>3</sub>. Luego se enfrió,  
se diluyó con 300 cc de agua y se extrajo con éter dieti-  
lico. Se lavó el extracto con un poco de agua, se le se-  
co sobre sulfato sódico, se filtró y se evaporó el éter.  
Después de destilar el éster metílico de ácido 2-bromo-  
propiónico sobrante, se destiló en alto vacío el produc-  
to bruto. Punto de ebullición: 88-90°C/0,04 Torr

15.

b) En 17 g del éster obtenido según a), 2 cc de dimetil-  
formamida y 150 cc de tolueno absoluto se instilaron, agi-  
tando, 13 g de cloruro de ácido furan-2-carboxílico y se  
calentó en reflujo durante una hora. Después de la evapo-  
ración del disolvente, se hizo cristalizar el producto  
bruto por trituración con éter de petróleo; punto de fu-  
sión: 110,5-126°C (acetato de etilo/éter de petróleo). El  
compuesto n° 2 es la mezcla de dos pares de diastereómeros.

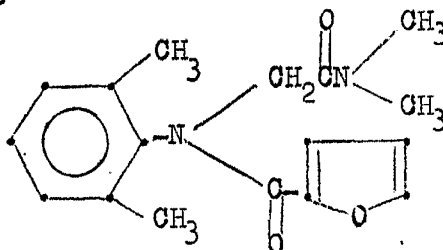
25.

Si se acila la forma D del éster metílico de ácido  
alfa-(2,3-dimetil-6-etilanilino)-propiónico con ácido furan-

--(2)--carboxílico o con uno de los derivados reactivos de éste, se obtienen las formas D de ambos atropoisómeros. (Compuestos 2a y 2b).

Ejemplo 2

5. Preparación de



(Compuesto nº 47)

10.

N-(dimetilaminocarbonylmetil)-N-(furan-(2''')-carbonyl)-  
-2,6-dimetilanilina

Se agitan a la temperatura del ambiente durante un día, con 150 cc de solución acuosa al 40% de dimetilamina y 0,5 g de trietilendiamina, 28 g de la N-(metoxycarbonylmetil)-N-(furan-(2''')-carbonyl)-2,6-dimetilanilina de punto de fusión 98-99° preparada según el Ejemplo 1. Se elimina por extracción por dos veces con éter el material de partida no reaccionado y luego se evapora la fase acuosa en el evaporador giratorio. El aceite viscoso que queda se hace cristalizar por trituración con hexano.

20.

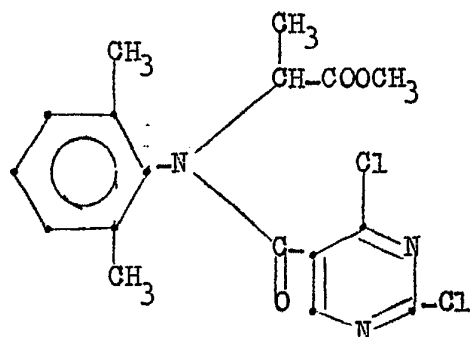
Después de la recristalización a partir de hexano/tetrahidrofurano, el producto final tiene un punto de fusión de 142-145°C.

25.

Ejemplo 3

Preparación de

5.



(Compuesto nº 114)

N-(1'-metoxicarboniletíl)-N-(2'',4''-dicloropirimidin-(5'')-carbonil)-2,6-dimetilanilina

10.

A 20,7 g de N-(1'-metoxicarboniletíl)-2,6-dimetilanilina, 2 cc de dimetilformamida y 150 cc de clorobenceno se añadieron a gotas, agitando y en el curso de 20 minutos 25,4 g de cloruro de ácido 2,4-dicloro-pirimidin-5-carboxílico en 50 cc de clorobenceno, con lo

15.

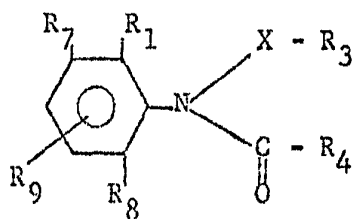
cual la temperatura subió 10 grados. A continuación se calentó la mezcla reaccional a 110° durante tres horas y se eliminó por paso de nitrógeno el cloruro de hidrógeno formado. Después de la evaporación del disolvente

20.

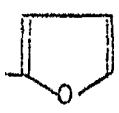
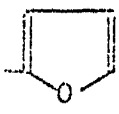
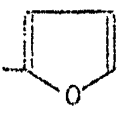
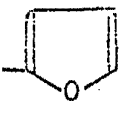
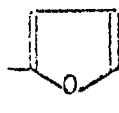
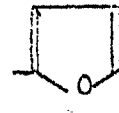
en el evaporador giratorio, se hizo cristalizar el producto bruto por trituración con éter de petróleo. El producto final, purificado por recristalización a partir de isopropanol, presentó un punto de fusión de 136-137°C.


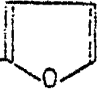
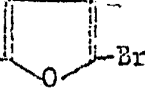
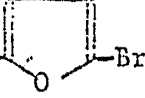
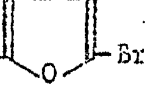
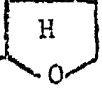
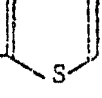
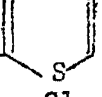
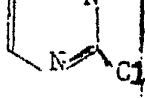
25.

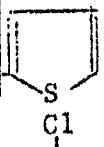
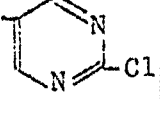
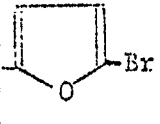
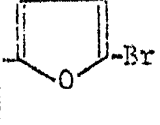
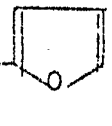
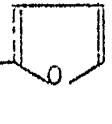
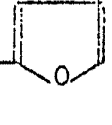
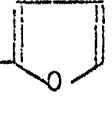
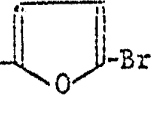
De este modo o por uno de los métodos indicados antes se preparan los compuestos de la fórmula Ib siguientes, tri- o tetra-substituidos en el núcleo fenílico (R<sub>1</sub> = posición 2).



5.

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	-X-R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Constante física
10.	1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	 p.f. 109-112°
	2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	 p.f. 110,5-126°
15.	3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	 p.e. 176- 177°/0,05 Torr
	4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	 p.f. 82-86°
20.	5	CH <sub>3</sub> -O-	CH <sub>3</sub>	Cl	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	 aceite
25.	6	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	 p.f. 83-118°

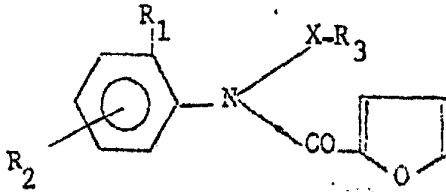
Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	-X-R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Constante física
5. 7	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 113-114°
8	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 95-101°
10. 9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 88-91°
10 10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>		aceite
15. 11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		p.f. 132-139°
12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.e. 171- 176°/ 0,2 Torr
20. 13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.e. 178- 184°/ 0,2 Torr
14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.e. 171- 176°/ 0,2 Torr
25. 15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 126-132°

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	-X-R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Constante física
5. 16	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		aceite  p.f. 147-150°
17	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 147-150°
10. 18	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 104-107°
19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		aceite
15. 20	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 106-110°
21	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4-Br	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 113-115°
20. 22	CH <sub>3</sub>	H	Cl	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 125-128°
23	CH <sub>3</sub>	H	Cl	4-Br	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 132-134
25. 24	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 108-111°

A continuación se exponen los compuestos que están monosustituídos o disustituídos en el núcleo fenílico.

Entre ellos cabe señalar los compuestos de la fórmula

5.



10.

15.

20.

25.

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-X-R <sub>3</sub>	Constante física
25	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 90-94°
26	CH <sub>3</sub>	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 126-148°/ 0,02 Torr
27	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 151°/ 0,03 Torr
28	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 89-91°
29	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 114-116°
30	CH <sub>3</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	p.f. 91-94°
31	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 112-113°

5.

10.

15.

20.

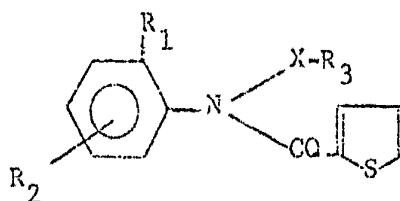
25.

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-X-R <sub>3</sub>	Constante física
32	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-CO-NH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 128-130°
33	Cl	5-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 110-112°
34	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-NH <sub>2</sub>	p.f. 127-128°
35	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 92-93°
36	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -O-	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 170-173°/ 0,04 Torr
37	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-CO-NHCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 141-143°
38	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 86-96°
39	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 158°/ 0,03 Torr
40	F	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 150°/ 0,03 Torr
41	Cl	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 155°/ 0,05 Torr
42	Cl	6-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 113-116°

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-X-R <sub>3</sub>	Constante física
5. 43	J	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	p.e. 145°/ 0,2Torr
44	Br	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	p.e. 145°/ 0,05Torr
45	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	p.f. 98-99°
10. 46	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-NHCH <sub>3</sub>	p.f. 164-165°
47	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	p.f. 142-145°
48	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> O-	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	p.e. 168°/ 0,07Torr
15. 49	CH <sub>3</sub>	4-sec.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	p.e. 178°/ 0,05 Torr
50	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	p.f. 178-181°
51	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	p.f. 88°
20. 52	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.f. 158-159°

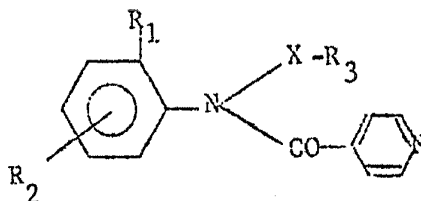
A ellos se suman también los compuestos de la fórmula

5.



Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-X-R <sub>3</sub>	Constante física	
10.	53	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 160-175°/ 0,2Torr
	54	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	forma (D) p.f. 91-92° [d] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = -49,0± 0,8°; c=1,52% g/v en acetona
15.	55	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	aceite
	56	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-NH <sub>2</sub>	p.f. 144-145°
	57	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>3</sub>	aceite
20.	58	CH <sub>3</sub>	4-sec.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -O-	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 185°/0,06 Torr
	59	F	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 152°/0,1Torr
25.	60	Cl	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 160°/0,1Torr
	61	J	H	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 168-172°/ 0,1Torr
30.	62	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 168-175°/ 0,2 Torr
	63	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 80-87°

También se cuentan con ellos los compuestos de la fórmula



5.

10.

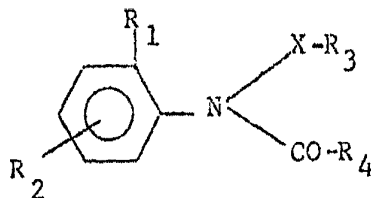
15.

20.

25.

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-X-R <sub>3</sub>	Constante física
64	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-CO-NHCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 160-161°
65	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.e. 175-182°/ 0,1 Torr.
66	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-NH <sub>2</sub>	p.f. 180°
67	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	p.f. 122-123°
68	CH <sub>3</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	p.f. 120°
69	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	p.f. 162-165°
70	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 108-112°
71	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 101-105°
72	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 104-108°
73	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	p.f. 189-192
74	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	p.f. 109-110

Entrán además en cuenta los compuestos de la fórmula general



50

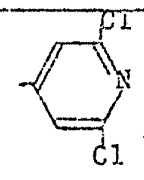
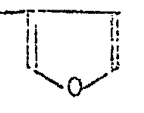
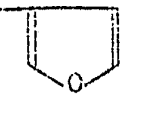
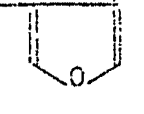
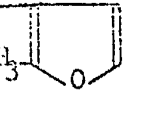
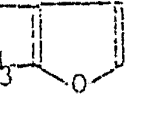
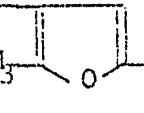

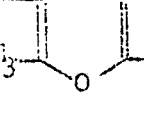
10.

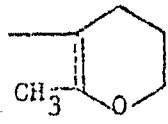
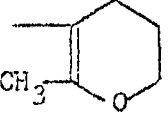
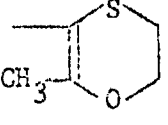
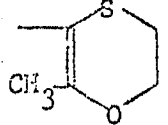
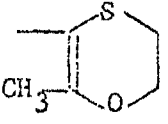
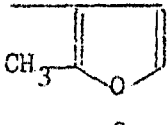
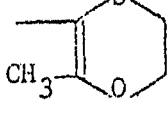
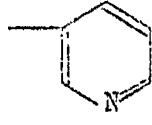

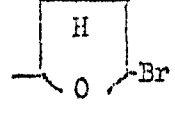
15.

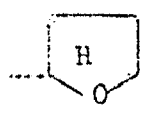
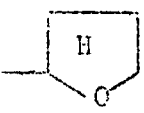
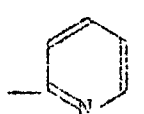
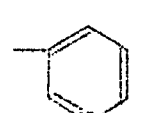

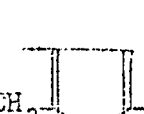
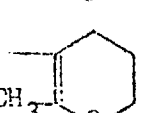
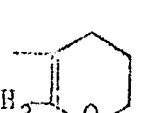


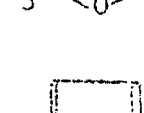
20.

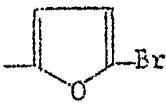
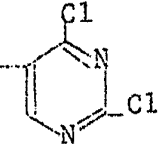
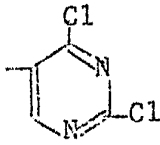
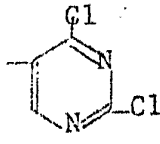
25.

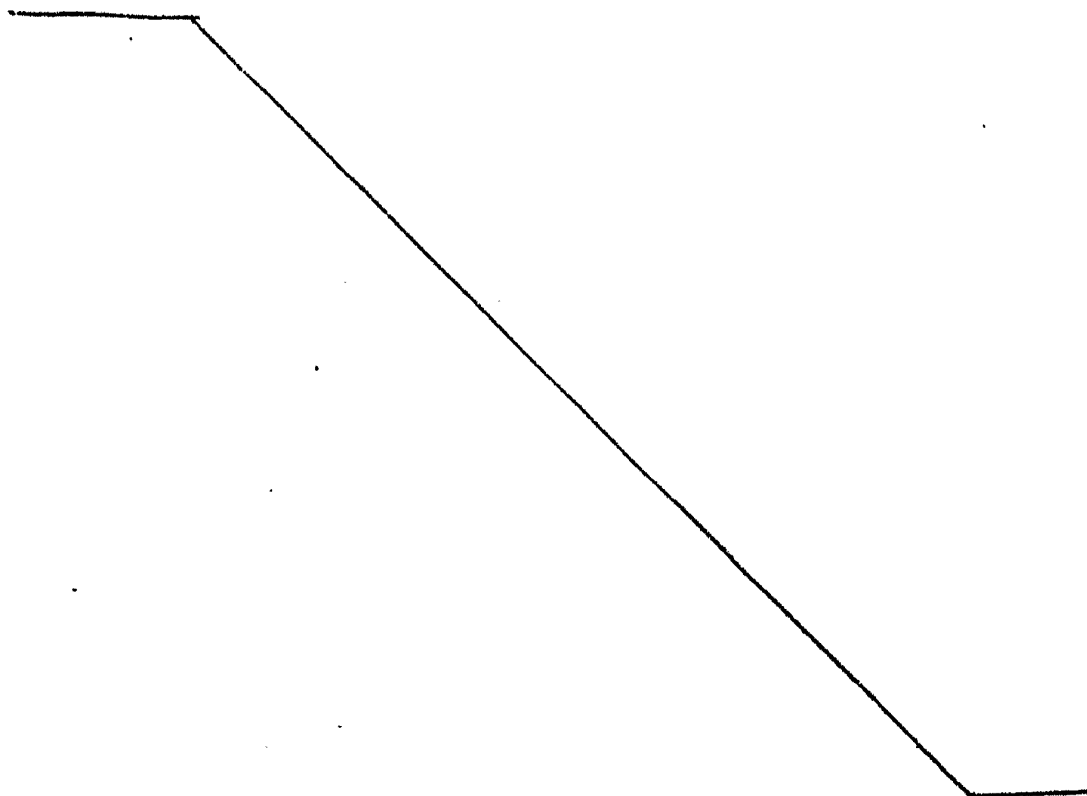
Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-X-R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Constante física
75	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 95-96°
76	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 85-87°
77	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 63-66°
78	CH <sub>3</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>		p.f. 88-90°
79	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		p.f. 148-152°
80	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 122-123°
81	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>		p.f. 162-163°
82	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 95-97°

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-X-R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Constante física
83	isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 150-151*
5.					
84	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 97-98*
85	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 73-85*
10.					
86	CH <sub>3</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>		p.f. 76-77*
87	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 108-110
15.					
88	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 138*
89	isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.6900
20.					
90	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 120-122*
25.					
91	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 91-93*

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-X-R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Constante física	
5.	92	CH <sub>3</sub>	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 110 <sup>o</sup>
	93	CH <sub>3</sub>	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 118-119 <sup>o</sup>
	94	CH <sub>3</sub>	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 126 <sup>o</sup>
10.	95	CH <sub>3</sub>	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 150-151 <sup>o</sup>
	96	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	$\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$		p.f. 81-83 <sup>o</sup>
15.	97	CH <sub>3</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$		p.e. 190-210 <sup>o</sup> / 0,2 Torr
	98	CH <sub>3</sub>	6-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$		p.f. 75 <sup>o</sup>
20.	99	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	$\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$		aceite
	100	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		aceite
25.	101	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-X-R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Constante física	
102	CH <sub>3</sub>	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		aceite	
5.	103	Cl	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		id.
10.	104	CH <sub>3</sub> -O-	H	-CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>		id.
	105	CH <sub>3</sub>	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		id.
	106	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 91-93*
15.	107	Cl	5-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		aceite
	108	Cl	5-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		id.
20.	109	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 99-100*
	110	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 130*
25.	111	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-NH C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		p.f. 85-88*
	112	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		p.f. 90-92

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	-X-R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Constante física
113	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 102-104°
5. 114	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 136-137°
10. 115	CH <sub>3</sub>	6-Cl	-CH-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>		p.f. 142-145°
116	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		p.f. 172-174°



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 %.
- 15.

- 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 octilpoliglicólico  
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 epiclоро-  
hidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; luego se  
5. añaden el polietilenglicol y el éter octilpoliglicólico.  
La solución así obtenida se rocía sobre caolín y a conti-  
nuación 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 naftalinsul-  
fónicos-ácidos fenolsulfónicos-formaldehído

20.

3:2:1

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,

25.

sal cálcica, y

54 partes de ácido silícico;

c) 25 partes de materia activa

4,5 partes de ligninsulfonato cálcico

- 1,9 partes de creta de Champagne/hidroxiethylcelulosa (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-polioxi-etilen-etanol
- 1,7 partes de creta de Champagne/hidroxiethylcelulosa (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 que se desee y pueden emplearse particularmente para la aplicación a las hojas.

25.

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-
- 5. arilo y éter poliglicólico de alcohol graso
- 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,
20. 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
25. 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. 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 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, 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 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 hojas la acción intensamente fungicida que se expone en la tabla que sigue.

Tabla del Ejemplo 4

	Comp. nº	Ataque micótico en %	Comp. nº	Ataque micótico en %
5.	1	0-5 %	54	0-5 %
	2	< 20 %	57	< 20 %
	3	< 20 %	63	20 %
	4	0-5 %	65	0-5 %
10.	6	< 20 %	70	< 20 %
	7	< 20 %	74	0-5 %
	8	0-5 %	75	< 20 %
	9	< 20 %	76	20-40 %
	12	< 20 %	80	< 20 %
15.	13	< 20 %	84	< 20 %
	14	< 20 %	87	< 20 %
	15	< 20 %	88	< 20 %
	16	< 20 %	91	< 20 %
20.	17	20-40 %	93	< 20 %
	19	< 20 %	95	< 20 %
	25	0-5 %	100	< 20 %
	27	< 20 %	102	< 20 %
	28	0-5 %	106	< 20 %
	29	< 20 %	109	< 20 %
25.	31	< 20 %	110	< 20 %
	32	0-5 %	112	0-5 %
	35	< 20 %	113	< 20 %
	42	< 20 %	114	< 20 %
	53	0-5 %	115	< 20 %

Los compuestos nº 1, 4, 8, 53, 65, 74 y 112 redujeron en las mismas pruebas, con concentraciones de empleo de 0,02 % solamente, el ataque micótico hasta <20 %; el compuesto nº 54 (= forma D del compuesto nº 53) hasta 0-5 % solamente.

Ejemplo 5

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

(Berl. et De Toni) en la vid

a) Acción preventivo-residual

10. 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 preparado a partir de la sustancia activa formulada como polvo para aspersiones. Una vez seca la rociadura, se inficionaron las plantas
15. 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 enfermedad. El número y el tamaño
20. de los lugares de infección en las plantas tratadas sirvieron de escala para evaluar la actividad de las sustancias ensayadas.

b) Acción curativa

25. 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 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 de 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 lugares de infección en las plantas tratadas sirvieron de escala para evaluar la actividad de las sustancias ensayadas.

Los compuestos de la fórmula I mostraron en ambos ensayos acciones fungicidas predominantemente buenas en las hojas. Con los compuestos mencionados en la tabla del Ejemplo 4 se redujo sin excepción el ataque micótico a  $< 20\%$  y en parte, como por ejemplo con los compuestos nº 1, 53 y 54, no apareció casi ataque (0 a 5 %).

Ejemplo 6

15. Acción contra Erysiphe graminis sobre Hordeum vulgare (cebada)

Acción protectora-residual

Se rociaron con un caldo (0,05 % de substancia activa) hecho de polvo para aspersiones de la materia activa unas plantas de cebada de unos 8 cm de altura. Al cabo de 48 horas se espolvorearon con conidios del hongo las plantas tratadas y se guardaron éstas en un invernadero, a unos 22° C. Al cabo de 10 días se evaluó el ataque micótico.

Una parte de los compuestos de la fórmula I (por ejemplo, los compuestos nº 76 y 77) mostraron en esta prueba una reducción del ataque micótico hasta  $< 20\%$ .

Ejemplo 7

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. 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 aspersiones (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 brotación de las plantas de remolacha azucarera y la proporción de plantas enfermas y sanas.

15. 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. 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 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 85 % de las plantas de remolacha azoocarera y éstas tenían aspecto sano. En el caso de los controles no tratados, brotaron menos del 20 % de las plantas, que en parte presentaban aspecto enfermizo.

5.

Ejemplo 8Inhibición del crecimiento en las hierbas

- En un prado establecido en campo libre, constituido por las hierbas Lolium perenne, Poa pratensis y Festuca rubra, se rociaron parcelas de 3 m<sup>2</sup>, dos días después del primer corte en la primavera, con preparaciones acuosas de una materia activa de la fórmula I. La cantidad de materia activa empleada resultó ser de 5 kg de sustancia activa por hectárea. Se dejaron como controles parcelas sin tratar. Seis semanas después de la aplicación se
10. averiguó la altura media de crecimiento de las hierbas en las parcelas tratadas y las no tratadas. La capa de hierba tratada con las materias activas estaba uniformemente compacta y tenía aspecto sano. En particular las materias activas de la fórmula I en que -X-R<sub>3</sub> significa el radical
15. -CO-N(R'') (R''') definido para la fórmula I mostraron
20. intensa o casi completa inhibición del crecimiento.

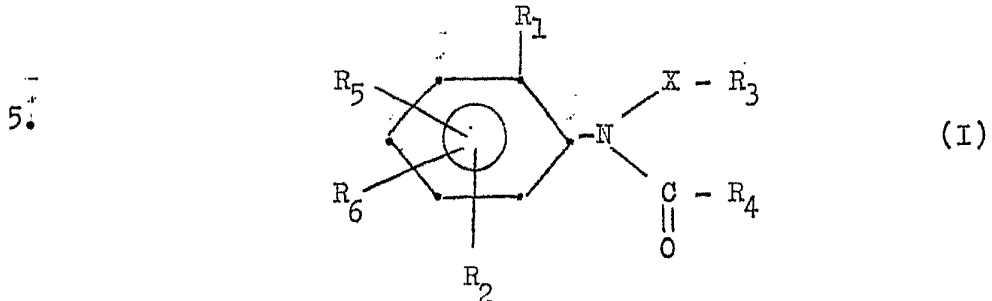
= . =

REIVINDICACIONES

25.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 4572/74 del 2 de Abril de 1974 y nº 1591/75 del 10 de Febrero de 1975.

1.- Procedimiento para la preparación de derivados de anilida, de la fórmula general I



en la que

10.  $R_1$  es alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxilo de  $C_1-C_4$  o halógeno
- $R_2$  es hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_3$  o halógeno,
- $R_5$  es hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_3$  o halógeno,
- $R_6$  es hidrógeno o metilo,
15. sin que el número total de átomos de C de los substituyentes

$R_1, R_2, R_5$  y  $R_6$  en el anillo fenílico sea mayor de 8,

20. X es  $-CH_2-$  o  $-CH-$ ,  $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ R'' \end{array}$
- $R_3$  es  $-COOR'$  o  $-CON$   $\begin{array}{c} R''' \\ | \\ R'''' \end{array}$

(donde

$R', R''$  y  $R'''$  significa, independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo o etilo)

25.

y

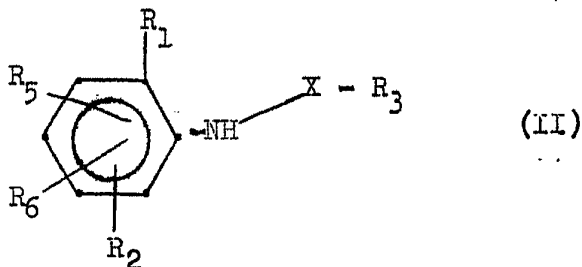
- $R_4$  es un radical heterocíclico con 1 ó 2 hetero-átomos, pentagonal o hexagonal, eventualmente substituido por metilo y/o halógeno,
- con la condición de que el anillo fenílico

contiene otro sustituyente distinto de hidrógeno cuando está substituido en posición 2,6 o 2,3,6 por metilo y cuando al mismo tiempo  $R_4$  significa el radical 2-furanílico y  $-X-R_3$  significa el éster metílico de ácido alfa-propiónico,

5.

que integran la materia activa en la constitución de agentes microbicidas reguladores del crecimiento vegetal y especialmente aptos para combatir hongos fitopatógenos, caracterizado porque se acila un compuesto de la fórmula II

10.



15.

con un ácido carboxílico de la fórmula III



donde los sustituyentes

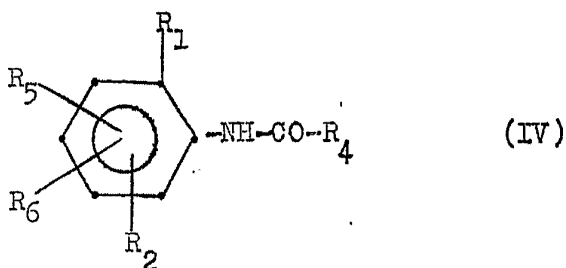
$R_1$  a  $R_6$  y  $X$  tienen el mismo significado que se les ha asignado para la fórmula I,

20.

o con su haluro de ácido, el anhídrido de ácido o éster de dicho ácido carboxílico, o con una de sus amidas de ácido.

2.-Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque, en una alternativa de su realización, se hace reaccionar acilánilida de la fórmula IV

25.



inicialmente con butil-litio o hidruro sódico, para formar la sal alcalina correspondiente, y ulteriormente con un compuesto de la fórmula V



5. donde los substituyentes

$\text{R}_1$  a  $\text{R}_6$  y X tienen en las fórmulas IV y V el significado que se les ha asignado para la fórmula I, mientras que

"Hal" representa un átomo de halógeno

10. y, opcionalmente, por reacción directa del compuesto IV con el compuesto V en presencia de un carbonato alcalino como aceptor de protones.

3.-Procedimiento para la preparación de derivados de anilida.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 39 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 1 de Abril de 1975

P.a.

JAIMÉ ISEKIN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORAN