

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



MNL

ESPAÑA

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

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 477.214	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	26 de Enero 1.979	

PATENTE DE INVENCION Fl. 1-3-80

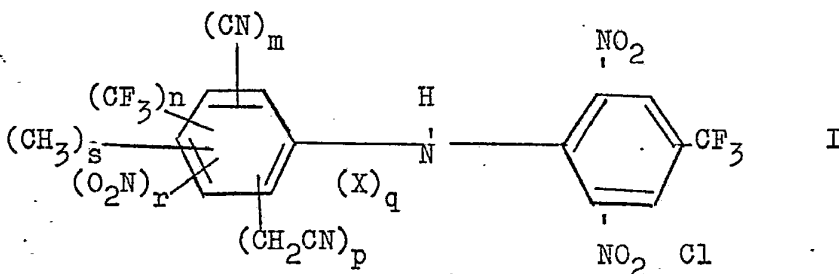
30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
873.190	30 Enero de 1.978	ESTADOS UNIDOS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVAS 2,7- DINITROANILINAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
ELI LILLY AND COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
307 East McCarty Street- Indianapolis, Indiana 46206 ESTADOS UNIDOS		
72 INVENTOR (ES)		
Barry Allen Dreikorn, de nacionalidad estadounidense.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para
preparar una nueva clase de 2,6-dinitro-anilinas substituí
das que tienen un átomo de cloro en la posición 3, que son
fungicidas, y a las composiciones fungicidas y a los méto-
5 dos que utilizan los compuestos.

En la técnica anterior, en la Patente de los Esta-
dos Unidos 3.950.377 de Barlow (13 de abril de 1976), se -
describe y reivindica un grupo de derivados de 4-ciano- o
4-trifluoro-metil-2,6-dinitroanilinas, que se sostiene son
10 tóxicas para una amplia variedad de insectos y otras plagas
de invertebrados. Además, esta patente sostiene que los -
compuestos y las composiciones ahí descritas, son también
útiles en el control de las plagas de las plantas provoca-
das por hongos.

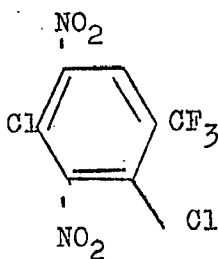
15 Los compuestos producidos por esta invención son
ventajosos, según se comparan con la técnica anterior, de-
bido a que exhiben una actividad incrementada, una fitoxi-
cidad disminuída y una toxicidad hacia los mamíferos dismi-
nuída.

20 Esta invención proporciona un procedimiento para
preparar nuevas 2,6-dinitroanilinas substituidas de fórmula:



30 donde X es cloro, flúor o bromo; m, p y s son individual-
mente 0 o 1; n es 0, 1 o 2; q y r son individualmente 0, 1,
2 o 3, la suma de m, n, p, q, r, y s es de 1 a 3; con la -
condición de que cuando n es 2, entonces m, p, q, r, y s -

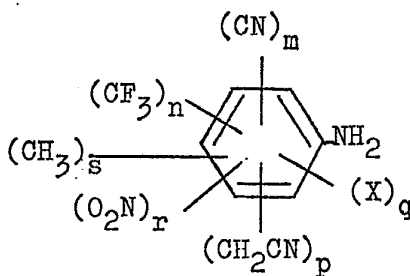
1 son todos 0, y los grupos trifluorometilo deben estar en las
posiciones 3- y 5-; con la condición adicional de que cuan
do s es 1, m y p son ambos cero, y la suma de n, q y r, no
es 0; y con la condición adicional de que q es 1 únicamen
5 te cuando la suma de m, n, r y s no es 0; caracterizado por
hacer reaccionar el compuesto de fórmula



II

10

con un compuesto de fórmula



III

15

en presencia de un aceptor de ácido.

20

Esta invención también se refiere a composiciones para controlar hongos patógenos de las plantas, que están constituidas de una cantidad fungicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula estructural anterior, un diluyente inerte y un agente tensoactivo.

25

Además, esta invención también se refiere a un método para controlar hongos patógenos para las plantas, que comprende aplicar al lugar de los hongos una cantidad fungicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula I.

30

Los compuestos nuevos de fórmula I llevan un átomo de cloro en la posición 3, y se preparan a partir de - 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno de fórmula II,

1 la preparación de este compuesto se describe en la Patente
de los Estados Unidos Nº 3.617.252.

5 Los compuestos de fórmula I, se preparan mediante
reacción del compuesto de fórmula II con un compuesto de
fórmula III, en presencia de un aceptor de ácido. Incluyen
aceptores de ácido adecuados, las bases muy fuertes tales
como el hidruro de sodio, la amida de sodio y la amida de
potasio; las aminas terciarias tales como la trietilamina,
10 la trietanolamina y la piridina; las bases inorgánicas ta-
les como los carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos de sodio
y de potasio. Un exceso de la anilina de fórmula III, pue
de también servir como aceptor de ácido. Pueden utilizar-
se temperaturas de reacción de -50°C . a la temperatura de
reflujo de la mezcla.

15 La reacción se lleva a cabo en un disolvente órga
nico inerte. Son útiles los disolventes tanto protónicos
como no protónicos. Son útiles los alcoholes inferiores,
incluyendo el etanol y el butanol; los compuestos aromáti
cos que incluyen benceno y los xilenos; amidas tales como
20 dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

Se prefieren ciertas condiciones.

25 En un procedimiento preferido, se combinan prime-
ro una anilina de fórmula III con una base tal como hidru-
ro de sodio en un disolvente adecuado tal como dimetilsul-
fóxido o dimetilformamida, a una temperatura de aproximada
mente -15 a -50°C . Otras bases preferidas incluyen amida
de sodio y amida de potasio. La mezcla se deja calentar a
aproximadamente la temperatura ambiente y se enfría nueva-
mente a de aproximadamente 0 a -40°C ., y se agrega una so-
30 lución de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno en

1 un disolvente inerte tal como dimetilformamida. La mezcla
de reacción se agita y se deja calentar a temperatura am-
biente toda la noche, después se diluye con agua helada.
5 El sólido que se forma se agita durante varias horas, se
recoge mediante filtración y se purifica mediante recrista-
lización.

En otro procedimiento preferido, la anilina substi-
tuida de fórmula III y el 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluor-
metilbenceno se mezclan en un disolvente adecuado tal como
10 etanol, y se ponen a reflujo durante un período de tiempo
suficiente para completar la reacción. Otros disolventes
adecuados incluyen propanol y butanol. Puede utilizarse un
exceso de la anilina substituida como aceptor de ácido en
la reacción. Otros aceptores de ácido preferidos incluyen
15 trietilamina, carbonato de sodio y carbonato de potasio. -
Al final del período de calentamiento, la mezcla de reac-
ción se enfría y los sólidos que se separan se recogen, se
secan y se recristalizan en un disolvente adecuado para dar
el producto deseado.

20 Aun en otro procedimiento preferido, la anilina
substituída se deja reaccionar con 2,4-dicloro-3,5-dinitro-
trifluormetilbenceno, en presencia de un aceptor de ácido
tal como carbonato de sodio anhidro en un disolvente adecua-
do tal como dimetilformamida a una temperatura de reacción
25 que varía de aproximadamente la temperatura ambiente a la
temperatura de un baño de vapor. Puede utilizarse un exce-
so de la anilina substituída como aceptor de ácido, así
como también aceptores de ácido que incluyan carbonato de
potasio y trietilamina. Otros disolventes preferidos in-
30 cluyen dimetilsulfóxido. Al final del tiempo de reacción,

1 la mezcla de reacción se diluye con agua, se acidula con
ácido diluido y la mezcla ácida se extrae con un disolven
te adecuado tal como cloruro de metileno. La solución de
5 cloruro de metileno se seca, el disolvente se evapora y el
residuo se recoge en más cloruro de metileno y se cromato-
grafía sobre una columna de gel de sílice. Las fracciones
de la columna se combinan, se concentran a vacío y el re-
siduo se recristaliza en un disolvente adecuado. La reac-
ción puede también realizarse con disolventes tales como
10 benceno o tolueno y en tales casos, la mezcla de reacción
se extrae preferiblemente con un ácido para separar la ani-
lina sin reaccionar, el benceno o la solución de tolueno
se secan, el disolvente se evapora y el residuo se trabaja
como se describió previamente mediante cromatografía sobre
15 una columna de gel de sílice.

Las anilinas intermedias son compuestos comercial-
mente disponibles, o son conocidas en la técnica anterior.

20 Se ilustra adicionalmente, en los siguientes ejem-
plos, la preparación de los nuevos compuestos de esta in-
vención.

Ejemplo 1

3-Cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)-N-[2-(trifluorometil)-
fenil]anilina

25 Se lavó con hexano, una porción de 3,2 g. de hi-
druro de sodio(50%), decantándose el hexano y reemplazán-
dose con 50 ml. de dimetilformamida. La suspensión así ob-
tenida se enfrió a aproximadamente -50°C., y se agregó a
la misma una solución preparada a partir de 10,4 g. (0,065
moles) de 2-trifluorometilanilina y 35 ml. de dimetilforma-
30 mida. La mezcla resultante se dejó calentar a temperatura

1 ambiente, se enfrió a aproximadamente -30°C ., y se agregaron a la misma 20 g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno, y la mezcla de reacción resultante se dejó calentar a temperatura ambiente toda la noche. La mezcla
5 de reacción se vertió en 4 litros de agua helada y la mezcla acuosa se agitó durante aproximadamente 2 horas. La mezcla se filtró, y el sólido que se recogió se recristalizó en una mezcla de etanol y agua para dar origen a un producto que tiene un punto de fusión de $135-137^{\circ}\text{C}$., y se
10 identificó como 3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)-N-(2-(trifluormetil)fenil)anilina. Rendimiento 8,8 g.

Análisis calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{ClF}_6\text{N}_3\text{O}_4$:

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
15 C	39,14	39,02
H	1,41	1,38
N	9,78	9,83

15 Siguiendo el mismo procedimiento general establecido en el ejemplo 1, se prepararon y se identificaron compuestos adicionales. Los compuestos, junto con los productos de partida principales y los pesos de los mismos utilizados en las síntesis, se relacionan en los ejemplos establecidos en la presente a continuación.

Ejemplo 2

25 3-cloro-N-(3,5-diclorofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de $138-139^{\circ}\text{C}$. y que pesa 11,6 g., a partir de 10,6 g. de 3,5-dicloroanilina y 20 g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno.

30 Análisis calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4$:

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
--	----------------	-------------------

1	C	36,27	36,53
	H	1,17	1,24
	N	9,76	9,85

Ejemplo 3

5 3-Cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)-N-(2-ciano-
fenil)anilina, que tiene un punto de fusión de 112-113°C.,
y que pesa 5,3 g., a partir de 7,7 g. de 2-aminobenzonitri-
lo, y 20 g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbence-
no.

10

Análisis calculado para $C_{14}H_6ClF_3N_4O_4$:

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
C	43,49	43,26
H	1,56	1,59
N	14,49	14,46

15

Ejemplo 4

3-Cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)-N-(2,4,6-
triclorofenil)anilina, que tiene un punto de fusión de -
140-141°C., y que pesa 15,4 g., a partir de 20 g. de 2,4,6,
tricloroanilina y 30 g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluor-
metilbenceno.

20

Análisis calculado para $C_{13}H_4Cl_4F_3N_3O_4$:

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
C	33,58	33,80
H	0,87	0,77
N	9,04	9,27
Cl	30,50	30,30

25

Ejemplo 5

3-Cloro-N-(2,4-diclorofenil)-2,6-dinitro-4-(tri-
fluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de 106-
108°C., y que pesa 5,0 g., a partir de 10,6 g. (0,065 mo

30

1 les) de 2,4-dicloroanilina y 20 g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno.

Análisis calculado para $C_{13}H_5Cl_3F_3N_3O_4$:

		<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
5	C	36,27	36,46
	H	1,17	1,14
	N	9,76	9,81

Ejemplo 6

10 3-Cloro-N-(2,5-diclorofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)anilina, que tiene un punto de fusión de 163-165°C., y que pesa 4,35 g. a partir de 10,6 g. de 2,5-dicloroanilina y 20 g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno.

Análisis calculado para $C_{13}H_5Cl_3F_3N_3O_4$:

		<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
15	C	36,27	36,42
	H	1,17	1,00
	N	9,76	9,90

Ejemplo 7

20 3-Cloro-N-(2,6-diclorofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)anilina, que tiene un punto de fusión de 151-152°C., y que pesa 12,2 g., a partir de 10,6 g. de 2,6-dicloroanilina y 20g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno.

25 Análisis calculado para $C_{13}H_5Cl_3F_3N_3O_4$:

		<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
	C	36,27	36,42
	H	1,17	1,15
	N	9,76	9,75

30

Ejemplo 8

1 3-Cloro-N-(2,6-dibromofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de 176-177 °C. y que pesa 2,5g. a partir de 16,3g. de 2,5-dibromoanilina y 20g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno.

5 Análisis calculado para $C_{13}H_5ClBr_2F_3N_3O_4$:

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
C	30,06	30,24
H	0,97	0,78
N	8,09	7,83

10 Ejemplo 9

3-Cloro-N-(2,6-dibromofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de 164-165 °C. y que pesa 14,6g., a partir de 16,3g. de 2,6-dibromoanilina y 20g. de 2,4-dicloro-3,6-dinitro-trifluormetilbenceno.

15 Análisis calculado para $C_{13}H_5Br_2ClF_3N_3O_4$:

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
C	30,06	30,11
H	0,97	0,96
N	8,09	8,11

20 Ejemplo 10

3-Cloro-N-(2,4-dibromofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de 122-123 °C. y que pesa 5,5g. a partir de 16,3g. de 2,4-dibromoanilina y 20g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno.

25 Análisis calculado para $C_{13}H_5Br_2ClF_3N_3O_4$:

C	30,06	30,07
H	0,97	1,10
N	8,09	8,24

30 Ejemplo 11

3-Cloro-2,6-dinitro-N-(2,4,5-triclorofenil)-4-(

1 trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de 144-145°C. y que pesa 10,5g. a partir de 12,8g. de 2,4,5-tricloroanilina y 20g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilben

5

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
C	33,58	33,87
H	0,87	1,17
N	9,04	8,97

Ejemplo 12

10 3-Cloro-2,6-dinitro-N-(3,4,5-triclorofenil)-4-(trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de 186-187°C., y que pesa 12,6g. a partir de 12,8g. de 3,4,5-tricloroanilina y 20g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno. Análisis calculado para $C_{13}H_4Cl_4F_3N_3O_4$:

15

C	33,58	33,86
H	0,87	0,97
N	9,04	9,21

Ejemplo 13

20 3-Cloro-2,6-dinitro-N-(2-nitrofenil)-4-(trifluormetil)-anilina, que tiene un punto de fusión de 136-137°C. y que pesa 7,05g. a partir de 9g. de 2-nitroanilina y 20g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno. Análisis calculado para $C_{13}H_6Cl_2F_3N_4O_6$:

25

C	38,40	38,66
H	1,49	1,47
N	13,78	13,67

Ejemplo 14

30 3-Cloro-2,6-dinitro-N-fenil-4-(trifluormetil)benzenamina que tiene un punto de fusión de 128-130°C., y que pesa 2,5g. a partir de 15,25g. de anilina y 50g. de 2,4-di-

1 cloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno. Análisis calculado para $C_{13}H_7ClF_3N_2O_4$:

		<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
	C	43,17	43,41
5	H	1,95	2,16
	N	11,62	11,41

Ejemplo 15

3-Cloro-N-(2-cloro-4-nitrofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de 141-142°C. a partir de 11,2g. de 2-cloro-4-nitroanilina y 20g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno. Análisis calculado para $C_{13}H_5Cl_2F_3N_4O_6$:

	C	35,40	35,43
	H	1,14	1,13
15	N	12,70	12,43

Ejemplo 16

N-(2-bromo-4-nitrofenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de 144-145°C. y que pesa 6,5g. a partir de 14,1g. de 2-bromo-4-nitroanilina y 20g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno. Análisis calculado para $C_{13}H_5BrClF_3N_4O_6$:

	C	32,16	32,25
	H	1,04	1,27
20	N	11,54	11,70

Ejemplo 17

3-Cloro-N-(2,6-dicloro-4-nitrofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de 176-177°C. y que pesa 5,9g. a partir de 13,45g. de 2,6-dicloro-4-nitroanilina y 20g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno. Análisis calculado para $C_{13}H_4Cl_3F_3N_4O_6$:

30

		<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
1	C	32,83	33,05
	H	0,85	1,02
	N	11,78	1,204

5 Ejemplo 18

3-Cloro-N-(2,4-difluorfenil)-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)anilina, que tiene un punto de fusión de 111-112 °C. y que pesa 6,8g., a partir de 8,4g. de 2,4-difluoranilina y 20g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno.

10 Análisis calculado para $C_{13}H_5ClF_5N_3O_4$:

	C	39,25	39,53
	H	1,26	1,54
	N	10,56	10,41

15 Ejemplo 19

3-Cloro-N-(3,4-diclorofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)anilina

Se puso a reflujo durante aproximadamente 4 días, una solución de 21,2g. (0,130moles) de 3,4-dicloroanilina y 20g. (0,065moles) de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno en 250ml. de etanol. La mezcla de reacción se enfrió y el sólido que se separó por enfriamiento se filtró y se secó. El sólido se recristalizó en etanol para producir un producto que tiene un punto de fusión de 152-153°C. y se identificó como 3-cloro-N-(3,4-diclorofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)anilina. Análisis calculado para $C_{13}H_5Cl_3F_3N_3O_4$:

	C	36,27	36,35
	H	1,17	1,33
	N	9,76	9,91

30

Siguiendo el mismo procedimiento general estable-

1 cido en el ejemplo 19, se prepararon y se identificaron com-
puestos adicionales. Los compuestos, junto con los produc-
tos de partida principales y los pesos de los mismos, utili-
zados en la síntesis, se relacionan en los ejemplos estable-
5 cidos en la presente a continuación.

Ejemplo 20

3-Cloro-2,6-dinitro-N-(4-nitrofenil)-4-(trifluor-
metil)anilina, que tiene un punto de fusión de 207-208°C. y
que pesa 12g. a partir de 18g. de 4-nitroanilina y 20g. de
10 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno. Análisis cal-
culado para $C_{13}H_6ClF_3N_4O_6$:

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
C	38,40	38,66
H	1,49	1,67
15 N	13,78	13,88

Ejemplo 21

3-Cloro-N-(3,4-dibromofenil)-2,6-dinitro-4-(tri-
fluorometil)anilina, que tiene un punto de fusión de 166-167
20 °C. que pesa 2,4g. a partir de 5g. de 3,4-dibromoanilina y
3g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno. Aná-
lisis calculado para $C_{13}H_5Br_2ClF_3N_3O_4$:

C	30,03	30,25
H	0,97	1,09
25 N	8,09	8,06

Ejemplo 22

3-Cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)-N- \int 4-(tri-
fluorometil)fenil/anilina, que tiene un punto de fusión de -
154-155°C. y que pesa 8,25g. a partir de 12g. de 4-trifluor
metilanilina y 11,35g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluor-
30 metilbenceno. Análisis calculado para $C_{14}H_6ClF_6N_3O_4$:

		<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
1	C	39,14	39,37
	H	1,41	1,55
	N	9,78	9,90

5 Ejemplo 23

3-Cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)-N-(3-(trifluormetil)fenil)anilina, que tiene un punto de fusión de 159-160°C. y que pesa 8g. a partir de 3-trifluormetil-anilina y 11,35g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno.

10 Análisis calculado para $C_{14}H_6ClF_6N_3O_4$:

C	39,14	39,04
H	1,14	1,36
N	9,78	9,77

15 Ejemplo 24

3-Cloro-N-(4-(cianometil)fenil)-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de 173-174°C. y que pesa 13,0g. a partir de 13,2g. de 4-cianometil-anilina y 15,25g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno. Análisis calculado para $C_{15}H_8ClF_3N_4O_4$:

20	C	44,96	45,18
	H	2,01	2,17
	N	13,98	14,14

25 Ejemplo 25

N-(2-bromo-4-metilfenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de 119-120°C. y que pesa 5,0g., a partir de 9,3 g. de 2-bromo-4-toluidina y 7,6 g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno. Análisis Calculado para $C_{14}H_8BrClF_3N_3O_4$:

		<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
30	C	36,99	37,24

1	H	1,77	2,05
	N	9,24	9,54

Ejemplo 26

3-Cloro-N-(3-cianofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)-anilina, que tiene un punto de fusión de 147-149°C., y que pesa 4,3 g., a partir de 4,72 g. de 3-aminobenzonitrilo y 6,1 g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno.

		<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
10	C	43,49	43,71
	H	1,56	1,77
	N	14,49	14,46

Ejemplo 27

3-Cloro-N-(4-cianofenil)-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)-anilina, que tiene un punto de fusión de 179-181°C., a partir 2,36 g. de 4-cianoanilina y 3,0 g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno.

Análisis calculado para $C_{14}H_6ClF_3N_3O_4$:

		<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
20	C	43,49	43,37
	H	1,56	1,81
	N	14,49	14,17

Ejemplo 28

3-Cloro-N-[4-cloro-3-(trifluormetil)-fenil]-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)-anilina, que tiene un punto de fusión de 169-170°C., y que pesa 16,45 g., a partir de 25 g. de 3-trifluormetil-4-cloro-anilina y 19,5 g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilbenceno.

Análisis calculado para $C_{14}H_5Cl_2F_3N_3O_4$:

		<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
30	C	36,23	35,95

1	H	1,09	1,02
	N	9,05	9,24

Ejemplo 29

5 3-Cloro-2,6-dinitro-N-(3,5-dinitrofenil)-4-(trifluormetil)-
anilina

10 Se calentó en un baño de vapor durante aproximada
mente 4 días, una mezcla de 1,83g. (0,01 moles) de 3,5-di-
nitroanilina, 3,05 g. (0,01 moles) de 2,4-dicloro-3,5-dini-
tro-trifluormetilbenceno, 0,53 g. de carbonato de sodio y
15 20 ml. de dimetilformamida. Al final de ese tiempo, se --
agregó carbonato de sodio adicional a la mezcla de reacción
y el calentamiento se continuó durante 2 días. La mezcla
del producto de reacción se trabajó vertiéndola en agua y
acidulando la mezcla con ácido acuoso diluído y extrayendo
20 con cloruro de metileno. La capa de cloruro de metileno se
secó, el agente desecante se filtró y el filtrado se con-
centró a vacío. El residuo se recogió en cloruro de metile-
no y se cromatografió sobre gel de sílice. Las fracciones
se combinaron y se evaporaron y el residuo recristalizó en
etanol para dar un producto que tiene un punto de fusión de
188-189°C., y se identificó como 3-cloro-2,6-dinitro-N-
(3,5-dinitrofenil)-4-(trifluormetil)-anilina. Rendimiento
0,65 g.

25 Análisis calculado para $C_{13}H_5ClF_3N_5O_8$:

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
C	34,57	34,83
H	1,12	1,22
N	15,51	15,74

30 Siguiendo el mismo procedimiento general estable-
cido en el ejemplo 29, se preparó y se identificó un com-

1 puesto adicional. El compuesto, junto con los productos de
partida principales y los pesos de los mismos utilizados en
la síntesis, se relaciona en el ejemplo establecido en la -
presente a continuación.

5 Ejemplo 30

N-(2-bromo-4,6-dinitrofenil)-3-cloro-2,6-dinitro-
4-(trifluormetil)anilina, que tiene un punto de fusión de
144-146°C., y que pesa 1,3 g. a partir de 5,24 g. de 2-bro-
mo-4,6-dinitroanilina y 6,10 g. de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-
10 trifluormetilbenceno.

Análisis calculado para $C_{13}H_4BrClF_3N_5O_8$:

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
C	29,43	29,68
H	0,76	0,97
15 N	13,20	13,05

Ejemplo 31

N- $\left[3,5\text{-bis}(\text{trifluormetil})\text{fenil}\right]$ -3-cloro-2,6-dinitro-4-
(trifluormetil)-anilina

20 Se preparó una mezcla de 15,0 g. (0,066 moles) de
3,5-bis(trifluormetil)anilina, 100 ml. de n-butanol, 20,0 g.
(0,066 moles) de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluormetilben-
ceno, y 11 ml. de trietilamina, en un matraz de 250 ml, y
la mezcla se puso a reflujo durante aproximadamente 48 ho-
ras. La mezcla de reacción se dejó enfriar y el disolvente
25 se separó a vacío. El residuo se cromatografió sobre una
columna de gel de sílice, utilizando tolueno como el eluyen-
te. Las fracciones se concentraron a vacío y el residuo --
combinado se recristalizó en etanol. Se obtuvo un producto
que tiene un punto de fusión de 156-158°C. Este se identi-
30 ficó como N- $\left[3,5\text{-bis}(\text{trifluormetil})\text{fenil}\right]$ -3-cloro-2,6-

1 dinitro-4-(trifluormetil)-anilina. Rendimiento 3,2 g.

Análisis calculado para $C_{15}H_5ClF_9N_3O_4$:

	<u>Teórico</u>	<u>Encontrado</u>
5 C	36,20	36,37
H	1,01	0,97
N	8,44	8,42

10 Para utilizarse en el nuevo método fungicida para las plantas, de la presente invención, los compuestos anteriormente descritos pueden formularse en composiciones nuevas que están constituidas de uno de los compuestos anteriormente descritos como ingrediente activo y un portador. Dichas composiciones nuevas son útiles y convenientes para preparar la mezcla deseada para aplicarse al lugar en que se desea el control de los hongos.

15 Cada compuestos activo puede formularse como una solución simple en un disolvente apropiado en el cual es completamente soluble, a la concentración deseada. Dichos sistemas disolventes incluyen, alcoholes, acetona, alcohol acuoso y acetona acuosa, xileno, naftas aromáticas pesadas y otros disolventes orgánicos. Estas soluciones simples pueden modificarse ulteriormente mediante la adición de varios agentes tensoactivos, agentes emulsionantes o dispersantes, colorantes, agentes suministradores de olor, agentes antiespumantes u otros fungicidas que suplementan o sinergizan la actividad del compuesto que se está formulando.

25 Los compuestos útiles en la presente modalidad de esta invención pueden también formularse en varios tipos de formulaciones comúnmente conocidas por aquellos expertos en la técnica de los productos químicos agrícolas o industriales. Estas formulaciones incluyen, por ejemplo, composicio

30

1

nes que contienen el ingrediente activo como gránulos de un tamaño de partícula relativamente grandes como polvos de espolvoreo; como polvos humectables, como concentrados emulsionables o como una parte constituyente de cualquier otro tipo conocido de formulación comúnmente utilizado por aquellos expertos en la técnica. Dichas formulaciones incluyen los auxiliares y portadores normalmente empleados para facilitar la dispersión de un ingrediente activo para aplicaciones agrícolas e industriales de fungitóxicos. Estas formulaciones pueden contener tan poco como 0,1% o tanto como 90% en peso del ingrediente activo.

5

10

15

20

25

Las formulaciones de polvo se preparan mezclando el ingrediente activo con sólidos finamente divididos que actúan como dispersores y portadores para el fungitóxico al aplicarlo al lugar en donde se desea el control de los hongos. Los sólidos típicos pueden utilizarse para preparar formulaciones de polvo del ingrediente activo útil en la invención incluyen talco, tierra de diatomeas, arcilla finamente dividida, tierra de batán, u otros sólidos orgánicos o inorgánicos, comunes. Los sólidos utilizados para preparar formulaciones de polvo del ingrediente activo, normalmente tienen un tamaño de partícula de 50 micras o menos. El ingrediente activo de estas formulaciones de polvo está comúnmente presente en una cantidad tan pequeña como 0,5% a tan grande como 90% o más en peso de la composición.

30

Las formulaciones granulares del ingrediente activo, se preparan impregnando o adsorbiendo el tóxico sobre o dentro de partículas relativamente gruesas de sólidos inertes tales como arena, arcilla de atapulgita, yeso, tusas de maíz, vermiculita u otros sólidos orgánicos o inorgánicos.

1 El ingrediente activo de estas formulaciones granulares --
está comúnmete presente de 0,1% a 90% o más en peso de la
composición.

5 Los compuestos útiles en la presente modalidad de
esta invención pueden también formularse como polvos humec
tables. Las formulaciones de polvo humectable son composi
ciones de materias sólidas en donde el ingrediente activo
se absorbe o se adsorbe en o sobre un portado adsorbente -
tal como arcilla finamente dividida, talco, yeso, cal, ase-
10 rrrín, tierra de batan, tierra de diatomeas o similares. -
Estas formulaciones preferiblemente se hacen de manera que
contienen de 0,5% a 90% de ingrediente activo. Estas for-
mulaciones de polvo humectable contienen comúnmente una po-
ca cantidad de un agente humectante, dispersante o emulsio-
15 nante para facilitar la dispersión en agua, u otro portador
líquido utilizado para distribuir el fungitóxico en el lu-
gar en donde se desea controlar el hongo. Incluyen agentes
emulsionantes y/o dispersantes adecuados, ácidos arilsulfó-
nicos condensados y sus sales de sodio, lignosulfato de so-
20 dio, mezlcas de condensado de óxido sulfonato, alcoholes de
poliéter alquilarílico, mezclas no iónicas sulfonadas, agen
tes humectantes aniónicos y similares. Los agentes emulsió
nantes pueden ser de los tipos iónico o no iónico, o mez-
clas de los mismos, e incluyen productos de condensación de
25 óxidos de alquileno con fenoles y ácidos orgánicos, deriva-
dos de polioxietileno de ésteres de sorbitán, eteres-alcohó
licos complejos, compuestos iónicos del tipo del aralquil-
sulfonato y similares.

30 Los compuestos utilizables en esta modalidad de
esta invención pueden también formularse como concentrados

1 emulsionables. Las formulaciones de concentrado emulsiona
ble son composiciones en pasta o líquidas, homogéneas, que
contienen el ingrediente activo, dichas composiciones se -
dispersarán en agua u otro portador líquido para facilitar
5 la aplicación del fungitóxico al lugar en que se desea con
trolar los hongos. Dichas formulaciones de concentrado --
emulsionalbe de los ingredientes activos pueden contener -
únicamente el ingrediente activo con un agente emulsionan
te sólido o líquido, o pueden contener otros disolventes -
10 orgánicos relativamente no volátiles tales como isoforona,
diosano, nasftas aromáticas pesadas, xileno o dimetilforma
mida. Los agentes emulsionantes adecuados para emplearse
en la preparación de estas composiciones concentrados emul
sionables se describieron en el párrafo inmediatamente ante
15 rior. El ingrediente activo en dicha formulación comprende
únicamente de aproximadamente 1% a 70% en peso de la compo
sición fungitóxica.

La formulación de productos químicos agrícolas es
una técnica bien desarrollada y aquellos expertos en la téc
20 nica no tendrán dificultad para preparar las formulaciones
de estos compuestos nuevos de anilina, para utilizarse en
la práctica de la modalidad presente de esta invención.

Se utilizaron los siguientes procedimientos expe
rimentales para demostrar la actividad fungicida de los com
25 puestos de fórmula I.

Prueba 1

La utilidad de los compuestos de esta invención
para reducir la incidencia y la gravedad del moho pulveru
lento de la uva, se demostró en pruebas de invernadero. -
30 Estos compuestos de prueba se formularon mezclando 70 mg.

1 del compuesto con 2 ml. de una solución preparada a partir
de 500 ml. de acetona, 500 ml. de etanol y 100 ml. de Tween
20. (El Tween 20 es un monolaurato de polioxietilensorbi-
tán hecho por Atlas Chemical División de ICI America, Inc.,
5 Wilmington, Delaware.). La muestra se diluyó entonces con
175 ml. de agua desionizada que contiene 1 gota de emulsión
de antiespumante C de Dow Corning por 2 litros de agua.
(El antiespumante C de Dow Corning es un agente antiespuman
tes complejo de silicona, hecho por Dow Corning Corp. Mid-
10 land, Michigan). La formulación final contuvo 400 ppm del
compuesto de prueba, 10.000 ppm de disolventes orgánicos y
1000 ppm de Tween 20. Esta solución se diluyó con agua --
desionizada para obtener las concentraciones más bajas del
compuesto de prueba particular.

15 El día en que se inició la prueba, se separaron
hojas jóvenes en desarrollo de vides cultivadas en el inver
nadero. Se colocó una hoja boca abajo en una caja Petri de
plástico que contiene un papel filtro Whatman en la parte
superior de una estera de plástico expandida, para mantener
20 la hoja por encima del agua que inunda el fondo de la caja
Petri. Se enrolló una borra de algodón empapada con agua
alrededor de la base del peciolo de la hoja. El producto
químico de prueba, en la concentración deseada, se roció
sobre el lado inferior de la hoja hasta corrimiento y la
25 hoja se dejó secar. Tan pronto como se secó la hoja, se
inoculó mediante rociado con una suspensión de conidios de
Plasmopara viticola utilizando un aspesor DeVilbiss. La
suspensión de conidios se preparó como sigue. Se obtuvie-
ron conidios de un tejido de hoja recientemente infectada,
30 almacenado en un cuarto refrigerado a 5°C. Los conidios se

1 lavaron de la superficie de la hoja con un cepillo y se suspendieron en agua desionizada para obtener la suspensión de inoculación.

5 Después de la inoculación, las placas se colocaron en una cámara húmeda. Lámparas fluorescentes, blancas y frías, sobre el techo de la cámara húmeda proporcionan de 2.140 a 4.280 luxes de luz a las hojas en un ciclo de 14 --
10 horas de luz y 10 horas de obscuridad a 20°C. Las hojas se observaron en cuanto a síntomas de enfermedad, y los resultados se registraron 7 días después del tratamiento. Se --
15 utilizó una escala de valoración de 1 a 5 para registrar los resultados, donde la escala 1 es igual a una enfermedad grave (o sin control), 2 es igual a una enfermedad moderada, 3 es igual a una enfermedad ligera, 4 es igual a una enfermedad muy ligera y 5 es igual a una falta de enfermedad (o 100% de control).

20 Los resultados de los compuestos representativos de prueba de esta invención, se dan en la Tabla 1. En la Tabla la columna 1 identifica los compuestos de prueba tomando el número de ejemplo; la columna 2, el régimen de aplicación en partes por millón (ppm); y la columna 3, las valoraciones del control de la enfermedad en los regímenes de aplicación en ppm indicados.

TABLA 1

25	Compuesto del Ejemplo No.	Régimen de aplicación, ppm.	Valoración frente al control del moho veloso de la uva
	1	400	5
		100	5
		25	4
30		6	3

1

TABLA 1 (Continuación.)

Compuesto del Ejemplo No.	Régimen de aplicación, ppm.	Valoración frente al control del moho vellosa de la uva
---------------------------	-----------------------------	---------------------------------------------------------

2	400	5
5	100	5
	25	4
	400	5
3	100	5
	25	3,5
	6	3
10	400	5
	100	5
	25	5
	6	5
15	400	5
	100	4,5
	25	2,5
6	400	4
10	400	5
	100	4
	400	5
20	25	4,5
	6	3
	400	5
25	100	5
	25	4,5
	6	3
	400	5
12	400	5
	100	5
	25	4
	6	3
13	400	5
	100	4,5

30

TABLA 1 (Continuación)

Compuesto del Ejemplo No.	Régimen de aplicación, ppm.	Valoración frente al control del moho vellosa de la uva.
1	25	4,5
	400	3,5
5	100	3
	400	5
10	100	5
	25	5
15	6	5
	400	5
20	100	5
	25	5
25	6	5
	400	5
30	400	4,5
	100	4
35	100	4
	25	3
40	400	5
	100	5
45	25	4,5
	6	4
50	400	5
	100	5
55	25	4
	400	3
60	400	3
	400	3
65	400	3
	400	3
70	400	3
	100	4,5

1

TABLA 1 (Continuación)

Compuesto del Ejemplo No.	Régimen de aplicación, ppm.	Valoración frente al control del mohovelloso de la uva
	25	4,5
	6	5

5

Prueba 2

10

15

20

25

30

Los compuestos se probaron contra *Colletotrichum lagenarium*, el organismo causante de la antracnosis del pepino. La formulación de los compuestos de prueba se hizo como se describió en la prueba 1. Se plantaron tres semillas de pepino en tiestos de plástico de 7,5 cm. cuadrados, y después de la germinación las plantas se limitaron a dos por tiesto. En el décimo quinto día después del plantado, el producto químico de prueba se roció sobre todas las superficies de la hoja y se dejó secar. Se rociaron dos plantas con únicamente la solución diluida de disolvente emulsionante para servir como muestra. Veinticuatro horas después, se aplicó una suspensión de conidios de *Colletotrichum lagenarium* en monolaurato de polioxietilensorbitán al 0,1%, al follaje por medio de un aspersor DeVilbiss, y las plantas se colocaron en una cámara caneta húmeda a 21,1°C. durante 48 horas. El décimo octavo día después del plantado, las plantas se devolvieron al invernadero y se dejaron permanecer durante aproximadamente 7-9 días, en dicho tiempo las plantas se observaron en cuanto a desarrollo de síntomas de enfermedad, comparadas con las plantas de muestra, y se valoraron para control. Se utilizaron los mismos valores para el sistema de valoración como en la prueba 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

1	Compuesto del Ejemplo No.	Régimen de aplicación, ppm.	Valoración frente al control de antracnosis del pepino.
	2	400	4,5
		100	5
5		25	4
	3	400	3
	4	400	4
	6	400	4
	7	400	4,5
10		100	5
		25	4
	10	400	4
		100	4
	11	400	4,5
15		100	4
	12	400	3,5
		100	3

Prueba 3

20

La valoración de la efectividad de los compuestos representados por la fórmula anterior contra *Piricularia oryzae*, Cepa I, el organismo causante del añublo del arroz, se logró en el invernadero en la siguiente forma.

25

Se sembraron en tiestos de plástico redondos, que miden 6,25 cm. de diámetro y que contienen una mezcla de 50:50 de arena y de barro, con semillas de arroz, *Oryzae sativa* L. 'Nato', y se colocaron en el invernadero. Catorce días después del día del plantado, se rociaron los productos químicos de prueba formulados como se describió en la prueba 1, en todas las superficies de la hoja de las plantas de arroz y se dejaron secar. La solución diluía de di

30

1 solvente-emulsionante se roció sobre las superficies de la
hoja de las plantas de arroz en un tiesto que sirvió como
muestra. En el transcurso de 24 horas, el follaje de cada
5 planta se inoculó con una solución acuosa de monolaurato de
polioxietilensorbitán al 0,1% de *Piricularia oryzae*, Cepa I,
conidias, aplicadas con un aspersor DeVilbiss, después de lo
cual todas las plantas se colocaron en una cámara caneta hu
meda, a una temperatura de 21,1°C. durante un período de 48
10 horas, y después se devolvieron al invernadero en el décimo
séptimo día después del plantado. Aproximadamente en el vi-
gésimo segundo o vigésimo cuarto día después del plantado,
las plantas se examinaron en cuanto a síntomas de la enfer-
medad, y los resultados se registraron. Los resultados se
15 dan en la Tabla 3, utilizando el mismo sistema de valoración
que en la prueba 1.

TABLA 3

Compuesto del Ejemplo No.	Régimen de aplicación, ppm.	Valoración frente al control del año-blo del arroz
20	2 400	4
	100	4
	25	4
25	3 400	4
	100	3
	5 400	3,5
30	100	4
	7 400	4
	10 400	4
30	100	4
	25	3
	11 400	4

1

TABLA 3 (Continuación)

Compuesto del Ejemplo No.	Régimen de aplicación, ppm.	Valoración frente al control del anublo del arroz
	100	4
5	12	400
	100	4
	13	400
	100	4
	14	400
10	15	400
	100	4
	25	2,5
	16	400
	19	400
15	100	3
	25	3
	22	400
	100	4
	25	4
20	6	3
	25	400
	28	400
	100	3,5
	100	3

25

Prueba 4

La valoración de la efectividad de los compuestos representados por la fórmula anterior contra *Venturia inaequalis*, el organismo causante de los hongos de la manzana, se logró en el invernadero, en la siguiente forma.

30

Se plantaron cuatro semillas de manzana pre-germi

1 nada, variedad *Malus sylvestris* "McIntosh", en tiestos de
plástico cuadrados de 9,5 cm. que contienen una mezcla de
50:50 de turba y tierra estéril. Las semillas se cubrieron
con la misma mezcla. En el vigésimoprimer día después del
5 plantado, cuando los brotes hubieron alcanzado la etapa de
4-6 hojas, todas las superficies de las hojas de los brotes
en un tiesto se rociaron con el producto químico formulado.
Un tiesto de las semillas se utilizó para cada producto quí-
mico de prueba. En el transcurso de 24 horas después de la
10 aspersión, todas las plantas se inocularon con una suspen-
sión de conidios del patógeno, y las plantas se colocaron
durante 48 horas en la cámara húmeda a una temperatura de
21,1°C. En el vigésimo cuarto día después del plantado las
plantas se transfirieron al invernadero y se dejaron ahí
15 durante 9 días, en dicho tiempo las plantas se observaron
en cuanto al desarrollo de los síntomas de enfermedad y se
valoraron en relación al control. Se utilizaron los mismos
valores para el sistema de valoración que en la prueba 1.
Los resultados se muestran en la Tabla 4.

20

TABLA 4

Compuesto del Ejemplo No.	Régimen de aplicación, ppm.	Valoración frente al control de la costra de la manzana.
1	400	4
25	400	3
3	400	4,5
	100	4
	25	3,5
4	400	5
30	100	5

1

TABLA 4 (Continuación)

Compuesto del Ejemplo No.	Régimen de aplicación, ppm.	Valoración frente al control de la costra de la manzana.
---------------------------	-----------------------------	----------------------------------------------------------

5

	25	4,5
--	----	-----

5	400	5
---	-----	---

	100	5
--	-----	---

	25	4,5
--	----	-----

	6	4
--	---	---

10

7	400	4
---	-----	---

	100	4
--	-----	---

	25	4
--	----	---

8	400	3
---	-----	---

9	400	3
---	-----	---

15

10	400	4
----	-----	---

11	400	5
----	-----	---

	100	4,5
--	-----	-----

	25	4
--	----	---

12	400	4
----	-----	---

20

14	400	3,5
----	-----	-----

15	400	4
----	-----	---

22	400	5
----	-----	---

	100	4
--	-----	---

	25	3
--	----	---

25

26	400	3
----	-----	---

28	400	2,5
----	-----	-----

Prueba 5

30

La valoración de la efectividad de los compuestos representados por la fórmula anterior contra el Helmin

1 thosporium sativum, el organismo causante de la mancha de la hoja Helminthosporium, se logró en el invernadero, en la siguiente forma.

5 Se plantaron semillas de trigo *Triticum aestivum* L. "Monon", en tiestos de plástico redondos de 6,25 cm. de diámetro, que contienen una mezcla de tierra de invernadero estéril y tapada con una cubierta de tierra arenosa. En el sexto día después del plantado, cuando los brotes de trigo fueron de 10 a 12,5 cm. de alto, se roció un tiesto de cada
10 producto químico de prueba con el producto químico de prueba formulado.

15 Se mojó la tierra de un tiesto para cada producto de prueba con una alícuota de 10 ml. de cada solución de prueba. Se rociaron dos tiestos de brotes de trigo con -- agua que contiene el sistema disolvente-tensoactivo, y dos tiestos de los brotes de trigo se mojaron en la tierra con
20 10 ml. de agua que contienen el sistema disolvente-tensoactivo. Estos cuatro tiestos sirvieron como muestras. Los productos químicos de prueba se formularon en la misma forma como se estableció en la prueba 1, anterior. Todas las plantas se dejaron toda la noche en el cuarto de tratamiento para permitir el posible movimiento sistemático de los productos químicos dentro de las plantas. En el transcurso de 24 horas, todas las plantas se inocularon con una sus
25 pensión de esporas de *Helminthosporium sativum* y después se colocaron durante 48 horas en una cámara húmeda a una temperatura de 21,1°C., después de lo cual todas las plantas se transfirieron al invernadero para el desarrollo de la enfermedad. Al final de 4 días adicionales (13 días después
30 del plantado) las plantas se observaron en cuanto a los --

1 síntomas de incidencia de la enfermedad. La apariencia
de las plantas tratadas se comparó con la de las plantas
no tratadas, y se registraron las valoraciones frente al
control de los hongos. La escala de la valoración frente
5 al control utilizado fue la misma que aquella establecida
en la prueba 1. Los resultados se registran en la tabla
5 que sigue.

10

15

20

25

30

30 25 20 15 10 5 1

TABLA 5

Compuesto del Ejemplo No.	Valoración y aplicación foliar, ppm.	Régimen de aplicación a la tierra - Kg/ha.	Valoración frente al control de Helminthosporium. Foliar	Tierra
4	400	*	3	*
11	400	12,32	3	1
13	400	12,32	3	1
15	400	12,32	4,5	4
	100	3,36	3	3
	25	9,78	3	3
16	400	--	4	--
	100	--	4	--
	25	--	2,5	--
17	400	12,32	4	4
20	400	12,32	4	1

* No probado.

1 Prueba 6

5 La valoración de la efectividad de los compuestos representados por la fórmula anterior, contra *Verticillium alboatrum*, cepa V3H, el organismo causante de la enfermedad por hongos del algodón *Verticillium*, se logró en el invernadero en la siguiente forma.

10 En recipientes de papel de 227 g., se colocaron -- 150 g. de tierra infectada patogénicamente. Los productos químicos de pruebas se aplicaron a la tierra y se incorporaron colocando los recipientes en un rodillo. Una porción -- de la tierra, después del mezclado, se vertió en un tiesto de plástico redondo de 6,25 cm. de diámetro. Se colocaron cuatro plantas de algodón de catorce días de edad en cada tiesto, y las raíces se cubrieron con la tierra restante.

15 Cada prueba incluyó también dos tiestos no tratados, con -- producto químico pero manejados por lo demás igual que los tiestos de tratamiento. Todas las plantas se colocaron en el invernadero. En el décimo cuarto día después del plantado, se observaron los síntomas de la enfermedad por hongos

20 y de defoliación, y los resultados se registraron. Los resultados se establecen en la Tabla 6 que sigue. La escala de valoración es la misma que aquella empleada en las pruebas previas.

25 TABLA 6

25	Compuesto del Ejemplo No.	Régimen de aplicación, kg/ha.	Valoración frente al control del <i>Verticillium</i>
	3	44,8	4,5
		22,4	1
	4	44,8	5
30		22,4	5

1

TABLA 6 Continuación

Compuesto del Ejemplo No.	Régimen de aplicación, 'kg/ha.	Valoración frente al control del Verticillium.
	11,2	1
5	7	44,8
	8	44,8
	10	44,8
		22,4
	12	44,8
10		22,4
	28	44,8
		22,4

Prueba 7

15

La valoración de la efectividad de los compuestos representados por la fórmula anterior contra Botrytis cinerea, el organismo causante de la Botrytis de la uva se logró en el invernadero en la siguiente forma.

20

Se les quitó el tallo a uvas sanas y se esterilizaron superficialmente en una solución al 1:5 de agua de cloro (Chlorox), durante aproximadamente 5 minutos, seguido por tres enjuagues con agua desionizada. Estas uvas se colocaron en cada uno de los 12 compartimientos contruidos en una placa Pyrex de 35 x 22 x 4 cm. Las uvas se suspendieron 1 cm. sobre el fondo mediante una malla de alambre.

25

Finalmente, las uvas se flamearon con un mechero Bunsen para dañar su superficie, y de esta manera predisponerlas a la infección. Las uvas se rociaron entonces con los productos químicos de prueba, formulados en la misma forma que se describió en la prueba 1. Además, se roció una uva con la solución de disolvente-emulsionante diluido. En el

30

1 transcurso de 24 horas, las uvas se inocularon mediante as-
persión de 5 ml. de suspensión de conidios por placa. Para
elevar la humedad y asegurar un buen desarrollo de la enfer-
medad, se agregó un pequeño volúmen de agua corriente a --
5 cada placa que contiene las uvas. Las placas Pyrex se ce-
rraron sobreponiendo una placa idéntica en la parte superior
y asegurando la junta entre las dos placas con cinta de cu-
brimiento. Todas las placas se incubaron durante 48 horas
a 25°C. Tres días después, las uvas se rociaron con el pro-
10 ducto químico de prueba, las uvas se observaron en cuanto a
síntomas de la enfermedad, y los resultados se registraron.
Los resultados se dan en la tabla 7, utilizando el mismo sis-
tema de valoración que en la prueba 1.

TABLA 7

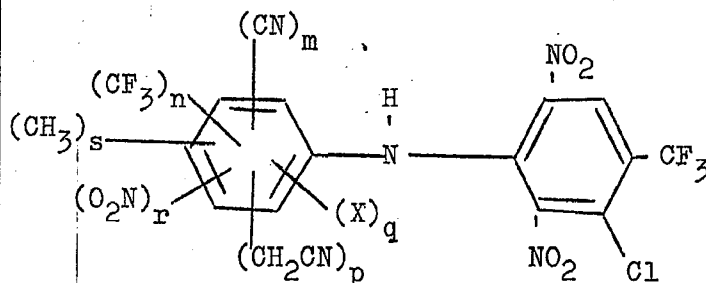
15	Compuesto del Ejem- plo No.	Régimen de aplica- ción, ppm.	Valoración frente al control de la Botry- tis.
	15	400	4
	16	400	4
	17	400	5
20	20	400	4

Los resultados de la prueba obtenidos en las --
pruebas descritas anteriormente, muestran que los compues-
tos nuevos de esta invención poseen utilidad tanto contra
los hongos patógenos de las plantas que nacen en la tierra,
25 como los que nacen en el aire.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para preparar nuevas 2,6-
dinitroanilinas de fórmula

30



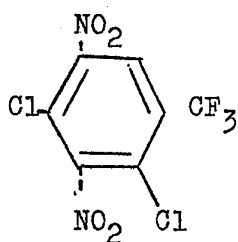
10

15

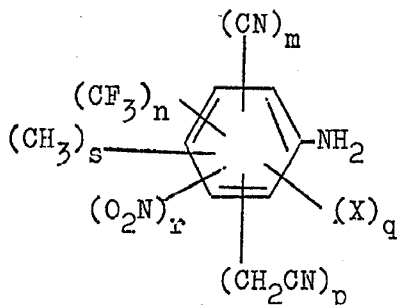
donde X es cloro, flúor, o bromo; m, p y s son individualmente 0 o 1; n es 0, 1 o 2; q y r son individualmente 0, 1, 2, o 3; la suma de m, n, p, q, r y s, es de 1 a 3; con la condición de que cuando n es 2, entonces m, p, q, r y s son todos 0, y los grupos trifluormetilo deben estar en las posiciones 3- y 5-; con la condición adicional de que cuando s es 1, m y p son ambos 0, y la suma de n, q y r no es 0; y con la condición adicional de que q es 1 únicamente cuando la suma de m, n, r y s, no es 0; caracterizado por hacer -

20

fórmula:



con un compuesto de fórmula



1 en presencia de un aceptor de ácido.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la temperatura es de -50°C . a la temperatura de reflujo.

5 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde la reacción se lleva a cabo en presencia de hidruro de sodio, amiduro de sodio o amiduro de potasio.

10 4.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el procedimiento se lleva a cabo en presencia de trietilamina, carbonato de sodio o carbonato de potasio.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde la reacción se lleva a cabo en un alcohol inferior.

15 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde la reacción se lleva a cabo en dimetilformamida.

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde n es 1 y m, s, r, p y q son todos 0.

20 8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde X es cloro, q es 2 o 3, y m, n, s, r, y p son todos 0.

9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde r es 1.

25 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde q y r son cada uno 1, y m, n, s, y p son todos 0.

30 11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el compuesto obtenido es N-(2,4-diclorofenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina,

1 y el compuesto de fórmula III es 2,4-dicloroanilina.

12.- Un procedimiento según cualquiera de las --
reivindicaciones 1-6, donde el compuesto obtenido es N-(2-
trifluormetilfenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)ani
5 lina y el compuesto de fórmula III es 2-trifluormetilanili-
na.

13.- Un procedimiento según cualquiera de las --
reivindicaciones 1-6, donde el compuesto obtenido es N-(4-
trifluormetilfenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)-
10 anilina y el compuesto de fórmula III es 4-trifluormetilani-
lina.

14.- Un procedimiento según cualquiera de las --
reivindicaciones 1-6, donde el compuesto obtenido es N-(4-
cloro-3-trifluormetilfenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluor
15 metil)anilina y el compuesto de fórmula III es 4-cloro-3-
trifluormetilanilina.

15.- Un procedimiento según cualquiera de las --
reivindicaciones 1-6, donde el compuesto obtenido es N-(2,
4,5-triclorofenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)-
20 anilina y el compuesto de fórmula III es 2,4,5-tricloroani-
lina.

16.- Un procedimiento según cualquiera de las --
reivindicaciones 1-6, donde el compuesto obtenido es N-(3,4,
5-triclorofenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anili-
25 na y el compuesto de fórmula III es 3,4,5-tricloroanilina.

17.- Un procedimiento según cualquiera de las --
reivindicaciones 1-6, donde el compuesto obtenido es N-(4-
nitrofenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina y
el compuesto de fórmula III es 4-nitroanilina.

18.- Un procedimiento según cualquiera de las --

1 reivindicaciones 1-6, donde el compuesto obtenido es N-(2-nitrofenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)anilina y el compuesto de fórmula III es 2-nitroanilina.

5 19.- Un procedimiento según cualquiera de las -- reivindicaciones 1-6, donde el compuesto obtenido es N-(2-bromo-4-nitrofenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)-anilina y el compuesto de fórmula III es 2-bromo-4-nitroanilina.

10 20.- Un procedimiento según cualquiera de las -- reivindicaciones 1-6, donde el compuesto obtenido es N-(2-cloro-4-nitrofenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)-anilina y el compuesto de fórmula III es 2-cloro-4-nitroanilina.

15 21.- Un procedimiento según cualquiera de las -- reivindicaciones 1-6, donde el compuesto obtenido es N-(2,4,6-triclorofenil)-3-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)anilina y el compuesto de fórmula III es 2,4,6-tricloroanilina.

20 22.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVAS 2,6- DINITROANILINAS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y dos páginas mecanografiadas.

Madrid, 26 de Enero de 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.S.
