

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) 449928	(15) A1
(21)	FECHA DE PRESENTACION	
(22)		

(Ref.: FA-214)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
88088/75	18 Julio 1975	Japón

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL CO7C; A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DERIVADOS DE N-(B,B-DICLOROVINIL)SALICILAMIDA DE ACTIVIDAD AGRICOLA BACTERICI DA Y FUNGICIDA"
---

(71) SOLICITANTE (S) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE TOKYO-Central (Japón)
--

(72) INVENTOR (ES) Taizo Nakagawa - Kaoru Ohmori - Yutaka Watanabe - Hisafumi Kobayashi Shuichi Ishida - Toshiyuki Suzuki - Osamu Yamada
--

(73) TITULAR (ES) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA
---

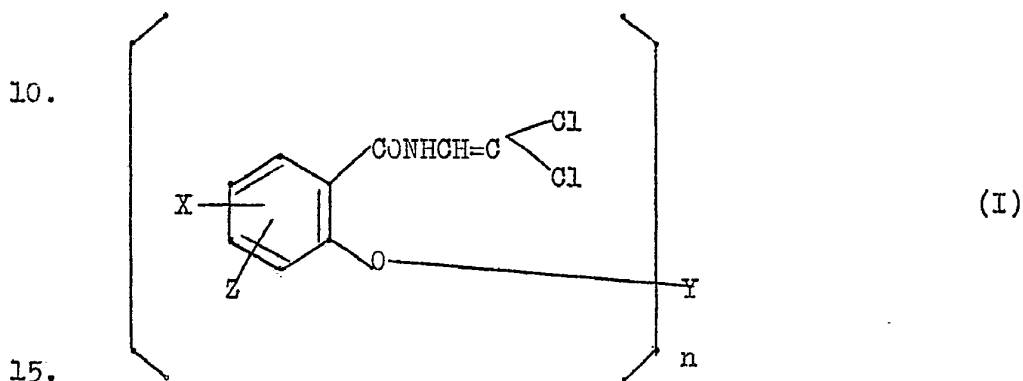
(74) REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial
---

MEMORIA DESCRIPTIVA . .

El presente invento se refiere a un método para exterminar bacterias y hongos que producen enfermedades en las plantas y a un bactericida y fungicida agrícola y hortícola.

5.

Los compuestos utilizados en calidad de compuesto activo en el presente invento vienen representados por la fórmula siguiente:



en donde

- X representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un átomo de bromo, el grupo metílico o un grupo nitro,
- 20.
- Y representa un átomo de hidrógeno, el grupo metílico, un grupo alquilcarbonílico en donde el grupo alquílico tiene de 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia de 1 a 3 átomos de carbono y puede estar substituído por uno o
- 25.
- más átomos de halógeno, un grupo alcoxi-carbonílico inferior, un grupo alquilamino-carbonílico inferior o un átomo de metal cuya valencia es 1 o 2,
- Z representa un átomo de hidrógeno o un

átomos de cloro y  
n representa 1 o 2,

pero cuando X y Z representan átomos de hidrógeno, Y no representa átomo de hidrógeno o el átomo metálico.

5. Los compuestos poseen una notable actividad exterminadora contra diversos tipos de bacterias u hongos que perjudican las plantas agrícolas y hortícolas o cultivos y pueden utilizarse para un tratamiento foliar, tratamiento de la siembra y tratamiento del terreno.
10. No se ha descubierto un producto químico excelente agrícola para prevenir las enfermedades de las plantas desde que se prohibió el empleo de compuestos mercurícos orgánicos debido al caracter tóxico de los compuestos contra el hombre y los animales.
15. Los compuestos exhiben, particularmente, efectos excelentes sobre la prevención de enfermedades de las plantas, por ejemplo peste de los pepinos, fusariosis del pepino y añublo blanco del arroz y no perjudican las plantas y cosechas agrícolas y hortícolas.
20. Los compuestos representativos utilizados en el presente invento se exponen en la Tabla I.

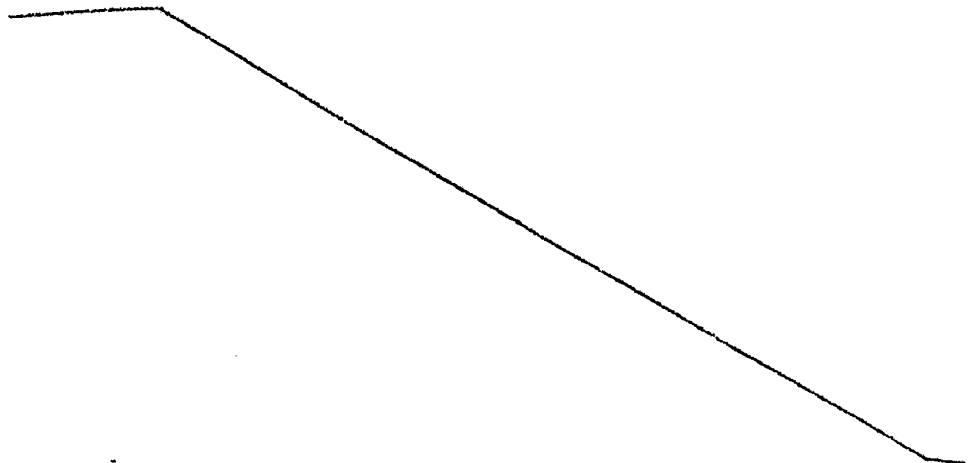


Tabla 1

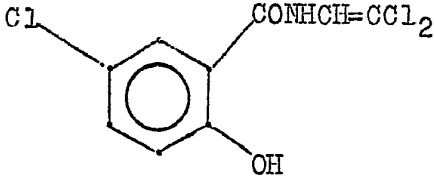
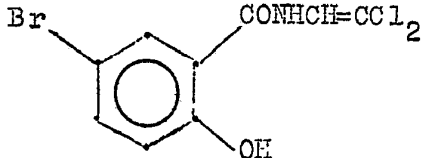
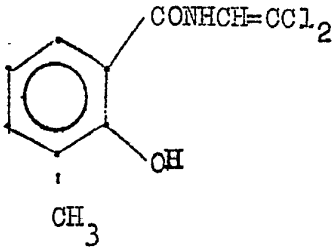
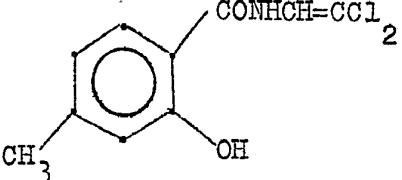
Compuesto No	Compuesto	P.F. 6 n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	Aspecto
2		P.F. 208-10°C	Cristales blancos
3		P.F. 202-4°C	"
4		P.F. 78-82°C	"
5		P.F. 189-191°C	"

Tabla 1 (Continuación)

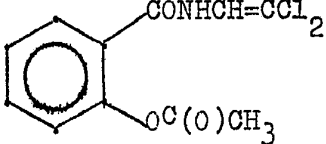
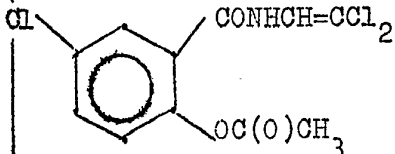
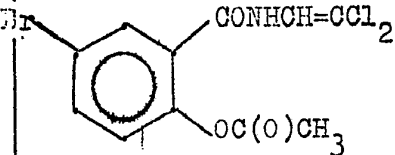
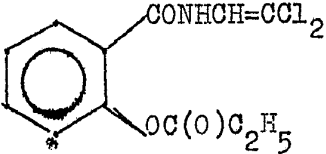
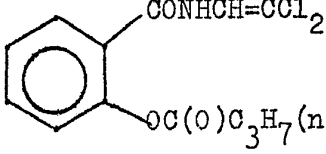
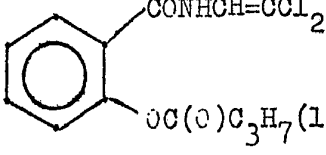
Compues- to N <sup>o</sup>	Compuesto	P.F. $\delta$ $n_D^{25}$	Aspecto
6	 <p>CONHCH=CCL<sub>2</sub> OC(O)CH<sub>3</sub></p>	P.F. 91-2 <sup>o</sup> C	Cristales blancos
7	 <p>Cl CONHCH=CCL<sub>2</sub> OC(O)CH<sub>3</sub></p>	P.F. 98-100 <sup>o</sup> C	"
8	 <p>Br CONHCH=CCL<sub>2</sub> OC(O)CH<sub>3</sub></p>	P.F. 133-4 <sup>o</sup> C	"
9	 <p>CONHCH=CCL<sub>2</sub> OC(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></p>	P.F. 37-8 <sup>o</sup> C	"
10	 <p>CONHCH=CCL<sub>2</sub> OC(O)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(n)</p>	P.F. 124-5 <sup>o</sup> C	"
11	 <p>CONHCH=CCL<sub>2</sub> OC(O)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(l)</p>	P.F. 122-4 <sup>o</sup> C	"

Tabla 1 (Continuación)

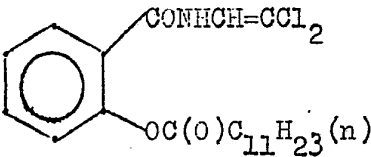
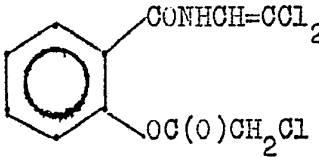
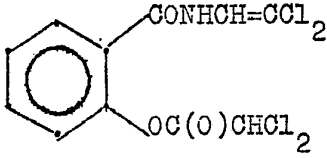
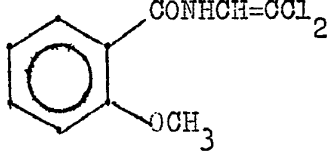
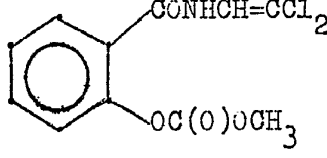
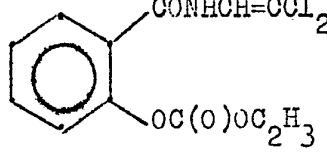
Compuesto N <sup>o</sup>	Compuesto	P.F. $\delta$ 25 n <sub>D</sub>	Aspecto
12		P.F. 53-4 <sup>o</sup> C	Cristales blancos
13		P.F. 93-5 <sup>o</sup> C	"
14		P.F. 184-6 <sup>o</sup> C	"
15		P.F. 111-2 <sup>o</sup> C	"
16		P.F. 72-3 <sup>o</sup> C	"
17		P.F. 70-2 <sup>o</sup> C	"

Tabla 1 (Continuación)

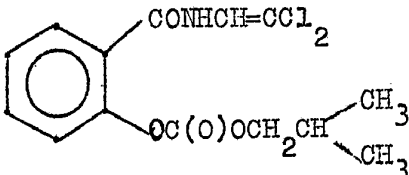
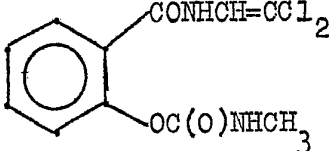
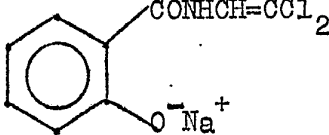
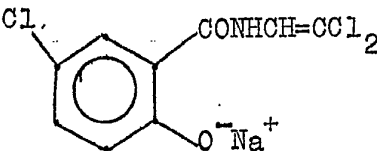
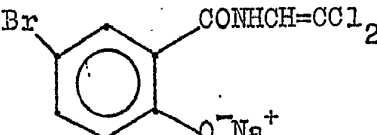
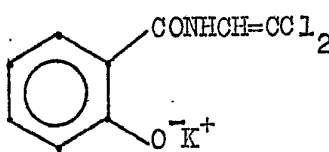
Compues- no N <sup>o</sup>	Compuesto	P.F. ó n <sup>25</sup> D	Aspecto
18		n <sup>25</sup> D 1.5409	líquido transpa- rente
19		P.F. 98-101°C	Crista- les blancos
20		P.F. 243°C (descompo- sición)	Crista- les am- rillos pálidos
21		P.F. supe- rior a 280°C	"
22		P.F. supe- rior a 280°C	"
23		P.F. 174°C (descompo- sición)	"

Tabla 1 (Continuación)

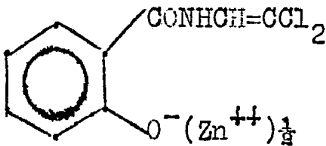
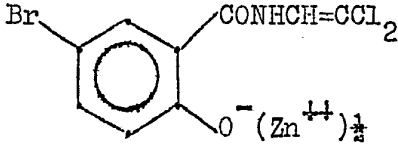
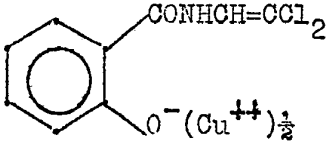
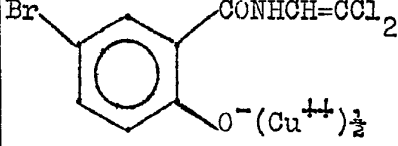
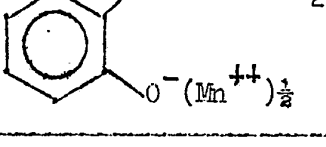
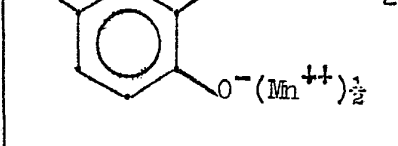
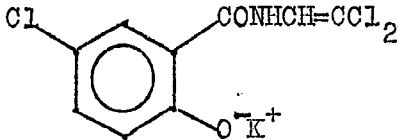
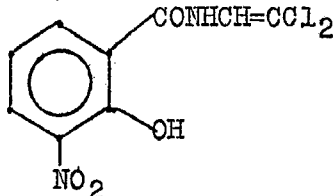
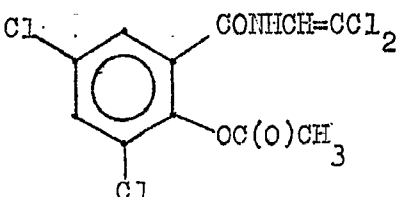
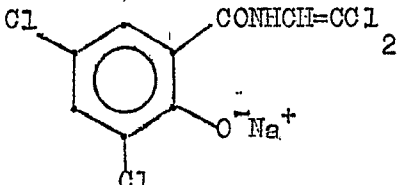
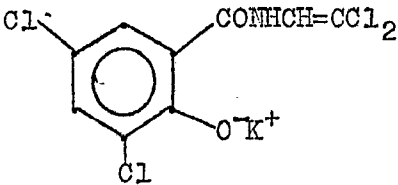
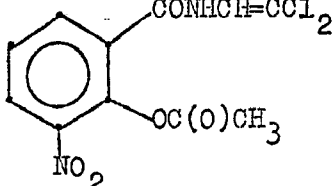
Compuesto N <sup>o</sup>	Compuesto	P.F. $\delta$ $n_D^{25}$	Aspecto
24		P.f. 158-160 <sup>o</sup> C	Cristales blancos
25		P.F. superior a 280 <sup>o</sup> C	"
26		P.F. 135 <sup>o</sup> C (descomposición)	Cristales verde pálidos
27		P.F. superior a 280 <sup>o</sup> C	Cristales amarillo-verdoso oscuros
28		P.F. 191 <sup>o</sup> C (Descomposición)	Cristales amarillo-grisáceos
29		P.F. superior a 280 <sup>o</sup> C	"

Tabla 1 (Continuación)

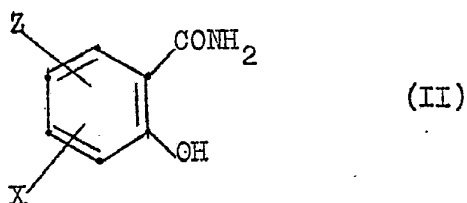
Compuesto Nº	Compuesto	P.F. $\delta$ $n_D^{25}$	Aspecto
30		P.F. superior a 280°C	Cristales amarillo pálidos
31		P.F. 176-177°C	"
32		P.F. 130-132°C	Cristales blancos
33		P.F. superior a 280°C	Cristales amarillo pálidos
34		P.F. superior a 280°C	"
35		P.F. 109-112°C	"

Los compuestos de la fórmula (I) se preparan como sigue:

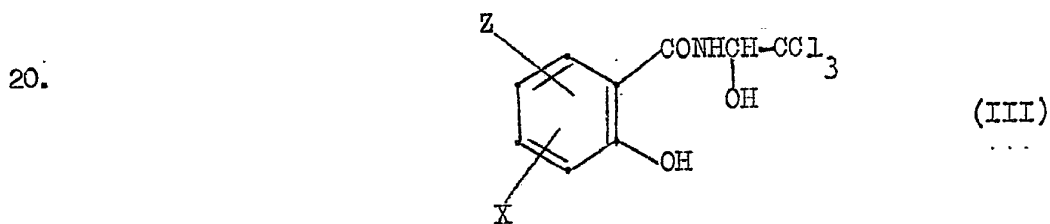
- 5. La N-(beta,beta-diclorovinil)-salicilamida se prepara calentando cloral con salicilamida, seguido de tratamiento con una mezcla de zinc y ácido acético.

Una sal metálica de N-(beta,beta-diclorovinil)-salicilamida se prepara haciendo reaccionar un compuesto hidroximetálico tal como hidróxido sódico con N-(beta,beta-diclorovinil)-salicilamida.

- 10. Los compuestos de la fórmula



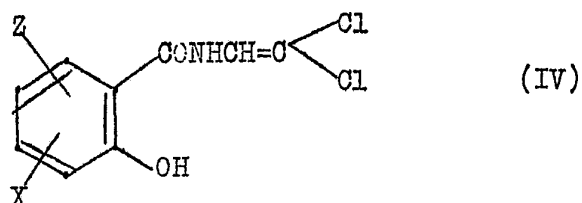
- 15. en donde X y Z tienen el significado antes indicado, se condensan con cloral siguiendo un método similar al expuesto en la patente estadounidense 2.936.323. Los productos de la condensación son compuestos de la fórmula



- 20. Estos compuestos se reducen con un reductor tal como zinc en un disolvente apropiado como ácido acético, metanol o etanol a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y 120°C.

Los compuestos de la fórmula

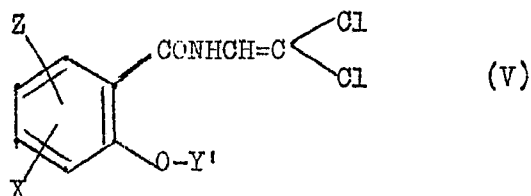
5.



10.

se obtienen mediante dicha reducción. El compuesto de la fórmula (IV) se hace reaccionar con un equivalente molar hasta el doble en moles de un haluro de alquilo, un cloruro de acilo, un cloruro alcocarbonílico o un alquil-isocianato en presencia de una base apropiada tal como trimetilamina y trietilamina en un disolvente inactivo a una temperatura comprendida entre 5°C y 120°C para obtener el compuesto

15.



20.

en donde Y' representa el grupo metílico, un grupo alquilcarbonílico en donde el grupo alquílico tiene de 1 a 12 átomos de carbono y puede substituirse con uno o mas átomos de halógeno, un grupo alcoxi-carbonílico inferior, un grupo alquilamino-carbonílico inferior, y X y Z tienen el significado antes indicado.

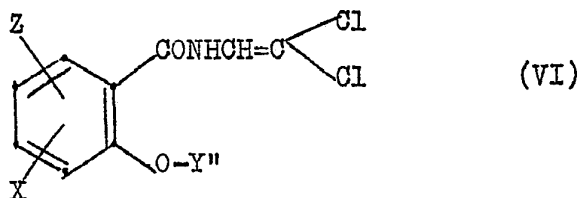
25.

El haluro de alquilo es, por ejemplo, yoduro de metilo, yoduro de etilo o cloruro de propilo. El cloruro de acilo en donde el grupo alquílico puede estar substituído por átomos de halógeno es, por ejemplo, cloruro de acetilo, cloruro de cloroacetilo, cloruro de dicloroacetilo, cloruro

de propionilo, cloruro de butirilo, cloruro de isobutirilo o cloruro de lauroilo. El cloruro de alcoxi-carbonilo es, por ejemplo, cloroformato de metilo, cloroformato de etilo o cloroformato de propilo. El isocianato de alquilo es, por ejemplo, isocianato de metilo o isocianato de propilo.

El compuesto de la fórmula (IV) se hace reaccionar con un equivalente de un hidróxido de metal alcalino en agua a la temperatura del ambiente para obtener la fórmula

10.

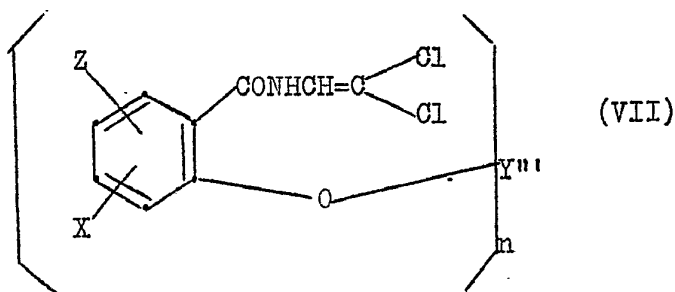


15. en donde Y'' representa metal alcalino tal como un átomo de sodio o un átomo de potasio.

El hidróxido de metal alcalino es, por ejemplo, hidróxido sódico o hidróxido potásico.

20. El compuesto de la fórmula (IV) se hace reaccionar con un equivalente de un haluro metálico a excepción de haluro de metal alcalino, un acetato metálico o un sulfato metálico en presencia de hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico en agua a la temperatura del ambiente para obtener la fórmula

25.



en donde Y'' representa un átomo metálico, a excepción de un átomo de metal alcalino y n representa 1 o 2.

- El haluro metálico es, por ejemplo, cloruro de zinc o cloruro de manganeso. El acetato metálico es, por ejemplo, acetato de zinc o acetato de cobre (II). El sulfato metálico es, por ejemplo, sulfato de cobre.

EJEMPLO 1.

Preparación de N-(beta,beta-diclorovinil)-salicilamida (compuesto nº 1):

10. Se calentó a 90°-100°C, durante 5 horas, la mezcla de 27,4 g (0,2 mol) de salicilamida y 32,45 g (0,22 mol) de cloral. Se lavó el producto de la reacción con agua y se secó. Se obtuvieron 56,9 g de cloral-salicilamida (cristales blancos, punto de fusión 132-133°C).

15. Se mezclaron 28,5 g (0,1 mol) de cloral-salicilamida con 150 cc de ácido acético. Luego se adicionó a esta solución, bajo agitación y por debajo de 50°C, 26 g (0,4 mol) de polvo de zinc. Luego se prosiguió la agitación durante 30 minutos a 70°-80°C, se enfrió la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente y se filtró. Se adicionó agua al filtrado para precipitar los cristales del producto de reacción. Los cristales se separaron mediante filtración, se lavaron con agua y se secaron.

25. El rendimiento de N-(beta,beta-diclorovinil)-salicilamida (cristales blancos, punto de fusión 187°-189°C) fue de 15,1 g (70%).

Análisis de elementos:

Calculado: C: 46,58%, H: 3,04%, N: 6,04%

Hallado : C: 46,57%, H: 2,87%, N: 6,22%

como  $C_9 H_7 N O_2 Cl_2$

EJEMPLO 2.

Preparación de N-(2',2'-diclorovinil)-5-clorosalicilamida (compuesto nº 2).

5. Se disolvieron 30 g (0,09 mol) de N-(1'-hidroxi-2',2',2'-tricloroetil)-5-clorosalicilamida en 150 cc de ácido acético. Se adicionaron a la solución bajo agitación y a una temperatura comprendida entre 20°C y 40°C 9,2 g (0,14 mol) de polvo de zinc. Por último se elevó la temperatura a 80°C y luego se separó el zinc en exceso mediante filtración. Se enfrió el filtrado para obtener 28 g de cristales de N-(2',2'-diclorovinil)-5-cloro-salicilamida. El punto de fusión fue de 208°C-210°C.

Análisis elemental para  $C_9 H_6 Cl_3 NO_2$

15. Calculado: C: 40,56%, H: 2,27%, N: 5,26%  
Hallado : C: 40,37%, H: 2,23%, N: 5,65%.

EJEMPLO 3.

Preparación de O-acetil-N-(2,2-diclorovinil)-salicilamida (Compuesto Nº 6)

20. 150 g (0,65 mol) de N-(2,2-diclorovinil)-salicilamida se suspendieron en 450 cc de benceno. Se adicionaron a la suspensión, con agitación 200 g (1,95 mol) de anhídrido acético. Luego se instilaron 10 g (0,13 mol) de piridina a la solución a 30°C-40°C, sometiéndose la mezcla a reflujo durante 5 horas. Después del enfriamiento se lavó la mezcla reaccional con agua y solución acuosa de hidrogenocarbonato sódico al 5%, y de nuevo con agua. Luego se condensó la mezcla reaccional bajo presión reducida, lo que dió un producto sólido. Este producto sólido se recristalizó en
- 25.

ciclohexano. Se obtuvieron 170 g de O-acetil-N-(2,2-diclorovinil)-salicilamida, punto de fusión 91-92°C.

Análisis elemental para  $C_{11}H_9Cl_2NO_3$

Calculado: C: 48,20%, H: 3,31%, N: 5,11%

5. Hallado : C: 48,30%, H: 3,06%, N: 5,08%

#### EJEMPLO 4

Preparación de O-metoxicarbonil-N-(2,2-diclorovinil)-salicilamida (compuesto nº 16).

10. Se disolvieron 20 g (0,09 mol) de N-(2,2-diclorovinil)-salicilamida en 100 cc de benceno.

15. Se adicionó a la solución, con agitación, 8,1 g (0,09 mol) de cloroformato de metilo. Luego se instilaron 9 g (0,09 mol) de trietilamina bajo 10°C y se hizo reaccionar la mezcla durante 3 horas a la temperatura del ambiente y se sometió a reflujo durante 30 minutos hasta completarse la reacción. Después de enfriamiento se lavó la mezcla reaccional con agua, una solución acuosa de hidrocarbonato sódico al 5%, y por último con agua para obtener la mezcla reaccional neutra. La mezcla reaccional neutra se concentró bajo 20. presión reducida para obtener un producto sólido. El producto sólido se recrystalizó en metanol. Se obtuvieron 22,5 g de O-(N'-metoxi-carbamoil)-N-(2,2-diclorovinil)-salicilamida, punto de fusión 72-73°C.

Análisis elemental para  $C_{11}H_9Cl_2NO_4$

25. Calculado: C: 45,54%, H: 3,13%, N: 4,83%

Hallado : C: 45,30%, H: 3,10%, N: 4,61%

#### EJEMPLO 5.

Preparación de O-(N'-metilcarbamoil)-N-(2,2-diclorovinil)-salicilamida (compuesto Nº 19).

- Se disolvieron 12 g (0,05 mol) de N-(2,2-diclorovinil)-salicilamida en 100 cc de benceno y 4 g (0,07 mol) de isocianato de metilo con agitación a una temperatura inferior a 10°C. So instilaron en la solución 6,6 g (0,07 mol) de trietilamina. So hizo reaccionar la mezcla durante 3 horas a la temperatura del ambiente y se sometió a reflujo durante 30 minutos. So onfrió la mezcla reaccional y luego se enfrió con agua, una solución acuosa de hidrogenocarbonato sódico al 5% y por último con agua para obtener la mezcla reaccional neutra. So concentro la mezcla reaccional neutra para obtener un producto sólido bajo presión reducida. El producto sólido se recristalizó en metanol. So obtuvieron 13,5 g de O-(N'-metilcarbamoil)-N-(2,2-diclorovinil)-salicilamida (punto de fusión 98-101°C).
15. Análisis elemental para  $C_{11}H_{10}Cl_2N_2O_3$   
Calculado: C: 45,70%, H: 3,49%, N: 9,69%  
Hallado : C: 45,81%, H: 3,45%, N: 9,60%

EJEMPLO 6.

- Preparación de O-acetil-N-(2',2'-diclorovinil)-5-clorosalicilamida (compuesto N° 7).
- 20.

Se disolvieron 5 g (0,018 mol) de N-(2',2'-diclorovinil)-5-clorosalicilamida en 30 cc de benceno y se adicionaron con agitación 2,2 g (0,022 mol) de anhídrido acético y unas pocas gotas de piridina. La mezcla se agitó durante 4 horas a 50°C. So lavó la mezcla reaccional con agua, una solución acuosa de hidrogenocarbonato sódico al 5% y agua, de forma sucesiva. So concentro la mezcla reaccional bajo presión reducida, lo que dió un producto sólido. El producto sólido se recristalizó en benceno. So obtuvieron 4 g de

25.

O-acetil-N-(2',2'-diclorovinil)-5-clorosalicilamida, punto de fusión 98-100°C.

Análisis elemental para  $C_{11}H_7Cl_3NO_3$

Calculado: C: 42,82%, H: 2,61%, N: 4,54%

5. Hallado : C: 42,65%, H: 2,70%, N: 4,41%

EJEMPLO 7.

La preparación de sal sódica de N-(beta,beta-diclorovinil)-salicilamida (Compuesto N° 20):

10. Se adicionaron con agitación 232 g (1 mol) de N-(beta,beta-diclorovinil)-salicilamida a la solución acuosa en donde se disolvieron 43 g (1 mol) de hidróxido sódico al 93% en 300 cc de agua y luego se agitó a la temperatura del ambiente durante 3 horas.

15. Se evaporó el agua bajo presión reducida. Los rendimientos de sal sódica de N-(beta,beta-diclorovinil)-salicilamida fueron de 255 g. La sal sódica estuvo formada por cristales de color pardo claro brillante y se descompuso a 243°C.

Análisis de elementos:

20. Calculado: C: 42,55%, H: 2,38%, N: 5,51%

Hallado : C: 42,32%, H: 2,40%, N: 5,40%

como  $C_9H_6Cl_2NO_2Na$

Las sales metálicas que siguen se prepararon con el mismo método que las sales sódicas.



Tabla 2

Compuesto Nº	Sal metálica	Punto de fusión °C	Aspecto
23	Sal potásica	243 (Descomposición)	Cristales de color pardo claro brillante
24	Sal de zinc	158-160	Cristales blancos
26	Sal cúprica	135 (Descomposición)	Cristales verde pálidos
28	Sal de manganeso	191 (Descomposición)	Cristales amarillo-grisáceos

EJEMPLO 8.

La preparación de sal sódica de N-(2',2'-diclorovinil)-5-clorosalicilamida (Compuesto Nº 21)

5. Se adicionaron 5 g (0,019 mol) de N-(2',2'-diclorovinil)-5-clorosalicilamida, con agitación, a la solución acuosa en donde se habían disuelto 0,7 g (0,019 mol) de hidróxido sódico al 93% en 30 cc de agua, y luego se agitó a la temperatura del ambiente durante 1 hora.

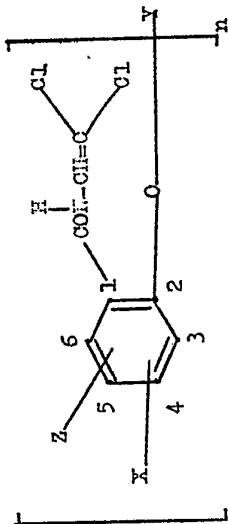
10. El agua se evaporó bajo presión reducida. El rendimiento de sal sódica de N-(2',2'-diclorovinil)-5-clorosalicilamida fue de 5.4, La sal sódica tuvo forma de cristales de color pardo claro pálido y punto de fusión superior a 280°C.

25. Análisis elemental según  $C_9H_5Cl_3NO_2Na_5$   
 Calculado: C: 37,47%, H: 1,75%, N: 4,86%  
 Hallado : C: 37,33%, H: 1,73%, N: 4,79%

EJEMPLO 9.

Se prepararon los compuestos expuestos en la Tabla 3.

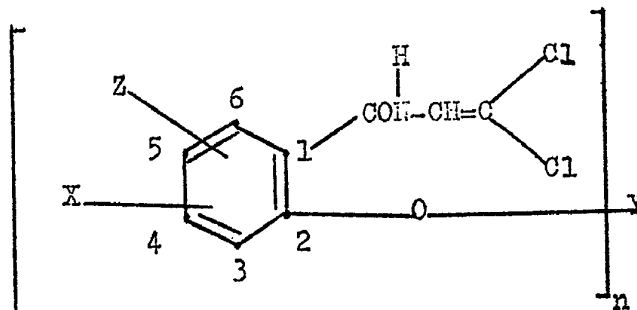
Tabla 3



Compuesto No	X y posición de	Y	Z	n	P.F. (seg. o R.D)	Aspecto	Método de preparación	Un compuesto de material correspondiente al grupo Y
22	5-Br	Na	H	1	superior 280	Cristales pardo pálidos	Similar al ejemplo 8	NaOH
25	5-Br	Zn (II)	H	2	"	Cristales blancos	La N-(2,2-diclorovinil)-5-bromo-salicilamida se hizo reacción con un equivalente de ZnCl <sub>2</sub> en presencia de NaOH en agua a la temperatura del ambiente	ZnCl <sub>2</sub>
27	5-Br	Cu (II)	H	2	"	Cristales amarillos verdosos oscuros	Similar al método de preparación del compuesto no 25	CuSO <sub>4</sub>
29	5-Br	Mn (II)	H	1	"	Cristales amarillos triséricos	"	MnCl <sub>2</sub>
5	4-CH <sub>3</sub>	H	H	1	P.F. 189-191	Cristales blancos	Similar al método del ejemplo 2	
4	3-CH <sub>3</sub>	H	H	1	P.F. 78-80	"	"	
3	5-Br	H	H	1	P.F. 204	"	"	

Tabla 3

5 .



10.

15 .

20.

25.

Compues- to No	X y posi- cion de	Y	Z	n	P.F. (°C) D <sup>25</sup>	As
22	5-Br	Na	H	1	superior 280	Cris pali
25	5-Br	Zn (II)	H	2	"	Cris
27	5-Br	Cu (II)	H	2	"	Cris rill oscu
29	5-Br	Mu (II)	H	1	"	Cris rill
5	4-CH <sub>3</sub>	H	H	1	P.F. 189-191	Cris blan
4	3-CH <sub>3</sub>	H	H	1	P.F. 78-82°	
3	5-Br	H	H	1	P.F. 204	

Aspecto	Método de preparación	Un compuesto de material correspondiente al grupo Y
Cristales pardo pálidos	Similar al ejemplo 8	NaOH
Cristales blancos	La N-(2',2'-diclorovinil)-5-bromo-salicilamida se hizo reaccionar con un equivalente de $ZnCl_2$ en presencia de NaOH en agua a la temperatura del ambiente	$ZnCl_2$
Cristales amarilloverdosos oscuros	Similar al método de preparación del compuesto nº 25	$CuSO_4$
Cristales amarillo-grisáceos	"	$MnCl_2$
Cristales blancos	Similar al método del ejemplo 2	
"	"	
"	"	

Compuesto	X y posición de	Y	Z	n	P.F. (°C) n D <sup>25</sup>	Aspecto	Método de preparación	Un compuesto de material correspondiente al grupo Y
31	3-NO <sub>2</sub>	H	H	1	P.F. 176-177	Cristales amarillos-pálidos	Nitración de N-(2,2-dicloro-1-hidroximetil)-salicilamida con un equivalente molar de ácido nítrico en presencia de ácido acético a la temperatura del ambiente	
9	H	C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	1	P.F. 47-49	Cristales blancos	Método similar al del ejemplo 3	C1C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
10	H	C(O)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	H	1	P.F. 124-125	"	"	C1C(O)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)
11	H	C(O)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)	H	1	P.F. 122-124	"	"	C1C(O)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
12	H	C(O)C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> (n)	H	1	P.F. 23-29	"	"	C1C(O)C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> (n)
13	H	C(O)CH <sub>2</sub> Cl	H	1	P.F. 93-95	"	"	C1C(O)CH <sub>2</sub> Cl
14	H	C(O)CHCl <sub>2</sub>	H	1	P.F. 184-186	"	"	C1C(O)CHCl <sub>2</sub>
8	5-Br	C(O)CH <sub>3</sub>	H	1	P.F. 133-134	"	Método similar al del ejemplo 6	C1C(O)CH <sub>3</sub>
17	H	C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	1	P.F. 70-72	"	Método similar al del ejemplo 4	C1COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
18	H	O(O)CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	1	P.F. n D <sup>25</sup> 1.5409	Líquido transparente	"	C1COOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

5.

10.

15.

20.

25.

Compu- to No	X y posi- ción de	Y	Z	n	P.F. (°C) n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	As
5 . 31	3-NO <sub>2</sub>	H	H	1	P.F. 176-177	Crist rilla
9	H	C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	1	P.F. 47-49	Crist blanco
10. 10	H	C(O)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	H	1	P.F. 124-125	"
11	H	C(O)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)	H	1	P.F. 122-124	"
12	H	C(O)C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> (n)	H	1	P.F. 53-59	"
15. 13	H	C(O)CH <sub>2</sub> Cl	H	1	P.F. 93-95	"
14	H	C(O)CHCl <sub>2</sub>	H	1	P.F. 184-186	"
20. 8	5-Br	C(O)CH <sub>3</sub>	H	1	P.F. 133-134	"
17	H	C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	1	P.F. 70-72	"
25. 18	H	C(O)OCH <sub>2</sub> CH <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <math>\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}</math> </div>	H	1	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5409	Líquid parent

449928

Aspecto	Método de preparación	Un compuesto de material correspondiente al grupo Y
Cristales amarillo-pálidos	Nitración de N-(2,2-diclorovinil)-salicilamida con un equivalente molar de ácido nítrico en presencia de ácido acético a la temperatura del ambiente	
Cristales blancos	Método similar al del ejemplo 3	$\text{ClC(O)C}_2\text{H}_5$
"	"	$\text{ClC(O)C}_3\text{H}_7(n)$
"	"	$\text{ClC(O)C}_3\text{H}_7$
"	"	$\text{ClC(O)C}_{11}\text{H}_{23}(n)$
"	"	$\text{ClC(O)CH}_2\text{Cl}$
"	"	$\text{ClC(O)CHCH}_2$
"	Método similar al del ejemplo 6	$\text{ClC(O)CH}_3$
"	Método similar al del ejemplo 4	$\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$
Líquido transparente	"	$\text{ClCOOCH}_2\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$

Compuesto No.	X y posición de	Y	Z	n	P.F. (°C) o n. D.	Aspecto	Método de preparación	Un compuesto de material correspondiente al grupo Y
15	H	CH <sub>3</sub>	H	1	P.F. 111-112	Cristales blancos	Alquilación de N-(2,2-diclorovinil)salicilamida con yoduro de metilo.	CH <sub>3</sub> I
30	5-Cl	K	H	1	P.F. superior a 280	Cristales amarillos pálidos	Método similar al del ejemplo 8	KOH
36	3-Cl	H	5-Cl	1	P.F. 173,5-174,0	Cristales blancos	Método similar al del ejemplo 2	
32	3-Cl	C(O)CH <sub>3</sub>	5-Cl	1	P.F. 130-132	"	Método similar al del ejemplo 6	ClC(O)CH <sub>3</sub>
33	3-Cl	Na	5-Cl	1	P.F. superior a 280	Cristales amarillos pálidos	Método similar al del ejemplo 8	NaOH
34	3-Cl	K	5-Cl	1	P.F. superior a 280	"	"	KOH
35	3-NO <sub>2</sub>	C(O)CH <sub>3</sub>	H	1	P.F. 109-112	"	Método similar al del ejemplo 6	ClC(O)CH <sub>3</sub>

5.

10.

15.

Compuesto No <sup>m</sup>	X y posición de	Y	Z	n	P.F. (°C) o n <sup>25</sup> <sub>D</sub>	Aspect
15	H	CH <sub>3</sub>	H	1	P.F.: 111-112	Crista
5. 30	5-Cl	K	H	1	P.F. superior 280	Crista llo pá
36	3-Cl	H	5-Cl	1	P.F.: 173.5- 174.0	Crista
10. 32	3-Cl	C(O)CH <sub>3</sub>	5-Cl	1	P.F.: 130-132	"
33	3-Cl	Na	5-Cl	1	P.F. superior a 280	Crista llo pá
15. 34	3-Cl	K	5-Cl	1	P.F. superior a 280	"
35	3-NO <sub>2</sub>	C(O)CH <sub>3</sub>	H	1	P.F.: 109-112	"

(20) 25 D	Aspecto	Método de preparación	Un compuesto de material correspondiente al grupo Y
-112	Cristales blancos	Alquilación de N-(2,2-diclorovinil)salicilamida con yoduro de metilo.	$\text{CH}_3\text{I}$
erior 280	Cristales amarillos pálidos	Método similar al del ejemplo 8	KOH
3.5- 74.0	Cristales blancos	Método similar al del ejemplo 2	
0-132	"	Método similar al del ejemplo 6	$\text{ClC(O)CH}_3$
erior 280	Cristales amarillos pálidos	Método similar al del ejemplo 8	NaOH
erior 280	"	"	KOH
9-112	"	Método similar al del ejemplo 6	$\text{ClC(O)CH}_3$

- Un compuesto preferido es un compuesto de la fórmula (I) en donde X representa un átomo de hidrógeno, átomos de cloro, átomo de bromo, grupo metílico o grupo nitro, Y representa un átomo de hidrógeno, átomo de metilo, un grupo alquilcarbonílico en donde el alquilo tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un átomo metálico cuya valencia es 1 o 2, Z representa un átomo de hidrógeno o átomo de cloro y n representa 1 o 2. El compuesto mas preferido es un compuesto de la fórmula (I) en donde X representa un átomo de hidrógeno, átomo de cloro, átomo de bromo, grupo metílico o grupo nitro, Y representa un grupo alquilcarbonílico en donde el alquilo tiene de 1 a 3 átomos de carbono, Z representa un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro y n es 1.
- 5.
- 10.

- Los métodos del presente invento para exterminar bacterias y hongos que provocan las enfermedades de las plantas comprenden aplicar a dichas bacterias y hongos una cantidad bactericida y fungicida efectiva del compuesto.
- 15.

- Los compuestos pueden aplicarse directamente a dichas bacterias y hongos. Sin embargo, por lo general se mezcla uno o mas compuestos con un coadyuvante apropiado y se les dá forma de composiciones bactericidas y fungicidas tales como una concentración emulgente, un polvo humectable, gránulos y pellas.
- 20.

- El bactericida y fungicida agrícola y hortícola del presente invento comprende una cantidad bactericida efectiva del compuesto de la fórmula (I) y coadyuvantes para productos químicos agrícolas. El bactericida y fungicida preferido incluye del 1 al 95% en peso del compuesto y del 99-5% en peso de dichos coadyuvantes. Los coadyuvantes utilizados
- 25.

en el presente invento incluyen todas las demas sustancias que no sean los compuestos efectivos, cuyas sustancias se adicionan para favorecer, mantener y aumentar el efecto del compuesto activo o para diluir la concentración del compues-

5. to activo. Los coadyuvantes son, por ejemplo, diversos tipos de vehículos y agentes tensoactivos. Los vehículos en forma de sólido son, por ejemplo, arcilla, caolín, talco, tierra de diatomeas, sílico, carbonato cálcico y similares.

10. El vehículo en forma líquida es el benceno los alcoholes, la acetona, el xileno, el metilnaftaleno, la ciclohexanona, la dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo, los aceites animales y vegetales, los ácidos grasos y sus ésteres, diversos tipos de agentes tensoactivos, etc.

15. También es posible realzar el efecto mezclando de forma apropiada los compuestos activos o la mezcla de compuestos activos y vehículos con sustancias auxiliares utilizadas normalmente para los preparados agrícolas, tales como un agente extendedor, un emulgente, un agente humectante y un agente ligante.

20. Los presentes compuestos pueden utilizarse también en mezcla con otros fungicidas, insecticidas, herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, agentes modificadores del terreno o fertilizantes agrícolas.

25. Cuando la composición en forma de polvo humectable, una concentración soluble en agua o una concentración emulgente, se aplica prácticamente a bacterias u hongos que perjudican las plantas agrícolas y hortícolas o cosechas, ésta puede diluirse de preferencia con agua de modo que los compuestos presentes estén contenidos en una cantidad com-

prendida entre alrededor de 30 y 8000 ppm, de preferencia 50-2000 ppm.

5. En forma de polvo, pellas o gránulos, el presente compuesto se utiliza en una cantidad de 0,03 kg - 1 kg / 10 áreas. Para el tratamiento del terreno el presente compuesto se utiliza, de preferencia, en forma de un polvo, gránulos o pellas y el compuesto se aplica, de preferencia, en una cantidad comprendida entre 0,05 kg y 2 kg / 10 áreas.

10. Cuando el compuesto se utiliza para el tratamiento de simientes, las simientes se sumergen en la solución diluida en donde está contenido el compuesto en una cantidad comprendida entre alrededor de 0,05 y 1,0% o se espolvorean las simientes con un polvo en donde se halla presente el compuesto. La cantidad de compuesto espolvoreado es de 0,1 - 15. 5% en peso de simiente.

Las enfermedades representativas de las plantas que se previenen con la aplicación del presente compuesto son las siguientes:

(1) Tratamiento foliar

20. Añublo del arroz, el nombre de una de las enfermedades mas serias del arrozal producida por el hongo Piricularia oryzae, necrosis del tallo producida por Corticium sasakii, etc., mildiu de los pepinos producido por Pseudoperonospora cubensis, mildiu pulverulento del pepino producido por Sphaerotheca  
25. fuliginea, moho gris del tomate producido por Botrytis cinerea, cladosporiosis del pepino producida por Cladosporium cucumerinum, antracnosis del pepino producida por Colletotrichum lagenarium, etc.

Enfermedades de los frutos; bacteriosis de la pera

- japonesa producida por Alternaria kikichiana, podredumbre de la uva producida por Glomerella cingulata, podredumbre del melocotón producida por Sclerotinia laxa, melanosis del fruto de los agrios producida por Diaporthe citoi, moho verde de los cítricos producido por Penicillium digitatum, podredumbre bacteriana de los cítricos producida por Penicillium fructigenum, necrosis foliar bacteriana del arrozal producida por Xanthomonas oryzae, cáncer de los cítricos producido por Xanthomonas citri, manchas bacteriales del pepino producidas por Pseudomonas lachrymans, etc.

(2) Tratamiento del terreno

- Peste de los pepineros, nombre de una enfermedad del pepino producida por el hongo Pellicularia filamentosa, fusariosis del pepino producida por Fusarium oxysporum f. cucumerinum, podredumbre parda de la pimienta producida por Corticium rolfsii, traqueverticilosis de la berenjena producida por Plasmodiophora brassicae, etc.

(3) Tratamiento de la simiente

- Necrosis del sementero de los arrozales producida por Pellicularia filamentosa y por Fusarium moniliforme, cladosporosis del pepino producida por Cladosporium cucumerinum, peste del pepino producida por Pellicularia filamentosa, etc.

- El presente invento se expondrá con mayor detalle en los ejemplos. Las partes utilizadas en las composiciones de los ejemplos son partes en peso.

Composición del ejemplo 1. Polvo

Se mezclaron uniformemente tres partes de N-(2',2'-diclorovinil)-salicilamida (compuesto nº 1), 48 partes de talco y

49 partes de arcilla y se trituró para obtener un polvo. El polvo se espolvoreó sobre cosechas y plantas, se aplicó al terreno y se mezcló con simientes y/o tubérculos.

Composición del ejemplo 2. Polvo humectable

5. Se mezclaron uniformemente 80 partes de 0-acetil-N-(2',2'-diclorovinil)-salicilamida (compuesto nº 6), 15 partes de caolin, 3 partes de alquilbencensulfonato sódico y 2 partes de ácido poliacrílico sódico y se trituró para obtener un polvo humectable. El polvo humectable se suspendió en agua y se utilizó como líquido de pulverización.
- 10.

Composición del ejemplo 3. Gránulos

15. Se mezclaron uniformemente tres partes de sal sódica de N-(2',2'-diclorovinil)-salicilamida (compuesto nº 20), 35 partes de tierra de diatomeas, 23 partes de bentonita, 37 partes de talco y 2 partes de desintegrador y se adicionaron 18 partes de agua. Se combinó la mezcla para que resultara uniformemente húmeda y se formaron gránulos por medio de una máquina granuladora con un tamiz de 0,6 mm a 1,0 mm y se secaron los gránulos para obtener un granulado seco. Los gránulos se esparcieron sobre cultivos y plantas y se aplicaron al terreno.
- 20.

Composición del ejemplo 4. Concentración emulgente

25. Se disolvieron en 63 partes de xileno 20 partes de 0-isobutoxicarbonil-N-(2',2'-diclorovinil)salicilamida (compuesto nº 18). En la solución resultante se disolvieron 17 partes de los productos de condensación de alquilfenol y óxido de etileno para obtener una concentración emulgente. La concentración se diluyó con agua para formar una emulsión y la emulsión se utilizó como líquido de rociado.

El efecto del presente invento se expondrá ahora por medio de los ejemplos experimentales siguientes:

Ejemplo experimental 1.

Prueba de exterminación sobre necrosis de siembra de  
5. arrozales.

Se llenaron cajas de plantel (60 x 30 x 3 cm) con tierra que se contaminó con patógeno (Fusarium sp. y Rhizoctonia sp.) Se adicionó el polvo, en donde estaba contenido el presente compuesto en una relación del 5% en peso, a la caja en una relación de 5 gramos por caja y se mezcló bien con la tierra. A continuación las semillas de arroz (variedad: Nihombare) se sembraron en surcos en una proporción de 0,3 litros por caja y se desarrollaron en un invernadero a 17°C. Después de 7 días de la siembra se llevaron las cajas al campo. Al cabo de 10 días se efectuaron las observaciones. En calidad de testigo se utilizó el 4% de polvo de 3-hidroxi-5-metil-isoxazol del mercado (denominado en lo sucesivo hidroxiiisoxazol) y se probó siguiendo el mismo método. Los resultados de las pruebas se exponen en la Tabla 2 con un "porcentaje de siembras sanas". El porcentaje de siembras sanas se calculó como sigue:

$$\text{Porcentaje de siembras sanas} = \frac{\text{número de siembras sanas}}{\text{número de siembras observadas}} \times 100$$

Tabla 2

Compuestos de prueba (número)	Cantidad de tratamiento (Ingrediente Activo)	Porcentaje de siembras sanas (%)	Fitotoxicidad
25. 1	0,25 g/caja	80,2	ninguna
2	"	72,4	"
3	"	65,3	"
4	"	76,6	"

	5	0,25 g/caja	62,0	ninguna
	6	"	83,2	"
	7	"	70,2	"
	8	"	71,3	"
5.	9	"	69,8	"
	10	"	72,1	"
	11	"	68,7	"
	12	"	65,0	"
	13	"	62,0	"
10.	14	"	70,8	"
	15	"	70,2	"
	16	"	71,5	"
	17	"	68,3	"
	18	"	72,1	"
15.	19	"	64,7	"
	20	"	74,9	"
	21	"	70,7	"
	22	"	69,9	"
	23	"	70,8	"
201	24	"	71,3	"
	28	"	73,0	"
	29	"	69,8	"
	30	"	71,4	"
	31	"	70,2	"
25.	32	"	69,8	"
	33	"	70,4	"
	34	"	72,2	"
	35	"	71,2	"

Testigo (hidroxiisoxazol en polvo al 4%)	0,20 g/caja	70,6	ninguna
--	-------------	------	---------

Sin tratar		34,2	-
------------	--	------	---

Ejemplo experimental 2

5. Prueba de exterminación sobre roña del pepino.

Se sembraron simientes de pepino (variedad: Sagami-hanjiro) en tiestos (diámetro 18 cms.). Se diluyó con agua hasta obtener una suspensión al 80% de polvo humectable (contenido de compuesto activo: 80%) del presente invento. La suspensión se pulverizó sobre las siembras de pepino en la fase de 3 a 4 hojas en una cantidad de 20 cc por tiesto. Al cabo de 24 horas se inocularon estos tiestos por medio de rociado de una suspensión de esporas de Cladosporium cucumerinum. Las siembras así inoculadas se dispusieron en una cámara húmeda a 20°C durante 24 horas. Los tiestos se mantuvieron continuamente en un invernadero a 20°C. En calidad de testigos se utilizaron los polvos humectables del mercado siguientes:

Testigo (1)

70% de polvo humectable de 1,2-bis(3-metoxicarbonyl-2-tiourea)benzeno (denominado en lo sucesivo "metil-tiofanato") del mercado.

Testigo (2)

75% de polvo humectable de etilen-bis(ácido ditiocarbámico)manganeso (denominado en lo sucesivo "maneb") del mercado.

Al cabo de 5 días de la inoculación se observaron los grados de ataque del patógeno y los resultados se exponen en la Tabla 3 con un "índice de infección". El "índice de infección" se calculó como sigue:

$$\text{Indice de infección} = \frac{(Ax3) + (Bx2) + (Cx1)}{(A+B+C+D)} \times 100$$

- 5.
- A : Número de hojas exterminadas por fuerte ataque  
 B : Número de hojas severamente atacadas  
 C : Número de hojas ligeramente atacadas  
 D : Número de hojas sanas

Tabla 3

	Compuestos de prueba (Número)	Concentración (ppm)	Indice de infección	Fitotoxicidad
10.	1	500	9,4	Ninguna
	2	"	11,0	"
	5	"	10,7	"
	6	"	8,2	"
	11	"	10,1	"
15.	14	"	7,9	"
	15	"	8,9	"
	20	"	13,7	"
	25	"	12,1	"
	Testigo (1)			
	(Polvo humectable al 70% de tiofanatemotilo)	500	14,6	"
20.	Testigo (2)			
	(Polvo humectable al 75% de Maneb)	1,500	12,5	"
	Sin tratar	-	91,0	-

25.

Ejemplo experimental 3

Prueba experimental sobre la peste del pepino.

Se llenaron tiestos (12 cm de diámetro) con tierra y luego con tierra infectada adicionando Rhizoctonia solani en una cantidad de 5 gramos por tiesto distribuida uniforme-

mente en los tiestos. A continuación se sembraron en cada tiesto 10 simientes de pepino (variedad: Azumamidori).

5. Se diluyó el 80% de polvo humectable del presente invento con agua para obtener una suspensión y cada tiesto se empapó con la suspensión en una cantidad de 50 cc. Luego se llevaron los tiestos al invernadero. En calidad de testigo se utilizó el 50% de polvo humectable de pentacloronitro-benceno del mercado (denominado en lo sucesivo PCNB) y se ensayó siguiendo el mismo método. Al cabo de 10 días de la inoculación se observaron los grados de ataque por el patógeno y se calculó un "Porcentaje de siembras sanas". EL "Porcentaje de siembras sanas" se calculó como sigue:

15. 
$$\text{Porcentaje de siembras sanas} = \frac{\text{Número de siembras sanas en tiesto tratado}}{\text{Número de germinación en tiesto sin tratar y sin infectar}} \times 100$$

Los resultados se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4.

	Compuestos (Número)	Concentración (ppm)	Porcentaje de siembras sanas (%)	Fitotoxicidad
20.	1	1,000	100	Ninguna
	2	"	95	"
	3	"	70	"
	4	"	90	"
	5	"	80	"
	6	"	100	"
25.	8	"	75	"
	9	"	90	"
	10	"	100	"
	11	"	100	"

	12	1,000	70	Ninguna
	13	"	100	"
	14	"	95	"
	15	"	60	"
5.	16	"	100	"
	17	"	85	"
	18	"	100	"
	19	"	65	"
	20	"	100	"
10.	21	"	80	"
	22	"	75	"
	23	"	100	"
	24	"	100	"
	25	"	80	"
15.	26	"	100	"
	27	"	85	"
	28	"	100	"
	29	"	55	"
	30	"	70	"
20.	31	"	85	"
	32	"	75	"
	33	"	90	"
	34	"	65	"
	35	"	95	"
25.	Control (Polvo humectable al 50% de PCNB)	1,000	45	"
	Sin tratar (inoculado)	-	0	-
	Sin tratar (no inoculado)	-	100	-

Ejemplo experimental 4.

Prueba de exterminación sobre la fusariosis del pepino.

- Se adicionaron uniformemente en cada tiesto 20 gramos de tierra infectada, cuyos tiestos se llenaron con tierra esterilizada con vapor, sembrándose luego en cada tiesto 18 semillas de pepino (variedad: Tokiwazibai). Se diluyó el 80% de polvo humectable del presente invento en agua para obtener una suspensión y cada tiesto se empapó con la suspensión en una cantidad de 100 cc. En calidad de testigo se utilizó el 50% de polvo humectable de metil-1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazol-carbamato (llamado en lo sucesivo Benlate) del mercado y se probó siguiendo el mismo método. Después de dos semanas de la plantación se observaron los grados del ataque por el patógeno y se calculó un "porcentaje de siembras sanas" como sigue:

$$\text{Porcentaje de siembras sanas} = \frac{\text{Número de siembras sanas en tiesto tratado}}{\text{número de siembras emergidas en tiesto sin tratar y sin infectar}}$$

Los resultados se exponen en la Tabla 5.

Tabla 5

Compuestos de prueba (número)	Concentración (ppm)	Porcentajes de siembras sanas (%)	Pitotoxiciad
1	500	73,0	Ninguna
2	"	68,1	"
3	"	62,4	"
4	"	68,7	"
5	"	58,9	"
6	"	83,0	"
7	"	76,5	"
8	"	73,3	"

= 34 =

	9	500	75,0	Ninguna
	10	"	70,0	"
	11	"	65,5	"
	12	"	53,4	"
5.	13	"	70,5	"
	14	"	62,8	"
	15	"	51,2	"
	16	"	38,2	"
	17	"	47,5	"
10.	18	"	42,0	"
	19	"	38,0	"
	20	"	45,5	"
	21	"	46,0	"
	22	"	48,0	"
15.	23	"	59,5	"
	24	"	47,0	"
	25	"	49,5	"
	26	"	58,0	"
	27	"	58,0	"
20.	28	"	57,0	"
	29	"	57,5	"
	30	"	58,0	"
	31	"	46,0	"
	32	"	73,0	"
25.	33	"	48,0	"
	34	"	60,0	"
	35	"	79,0	"
	Testigo (Polvo humectable al 50% de Benlate) Sin tratar	500 -	45,0 0	" -

Ejemplo experimental 5.

Prueba de exterminación sobre el moho gris del tomate.

- En esta prueba se utilizaron judías (variedad: oriental) en la etapa de 5-6 hojas. Se diluyó con agua polvo humectable del presente invento al 80% y se pulverizó sobre las siembras en una cantidad de 10 cc por tiesto. Las hojas se cortaron de la planta 24 horas después de la pulverización y se dispusieron en bandejas petri (12 cms de diámetro). A continuación se cortaron con un perforador de corcho discos (5 mm de diámetro) del agar dextrosa de patata sobre el que se cultivo el patógeno (botrytis cinerea). Los discos se dispusieron sobre las hojas. Las bandejas se dispusieron en una condición de humedad de modo que se propagara el patógeno. En calidad de testigo se utilizó metil-tiofenato en polvo humectable al 70% del mercado y se probó utilizando el mismo método. Después de transcurridas 48 horas de la inoculación se observó el diámetro de las lesiones y el "Índice del efecto" se calculó como sigue:

20. Índice de efecto = 1) -  $\frac{\text{Diámetro de la lesión en hojas tratadas}}{\text{Diámetro de la lesión en hojas sin tratar}} \times 100$

Los resultados se exponen en la Tabla 6.

Tabla 6

Compuesto de prueba (Número)	Concentración (ppm)	Índice de efecto	Fitotoxicidad
25. 1	1,000	84	Ninguna
2	"	79	"
6	"	75	"
10	"	88	"
11	"	81	"

	20	1,000	85	Ninguna
	21	"	80	"
5.	Control (polvo humectable al 70% de tiofanato- metilo)	500	82	"
	Sin tratar	-	0	-

EJEMPLO experimental 6.

Prueba de exterminación sobre cáncer de cítricos

10. En esta prueba se utilizaron siembras de naranja de verano de 4 años plantadas en tiestos sin vitrificar de 20 cms. de diámetro. Se diluyó con agua polvo humectable del presente invento al 80% y se roció sobre las siembras en una cantidad de 50 cc por tiesto. Las hojas de las siembras se
15. inocularon Xanthomonas citri por medio de una aguja. Después de la inoculación se mantuvieron las siembras en una cámara húmeda a 25°C durante 24 horas. Luego se transfirieron los tiestos al invernadero. En calidad de testigo se utilizó pol-
20. vo humectable de estreptomycin al 20% y se probó del mismo modo. Al cabo de 2 semanas después de la inoculación se observaron los grados de ataque y un "Índice del efecto" se calculó como sigue:

$$\text{Índice de efecto} = \left(1 - \frac{\text{Proporción de ataque en tiesto tratado}}{\text{Proporción de ataque en tiesto sin tratar}}\right) \times 100$$

en donde

$$\begin{aligned} \text{Proporción de ataque} &= \frac{\text{Número de hojas bajo ligero ataque} \times 1 \\ &+ \text{número de hojas bajo ataque medio} \times 2 \\ &+ \text{número de hojas bajo ataque severo} \times 3}{\text{número total de hojas probadas} \times 3} \end{aligned}$$

Los resultados se exponen en la Tabla 7.

Tabla 7.

	Compuesto de prueba (Número)	Concentración (ppm)	Índice de efecto	Fitotoxicidad
5.	1	1,000	95,8	Ninguna
	2	"	99,3	"
	3	"	81,0	"
	5	"	98,2	"
	6	"	96,1	"
	10.	13	"	67,3
14		"	73,2	"
17		"	68,3	"
21		"	77,0	"
22		"	49,8	"
23		"	41,5	"
15.		25	"	80,6
	26	"	47,5	"
	28	"	73,6	"
	29	"	56,2	"
20.	Testigo (polvo humectable de estreptomicina al 20%)	200	28,7	"
	Sin tratar	-	0	-

Ejemplo experimental 7.

Prueba de exterminación para tratamiento de siembra.

25. Se sumergieron semillas de pepino (variedad Oyashima) en la suspensión de esporas de Cladosporium cucumerinum y se secaron. Al cabo de 1 día se trataron las siembras con polvo humectable al 80% del presente invento. Por otra parte se sumergieron otras semillas en la solución al 80% del polvo humectable del presente invento. Sobre cada placa de

agar de dextrosa de patata se dispusieron cinco semillas tratadas mediante adobamiento e inmersión. Al cabo de 10 días después del tratamiento se observaron los grados de ataque por el patógeno y los resultados se exponen como un

5. "Índice efectivo".

El "índice efectivo" se calculó como sigue:

$$\text{Índice efectivo} = \frac{\text{Número de simientes que enfermaron en el tiesto sin tratar} - \text{número de simientes que enfermaron en tiesto tratado}}{\text{Número de simientes que enfermaron en tiesto sin tratar}} \times 10$$

10. Los resultados se exponen en la Tabla 8.

Tabla 8

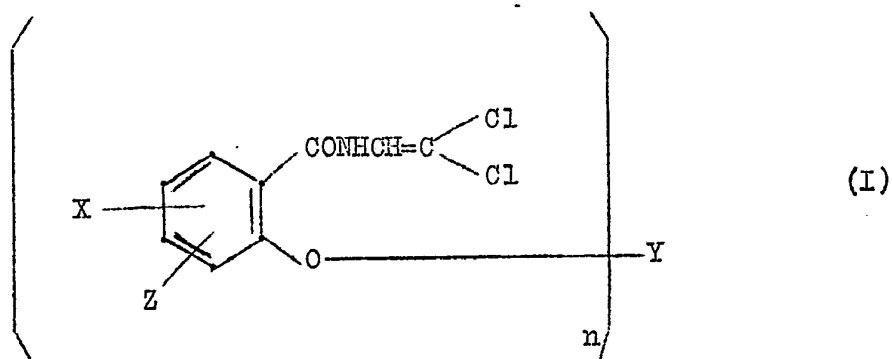
Compuestos probados (número)	Método de tratamiento	Concentración (y tiempo de inmersión)	Índice efectivo	Fitotoxicidad
1	maceración	1 %	87	Ninguna
6	"	"	95	"
20	"	"	90	"
1	Inmersión	5,000 ppm (30 min.)	69	"
6	"	"	88	"
	"	"	81	"
20.	Sin tratar	-	0	"

= . =

REIVINDICACIONES

25. Describo el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud Japonesa nº 88088/75 de fecha 18 de Julio de 1975.

1. Un procedimiento para preparar derivados de N-(β,β-dicloro vinil)salicilamida, representados por la fórmula



5. en donde

X representa un átomo de hidrógeno, átomo de cloro, átomo de bromo, grupo metílico o grupo nitro,

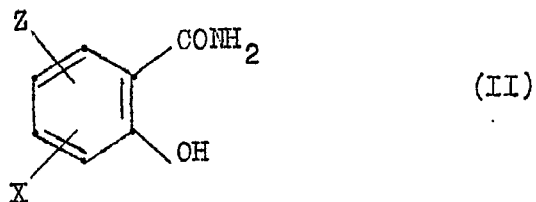
10. Y representa átomo de hidrógeno, grupo de metilo, un grupo alquilcarbonílico en donde el grupo alquílico tiene de 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia de 1 a 3 átomos de carbono y puede estar substituído por uno o mas átomos de halógeno, un grupo alcoxi-carbonílico infe-

15. rior, un grupo alquilamino-carbonílico inferior o un átomo metálico cuya valencia es 1 o 2,

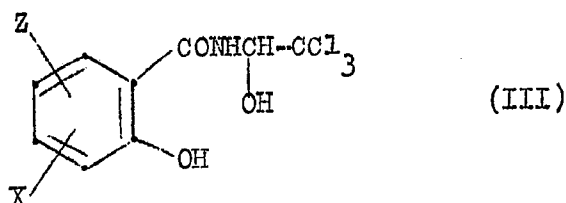
Z representa átomo de hidrógeno o átomo de cloro y

n representa 1 o 2,

20. pero cuando X y Z representan átomo de hidrógeno, Y no representa átomo de hidrógeno o el átomo metálico, carac-  
terizado porque en una primera fase, se hace reaccionar, bajo la acción del calor, cloral y una salicilamida de la fórmula general (II)

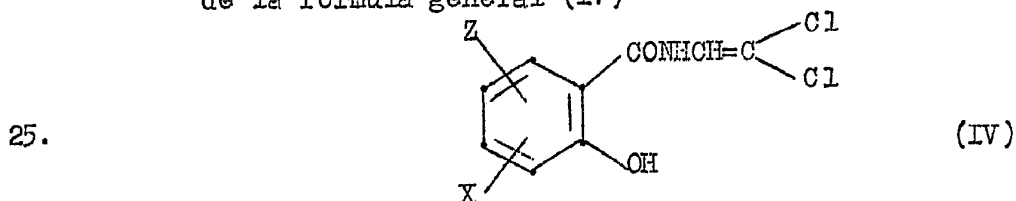


5. para constituirse el producto intermedio de condensación de la fórmula general (III)



10. y, en una segunda fase del proceso, convertir el compuesto de la fórmula general (III) en el compuesto de la fórmula general (I) por reducción del citado compuesto de fórmula general (III) con cinc en un medio disolvente, preferentemente seleccionado entre ácido acético, metanol ó etanol,
15. a una temperatura entre la ambiente y 120°C, con la condición de que:

20. cuando Y en la fórmula general (I) es un grupo metilo, un grupo alquilcarbonilo donde el grupo alquílico tiene de 1 a 12 átomos de carbono y puede estar sustituido por uno ó más átomos de halógeno, un grupo alcoxi-carbonílico inferior o un grupo alquilamino-carbonílico inferior, se obtiene en la citada reducción el compuesto de la fórmula general (IV)



- 25.

- el cual se hace reaccionar con un haluro de alquilo, un haluro de acilo, un cloruro de alcoxicarbonilo o un alquilisocianato en presencia de una base preferentemente seleccionada entre trimetilamina ó trietilamina, en un
5. disolvente inerte a temperatura entre 5° y 120°C;
- o bien
- cuando Y en la fórmula general (I) es el átomo metálico, excepto un metal alcalino, el compuesto de la fórmula general (IV), antes obtenido, se hace reaccionar
10. con un haluro, un acetato ó un sulfato de dicho átomo metálico;
- o bien
- cuando el metal en Y de la fórmula general (I) es un metal alcalino, el compuesto de la fórmula general (IV), antes obtenido, se hace reaccionar con un hidróxido de metal alcalino en agua.
- 15.
2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una forma preferente de su realización, se obtienen compuestos de la fórmula general (I) en donde el grupo alquílico en el citado grupo alquilcarbonílico tiene de 1 a 3 átomos de carbono, el alcóxilo inferior en el citado grupo alcoxicarbonílico tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y el átomo metálico se selecciona del grupo consistente de sodio, potasio, cinc y manganeso.
- 20.
- 25.
3. Un procedimiento para preparar derivados de N-(β,β-dicloro vinil)salicilamida.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 42 páginas foliadas y

escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 Julio 1976

p.a.

JAIME ISERN  
p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO