

229645

PATENTE DE INVENCION

B.581-PRODUITS FONGICIDES.

229645

-5



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de nuevos productos  
"fungicidas".

=====

SOLICITANTE: PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et  
Electrometallurgiques, entidad francesa, domiciliada  
en 23, Rue Balzac, PARIS, Francia.

=====

- Se sabe que pueden destruirse ciertos hongos parásitos de los cultivos utilizando compuestos metálicos, y, entre éstos, diferentes sales, en los que el átomo de metal se engancha en combinación de modo muy particular; el
5. metal se une al resto de la molécula no tan solo por unas electrovalencias, sino además, por unas uniones denominadas de concatenación, según la teoría de Werner, porque los radicales aniónicos forman la sal metálica que encierra
10. unos átomos que dan electrones que crean unas uniones de coordinación internas.



Estos compuestos se designan con el nombre de "Chélates". Tales son, por ejemplo, los glicocolatos, ditiocarbamatos, acetilacetatos de cobre, cinc, níquel, etc. Los cuerpos de este tipo gozan de propiedades particulares; son poco o nada solubles en agua, pero solubles en los disolventes orgánicos; son muy estables y no dan las reacciones características del ion metal que en ellos se encuentra .

5.

La presente invención que está basada en la teoría muy general de los complejos de Werner, tiene por objeto exaltar las propiedades fungicidas de las sales metálicas, ya reconocidas como fungicidas, o comunicar estas propiedades a combinaciones inaplicables hasta ahora con dicho objeto.

10.

15.

El procedimiento consiste en introducir en la combinación metálica de nuevas moléculas capaces de cambiar electrones con el metal y aumentar el número de uniones de coordinación del metal, de modo que se saque el mayor provecho de las posibilidades que solo se limitan por un estado de coordinación máxima, evitando muchas veces la

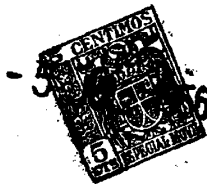
20.

introducción de los elementos de naturalezas aniónicas en la esfera de coordinación. Los átomos metálicos que entran en la composición de los quelatos aceptan, por lo general, seis coordinaciones cuyas fuerzas de unión pueden además, ser diferentes; en el caso del cinc,

25.

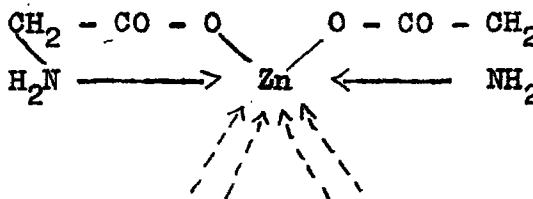
por ejemplo, las seis uniones de coordinación son estables en las condiciones normales de temperatura y de presión. El cobre puede ser hexacoordinado, pero por lo general, se observan complejos de cobre tetracoordinados en las mismas condiciones.

30.



En un producto tal como el glicolato de cinc  $\text{[NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}]_2 \text{Zn}$  el átomo de cinc, fuera de las electrovalencias admitidas en este caso como no productoras de electrones, vá unido por 2 coordinaciones a los grupos  $\text{NH}_2$  de la molécula

5.



10.

quedan cuatro coordinaciones disponibles; si, por el contrario, el modo operatorio no permite impedir que los elementos iónicos se integren a la esfera de coordinación, solo quedan dos coordinaciones disponibles.

15.

El glicolato de cobre es en sí, susceptible de admitir dos coordinaciones suplementarias al máximo.

La misma constatación se aplica a la mayor parte de los quelatos conocidos o compuestos "bidentatos" o "polidentatos" considerados como quelatos.

20.

Se ha descubierto en la presente invención que se podía efectivamente, por unos modos operatorios determinados, hacer aceptar a los átomos metálicos de los precedentes compuestos, unas coordinaciones suplementarias introduciendo así unas moléculas nuevas que poseen unos átomos que ceden electrones.

25.

Mediante una elección prudencial de las moléculas así añadidas se ha hallado que se puede conferir al producto nuevo obtenido, denominado en este caso "Ultracomplejo" las propiedades físico-químicas y químicas deseadas para mejorar sus posibilidades al objeto de las aplicaciones

30.

fito-farmacéuticas; por ejemplo, cambio de pH - liposolu-



bilidad - adherencia, etc... Estas propiedades fisicoquímicas nuevas, sobre medida, en cierto modo son la base de la presente invención. Como ejemplos de moléculas de complemento capaces de modificar las propiedades físico-químicas del quelato primitivo, se pueden citar:

5. - las diaminas de acción estabilizante y cuya naturaleza básica permite aumentar el pH de las sales cuya hidrólisis dejaría libre, sin esta precaución, un ácido que tenga un efecto fitocídico desastroso.

10. - las polietileno-poliaminas tales como la tetra-etilenopentamina.

15. Estas moléculas saturan simultáneamente las coordinaciones de varios átomos metálicos; resulta entre la amina y el quelato una policondensación que da lugar a moléculas gruesas dotadas de propiedades de adhesividad notables. También se puede obtener esta propiedad y hacer la molécula apta para dispersarse en el agua uniendo ciertas coordinaciones disponibles del metal con átomos constitutivos de polímeros autodispersados tales como: tiomeros o proteínas degradadas.

20. - las diaminas grasas en las que la lauriletileno-diamina es un ejemplo. Ultracomplejando el quelato primitivo por medio de una molécula de lauriletilenodiamina, se aumenta la liposolubilidad de la molécula final.

25. La modificación de solubilidad es de una importancia particular porque, para penetrar en las capas lipídicas del vegetal, la molécula de fungicida debe poseer un coeficiente de división agua-lípido, clásicamente denominado balance hidrolipofílico, estrictamente determinado.

30. Esto ha podido demostrarse determinando la actividad fungi-



cida en relación con el "Plasmopora viticola" de una serie de cuerpos de las fórmulas:  $Cl_2 \left[ M, 2R-NH-CH_2-CH_2-NH_2 \right]$  en las que M representa un metal: Cu, Zn, Cd, Ni, Mg., etc... y R un radical graso  $C_nH_{2n+1}$  derivados bidentatos, según la presente invención.

5. Cuando se hace aumentar el número de carbonos del radical graso, la solubilidad del complejo en el agua disminuye constantemente y la liposolubilidad aumenta. Ahora bien, se ha comprobado que el efecto fungicida pasa por un máximo muy marcado para  $n = 12$ , radical laurílico (metal : Zn). Esto se explica fácilmente por la hipótesis de que existe un balance hidrolipofílico óptimo que favorece la penetración del fungicida en el vegetal. Este balance óptimo corresponde, por otra parte, a una
10. solubilidad muy reducida en el agua, circunstancia favorable a la persistencia del producto sobre los vegetales en caso de lluvia. Aun cuando la solubilidad global de los complejos de este tipo en los constituyentes del vegetal es siempre extremadamente reducida, es evidente que un
15. fungicida cuyo balance hidrolipofílico alcance el valor óptimo, es tanto más activo cuanto mayor es su solubilidad global, puesto que penetrará con mayor intensidad en los tejidos vegetales. Esta es la razón por la que en estas condiciones, las sales de cinc y de níquel, más solubles que
20. las sales de cobre, son igualmente más eficaces.

25. La noción de balance hidrolipofílico óptimo de los fungicidas presenta un interés considerable en el área de la presente invención. Teniendo en cuenta la estructura interna de la molécula metálica a tratar, se puede, en cierta medida, prever el tipo de molécula a añadir

30.



para mejorar su balance hidrolipofílico, y por consiguiente crear o exaltar las propiedades fungicidas.

Por ejemplo: la ocoxetil etilenodiamina:

$\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ , la etilenodiamina, la

5. trietilenodiamina aumentan la hidrosolubilidad.

La octiletilenodiamina, la lauriletilenodiamina aumentan la liposolubilidad.

La anilina, el aminotiazol aumentan simultáneamente estos dos tipos de solubilidad.

10. Otro tipo de adición capaz de aumentar la eficacia de un fungicida, está constituido por unas moléculas que poseán por sí mismas, una actividad de orden químico específico. Por ejemplo, unas moléculas coor-

15. dinadas cíclicas: aminometiltiazol, unas moléculas de actividades fisiológicas conocidas: imidazol, unas moléculas tóxicas por sí mismas: guanidina.

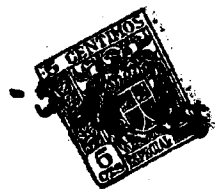
De un modo general, la adición de moléculas nuevas en la esfera de coordinación del metal, se dirigirá de modo que se haga reaccionar de la manera más eficaz la sal metálica sobre el parásito a destruir, confi-

20. riéndola las propiedades físicas o químicas que deban asegurarla el poder fungicida óptimo.

Es probable, sin que esta teoría forme parte de la presente invención, que la penetración de la sal metálica en la molécula proteica del hongo vaya seguida de un cambio de coordinación a expensas de las moléculas aminadas del parásito. Las reacciones de toxicidad resultarían de las posibilidades de cambios metálicos al nivel de los puntos de actividad enzimática de las proteínas, cambios que tienen por resultado bloquear las reacciones enzimáticas

25.

30.



según las susceptibilidades particulares de las proteínas presentes.

5. Se ha descubierto que en los casos tratados por la invención, las fuerzas de coordinación no son siempre iguales entre sí. Los ultracomplejos que responden a la invención comprenden tanto aquellos en que las coordinaciones se satisfacen solo parcialmente, como aquellos que están completamente saturados; sin embargo, de un modo general, se trata de aprovechar al máximo las posibilidades de modificación de las propiedades físico-químicas ofrecidas por la capacidad máxima de coordinación del átomo metálico separando, si es preciso, elementos de unión iónicos que pueden integrarse en la esfera de coordinación desempeñando el papel de suministradores de electrones.

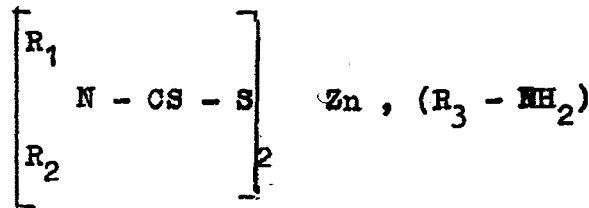
10. La aceptación de coordinaciones nuevas por el metal puede limitarse por volumen estérico o por efecto de campos, sin embargo las condiciones reaccionales se ha reconocido ser muy importantes para la obtención de los derivados requeridos.

15. Para precisar estos puntos se tomará el ejemplo de los ditiocarbamatos de cinc, suministrándose el complemento de coordinación por la etilendiamina.

20. Al monometilditiocarbamato de cinc  $\text{[CH}_3\text{ - NH - CS - S]}_2\text{Zn}$  (quelato) se ha podido hacer corresponder en las condiciones más favorables de reacción un ultracomplejo.

25.  $\text{[CH}_3\text{ - NH - CS - S]}_2\text{Zn [2 En]}$  (En = etilendiamina) en la que el cinc es necesariamente hexacoordinado (no estando cerradas las pinzas del quelato), de constitución





sin que, por otra parte, se haga consideración alguna sobre su constitución.

5.

Otro ejemplo de la importancia de las condiciones reaccionales se suministra por el glicocolato de cobre.

10.

Este quelato puesto en suspensión en presencia de la N lauriletilenodiamina permanece incambiable, pero si se pone en solución el glicocolato de sodio y la diamina y se efectúa la precipitación en frío por una sal de cobre, se obtiene un ultracomplejo estable que tiene 1 molécula de diamina por átomo de cobre y en el que las uniones iónicas se separan de la esfera de coordinación.

15.

Las moléculas suplementarias así añadidas sobre el quelato en condiciones de modificaciones de estructura convenientes a su fijación aportan a la molécula: por una parte, las propiedades físico-químicas que le faltaban para fijarse sobre los vegetales, para ser estable, no corrosiva, liposoluble y, por otra parte, cierta reactividad química debida a las modificaciones de estructura.

20.

Los monometilditiocarbamatos aparecen en este sentido como particularmente interesantes.

25.

El monometilditiocarbamato de cinc clásico, cuyas propiedades físico-químicas no son favorables y cuya actividad fungicida se manifiesta mal al aplicarse sobre la vid contra el mildiú, es comparado en el laboratorio con el etileno bis ditiocarbamato de cinc (no comercial: Zineb). Produjo al ensayo de Mc Callan el mismo efecto



fungicida contra el "Plasmopora vitícola" de dosis tres veces menor que el Zineb; se dirá a los fines de simplificación que su índice Zineb es tres.

5. Del mismo modo se ha comparado el monometilditio-carbamato de cinc - lauriletilenodiamina; siendo el índice hallado de 60. Para el derivado del cinc trietilenotetramina, el índice alcanzado es de 150.

10. Las modificaciones introducidas en la molécula se traducen en un gran aumento del rendimiento fungicida del producto de base. Ciertos quelatos, prácticamente inactivos como tales, son a base de productos activos en la presente invención.

15. Las sales metálicas como el cloruro cúprico absolutamente inutilizables como fungicidas, pueden transformarse por fijación de diaminas como la lauriletilenodiamina en quelatos bidentatos, fungicidas activos desprovistos de acción fitocídica por modificación de las posibilidades de hidrólisis como se ha expresado anteriormente.

20. Se puede considerar que la primera molécula de diamina se fija sobre el ion metal por dos coordinaciones fuertes para formar el quelato; a este quelato pueden añadirse otras moléculas coordinativas idénticas a la molécula de diamina precedente o diferentes que confieren al producto las propiedades físico-químicas o químicas requeridas.

25. Los complejos y ultracomplejos que constituyen el objeto de la presente invención comprenden:

30. a) un metal que puede aceptar las coordinaciones 4 y 6 o sea: el cinc, el cadmio, el mercurio, el cobre,

299645

- 11 -

-5 JUL



la plata, el níquel, el cobalto, el hierro, el manganeso, el cromo, el magnesio, el calcio, el bario...

b) Uno o varios radicales unidos por lo menos por una electrovalencia al ión metálico y en el caso de los quelatos que se derivan de los:

5.

- Ácidos minerales dibásicos, ácidos orgánicos dicarboxílicos, ácidos disulfónicos, ácidos alfa-hidroxicarboxílicos, diamidas orgánicas tales como biurato, dihidroxil ácidos, alfa-hidroxi oximas, amidas inorgánicas, ácidos alfa-amino-carboxílicos tales como el glicocola o alfa-hidroxicarboxílicos tales como el ácido láctico, compuestos difenólicos,  $\beta$ -dicetonas u ortohidroxi aldehidos, hidroxilaminas, compuestos hidroxiazólicos, quinolinoles, tales como la 8-hidroxi quinoleina, las cetoximas, glioximas, etc.

10.

15.

- o radicales susceptibles de unirse por varias uniones de coordinación tales como: diaminas, aminopiridinas, compuestos dihidroxilos, como los glicoles, disulfuros orgánicos, aminosulfuros, hidrosulfuros, mercaptanos heterocíclicos, derivados ditioicos, amido y aminoditioicos, etc...

20.

c) Una o varias moléculas que tengan átomos que ceden electrones capaces de formar uniones de coordinación complementarias con el metal y que pueden ser: aminas primarias de cadena recta o ramificada, aminas no saturadas tales como la alilamina, las aminas secundarias y terciarias, las aminas aromáticas o derivadas de ciclos heterocíclicos, poliaminas tales como: la etilenodiamina, N-alquiletilenodiamina, N,N'-dialquiletilenodiamina, poli-etilenopoliaminas, propilenodiamina, N-alquilpropileno-diaminas, hidracinas sustituidas, diaminas aromáticas, aminas pirídicas, tales como la aminopiridina, diamidas,

25.

30.



poliamidas, aminoamidas, tioamidas, ureas, acilureas, tioureas, hidracinotioureas, guanidinas, sulfuros, polisulfuros, aminosulfuros, etc...

Los productos fungicidas siguientes entran en el área de la presente invención, sin que esta lista tenga un caracter limitativo:

- 5. - monometilditiocarbamato de cinc,  $\beta$ - oxietilaminoetilamina.
- monometilditiocarbamato de cinc, 1/2 [trietilenotetramina].
- monometilditiocarbamato de cinc, 2/5 [tetraetilenopentamina].
- 10. - monometilditiocarbamato de cadmio, 1/2 [trietilenotetramina].
- monometilditiocarbamato de cinc, lauriletilenodiamina.
- monometilditiocarbamato de cinc, octiletilenodiamina.
- monometilditiocarbamato de cinc, nicotina.
- monometilditiocarbamato de cinc, guanidina.
- 15. - monometilditiocarbamato de cinc, diaminoetilsulfuro.
- etileno-bis ditiocarbamato de cinc  $\beta$ -oxetilaminoetilamina.
- monometilditiocarbamato de cinc,  $\beta$ -exiltioetilamina.
- monometilditiocarbamato de cinc, 2 (aminometiltiazol).
- etilxantato de cinc, lauriletilenodiamina.
- 20. - etilxantato de cinc, 1/2 (trietilenotetramina).
- laurilsulfato de cobre, 2 (butiletilenodiamina).
- lauriltiosulfato de cobre, amoniacal.
- etilexilsulfato de cobre, 4 (anilina).
- etilexilsulfato de cobre, 2 (laurilaminoetilamina).
- 25. -glicocolato de cobre, laurilaminoetilamina.
- fenoxietilsulfato de cobre, amoniacal.
- 2,4-diclorofenoxiacetato de cinc, 2 (octiletilenodiamina).
- sulfamato de cinc, lauriletilenodiamina.
- $\beta$ -aminoetilsulfato de cinc, lauriletilenodiamina.
- 30. - sulfocianuro de cobre, 2 (lauriletilenodiamina).

299645

- 13 -

- 5 -



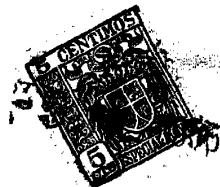
- perclorato de cinc , 2 (lauriletilenodiamina).
- sulfato de cinc, 2 (lauriletilenodiamina).
- cloruro de níquel, 2 (lauriletilenodiamina).
- cloruro de cobre, 2 (octiletilenodiamina).
- 5. - fluosilicato de cinc, 2 (lauriletilenodiamina).
- monometilditiocarbamato de cinc, polisulfuro orgánico.
- sulfato de cinc, lauriletilenodiamina, polisulfuro orgánico.

EJEMPLO 1 -

- Se disuelven en agua 2 moles. de monometilditiocarbamato de sodio y 1/2 mol. de trietilenotetramina. La solución mantenida a unos 5-10° se precipita lentamente y con buena agitación para 1 mol. de acetato de cadmio previamente disuelto en agua. El precipitado se obtiene en forma de un polvo blanco fácilmente lavable. El producto
10. ensayado contra "Plasmopora viticola" según el método de Mac Callan y comparado con el monometilditiocarbamato de cadmio ordinario en la relación de dosis letales 50, muestra una actividad 75 veces mayor. La comparación de actividad efectuada del mismo modo con relación a una
15. muestra de etilenobisditiocarbamato de cinc comercial (Etalon Zineb) pone de manifiesto una actividad 150 veces mayor.
- 20.

EJEMPLO 2 -

- Precipitando como en el Ejemplo 1 una solución acuosa conteniendo 2 moles de monometilditiocarbamato de sodio y 1 mol. de nicotina por 1 mol. de acetato de cinc, se obtiene un precipitado que se lava y se seca. La actividad de este producto ensayada por el método de Mac Callan, y expresada como anteriormente se ha hallado ser 40 veces superior a la del "Zineb".
- 25.
- 30.

EJEMPLO 3 -

- A una solución de glicocolato de sodio (2 moles) se añade una solución alcohólica (2 moles) de lauriletlenodiamina. La mezcla homogénea se precipitó en frío por el cloruro de cinc en cantidad calculada. El producto lavado se recristaliza en alcohol. Mediante ensayo como anteriormente por el método de Mac Callan, se ha hallado, en relación con dosis letales 50, una actividad igual a 30 veces la del glicocolato de cinc ordinario.

10. EJEMPLO 4 -

Se prepara una solución hidroalcohólica de 2 moles de sulfamato de sodio y 2 moles de lauriletlenodiamina y se precipita en frío y a buena agitación, por una solución de 1 mol. de acetato de cinc.

15. El polvo blanco se lava y se seca.  
La actividad ensayada según la técnica de los ejemplos precedentes es unas 75 veces mayor que la del "Zineb" de comparación.

EJEMPLO 5 -

20. Una solución alcohólica de 2 moles de lauriletlenodiamina se precipita con buena agitación por una solución acuosa de 1 mol. de cloruro de cinc.

- El producto se recristaliza en alcohol; no es fitotóxico y presenta contra el "Plasmopora viticola" una actividad Mac Callan unas 50 veces que la del "Zineb".

EJEMPLO 6 -

Se precipita como en el Ejemplo 5 una solución alcohólica de deciletlenodiamina (2 moles) por una mol. de cloruro de níquel en solución acuosa.

30. El precipitado azul-violeta muy claro obtenido



es muy poco soluble en alcohol caliente.

La actividad ensayada como en el ejemplo 5 es unas 35 veces la del "Zineb" de comparación.

EJEMPLO 7 -

5. Se prepara una solución hidroalcohólica de 2 moles de etilxantato de potasio y 1 mol. de lauriletlenodiamina. Se precipita en frío y con buena agitación por una mol. de cinc. El precipitado obtenido se lava, se seca, después se recristaliza en éter de petróleo.

10. El producto ensayado por el método Mac Callan presenta una actividad: dosis letal 50 para dosis 10 veces menor que las del Zineb de comparación.

EJEMPLO 8 -

15. A una solución acuosa de 2 moles de etilhexilsulfato de sodio se le añaden 4 moles de anilina en solución alcohólica, después se precipita en frío por 1 mol. de cloruro cúprico. Se obtiene un precipitado negro que, después de lavado y secado, muestra una actividad Mac Callan dosis letal 50 para una dosis 30 veces menor que las del Zineb de comparación.

20. El producto no es fitotóxico.

EJEMPLO 9 -

25. Se precipita en frío por el acetato de cinc, una solución hidroalcohólica de 2 moles de monometilditiocarbamato de sodio y 1 mole de lauriletlenodiamina. El producto blanco obtenido se lava y se seca.

El producto ensayado según la técnica Mac Callan precedente es 60 veces más activo que el Zineb y 20 veces más activo que el monometilditiocarbamato de cinc ordinario.

30. El producto se ensayó con relación al monometil-



ditiocarbamato de cinc ordinario sobre unas hojas infectadas artificialmente y sometidas a lluvias artificiales; presenta en este caso un umbral de protección para dosis 5 veces menor que la del producto de comparación.

5. Por último, puesto en incorporación en medio gelosado, el producto es tan activo contra "Stérigmatocystys nigra" como el pentaclorofenato de sodio.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 6 de julio de 15. 1955, nº 695.239, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20. 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de nuevos productos fungicidas"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º.- Procedimiento para la obtención de nuevos productos fungicidas, que tienen un ión metálico unido en 25. una combinación compleja en la que las coordinaciones del metal en número de 4 o 6 ván unidas a unas moléculas auxiliares destinadas a modificar, en un sentido favorable, las propiedades físico químicas del producto para aumentar sus propiedades fungicidas, caracterizándose porque productos denominados ultracomplejos, <sup>entran</sup> 30. en la composición de un quelato



siendo estos productos obtenidos por saturación total o parcial de las coordinaciones complementarias disponibles del átomo metálico.

5. 2º.- Procedimiento para la obtención de nuevos productos fungicidas, caracterizándose porque dichos productos se obtienen por la saturación de las combinaciones del metal, según las posibilidades ofrecidas por los radicales ya incluidos en la molécula primitiva, por unas moléculas que posean unos átomos productores de electrones y susceptibles, por su constitución, de aportar las modificaciones físico-químicas adecuadas para aumentar la actividad fungicida de los productos obtenidos: estabilidad, neutralidad, reactividad química, liposolubilidad y adherencia.

10. 3º.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque los productos se obtienen partiendo de combinaciones metálicas no queladas, por saturación de las uniones de coordinación por medio de moléculas que modifican en un sentido favorable las propiedades físico-químicas, pudiendo los expresados productos funcionar, a causa de la diferencia de estabilidad de las diversas uniones de coordinación, según un mecanismo idéntico al de los productos quelados antedichos.

15. 4º.- Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque los productos complejos y ultracomplejos tienen un átomo de metal cuyas coordinaciones se saturan al máximo, debido a la gran actividad fungicida que se puede comunicar por esta saturación.

20. 5º.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque los productos complejos



y ultracomplejos tienen un átomo de metal cuyas coordinaciones se saturan por las poliaminas, poliamidas, polisulfuros y sus similares, en los que una molécula se puede coordinar a varios átomos de metal simultáneamente, formando así un producto de policondensación que posee características de adherencia muy considerables, así como una gran facilidad de dispersión.

5. 6º.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque se precipita, por medio de una solución, una sal soluble del metal a complejar, una solución que encierre en cantidad calculada: por una parte, una sal soluble del radical que debe ir unido por electrovalencia y, por otra parte, las moléculas adicionales que deben ir unidas por coordinaciones; debiendo efectuarse las precipitaciones en frío en medio acuoso, hidro-alcohólico o alcohólico, eventualmente en presencia de iones descomplejantes tales como los percloratos de modo que garanticen la saturación máxima de las coordinaciones del metal, evitando en particular la posibilidad de introducción de los elementos iónicos en la esfera de coordinación.
10. 7º.- Procedimiento para la obtención de nuevos productos fungicidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.
15. 8º.- Procedimiento para la obtención de nuevos productos fungicidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.
20. 9º.- Procedimiento para la obtención de nuevos productos fungicidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 JUL 1956

PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques  
et Electrometallurgiques.

J. BOMMEYER Y MODET  
P.P.