



P.- 9029.-
O.a 6897 Sp.-

198115

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

1 MAY. 1951

1 98115

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ, entidad holandesa, establecida en 30 Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES FUNGICIDAS".

-o-

El presente invento se refiere a un método de combatir hongos y a composiciones fungicidas.

El método para combatir hongos según el invento implica el uso de un agente activo de uno o más derivados obtenidos de una tetrahidropirimidina, sustituyendo radicales orgánicos, con preferencia radicales de hidrocarbónos, a átomos de hidrógeno, siendo el número de átomos de carbono por molécula por lo menos de nueve. Estas combinaciones pueden

5



198115

aplicarse como tales a las plantas o material a proteger, pero el uso de composiciones que comprenden las combinaciones activas es, en general, preferido.

5 Debe observarse que derivados de glicoxalidina que son un tanto afines a las combinaciones fungicidamente activas del invento se conocen como agentes fungicidas por la solicitud de patente británica Número 598.927.

10 Una clase de derivados de hexahidropirimidina, a saber las 5-amino-1.3-hexahidropirimidinas disustituídas se sabe que tienen actividad insecticida, (solicitud de patente de los Estados Unidos Número 2.415.067).

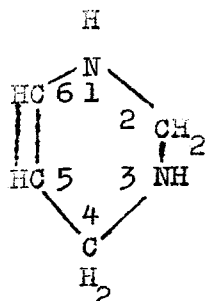
15 Algunos derivados de hidropirimidina que contienen azufre y que se obtienen de tiourea se conocen como útiles para combatir las plagas textiles (solicitud de patente alemana Número 547.057).

20 Las composiciones según el invento comprenden como ingredientes activos uno o más derivados obtenidos de una tetrahidropirimidina sustituyendo radicales orgánicos, con preferencia radicales de hidrocarbano, a los átomos de hidrógeno, siendo por lo menos de nueve el número de átomos de carbono por molécula. Comprende además diluyentes o materiales portadores sólidos, líquidos, o unos y otros y, si se quiere, también otros agentes o sustancias fungicidas activos contra otros parásitos que los hongos, tales como agentes
25 tes insecticidas.

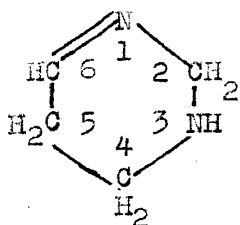
198115



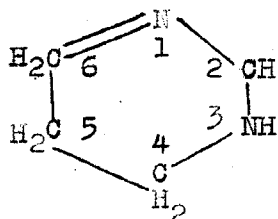
Existen tres tetrahidropirimidinas, a saber:



1,2,3,4 - tetrahidropirimidina



2,3,4,5 - tetrahidropirimidina



3,4,5,6 - tetrahidropirimidina.

Las combinaciones fungicidas activas pueden derivarse de cualquiera de éstas.

15 Se comprenderá que la preparación industrial de derivados de tetrahidropirimidina produce a menudo mezclas de isómeros, una cantidad apreciable pero menor de cualquier preparado de tetrahidropirimidina puede constituir materiales isoméricos que no sean los específicamente nombrados.

20 Preferidos son los derivados de 1,3,4,-tetrahidro-

1981153



5 pirimidina que tienen de diez a treinta átomos de carbono y contienen por lo menos seis radicales de hidrocarbano directamente enlazados a no menos de cuatro átomos de carbono nucleares o nitrógeno. Las 2,2-dimetil-4,4,5,6-tetraalkil-1,2,3,4-tetrahidropirimidina han dado resultados especialmente satisfactorios.

10 Son preferidos los derivados de 2,3,4,5-tetrahidropirimidina que tienen de nueve a treinta átomos de carbono y contienen por lo menos cinco radicales de hidrocarbano enlazados a no menos de 3 átomos de carbono nucleares. Se obtuvieron resultados óptimos con 2,4-dimetil-2,4,6-trialkil-2,3,4,5-tetrahidropirimidinas, siendo la combinación más eficaz de esta clase la 2,4,4,6-pentametil-2,3,4,5-tetrahidropirimidina.

15 Son preferidos los derivados de 3,4,5,6-tetrahidropirimidina que tienen de nueve a treinta, con preferencia de dieciocho a veintiseis, átomos de carbono por molécula y por lo menos cuatro radicales de hidrocarbano enlazados con por lo menos tres átomos de carbono nucleares. Resultados
20 óptimos se obtuvieron con 2,4,4,6-trialkil-3,4,5,6-tetrahidropirimidinas en las cuales el grupo alquílico en la posición 2 tenía de diez a veintitrés átomos de carbono, especialmente cuando los grupos alquílicos en la posición 4,4,6, eran grupos metílicos. Una notable combinación fungicida de
25 este grupo es la 2-heptadecil-4,4,6-trimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina.

Otras combinaciones prominentes de esta clase son las 2-alcóyl-4,6-trialkil-3,4,5,6-tetrahidropirimidinas,

198115



particularmente aquellas en que el grupo alcoyl contiene de diez a veintitrés átomos de carbono.

Al combatir hongos según el invento, pueden emplearse polvos, por ejemplo, que contengan cualquiera de los usuales materiales portadores sólidos. Los coloides de cambio de iones tales como las arcillas, son preferidos como portadores sólidos, porque las composiciones que comprenden estos portadores resisten la acción de lavado de la lluvia o la irrigación de pulverización. Al preparar las composiciones primero la arcilla con preferencia se dispersa en agua para formar un hidrato, que luego se coagula añadiendo el derivado de pirimidina con preferencia en forma soluble en agua o dispersable, por ejemplo en forma de una sal hidro-halógena. Pueden prepararse concentrados que contienen de 5% a 40% de peso (a base de la arcilla) del derivado de pirimidina en forma fija.

Los derivados de tetrahidropirimidina pueden también a menudo pulverizarse en forma de suspensiones acuosas, que con preferencia comprenden material portador sólido además de las sustancias activas. Estas suspensiones se estabilizan usualmente por la presencia de un agente dispersante. Los llamados polvos humectables, que ya contienen los agentes dispersantes y que pueden agitarse con agua para formar las suspensiones a pulverizar, pueden prepararse como composiciones para almacenaje.

Las composiciones que comprenden arcilla como material portador pueden elaborarse hasta suspensiones de aceite densas o concentrados a modo de grasa que no sedimen-

198115



tan en largo reposo o al congelarse. Estos concentrados pueden diluirse antes del uso agitando con un diluyente orgánico o acuoso. La composición a modo de grasa puede también usarse como tales, por cuanto se aplican, por ejemplo, a estructuras de madera.

5 Pero es preferible usar para combinaciones pulverizables que comprenden soluciones de las combinaciones activas en líquidos orgánicos, especialmente en aceites de hidrocarbonos. Emulsiones acuosas de estas soluciones pueden pulverizarse, pero las soluciones de aceite de hidrocarb-
10 nos pueden también a menudo pulverizarse como tales.

Recientemente la pulverización de bajo volumen ha ido adquiriendo cada día mayor importancia. Este método consiste en aplicar al follaje de las plantas a proteger cantidades relativamente pequeñas de composiciones líquidas que comprenden proporciones relativamente altas de material activo. Los líquidos se pulverizan para obtener la distribución suficientemente igual. Es muy conveniente usar soluciones de los agentes activos en pulverización de bajo volú-
15 men, si se pueden preparar soluciones lo bastante concentradas.

Es, por tanto, una ventaja de las combinaciones activas usadas en las composiciones del invento que sean fácilmente solubles en aceites de hidrocarbonos. Esto es especialmente importante porque virtualmente todos los agentes fungicidas que se usan en la práctica son insolubles o muy poco solubles en líquidos orgánicos tales como aceites de hidrocarbonos, de manera que sólo pueden aplicarse en la forma
25

198115



de polvos, suspensiones o similares.

Si se desea, la solubilidad de las combinaciones fungicidas de los aceites de hidrocarburos puede aumentarse añadiendo codisolventes.

5 Las combinaciones aplicadas al follaje de plantas o a materiales a proteger deben contener con preferencia de 0,005 a 0.05 de las combinaciones activas. Aún es más preferible que la concentración sea de 0.0075 y 0.035% de peso de la composición total.

10 También pueden usarse como disolventes combinaciones orgánicas volátiles tales como diclorodibromometano, eter distílico y eter metílico. Estas soluciones son propias para su uso en forma de aerosol, y pueden emplearse para el control de hongos y contaminantes bacterianos en salas de almacenaje así como para tratar plantas.

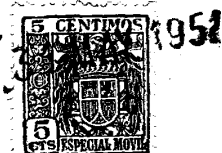
15 También pueden usarse varias sales de los derivados de tetrahidropirimidina, por ejemplo, las sales de los ácidos benzoico, toluico, acético, clorhídrico, sulfúrico y fosfórico.

20 El invento puede ilustrarse por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo I

25 La actividad fungicida de varias combinaciones fungicidas se emplear según el invento fué comprobada por medio del método propuesto por la Comisión de Normalización de Ensayos Fungicidas (The Slide Germination Method Of Evaluating Protectant Fungicides Phytopath. 33, 627-32, 1943. Como este método estaba destinado a la prueba de combinaciones particu-

198115



lares y los derivados de tetrahidropirimidina se emplean normalmente en verdadera solución o dispersión molecular, el líquido se aplicó como una gota uniforme de volumen conocido y contenido tóxico, más bien que pulverizando. Se usaron esporas de Monolinia fructicola y Alternaria oleracea, como hongos de prueba. Las concentraciones requeridas para matar el 50% (L. D. 50) se muestran en el siguiente cuadro:

Combinación	L.D. 50. ppm (promedio de ensayos con ambos hongos).
2-heptadecil-4,4,6-trimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina	0.3 - 0.6
2-undecil-4,4,6-trimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina	2.0-5.0
2-heptadecil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina	2.0-5.0
2,2,4,5,6-pentametil-2,3,4,5-tetrahidropirimidina	menos de 16
2-(para-tert-butilfenil)-4,4,6-trimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina	menos de 16
2-tolil-4,4,6-trimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina.	180
2-p-otilfenil-4,4,6-trimetil-3,4,5,6-tetra-hidropirimidina	5

Debe observarse que en el ensayo de campo la 2-tolil-4,4,6-trimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina mostró actividad fungicida mucho mejor de lo que parecería por las ci-

198115



fras anteriores. Así, la combinación, que carecía de efecto fitotóxico aplicada a plantas de judías y tomates, dió buen control de la roya tardía (Phytoph-tora infestans) y buen control del anublo (Uromyces appendiculatus).

5 Ejemplo II

Se preparó una solución de concentrado en aceite de la composición siguiente:

92.75 partes de peso de keroseno

10 4 partes de peso de 2-heptadecil-4,4,6-trimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina.

3 partes de peso de producto de condensación de óxido octilfenol-etilénico

0.25 partes de peso de meta-cresol.

15 El concentrado anterior se diluyó con agua suficiente para producir una emulsión de aceite en agua que contenía 0.04% de peso del derivado de pirimidina. Se vió que esta composición, pulverizaba sobre plantas de apio, no perjudicaba a las mismas; sólo ocurrió un ligero daño cuando la composición se pulverizó sobre plantas de tomate y de patata. Para los efectos de comparación, se aplicó 2-heptadecil-
20 glioxalidina en el mismo tipo de composición y a la misma concentración. Se vió que los tres tipos de plantas sufrieron graves quemaduras por el derivado de glioxalidina. El derivado de pirimidina, aplicado como arriba, mostró pleno control de la roya tardía en plantas de patata y de la roya temprana en las de tomate. El concentrado descrito arriba se
25 diluyó también más con agua para formar una emulsión de aceite en agua que contenía 0.008% de peso del derivado de piri-

198115



1957

midina. El control completo de la roya temprana del tomate y de la roya tardía de las plantas de patata se obtuvo aún a esta concentración.

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos, bajo el Número 165.375, el 31 de mayo de 1.950, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

---- N O T A ----

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

15 1ª. Un método de combatir hongos, caracterizado por que implica el uso como agente activo de uno o más derivados obtenidos de una tetrahidropirimidina por sustitución de radicales orgánicos, con preferencia radicales de hidrocabono, a átomos de hidrógeno, siendo por lo menos nueve el número de átomos de carbono por molécula.

20 2ª. Un método según se reivindica en el punto 1ª., caracterizado por que se usan uno o más derivados de 1,2,3,4-tetrahidropirimidina, con preferencia los que tienen

198115 31



de diez a treinta átomos de carbono y contienen por lo menos seis radicales de hidrocarbano; enlazados con no menos de cuatro átomos de carbono nucleares o de nitrógeno.

5 3º. Un método según se reivindica en el punto 2º., caracterizado por que se usan una o más 2,2-dimetil-4,4,5,6-tetraalkil-1,2,3,4-tetrahidropirimidinas.

10 4º. Un método según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que se usan uno o más derivados de 2,3,4,5-tetrahidropirimidina, con preferencia los que tienen de nueve a treinta átomos de carbono y contienen por lo menos cinco radicales de hidrocarbano enlazados a no menos de tres átomos de carbono nucleares.

15 5º. Un método según se reivindica en el punto 4º., caracterizado por que se usan una o más 2,4-dimetil-2,4,6-triakil-2,3,4,5-tetrahidropirimidina, con preferencia 2,2,4,4,6-pentametil-2,3,4,5-tetrahidropirimidina.

20 6º. Un método según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que se usan uno o más derivados de 3,4,5,6-tetrahidropirimidina con preferencia los que tienen de nueve a treinta, y más preferentemente de ocho a veintiseis átomos de carbono por molécula, y por lo menos cuatro radicales de hidrocarbano enlazados a por lo menos tres átomos de carbono nucleares.

25 7º. Un método según se reivindica en el punto 7º., caracterizado por que se usan una o más 2,4,4,6-trialkil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, en las cuales el grupo alquílico de la posición 2 tiene de diez a veintitrés átomos de carbono, siendo los otros grupos alquílicos con preferencia grupos metílicos.

198115 31 MAR 1951



8°. Un método según se reivindica en el punto 7°. , caracterizado por que se usa 2-heptadecil-4,4,6-trimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina.

5 9°. Un método según se reivindica en el punto 6°. , caracterizado por que se usan 2-alkilfenol-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, o uno o más derivados de la misma obtenidos sustituyendo átomos de hidrógeno por radicales de hidrecarbono, o una y otros.

10 10°. Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para combatir hongos, caracterizadas por que dichas composiciones contienen uno o más derivados de una tetrahidropirimidina tales como se usan para combatir hongos, según se reivindica en cualquiera de los puntos 1°. a 9°. , así como diluyentes sólidos, líquidos o de ambas clases
15 o materiales portadores y, si se quiere, también otros agentes fungicidas o sustancias que son activas contra otros parásitos que los hongos, tales como agentes insecticidas, o unos y otros.

20 11°. Mejoras introducidas en la preparación de composiciones fungicidas según se reivindican en el punto 10°. , caracterizadas por que dichas composiciones comprenden coloides de cambio de iones, tales como arcillas, como materiales portadores.

25 12°. Mejoras según se reivindican en el punto 10°. , caracterizadas por que las composiciones contienen las combinaciones fungicidas disueltas en líquidos orgánicos, con preferencia en aceites de hidrocarburos.

13°. Mejoras según se reivindican en el punto

198115



12^o., caracterizadas por que las composiciones comprenden un aceite de hidrocarbano que tiene dispersa de 0.05% a .005% de un derivado de 2,2,4,4,6-penta-alkil-2,3,4,5,-tetrahidropirimidina.

5 14^o. Mejoras según se reivindican en el punto 12^o., caracterizadas por que la composición comprende un aceite de hidrocarbano que tiene dispersa de 0.05 a .005% de 2-heptadecil-4,4,6-trimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina.

10 15^o. Mejoras según se reivindican en el punto 12^o., caracterizadas por que la composición comprende un aceite de hidrocarbano que tiene dispersa de 0.05 a 0.005% de una 2-(para-tert-butilfenil)-4,4,6-trimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina.

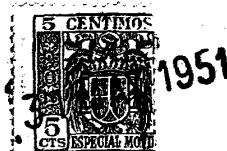
15 16^o. Mejoras según se reivindican en el punto 2^o., caracterizadas por que la composición comprende un aceite de hidrocarbano que tiene dispersa de 0.05 a 0.005% de 2,2,4,5,6-hexanotil-1,2,3,4-tetrahidropirimidina.

20 17^o. Mejoras según se reivindican en el punto 12^o., caracterizadas por que la composición comprende un aceite de hidrocarbano que contiene dispersa de 0.05 a 0.005% de 2,4-dimetil-2,4,6-trisopropil-2,3,4,5-tetrahidropirimidina.

25 18^o. Un método para combatir hongos según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o. a 5^o., caracterizado por que se usan composiciones fungicidas según se definen en cualquiera de los puntos 10^o. a 17^o.

19^o. Un método para combatir hongos según se

198115



reivindica en el punto 18^o., caracterizado por que una solución de la combinación o combinaciones activas en un líquido orgánico, con preferencia un aceite de hidrocarbano o una mezcla de estos aceites, se pulveriza como tal.

5 20^o. Un método de combatir hongos según se reivindican en el punto 18^o., caracterizado por que se pulveriza una emulsión de la solución de la combinación o combinaciones activas en un aceite de hidrocarbano.

10 21^o. El invento virtualmente, como aquí se describe con referencia a los ejemplos.

22^o. Mejoras introducidas en la preparación de composiciones fungicidas.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid

31 MAY. 1951

P. A.

Alfons de Eizaburu
Por Poder