



20 NOV. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presentación de la memoria y sus anexos.

PATENTE DE INTRODUCCION

(19) ES	(11) NUMERO 461.861	(10) A3
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 9A01N
--------------------------	--

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AMIDAS DEL ACIDO N-BENZOIL-N-FENIL-SULFONICO DE ACTIVIDAD FUNGICIDA.

(59) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION

Patente belga No. 837.160 de 29 de junio de 1.976

(71) SOLICITANTE (S)

STAUFFER CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Westport, Connecticut, EE.UU. de A.

(72) INVENTOR (ES)

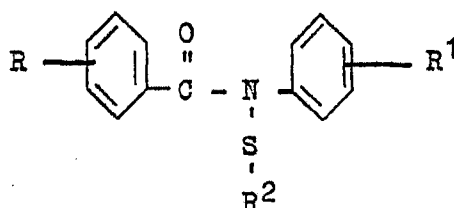
(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

Este invento se refiere a nuevas N-(triclorometil-
tio, tetracloroetiltio o tetraclorofluoroetiltio)-halo-ben-
zoil anilidas que tienen utilidad como fungicidas.

Los compuestos del presente invento corresponden a
la fórmula:

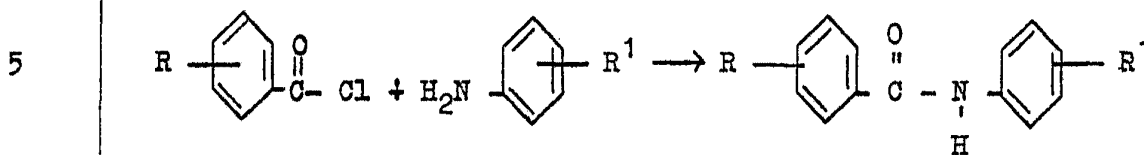


En la que R es cloro, bromo, iodo o trifluorometilo, preferi-
blemente en la posición orto, R¹ es hidrógeno, cloro, bromo,
iodo, trifluorometilo, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, al-
coxi con 1 a 2 átomos de carbono, o alquilo con 1 a 2 átomos
de carbono y, R² es CCl₃, CCl₂CCl₂H ó CCl₂CCl₂F.

Aunque los compuestos de este invento son general-
mente activos como fungicidas, se ha descubierto que son tam-
bién efectivos como tóxicos sistémicos, incrementando esta ca-
racterística auxiliar, su utilidad y versatilidad en el trata-
miento de cosechas de alimentos infestadas por hongos. Como
los técnicos en estas materias saben, un biocida sistémico es
absorbido interiormente por el organismo al cual se aplica,
ubicándose en los tejidos, al tiempo que todavía retiene sus
propiedades toxicológicas. Cuando se utilizan para proteger
los alimentos, los tóxicos sistémicos no se ven sometidos a
la acción de los agentes atmosféricos, ya que quedan confina-
dos en el interior de los intersticios de los tejidos vegeta-
les, que por ello quedan interiormente inmunizados contra el
ataque de los hongos dañinos, plagas vegetales y microorganis-
mos de acción similar.

Los compuestos del presente invento se preparan según la siguiente reacción general.

Reacción nº 1

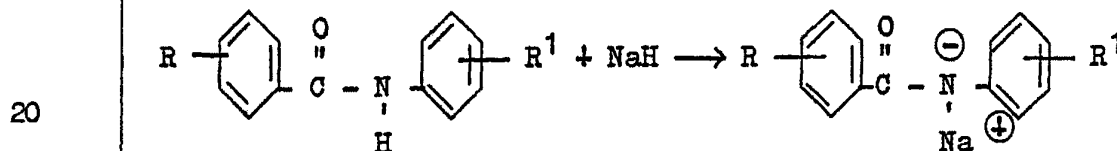


En forma general, una cantidad molar de cloruro de benzoilo sustituido, disuelto en benceno, se añade a una mezcla de anilina y una cantidad molar ligeramente superior de un acceptor HCl, como por ejemplo trietilamina. La mezcla se somete a reflujo durante 1/2 hora y luego se enfría. El producto sólido de la reacción se diluye con un disolvente, como por ejemplo acetato de etilo o cloroformo, lavándose dos veces con agua y una con solución salina. El producto final se deseca sobre MgSO₄, se filtra y se evapora.

10

15

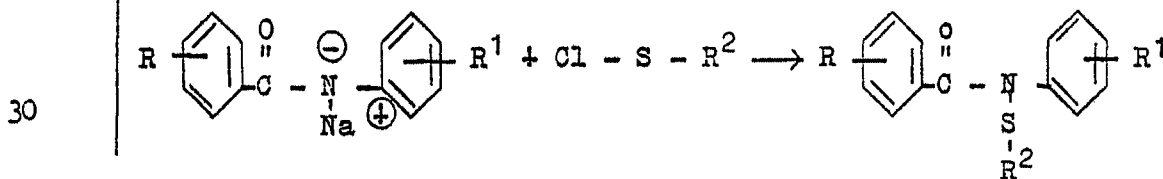
Reacción nº 2



En atmósfera de nitrógeno seco, se disuelve una cantidad molar del producto de reacción de la Reacción nº 1, en THF seco. Luego se añade bajo agitación una cantidad molar ligeramente superior de NaH. La mezcla se somete a reflujo durante una hora y se enfría.

25

Reacción nº 3



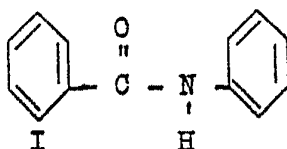
Una cantidad molar de CISR² en THF se añade gota a gota a la mezcla de reacción de la Reacción nº 2. La mezcla se somete a reflujo durante 2-1/2 horas y al producto sólido de la reacción se le añade un exceso de CH₂Cl₂.

5 El producto resultante se lava dos veces con agua, se deseca sobre MgSO₄ y se evapora.

La preparación de los compuestos de este invento, queda ilustrada con los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

10 Preparación de 2-iodobenzoil anilida

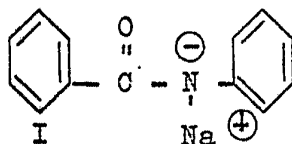


15 Se mezcla por agitación, 43,2 g (0,464 moles) de anilina y 46,9 g de trietilamina, en 930 ml de benceno. A la primera mezcla y por medio de un embudo cuentagotas, se le añade una solución de 123,7 g (0,464 moles) de cloruro de 2-iodobenzoylo en 450 ml de benceno. Entonces tiene lugar una reacción

20 exotérmica. Una vez terminada la adición de la solución, se somete la mezcla a reflujo durante 1/2 hora. Esta se refrigera cuando el producto se está solidificando. El producto se filtra, se le añade agua y se agita para disolver el hidroclo

25 ruro de trietilamina. El producto se vuelve a filtrar y se deseca, para producir 146,8 m, (rendimiento de 98 %), punto de fusión, 141-4°C.

Ejemplo 2



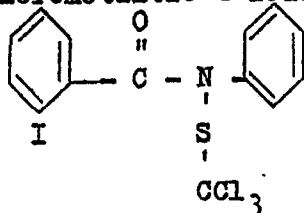
30

Se disuelven 8,075 g (0,025 moles) del producto de la reacción de la amida del Ejemplo 1, en 60 ml de THF desecado bajo atmósfera de nitrógeno seco. Se adiciona a la mezcla 0,66 g (0,0275 moles) de NaH.

5

Ejemplo 3

N-triclorometiltio-2-iodobenzoil anilida



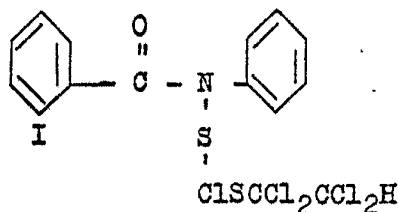
10

4,65 g de ClSCCl₃ (0,025 moles) disueltos en 12 ml de THF se añaden gota a gota a la mezcla de reacción refrigerada del Ejemplo 2. Luego se somete a reflujo durante 2-1/2 horas. A continuación se añaden 150 ml de CH₂Cl₂, se lava la mezcla dos veces con agua, se deseca sobre el MgSO₄ y se evapora, para dar 10,75 g (rendimiento 91 %) del producto deseado. Este se lava con 8 ml de éter, con lo que se conseguirán unos cristales blancos, punto de fusión 94-101°C.

15

Ejemplo 4

N-tetracloroetiltiltio-2-iodobenzoil anilida



20

25

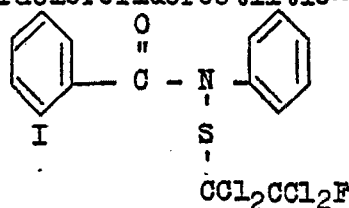
5,80 g (0,025 moles) de Cl₃CCL₂CCL₂H disueltos en 12 ml de THF se añaden gota a gota a la mezcla de reacción refrigerada del Ejemplo 2. La mezcla se somete luego a reflujo durante 2-1/2 horas. A continuación se adicionan 150 ml de CH₂Cl₂, se lava la mezcla con agua por dos veces, se deseca so

30

bre $MgSO_4$ y se evapora para así conseguir el producto deseado.

Ejemplo 5

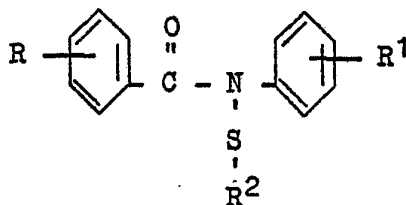
N-tetraclorofluoroetiltiltio-2-iodobenzoil anilida



10 (0,025 moles) de $ClSCCL_2CCL_2F$ disueltos en 12 ml de THF, se añaden gota a gota a la mezcla de reacción refrigerada por Ejemplo 2. La mezcla se somete a reflujo durante 2-1/2 horas. A continuación se añaden 150 ml de CH_2Cl_2 , se lava la mezcla por dos veces con agua, se deseca sobre $MgSO_4$ y se evapora para conseguir el producto deseado.

15 A continuación se incluye una Tabla de ciertos compuestos seleccionados, que pueden ser preparados según los procedimientos aquí descritos. A cada compuesto se le asigna un número que se utiliza siempre que se le cite.

T A B L A I



25

<u>Compuesto</u> <u>Número</u>	<u>R</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>
1 ^{a)}	2-I	H	CCl_3
2	4-Cl	H	CCl_3
3	2-Br	H	CCl_3
4 ^{b)}	2-I	H	CCl_2CCL_2H
5	4-Cl	H	CCl_2CCL_2H

30

TABLA I (Continuación)

Compuesto Número	R	R ¹	R ²
5 6	2-Br	H	CCl ₂ CCl ₂ H
7 ^c)	2-I	H	CCl ₂ CCl ₂ F
8	4-Cl	H	CCl ₂ CCl ₂ F
9	2-Br	H	CCl ₂ CCl ₂ F

- a) Preparado en el Ejemplo 3
- b) Preparado en el Ejemplo 4
- 10 c) Preparado en el Ejemplo 5

Pruebas de evaluación fungicida foliar

A.- Evaluación de la acción preventiva

1.- Prueba de la herrumbre o tizón de las habichuelas.

15 El producto químico a comprobar se disuelve en un solvente apropiado y se diluye con agua que contenga varias gotas de Tween 20 (reactivo), un agente humectante monolaurato de polioxi-etilen sorbitán. Diversas concentraciones de prueba, de hasta 1000 ppm, se aplican en spray hasta que escurra, sobre las hojas primarias de las plantas de judías pintas (Phaseolus vulgaris L.). Cuando las hojas ya estén secas, se inoculan con una suspensión acuosa de esporas del hongo del tizón de las judías (Uromyces phaseoli, Arthur), colocándose las plantas en un ambiente con 100 % de humedad durante 24 horas. Luego se sacan las plantas de la cámara húmeda y se conservan hasta que aparezcan sobre las hojas las pústulas de la enfermedad.

25 La efectividad se valora en forma de concentración mínima en ppm, que proporcione una reducción del 50 % en cuanto a formación de pústulas, en relación con plantas inoculadas no tratadas. Estos valores quedan reflejados en la Tabla

30

II.

2.- Prueba del mildiu pulverulento de las judías.

El producto químico a comprobar, se prepara y aplica de la misma forma que en la prueba del tizón de las judías.

5 Una vez que las plantas ya están secas tras el spray, se espolvorean las hojas con esporas del hongo responsable del mildiu pulverulento (*Erysiphe polygoni*, De Candolle), manteniendo las plantas en el invernadero hasta que se aprecie el crecimiento fúngico en la superficie de las hojas.

10 La efectividad se valora en forma de concentración mínima de ppm, que proporcione una reducción del 50 % en cuanto a formación miceliar, en relación con plantas inoculadas no tratadas. Estos valores quedan reflejados en la Tabla II.

3.- Plaga temprana del tomate.

15 El producto químico a comprobar, se prepara y aplica de la misma forma que en la prueba del tizón de las judías, excepto en que como planta huésped se utilizan tomates de 4 semanas (*Lycopersicon esculentum*). Cuando las hojas ya están secas, se inoculan con una suspensión acuosa de esporas del hongo de la plaga temprana (*Alternaria solani*, Ellis y Martin)

20 y se colocan en un ambiente del 100 % de humedad durante 48 horas. Luego se sacan las plantas de la cámara húmeda y se conservan hasta que aparecen las lesiones correspondientes a la enfermedad, sobre las hojas.

25 La efectividad se valora en forma de concentración mínima en ppm, que proporcione una reducción del 50 % en cuanto al número de lesiones aparecidas, en relación con las plantas inoculadas no tratadas. Estos valores quedan reflejados en la Tabla II.

30 4.- Manchas de las hojas de la "hierba azul de Kentucky".

El producto químico a comprobar, se prepara y aplica de la misma forma que en la prueba del tizón de las judías, excepto en que como plantas huésped se emplea Hierba Azul de Kentucky (*Poa pratensis*) de 4 semanas. Cuando las hojas ya están secas, se inoculan con una suspensión acuosa de esporas del hongo de las manchas de las hojas de la Hierba Azul (*Helminthosporium sativum*), colocándose en un ambiente con 100 % de humedad durante 48 horas. Luego se secan las plantas de la cámara húmeda y se conservan hasta que aparecen las lesiones en las hojas.

La efectividad se valora en forma de concentración mínima en ppm, que proporciona una reducción del 50 % en cuanto al número de lesiones que se forman, en relación con las plantas inoculadas no tratadas. Estos valores quedan reflejados en la Tabla II.

B.- Evaluación de la acción erradicante.

1.- Prueba del tizón de las judías.

Se inoculan plantas de judía no tratadas (*Phaseolus vulgaris*, L), con esporas del hongo del tizón de la judía (*Uromyces phaseoli*, Arthur) y se colocan en un ambiente con el 100 % de humedad, durante 24 horas. Luego se sacan las plantas de la cámara húmeda y se mantienen en el invernadero durante dos días, para permitir que se establezca la enfermedad. Entonces se prepara y aplica un producto químico a comprobar, de la misma manera que en la prueba de la Evaluación de la Acción Preventiva.

La efectividad erradicante se valora en forma de concentración mínima en ppm, que proporciona un 50 % de reducción en el número de pústulas que aparecen en las hojas, en relación con las plantas inoculadas no tratadas. Estos valo-

res quedan reflejados en la Tabla II.

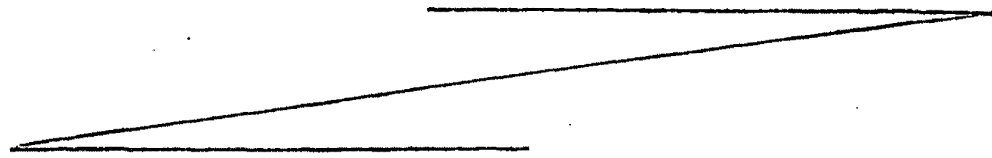
2.- Prueba del mildiu pulverulento de las judías.

Se espolvorean plantas de judías pintas no tratadas, con esporas del hongo del mildiu pulverulento (*Erysiphe polygoni*, De Candolle), manteniéndose en el invernadero hasta que aparezca el crecimiento miceliar en la superficie de las hojas. Entonces se prepara y aplica el producto químico a comprobar, de la misma manera que en la prueba del tizón de la judía. Cuatro días más tarde se examinan las hojas para determinar la inhibición del crecimiento miceliar.

La efectividad erradicante se valora en forma de concentración mínima en ppm, que proporciona un 50 % de inhibición de micelios esporulantes viables, en relación con las plantas inoculadas no tratadas. Estos valores quedan reflejados en la Tabla II.

T A B L A II

<u>Compues</u> <u>to Núms</u> <u>ro</u>	<u>Tizón</u> <u>de ju</u> <u>días</u>	<u>Mildeu Pulveru-</u> <u>lento de las ju</u> <u>días</u>	<u>Plagas tem-</u> <u>pranas del</u> <u>tomate</u>	<u>Manchas de la</u> <u>hoja de la</u> <u>Hierba Azul</u>
1	10	500	500	100
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				



Acción erradicante

<u>Compuesto Número</u>	<u>Manchas de la hoja Hierba Azul</u>	<u>Tizón de la judía</u>	<u>Mildiu pulveru- lento de la judía</u>
		100	
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			

C.- Evaluación de la acción sistémica - Tubos

1.- Prueba del tizón de la judía.

15 El producto químico a comprobar se disuelve en un solvente adecuado y se diluye con agua corriente, para formar una serie de diluciones de concentración descendente, comenzando a 50 ppm. Se colocan 60 ml de cada concentración en un tubo de prueba. Se pone una planta de judías verdes (*Phaseolus vulgaris*, L.) en cada tubo, sujeta con una torunda de algodón, de forma que solo las raíces y la parte inferior del tallo queden en contacto con la solución en prueba. 48 horas más tarde, las hojas de la planta se inoculan con una suspensión acuosa de esporas del hongo del tizón de la judía (*Uromyces phaseolus*, Arthur), colocándose en un ambiente con el 100% de humedad durante 24 horas. Luego se sacan las plantas de la cámara húmeda y se conservan en el invernadero hasta que las pústulas de la enfermedad aparecen sobre las hojas.

25 La efectividad se valora en forma de concentración mínima en ppm, que proporcione una reducción del 50 % en la

30

formación de pústulas, en relación con las plantas inoculadas no tratadas. Los resultados quedan reflejados en la Tabla III

2.- Prueba del mildiu pulverulento de las judías.

5 El producto químico a comprobar se prepara y aplica de la misma forma que en la prueba del tizón de las judías. Transcurridos dos días, las hojas son espolvoreadas con esporas del hongo del mildiu pulverulento (*Erysiphe polygoni*, De Candolle), manteniéndolas en el invernadero, hasta que aparezca crecimiento micelial sobre la superficie de las hojas.

10 La efectividad se valora en forma de concentración mínima en ppm, que proporcione una reducción del 50 % en el crecimiento micelial sobre la superficie de dichas hojas, en relación con plantas inoculadas no tratadas. Los resultados quedan reflejados en la Tabla III.

15 T A B L A III

Resultados de la prueba de Evaluación fungicida foliar.

Evaluación de acción sistémica

Compuesto Número	Tubos		Empapamiento del Terreno	
	Tizón de judía	Mildiu pulv. de la judía	Tizón de judía	Mildiu pulv. de la judía
1	1	25	3	
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				

30

Los compuestos de este invento van generalmente incluidos o presentados de una forma apropiada para su aplicación conveniente. Por ejemplo, los compuestos pueden ser incluidos en preparados pesticidas, que se presentan en forma de emulsiones, suspensiones, soluciones, polvos y aerosoles en spray. En general, tales preparados contendrán además del compuesto activo, los coadyuvantes que normalmente se encuentran en los preparados pesticidas. En estos preparados los compuestos activos objeto de esta invención pueden emplearse en forma de componente pesticida único, o en mezclas con otros compuestos que tengan utilidad similar. Los preparados pesticidas de esta invención pueden contener, como coadyuvantes, disolventes orgánicos, tales como aceite de sésamo, disolventes de la gama de xileno, petróleo pesado, etc.; agua; agentes emulsionantes; agentes tensoactivos; talco; pirofilita; diatomita; yeso; arcillas; propelentes tales como diclorodifluormetano, etc. Si se desea, no obstante, los compuestos activos pueden aplicarse directamente a forrajes, semillas, etc., de las que los hongos o microorganismos se alimentan. Cuando son aplicados en tal forma, será conveniente utilizar un compuesto que no sea volátil. En relación con la actividad de estos compuestos pesticidas, debemos tener en cuenta que no es necesario que sean activos como tales. El propósito de esta invención se verá satisfecho también, si el compuesto se vuelve activo por alguna influencia externa, tal como la luz, o por alguna acción fisiológica que se produzca cuando es ingerido por el hongo.

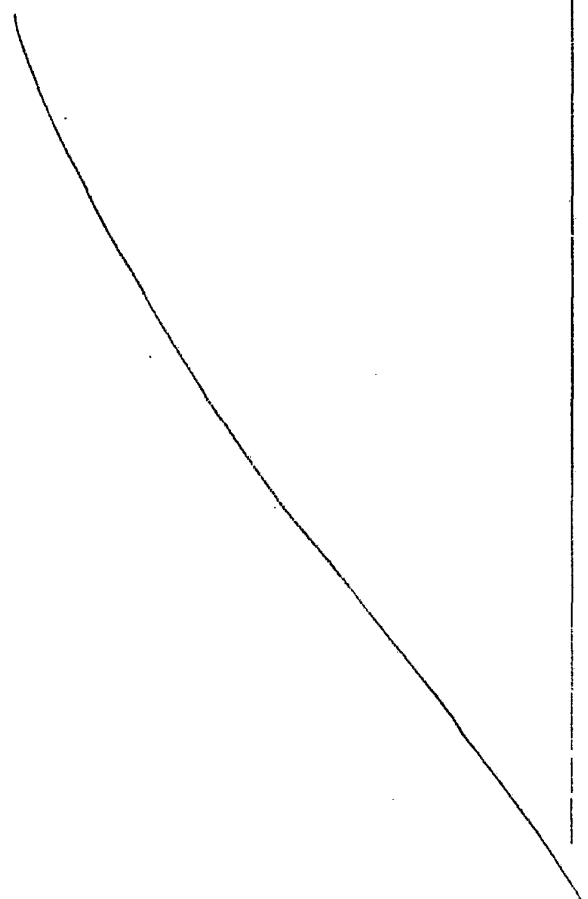
La forma precisa en que los preparados pesticidas de esta invención deben usarse en un caso particular, será fácil de deducir por cualquier técnico en estas materias. General-

5 mente, el compuesto pesticida activo, se incluirá en forma de algún preparado líquido; por ejemplo, una emulsión, suspensión o spray aerosol. Aunque la concentración del pesticida activo en los preparados que se citan, puede variar dentro de límites muy amplios, ordinariamente el compuesto pesticida no superará el 15,0 % en peso, del preparado. No obstante, las preparaciones pesticidas de esta invención, se presentarán de preferencia, en soluciones o suspensiones que contengan entre el 0,1 y el 1,0 % en peso, de compuesto pesticida activo.

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere fundamentalmente sus características sustanciales.

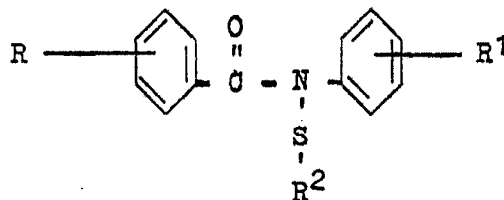
15



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la obtención de amidas del ácido N-benzoil-N-fenil-sulfónico de actividad fungicida, de fórmula general:

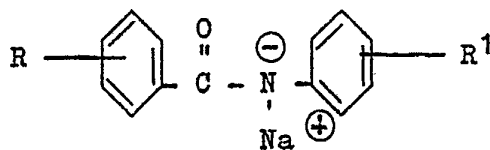
5



10

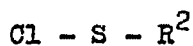
en la que R es cloro, bromo, yodo o trifluorometilo, R¹ es hidrógeno, cloro, bromo, yodo, trifluorometilo, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono y R² es CCl₃, CCl₂CCl₂H ó CCl₂CCl₂F, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de sodio de fórmula general:

15



20

en la que R y R¹ tienen el significado anteriormente indicado, con un cloruro de ácido sulfénico de fórmula general:



en la que R² tiene el significado anteriormente indicado.

25

30

2.- Procedimiento para la obtención de amidas del ácido n-benzoil-n-fenil-sulfónico de actividad fungicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

2 JUN. 1978
Madrid,

STAUFFER CHEMICAL COMPANY

J. M.
F. M.
