



1953

P.- 10.655.-  
0a 7370 Sp.

207125

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

- 7 ENE. 1953

207125

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

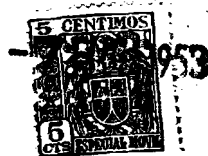
a nombre de N.V. de BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ, entidad holandesa, establecida en 30 Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA COMBATIR ORGANISMOS NOCIVOS".

-----

El presente invento se basa sobre la comprobación de que determinados compuestos son convenientes para combatir/organismos nocivos, en particular mohos y bacterias que son nocivos para las plantas. Estos compuestos poseen una gran actividad con relación a muchos organismos nocivos. Ciertos compuestos son activos respecto de insectos y de organismos animales emparentados con ellos, tales como las

207125



arañas y los ácaros. La mayoría de estos compuestos convie-  
ne, sin embargo, esencialmente o incluso, únicamente para  
combatir los mohos, en particular los mohos que viven pará-  
sitariamente sobre plantas más desarrolladas. En muchos ca-  
5 sos, los compuestos parecen igualmente utilizables contra  
otros agentes generadores de enfermedades en las plantas,  
tales como bacterias y virus.

Los compuestos de que se trata contienen dos  
átomos de nitrógeno en la molécula, los cuales átomos de  
10 nitrógeno se hallan, bien unidos directamente entre sí por  
un enlace sencillo o bien unidos por el intermedio de un áto-  
mo de carbono que está además unido a un átomo de oxígeno o  
de azufre, mientras que en el caso en que los dos átomos de  
nitrógeno se hallen enlazados por el intermedio de un átomo  
15 de carbono existe un doble enlace, sea entre el átomo de  
carbono y uno de los dos átomos de nitrógeno, sea entre el  
átomo de carbono y el átomo de oxígeno o de azufre, de suer-  
te que quedan siempre cuatro valencias que no se utilizan  
para ligar entre sí los átomos hasta aquí mencionados, ha-  
20 llándose estas cuatro valencias enlazadas, sea a átomos de  
hidrógeno, sea a radicales orgánicos monovalentes, de modo  
que exista siempre por lo menos una de estas cuatro valen-  
cias no enlazada con un átomo de hidrógeno, sino ligada a  
un radical orgánico. Si se desea pue-de también emplearse  
25 cierto número de estos compuestos en combinación.

Resultados particularmente buenos han sido ob-  
tenidos con compuestos pertenecientes a los grupos antes des-

207125



critos, en el caso de que por lo menos uno de los radicales orgánicos monovalentes, presentes en la molécula, contenga un grupo  $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O}$ ,  $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}$ ,  $\overset{\cdot}{\text{S}}\text{O}$ , o  $\overset{\cdot}{\text{S}}\text{O}_2$  y los radicales orgánicos monovalentes todavía presentes eventualmente sean radicales hidrocarbonados eventualmente hidrogenados.

Según el presente invento son utilizados los derivados de hidracina que contienen en la molécula por lo menos un radical orgánico monovalente, en el cual está presente cuando menos un átomo de oxígeno o de azufre ligado por un doble enlace a otro átomo, mientras que ningún grupo de hidrocarburo total o parcialmente aromático está ligado a un átomo de nitrógeno que no lleve también un radical orgánico, de la especie que se acaba de indicar, y mientras que la molécula no contiene una estructura cíclica de la cual formen parte los dos átomos de nitrógeno del radical hidracínico.

Entre los derivados hidracínicos a emplear conforme a este invento, se han revelado como favorables aquellos cuya molécula contiene uno o dos sustituyentes, en los cuales se presentan uno o varios de los grupos  $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O}$ ,  $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{S}$ ,  $\overset{\cdot}{\text{S}}\text{O}$  y  $\overset{\cdot}{\text{S}}\text{O}_2$ , los cuales grupos se hallan ligados directamente al átomo de nitrógeno o pueden ser separados de este átomo por una cadena de 1 a 4 átomos de carbono, mientras que los dos sustituyentes están enlazados, sea a átomos diferentes de nitrógeno, sea al mismo átomo de nitrógeno del radical hidracina. Como ejemplos de compuestos apropiados se pueden citar la N,N'-diacetilhidracina, el ácido N,N'-hidracinadiacé-

207125



tico, y la N,N'-diformilhidracina. Ningún derecho de protección se reivindica, sin embargo, para todos los derivados hidracínicos de este grupo que contienen, en la molécula, una estructura cíclica de la cual forman parte los dos átomos de nitrógeno del radical hidracínico, ya que la explicación de cierto número de estos derivados hidracínicos especiales ha sido descrita ya en la literatura.

Otro grupo de derivados hidracínicos con los que se han obtenido resultados favorables, comprende aquellos cuya molécula no contiene más que un sustituyente, en el cual se presenta, por lo menos, uno de los grupos siguientes  $\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{O}$ ,  $\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{S}$ ,  $\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{S}}}\text{O}$ , o  $\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{S}}}\text{O}_2$  los cuales grupos se hallan directamente ligados al átomo de nitrógeno o pueden ser separados de este átomo por una cadena de 1 a 4 átomos de carbono, mientras que además, la molécula contiene todavía como máximo, otro sustituyente de otro género. Ningún derecho de protección se reivindica, sin embargo, para todos los derivados hidracínicos de este grupo, que contienen, en la molécula, un grupo de hidrocarburo total o parcialmente aromático ligado al átomo de nitrógeno, que no está enlazado directa o indirectamente con los grupos  $\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{O}$ ,  $\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{S}$ ,  $\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{S}}}\text{O}$  o  $\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{S}}}\text{O}_2$ , ya que la aplicación de un cierto número de estos derivados hidracínicos especiales ha sido ya descrita en la literatura. Como ejemplos de compuestos que no contienen semejante grupo arílico y que por tanto, entran dentro del campo del presente invento, se pueden citar la monoacetilhidracina, y el ácido N-nitrosohidracina-metano-sulfónico,

207125



así como al grupo de las cianoacilhidracinas, por ejemplo: la cianoacetilhidracina, conviniendo excelentemente este último grupo de compuestos para combatir los insectos, sobre todo, los pulgones.

5           Entre los derivados de la hidracina hay que evitar todavía particularmente, los productos obtenidos haciendo reaccionar anhídrido sulfuroso, por ejemplo: en solución, sobre la hidracina o sobre el hidrato de hidracina.

10           La estructura del compuesto o compuestos que se obtienen de esta manera no se halla enteramente definida. Se sabe a ciencia cierta que se obtiene un ácido hidracina sulfínico, pero no se sabe todavía si se trata del ácido monosulfínico, del ácido N,N'-disulfínico o de una mezcla de ambos. Existen, sin embargo, fuertes fundamentos para suponer que el constituyente esencial que se obtiene por  
15           la acción del anhídrido sulfuroso sobre la hidracina, es la sal de hidracina del ácido N,N'-hidracinodisulfínico.

20           Resulta notable que los productos preparados partiendo del anhídrido sulfuroso y de la hidracina, no solo sean convenientes para combatir los organismos nocivos, sino también para favorecer el crecimiento de ciertas plantas particulares. En general, resulta ventajoso el utilizar derivados de hidracina, en cuanto que presentan un carácter básico, bajo formas de sales, por ejemplo: del ácido clorhídrico, del ácido sulfúrico o del ácido nítrico,  
25           pero, en la mayoría de los casos, se concede la preferencia a las sales derivadas de los ácidos oxigenados del fósforo,

207125



tales como el ácido fosfórico, el ácido metafosfórico, el ácido ortofosfórico y el ácido pirofosfórico.

Los compuestos antes mencionados, se emplean preferentemente, en forma de soluciones acuosas de una concentración de 0,01 a 1% en peso, con preferencia, de 0,1 a 0,5% en peso,

Los compuestos pueden emplearse solos o en combinación con otras materias conforme el invento o con materias tóxicas para los moscos, tóxicas para los virus, insecticidas o acaricidas que poseen una acción quimoterapéutica, interna o externa. Agentes humectantes o eventualmente adherentes pueden ser también adicionados. Combinaciones con los insecticidas de sistema y/o con los alimentos de las plantas y/o con las hormonas vegetales son igualmente posibles. Como agentes humectantes, se pueden emplear, por ejemplo: sulfatos alquílicos, sulfonatos alquilarílicos, sulfosuccinatos y éteres de polietilenoglicoles y fenoles alquílicos, que se conocen, por ejemplo, en el comercio, por el nombre de "Tritón". Buenos resultados han sido obtenidos empleando una mezcla técnica de alquiosulfatos de sodio secundarios, conocidos en el comercio, por el nombre de "Teepol", en cantidades variables entre 0,01 a 0,05% en peso. Si los compuestos de acuerdo con el invento son empleados en forma de emulsiones o de suspensiones, por ejemplo: en agua, se pueden también añadir disolventes, tales como aceites, así como emulsionantes, estabilizadores y agentes análogos. Además, se pueden añadir también materias que

207125



5 permiten emplear concentraciones desacostumbradamente elevadas, sin que aparezcan por ello los fenómenos fitotóxicos, Se sabe, por ejemplo, que la glucosa protege las plantas de los tomates, contra el daño causado por determinadas materias que ejercen una acción fitotóxica, cuando se las emplea en forma concentrada. Así sucede, por ejemplo, con la urea.

10 Ningún derecho de protección se reivindica, sin embargo, para todas las preparaciones que contienen otras sustancias insecticidas y/o fungicidas además de los derivados hidracínicos, si por lo menos uno de los derivados hidracínicos presentes tiene propiedades emulsificadoras, ya que ciertas preparaciones insecticidas y/o fungicidas que contienen ciertos derivados hidracínicos emulsificadores han sido descritos ya en la literatura. Sin embargo, los derivados hidracínicos han sido añadidos sólo en pequeñas cantidades por su acción emulsificadora. No ha sido revelado que estos compuestos tienen una actividad para combatir organismos nocivos.

20 Entre los compuestos fungicidas que entran en los grupos de compuestos a emplear, conforme al invento, existe cierto número que actúan como fungicidas de sistema, es decir: que poseen una acción quimoterapéutica interna. Estas materias penetran en el interior de la planta y se extienden por ella, de suerte que la planta resulta inmunizada o, cuando menos, menos propensa a ser infeccionada por los organismos patógenos. En muchos casos, las mis-

207125



mas materias poseen también un efecto curativo, cuando la planta ya ha sido atacada. En general, la inmunidad dura algunas semanas, por ejemplo: tres semanas, después de la absorción de las materias por la planta.

5                   Existen ciertas indicaciones, según las cuales algunas de las materias en cuestión sufren una transformación en la planta viva y según las cuales la inmunidad y/o la curación son esencialmente causadas por productos de transformación determinados, mientras que las materias originales no poseen, como tales, más que una actividad frecuentemente menor por lo que se puede apreciar. Una de las ventajas que poseen las materias activas por sistema respectoda las materias ordinarias, que no presentan esta actividad y que apenas penetran en la planta reside en el hecho de que, en muchos casos, las partes de la planta que se han desarrollado después de aplicar las materias en cuestión, resultan inmunizadas sobre la planta tratada, principalmente los nuevos retoños, hojas, flores, frutos, etc.

15                   Las materias a emplear según el invento, pueden ser aplicados de diversas maneras sobre el objeto que debe ser protegido. En general, se humedecerán ventajosamente los objetos con preparaciones líquidas, que contengan los compuestos activos. En casos particulares en que se desee proteger las plantas con auxilio de compuestos que posean una actividad quimoterapéutica interna, se pueden aplicar los métodos siguientes:

25                   1º. Las partes de la planta o de las semillas que se en-

207125



encuentran por encima o por debajo del suelo, se ponen en contacto con los compuestos;

- 2º. Los compuestos se conducen en el suelo en la vecindad de las raíces;
- 5 3º. Los compuestos se conducen directamente en la planta, por ejemplo: abriendo agujeros o practicando incisiones en las plantas;
- 4º. Se deja a las plantas, durante un cierto tiempo, con sus raíces en una solución de los compuestos, por ejemplo: antes de plantarlas en su lugar definitivo.

10

La pulverización de las partes de las plantas que se encuentran por encima del suelo se ha demostrado, en particular, muy satisfactoria. Cuando los compuestos se conducen al suelo, hay que vigilar para que la solución se dirija lo más cerca posible de las raíces y para que sean empleadas concentraciones suficientemente altas, dado que, si no se hiciese así, una parte de los constituyentes activos sería absorbida por los constituyentes del suelo o bien que los compuestos podrían sufrir una transformación química o microbiológica, antes de penetrar en la planta.

15

20

Se sobreentiende que los compuestos pueden ser empleados en forma de otras preparaciones, distintas de las soluciones acuosas que acaban de ser descritas. Por razones económicas se otorga, sin embargo, preferencia a las soluciones acuosas y entonces se deben siempre elegir los componentes activos que son suficientemente solubles en el agua. Se ha comprobado igualmente que se obtienen con los

25

207125



derivados de hidracina, resultados generalmente muy notables, si se emplean compuestos que contengan, en total, por lo menos, 10 átomos de carbono en la molécula y que posean a 20°C una solubilidad en el agua de, por lo menos, 0,01% en peso y una solubilidad en el benceno de por lo menos, 0,1% en peso, pero que no excedan, preferentemente más del 0,5% en peso. Buenos resultados han sido obtenidos con compuestos que contienen, por lo menos, un núcleo carbonado en la molécula. La solubilidad en el benceno se elige únicamente a título de medida práctica para la solubilidad de los compuestos en los líquidos orgánicos, particularmente en los aceites hidrocarbonados en general. La mención del benceno no significa, por tanto, que este líquido presente una importancia particular para combatir los organismos nocivos. Entre estos compuestos se pueden citar, en particular, los alquilbencenosulfonanhidracidas, por ejemplo: la dodecilibencenosulfonanhidracida.

Los siguientes ejemplos- no limitativos; servirán para ilustrar mejor el invento.

E J E M P L O 1º.

Las plantas utilizadas para los ensayos han sido pulverizadas con el auxilio de la solución acuosa de un compuesto a emplear conforme el invento hasta que la solución se desprenda goteando de las hojas. Después de la desecación del líquido de pulverización, -es decir: ordinariamente, después de 2 días- las plantas han sido expuestas a una infección por el agente patógeno. Según el géne-

207125



ro de plantas que sirven para los ensayos y según la naturaleza del agente patógeno, la infección ha sido efectuada por inoculación o por colocación de la planta en un medio infectado, es decir: en un invernadero, conteniendo plantas atacadas por el agente patógeno correspondiente. Las circunstancias han sido elegidas cada vez de modo que las plantas, que no han sido tratadas con el objeto de permitir una comparación, sean rápidamente atacadas. Después de cierto tiempo, se ha determinado, tanto respecto las plantas tratadas como respecto de las plantas no tratadas, la relación entre la superficie atacada de las hojas y la superficie total de las mismas. Si se resta de uno el cociente de las dos cifras obtenidas, se obtiene un valor que constituye un indicador de la medida en que ha tenido éxito la supresión de la enfermedad. Este valor, expresado en porcentajes, será designado aquí, en lo sucesivo, mediante la expresión abreviada "grado de supresión". El momento, para el cual se halla determinado el grado de supresión antes definido, se elige, en cada caso, de modo que todas las plantas no tratadas revelen síntomas evidentes de enfermedad. En regla general, las superficies de las hojas no se miden, sino que se evalúan con la precisión necesaria. Un experimentador advertido puede, de esta manera, determinar el grado de supresión con una precisión de cerca del 5%. Esta supresión es suficiente, dado que los resultados de los ensayos biológicos no pueden ser reproñciados generalmente más dentro de límites extensos.



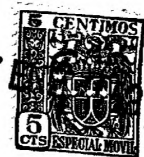
207125

En los ensayos marcados con una cruz (+) una parte de las plantas sometidas a estos ensayos ha sido tratada preliminarmente por una lluvia artificial, consistente en el agua de la ciudad adicionada con el 2% en peso de Teepol. (Teepol es el nombre comercial de una mezcla de alquilosulfonatos de sodio secundarios). De esta manera, los residuos del líquido de pulverización han sido completamente eliminados.

C U A D R O I

Tipo de las plantas tratadas.	Edad o estado de desarrollo de la planta.	Agente patógeno.	Compuesto activo.	Concentración de la solución.	Resultados comprobados después.	Grado de supresión %.
+ Tomates	2 meses	Cladosporium fulvum	Monoacetilhidracina	0.3	17 días	95
Idem	Idem	Idem	Idem	0.1	Idem	80
Idem	Idem	Idem	Diacetilhidracina	0.2	Idem	80
Plantas de té	Plantas jóvenes.	Blister Blight (ampolla de Tizón)	Monoacetilhidracina	0.6	3 semanas	100
+ Plantas de patata.	1 mes	Phytophthora infestans.	NN'-difor-milfenilhidracina	0.5	7 días	85
+ Apio	20 cm de altura	Septoria apii graveolentis	NN'-difor-mil fenilhidracina	0.05	3 semanas	65
Idem	Idem	Idem	Tiocarbonidramida	0.5	Idem	84
Idem	Idem	Idem	Monopalmitonidracina.	0.5	Idem	52
+ Patata de semilla	20 cm de altura	Tizón patata.	Tiosemicarboácida	0.3	3 semanas	90

E7



207125

Tipo de las plantas tratadas.	Edad o estado de desarrollo de la planta.	Agente patógeno.	Compuesto activo.	Concentración de la solución.	Resultados comprobados después.	Grado de supresión %
* Phaseolus vulgaris	14 días	Colletotrichum	Acido hidrazodiazético	0.5	2 semanas	100
Plantas de tomate	2 meses	Phytophthora infestans	N-dodecibenzeno p-sulfonahidracida.	0.1	3 semanas	75
Idem	2 meses	Idem	Idem	0.5	Idem	95
Centeno	10 días	Duceinia	n-dodecibenzeno p-sulfonahidracida	0.5	2 semanas	93
Apio	20 cm de altura.	Septoria apii graveolentis	N-dodecibenzeno p-sulfonahidracida.	0.5	3 semanas	86
Tomates	2 meses	Phytophthora infestans	Producto de reacción $SO_2$ e hidrazina <sup>2</sup>	0.1	3 semanas	77
Centeno	Idem	Carbunco.	Idem	0.5	3 semanas	67
Plantas de tomate.	2 meses	Cladosporium fulvum.	Monobenzoilhidrazina.	0.3	2 semanas	89
Idem	Idem	Phytophthora infestans.	Idem	0.1	Idem	43
Phaseolus vulgaris	2 semanas	Colletotrichum lindemuthianum	monobenzenosulfonilhidracina	0.5	3 semanas	90
Idem	Idem	Idem	p-aminobenzidracida.	0.1	Idem	78
Plantas de tomate	2 meses	Phytophthora infestans	Idem	0.5	2 semanas	50
Idem	Idem	Idem	Hidracida del ácido gentisínico	0.1	Idem	55
Apio	20 cm de altura	Septoria apii graveolentis	Ditiourazol	0.1	3 semanas	60
Idem	Idem	Idem	Hidracida del ácido carboxílico de ciclohexano.	0.2	Idem	79

207125



EJEMPLO 2º.

En dos olmos, elegidos entre seis olmos de edad de 3 años (cerca de 2 metros de altura, variedad holandica) que estaban plantados en zanjas de cimiento, conteniendo 1 m<sup>3</sup> de tierra- se han practicado agujeros hasta el meollo. Después de esto, se ha colocado en el agujero, así formado (diámetro de 3 cm.) un tubito de caucho, que se ha unido, mediante un tubo flexible a un pequeño depósito de abastecimiento, conteniendo una solución acuosa de 0,02% en peso de diacetilhidracina.

Dos días después del final del periodo de absorción, los árboles han sido sembrados, sobre el tronco, con el auxilio de una suspensión de esporos de algunos tipos de *Ceratostomella ulmi*. A otros dos árboles se les ha inyectado, entre las raíces a una profundidad de 50 cm., una solución acuosa de 0.1% de cada de los tres compuestos abajo mencionados, mientras que 25 litros de la misma solución se vertieron sobre el suelo. Cuatro días después, los árboles tratados así, lo mismo que los árboles que permanecieron sin tratamiento, fueron igualmente inoculados.

Tres semanas y particularmente, seis semanas después de la inoculación, los árboles mostrados revelaban síntomas evidentes de la enfermedad del olmo, mientras que todos los árboles tratados presentaban un aspecto perfectamente sano.

EJEMPLO 3º.

Plantas de tomatas, de dos años de edad, ata-

207125



5 cados por la agrobacterium tumefaciens, han sido barnizadas con auxilio de una solución acuosa de 0.3% en peso de NN'-diacetilhidracina, en las zonas en que se notaron las tumefacciones. Después de tres semanas estas tumefacciones desaparecieron completamente.

EJEMPLO 4º.

10 Las raíces de plantas de cucumis sativus se sumergieron durante 4 a 5 horas, en una solución de 0.03% de clorhidrato de N-nitrosohidracinametano sulfonato de sodio. Después las plantas fueron colocadas, durante 4 a 5 días, en vasijas con arena e-sterilizada, a la cual se habían añadido sales alimenticias. Las plantas fueron después sacadas de las vasijas y las raíces fueron sumergidas durante 4 o 15 5 horas, en una suspensión de esporos de diversas especies de fusarium, después de lo cual las plantas fueron otra vez colocadas en arena esterilizada. La mayoría de las plantas, tratadas así, no revelaban ningún carácter de marchitarse, mientras que casi todas las plantas-testigos habían muerto o estaban amarillas o se habían debilitado.

20 EJEMPLO 5º.

25 Se añadieron 950 cc de agua a 5 gram. de n-dodecibenceno-p-sulfonahidracina técnica, disueltos en 50 cc de alcohol. Se pulverizó la dispersión, así obtenida, hasta que cesó de gotear, sobre las plantas de patatas, después de lo cual las plantas fueron infectadas con la phytophthora infestans. En el caso A, las plantas fueron conservadas en seco, durante 3 días, antes de la pulverización, mientras

207125



que en el caso B, se mantuvieron en estado húmedo. Para propósito de comparación, plantas de patata pulverizadas con auxilio de una suspensión de 0.75% de oxiclورو de cobre. Los resultados han sido los siguientes:

5	<u>Compuesto activo.</u>	<u>Concentración.</u>	<u>Grado de supresión.</u>
	A. n-dodecilbenceno-p-sulfona hidracina	0.5%	92 %
	oxiclورو de cobre	0.75%	56 %
	B. n-dodecilbenceno-p-sulfona hidracina	0.1%	75 %
10	Idem	Idem	0.5%
	Oxiclورو de cobre	0.75%	48 %

La n-dodecilbenceno-p-sulfona hidracina ha sido preparada haciendo reaccionar primero n-dodecilbenceno con el ácido clorosulfónico (calidad técnica) adicionándose, gota a gota, a 77 gram. de n-dodecilbenceno, agitando y enfriando hasta cerca de los 18°C., después de lo cual se ha continuado agitando durante 3 horas. El total ha sido vertido enseguida sobre 400 gram. de hielo y extraído con 300 de eter, agitando en tres veces con 100 cc. de una solución al 10% de NaCl, una vez con una solución al 25% de carbonato de sodio, y, por último, otras tres veces, con una solución al 10% de NaCl. El líquido orgánico ha sido después secado sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrado y lavado con 50 cc. de pentano. Después de haber evaporado cerca de 450 cc., se ha añadido la mezcla de reacción, a cerca de 30°C, a 50 gram. de hidrato de hidracina y 50 cc. de alcohol absoluto. Después de adicional 250 cc. de eter ha sido extraído el todo

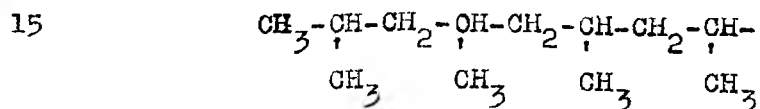


- 725731 25

cinco veces, por agitación con 200cc. de una solución de cloruro sódico, al 10%, después fué desecado sobre sulfato sódico y evaporado al vacío a cerca de 35°C. El rendimiento alcanzó 90 gramos del producto en bruto.

5 E J E M P L O 6º.

La acción fungicida de la dodecibenceno-p-sulfona hidracida contra la Phytophthora ha sido comparada con la del dodecibencenosulfonato sódico, tanto sobre tomates como sobre patatas. Los resultados se exponen en el cuadro siguiente. Un compuesto de cadena alquílica recta y con cadenas alquílicas ramificadas (de propileno tetrámero) ha sido utilizado. La estructura de las cadenas alquílicas, que eran fuertemente ramificadas, puede ser representado, con mucha probabilidad, por la fórmula siguiente:



El compuesto de cadena ramificada, ha sido preparado de análoga manera al compuesto de cadena recta. Para los detalles de esta preparación, es posible remitirse, por tanto, al Ejemplo 5º.



207125

C U A D R O    I I

5	C o m p u e s t o a c t i v o.	Grado de supresión de phytophthora con una solución al 0.5%.			
		sobre tomates		sobre patatas	
		Trata- dos con lluvia artifi- cial 60 mm.	No tra- dos con lluvia ar- tifi- cial.	Trata- dos con lluvia artifi- cial.	No tra- dos con lluvia artifi- cial.
10	Dodecibenceno-p-sulfonahidracina (cadena recta)	38	75	60	80
	Idem (cadena ramificada)	55	50	60	80
	Dodecibencenosulfonato sódico (cadena recta)	0	70	0	70
15	Dodecibencenosulfonato sódico (cadena ramificada)	0	82	0	80
	Oxicloruro de cobre (concentrado 0.75%)	0	27	40	70

E J E M P L O    7º.

20                    En 50 gram. (1 mol) de hidrato de hidracina, disueltos en 300 cc. de alcohol absoluto, se introdujeron, a cerca de 25 a 30°C, 44 gram. de anhídrido sulfuroso, agitando vigorosamente y enfriando externamente. El precipitado blanco, que se formó, fué separado, lavado con alcohol y

25                    secado al vacío. El rendimiento alcanzó 74 gram. Plantas de cohombros de una altura de 10 cm. fueron sumergidas durante 4 horas en una solución al 0.01% y 0.03% respectivamente, del producto de reacción obtenido. Las plantas se colocaron después en tiestos y fueron infectadas con fusarium,

30                    algunos días después. Diez días después de la infección, las plantas que habían sido infectadas igualmente, pero que no



953

207125

habían sido tratadas por el antes citado producto, habían muerto, mientras que la altura media de las plantas por la solución al 0.01% era de 45 cm. y la de las plantas tratadas por la solución de 0.03% era de 65 cm. Las plantas tratadas eran, en promedio, tan grandes e incluso mayores que las plantas; testigo que no habían sido sometidas a ninguna infección, ni a ningún tratamiento por el producto antes mencionado.

EJEMPLO 8º.

10 Con el fin de poder determinar la acción estimulante sobre el crecimiento, ejercida por el compuesto descrito en el ejemplo 7º., plantas de pepinillos de 10 cm. de altura han sido tratadas del modo descrito en el ejemplo 7º., sin haber infectado estas plantas con fusarium, sin embargo. Después de 24 días, la altura de las plantas tratadas ha sido comparada con la de las plantas testigo no tratadas. Las plantas tratadas poseían, en promedio, una altura de 100 cm., mientras que las plantas no tratadas no tenían más que una altura media de 55 cm. Además, las plantas tratadas florecieron antes y tuvieron sensiblemente más flores que las plantas no tratadas.

EJEMPLO 9º.

Una solución acuosa al 1% de cianoacetilhidracida fué pulverizada sobre habichuelas (*Phaseolus vulgaris* L) fuertemente atacadas por pulgones. Un día después de la pulverización, todos los pulgones habían muerto.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada



207125

en Alemania, el 8 de Enero de 1952, bajo el Número 4950  
IVa/451, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-  
gente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

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

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

10                    1º. Un procedimiento para combatir organismos  
nocivos, caracterizado por emplearse un derivado de la hidra-  
cina que contiene en la molécula por lo menos un radical  
orgánico monovalente, en el cual esté presente cuando me-  
nos un átomo de oxígeno o de azufre unido por un doble en-  
lace a ot-ro átomo, mientras que ningún grupo de hidrocar-  
buro total o parcialmente aromático está unido a un átomo  
15                    de nitrógeno, que no lleve también un radical orgánico de  
la especie que se acaba de indicar, y mientras que la molécu-  
la no contiene una estructura cíclica de la cual forman parte



207125

los dos átomos de nitrógeno del radical hidracínico.

2º. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplea un derivado de la hidracina de la especie indicada cuya molécula contiene uno o dos sustituyentes en los cuales se presentan uno o varios de los grupos  $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{O}$ ,  $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{S}$ ,  $\overset{|}{\underset{|}{\text{S}}}\text{O}$  y  $\overset{|}{\underset{|}{\text{S}}}\text{O}_2$ , — los cuales están ligados directamente al átomo de nitrógeno o pueden estar separados de este átomo por una cadena de uno a cuatro átomos de carbono, mientras que los dos sustituyentes están ligados bien a átomos de nitrógeno diferentes o bien al mismo átomo de nitrógeno del radical hidracina.

3º. Procedimiento según la reivindicación 2º., caracterizado por el hecho de que se emplea la N,N'-diacetylhidracina.

4º. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se emplea el ácido N,N'-hidracinadiacético.

5º. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se emplea la N,N'-diformalhidracina.

6º. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se emplea un derivado de la hidracina cuya molécula no contiene más que un sustituyente en el cual se presenta por lo menos uno de los siguientes grupos  $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{O}$ ,  $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{S}$ ,  $\overset{|}{\underset{|}{\text{S}}}\text{O}$  o  $\overset{|}{\underset{|}{\text{S}}}\text{O}_2$ , los cuales están ligados directamente al átomo de nitrógeno o pueden estar separados de este

207125



VE. 7953

átomo por una cadena de 1 a 4 átomos de carbono, mientras que la molécula contiene además, como máximo, otro sustituyente de otro género.

5 7°. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que se emplea la monoacetilhidracina.

8°. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que se emplea el ácido N-nitrosohidracinometano sulfónico.

10 9°. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que se emplea una cianoacilhidracina, por ejemplo la cianoacetilhidracina.

15 10°. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se emplea un producto obtenido haciendo reaccionar el anhídrido sulfuroso, preferentemente en solución, con la hidracina o con el hidrato de hidracina.

20 11°. Procedimiento para favorecer el crecimiento de las plantas que no están aparentemente atacadas por organismos perjudiciales, caracterizado por el hecho de que se emplea un producto tal como el descrito en la reivindicación 9.

25 12°. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se emplea una alquilbencenosulfona hidrácida, por ejemplo, la dodecibencenosulfona hidrácida.

207125



BR. 1953

13°. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se emplean los derivados de hidracina en cuanto que presenten un carácter básico en forma de sales, particularmente en forma de sales formadas con un ácido oxigenado de fósforo, por ejemplo, el ácido ortofosfórico.

14°. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se emplea el compuesto activo o eventualmente cierto número de compuestos activos en combinación, en forma de solución acuosa, con una concentración de 0,01 a 1% en peso, preferentemente de 0,1 a 0,5% en peso.

15°. Un procedimiento para combatir organismos nocivos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han e-specificado.

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

Madrid

16 ABR. 1953

P. A.  
Alberta de Izabura  
Por Poderes

M/L/L.