

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

473398

19 ES	11 NUMERO 473398	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 15 SET. 1978	
		5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:	62 FECHA	63 PAIS
61 NUMERO 833.525	15 de septiembre de 1.977	EE.UU. de A.

67 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C // A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR N-1,1,2,2-TETRACLORO-2-FLUORETIL-TIOBENZANILIDA.
---

71 SOLICITANTE (S) STAUFFER CHEMICAL COMPANY.
--

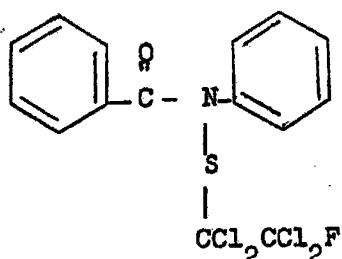
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Westport, Connecticut 06880, EE.UU. de A.
--

72 INVENTOR (ES) Hsiao-Ling Lam, Ferenc Marcus Pallos.
---

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.
----------------------------------

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar N-1,1,2,2-tetracloro-2-fluoretiltiobenzanilida, de utilidad como fungicida y acaricida, de fórmula:



5 El procedimiento de esta invención para preparar el citado compuesto se ilustra a continuación en el siguiente ejemplo:

En un matríz de reacción de fondo redondo, de tres cuellos, equipado con agitador, condensador de reflujo y embudo de goteo, se añaden 2,36 g (0,012 moles) de benzanilida y 80 ml de tetrahidrofurano. A continuación, se añade 0,4 g, un exceso molar, de hidruro sódico y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante media hora y luego se refluje durante 2 horas. A continuación, se añaden gota a gota, en el transcurso de 1 hora, a la citada mezcla de reacción, 3,03 g (0,012 moles) de  $\text{ClSCCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$  disuelto en 50 ml de tetrahidrofurano, encontrándose la mezcla de reacción refrigerada con un baño de hielo. Después de la adición, la mezcla de reacción se deja calentar a temperatura ambiente y se agita durante la noche.

El disolvente se separa del producto de reacción por separación en vacío. El producto de reacción se disuelve luego en cloruro de metileno. Se añade agua para destruir cualquier hidruro sódico residual. El producto de reacción se lava tres veces con agua y se seca luego sobre sulfato de magnesio. El producto se separa en vacío y se cristaliza en

isopropanol para dar 3,2 g del compuesto deseado (denominado a continuación compuesto No. 1), p.f. 77-78°C.

Ensayos de la evaluación de la actividad fungicida foliar

A. Evaluación de la acción preventiva

5

1. Ensayo del añublo de la judía

10

15

20

Se transplantan plantas de judía pinta (Phaseolus vulgaris L.) de 10 cm aproximadamente de altura a tierra de arena arcillosa contenida en tiestos de arcilla de 75 mm. A continuación se invierten las plantas y se sumergen durante 2-3 segundos en una solución en acetona-agua 50/50 del compuesto químico a ensayar. Las concentraciones de ensayo oscilan desde 1.000 ppm hacia abajo. Una vez secas las hojas, las mismas se inoculan con una suspensión en agua de esporas del hongo del añublo de la judía (Uromyces phaseoli Arthur) y las plantas se colocan en un ambiente con una humedad del 100% durante 24 horas. A continuación se retiran las plantas de la cámara de humedad y se mantienen hasta que aparecen pústulas de enfermedad en las hojas. La eficacia se registra como la concentración más baja, en ppm, que proporciona una reducción del 75 % o mayor en la formación de pústulas, en comparación con plantas inoculadas sin tratar. Estos valores se ofrecen en la Tabla 1.

2. Ensayo del mildew polvoriento en la judía

25

30

Se prepara un producto químico candidato y se aplica del mismo modo que en el ensayo del añublo de la judía. Una vez secas las plantas, se espolvorean las hojas con esporas del hongo del mildew polvoriento (Erysiphe polygoni De Candolle) y las plantas se retienen en el invernadero hasta que se presenta el crecimiento fungal en la superficie de las hojas. La eficacia se registra como la concentración más baja, en ppm,

que proporcionará una reducción del 75% o mayor en la formación micelial, en comparación con plantas inoculadas sin tratar. Estos valores se ofrecen en la Tabla 1.

3. Tizón temprano en el tomate

5                   Se disuelve un compuesto candidato en un disolvente adecuado y se diluye con una solución de acetona-agua 50/50. Se pulverizan entonces plantas de tomate (Lycopersicon esculentum) de cuatro semanas de edad con la solución hasta el punto de goteo. Las concentraciones de ensayo oscilan desde  
10 1.000 ppm hacia abajo. Una vez secas las hojas, las mismas se inoculan con una suspensión en agua de esporas del hongo del tizón temprano (Alternaria solani Ellis y Martin) y se colocan en un ambiente con una humedad del 100% durante 48 horas. Las plantas se retiran entonces de la cámara de humedad y se man-  
15 tienen hasta que aparecen lesiones de enfermedad sobre las hojas. La eficacia se registra como la concentración más baja, en ppm, que proporcionará una reducción del 75 % o mayor en el número de lesiones formadas, en comparación con plantas inoculadas pero sin tratar. Estos valores se ofrecen igualmente en  
20 la Tabla 1.

4. Manchas en hojas de hierba azul

25                   Se prepara un producto químico candidato y se aplica del mismo modo que en el ensayo del tizón temprano del tomate, excepto que como planta anfitriona se utilizan hierbas azules de Kentucky (Poa pratensis) de cuatro semanas de edad. Una vez secas las hojas, las mismas se inoculan con una suspen-  
sión en agua de esporas del hongo de la mancha de hojas de  
30 hierba azul (Helminthosporium sativum) y se colocan en un ambiente con una humedad del 100% durante 48 horas. Las plantas se retiran luego de la cámara de humedad y se retienen hasta

que aparecen lesiones de enfermedad sobre las hojas. La eficacia se registra como la concentración más baja, en ppm, que proporcionará una reducción del 75 % o mayor en el número de lesiones formadas, en comparación con plantas inoculadas sin tratar. Los valores se ofrecen en la Tabla 1.

B. Evaluación de la acción erradicante

1. Ensayo del añublo en la judía

Se inoculan plantas de judía sin tratar (Phaseolus vulgaris L.) con esporas del hongo del añublo de la judía (Uromyces phaseoli Arthur) y se colocan en un ambiente con una humedad del 100% durante 24 horas. Las plantas se retiran luego de la cámara de humedad y se retienen en el invernadero durante 2 días para permitir que se establezca la enfermedad. Se prepara entonces un compuesto químico candidato y se aplica del mismo modo que en el ensayo del añublo de la judía en la evaluación de la acción preventiva. La eficacia erradicante se registra como la concentración más baja, en ppm, que proporcionará una reducción del 75 % o mayor en el número de pústulas que aparecen sobre las hojas, en comparación con plantas inoculadas sin tratar. Estos valores se ofrecen también en la Tabla 1.

2. Ensayo del mildew polvoriento en la judía

Plantas de judía pinta sin tratar se espolvorean con esporas del hongo del mildew polvoriento (Erysiphe polygoni De Candolle) y se mantienen en el invernadero hasta que aparece el crecimiento micelial sobre la superficie de las hojas. Se prepara entonces un compuesto químico candidato y se aplica del mismo modo que en el ensayo del añublo en la judía. Transcurridos cuatro días, se examinan las hojas con respecto a la inhibición de crecimiento micelial adicional. La eficacia

erradicante se registra como la concentración más baja, en ppm, que proporcionará una inhibición del 75 % o mayor del micelio esporulante viable, en comparación con plantas inoculadas sin tratar. Estos valores se ofrecen en la Tabla 1.

5

TABLA I

Compuesto Número	Añublo de la judía	<u>Acción preventiva</u> Mildeu polvoriento de la judía	Tizón temprano del tomate	Manchas en la hoja de la hier- ba azul
1	5	10	500	10
Compuesto Número	<u>Acción erradicante</u> Añublo de la judía*		Mildeu polvo- riente de la judía	
1	*		50	

10

\*Sin control a 1000 ppm y sin ensayar a mayores concentraciones.

Ensayo de la evaluación acaricida

En los ensayos con respecto a la capacidad miticida, se utilizan ácaros de dos manchas (2SM), Tetranychus urticae (Koch). El proceso de ensayo es como sigue:

15

Se transplantan plantas de judía pinta (Phaseolus sp.) de 10 cm aproximadamente de altura a tierra de arena arcillosa contenida en tiestos de arcilla de 75 mm y se infestan totalmente con ácaros de dos manchas de edades y sexos mezclados. Transcurridas 24 horas, las plantas infestadas se invierten y sumergen durante 2-3 segundos en una solución de acetona-agua 50/50 del producto químico a ensayar. Las plantas tratadas se mantienen en el invernadero y transcurridos 7 días se determina la mortalidad tanto para los ácaros adultos como para las ninfas que se encontraban en las plantas en el momento del tratamiento. Las concentraciones de ensayo oscilan desde 0,05 %

25

hasta aquella en la cual se presenta una mortalidad del 50%.

En la siguiente Tabla II se expresan los valores  $LD_{50}$  bajo los encabezamientos "2SM-PE" (es decir, pos-embriónico) y "2SM-Eggs", en términos del porcentaje de concentración de compuesto de ensayo en la solución:

5

TABLA II

<u>Compuesto</u> <u>Número</u>	<u>2SM-PE</u> <u>(%)</u>	<u>2SM-huevos</u> <u>(%)</u>
1	0,003	0,01

10

15

20

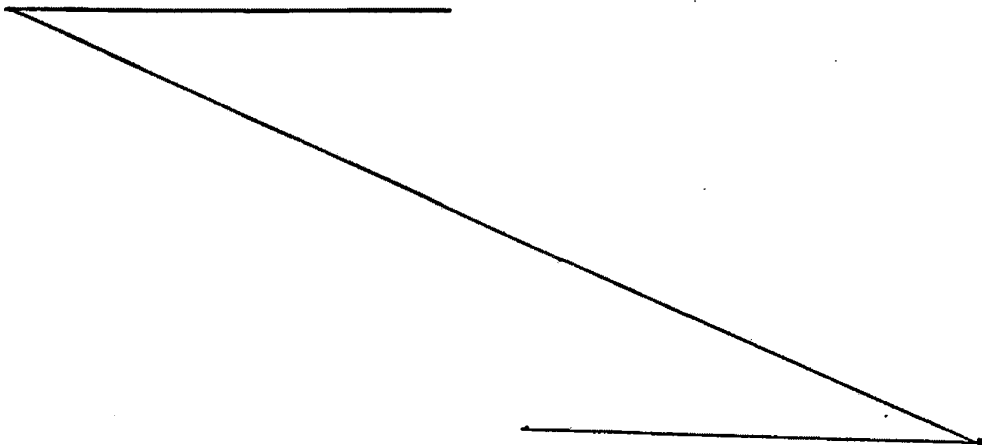
25

30

El compuesto obtenido por el proceso de esta invención se incorpora generalmente en una forma adecuada para llevar a cabo la aplicación conveniente del mismo. Por ejemplo, el compuesto se puede incorporar en una composición pesticida que se proporciona en forma de emulsiones, suspensiones, soluciones, polvos y pulverizaciones en aerosol. En general, dichas composiciones contendrán, además del compuesto activo, los adyuvantes que normalmente se encuentran en los preparados pesticidas. En estas composiciones, el compuesto activo de esta invención se puede utilizar como único componente pesticida o bien puede usarse en mezcla con otros compuestos que tienen una utilidad similar. Las composiciones pesticidas de esta invención pueden contener, como adyuvantes, disolventes orgánicos, tales como aceite de sésamo, disolventes de la gama de los xilenos, petróleo pesado, etc; agua; agentes emulsionantes; agentes de superficie activa; talco, pirofilita, diatomita; yeso; arcillas, propulsores, tal como diclorodifluormetano, etc. Si se desea, sin embargo, el compuesto activo se puede aplicar directamente a los alimentos, semillas, etc., de los cuales se alimentan las plagas. Cuando se aplican de dicha forma, será conveniente utilizar un compuesto que no sea volátil. En conexión con la actividad del compuesto pesticida aquí des-

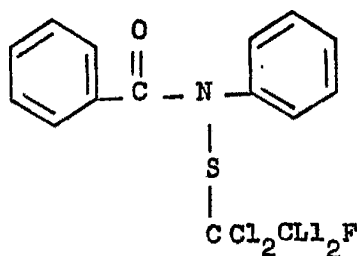
5 crito, deberá entenderse que no es necesario que el mismo sea activo como tal. Los fines de esta invención serán satisfechos totalmente si el compuesto se hace activo mediante influencias exteriores, tales como la luz o mediante alguna acción fisiológica que se presente cuando el compuesto es ingerido en el cuerpo de la plaga en cuestión. La forma exacta en la cual se utilizan las composiciones pesticidas en cualquier caso particular, será evidente para cualquier persona experta en esta materia. Generalmente, el compuesto pesticida activo se incorporará en forma de una composición líquida, por ejemplo, una emulsión, suspensión o pulverización en aerosol. Si bien la concentración del pesticida activo puede variar entre amplios límites, normalmente el compuesto pesticida no constituirá más del 15% en peso aproximadamente de la composición. Preferiblemente, sin embargo, las composiciones pesticidas aquí descritas tendrán la forma de soluciones o suspensiones conteniendo de 0,1 a 1 % en peso aproximadamente del compuesto pesticida activo.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

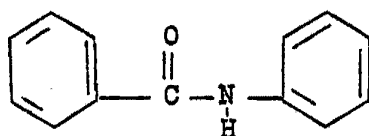


REIVINDICACIONES

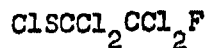
1.- Procedimiento para preparar N-1,1,2,2-tetracloro-2-fluoretio-benzanilida, de fórmula:



5 caracterizado porque comprende hacer reaccionar benzanilida de fórmula:



10 con hidruro sódico, en presencia de un disolvente; y hacer reaccionar la benzanilida sódica resultante con un compuesto de fórmula:



en presencia de un disolvente.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en ambas etapas se emplea tetrahidrofurano como disolvente.

3.- Procedimiento para preparar N-1,1,2,2-tetracloro-2-fluoretio-benzanilida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 15 SET. 1978

Stauffer Chemical Company.

J. M. GOMEZ AGELOS Y PARRA

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

