

~~2-594455~~

- 6 FEB 1960

254.455



254455

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 SPENCER CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Dwight Building, Kansas City, Missouri, Estados Unidos de América, por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES PARA REPRIMIR INFECCIONES POR MOHOS EN LAS PLANTAS "

---

Este invento se refiere a composiciones quimioterapéuticas y a métodos de tratamiento de plantas. Más específicamente, este invento se refiere al tratamiento de plantas con una composición quimioterapéutica para combatir el tizón en la planta.

5 La quimioterapia de la planta es la terapéutica química o tratamiento químico de las infecciones provocadas por la presencia de un organismo patógeno que invade la planta. Dimond y colaboradores, Phytopath. 42, 72-6 (1952), definieron la quimioterapia de las plantas como el control de las enfermedades mediante compues-  
10 tos que por su efecto sobre el huésped o sobre el organismo pató-

254455 . 6



geno reduzcan o anulen el efecto del organismo patógeno después de su entrada en la planta.

Los tizones de las plantas, que se caracterizan por su color naranja, rojo, pardo, o negro en las últimas fases se encuentran en casi todos los sitios en los que las plantas se desarrollan. Las plantas como el trigo, avena, cebada, centeno, judías e, incluso, ciertas hierbas silvestres y frutales como las manzanas, pueden ser atacadas por los hongos del tizón. El tizón, que está originado por un hongo parásito muy pequeño que se introduce en la planta a través de sus poros respiratorios, puede aparecer en las hojas o tallos de la planta. A medida que la planta crece, el hongo del tizón desarrolla pustulas que contienen innumerables esporas rojizas que se esparcen fácilmente por el viento, infectando así otras plantas. Durante el tiempo húmedo y cálido, condiciones que son muy favorables para el desarrollo del tizón, las pústulas pueden desarrollarse casi cada semana, extendiendo rápidamente el tizón. La planta resulta dañada por el desarrollo del hongo y de las esporas, ya que el hongo del tizón utiliza asimismo el agua y los materiales nutritivos necesarios por la planta para su desarrollo normal. El tizón puede causar daños muy grandes en la planta así como en las semillas en el caso de los cereales. Puede reducirse el tamaño y el número de semillas y, en algunos casos, las semillas pueden marchitarse gravemente. Cuando las plantas jóvenes se atacan gravemente por el tizón, toda la planta puede debilitarse y achicarse, reduciendo el rendimiento hasta una cantidad tan considerable como el 90 %.

Los esfuerzos continuados para conseguir razas resistentes al tizón de las plantas demuestran el problema que representa el tizón. Se han hecho muchas proposiciones para combatir o mi-

254455-6



tigar el tizón en las plantas. Una de éstas es la eliminación de plantas que puedan actuar como huesped para los hongos del tizón durante su desarrollo, como, por ejemplo, los arbustos de agracejo. Esta y otras proposiciones no han resuelto el problema. Es evidente, que existe la necesidad de una composición química eficaz para combatir el tizón fácil y económicamente.

El objeto de este invento es proporcionar métodos y composiciones quimioterapéuticas eficaces para el control del tizón en las plantas. Un objeto más de este invento es proporcionar composiciones quimioterapéuticas y métodos eficaces para la extirpación del tizón en los cereales. Un objeto más es proporcionar composiciones quimioterapéuticas y métodos eficaces para la protección de los cereales del ataque posterior por los hongos del tizón. Otros objetos serán evidentes a partir de la descripción siguiente.

De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto que tratando una planta, sometida al ataque por los hongos del tizón, con un ester de un ácido carbáxico en un lugar en el que la planta pueda adsorber o ingerir el ester, la planta quedará protegida del ataque por los hongos del tizón. Se ha descubierto asimismo que mediante el contacto de un cereal en desarrollo, infectado con un hongo del tizón, con un ester de un ácido carbáxico, se extirpará el tizón sin daño para la planta y la planta quedará protegida con esto frente a posteriores ataques por los hongos del tizón. Se entiende por "tratamiento", en general, la aplicación de un ester del ácido carbáxico a la superficie de una planta o al suelo en el que la planta se desarrolla o se desarrollará.

Los esterres del ácido carbáxico que extirpan o protegen contra los hongos productores del tizón en las plantas pueden repre-



254455

sentarse por la fórmula:



!

R<sup>2</sup>

5

10

15

20

25

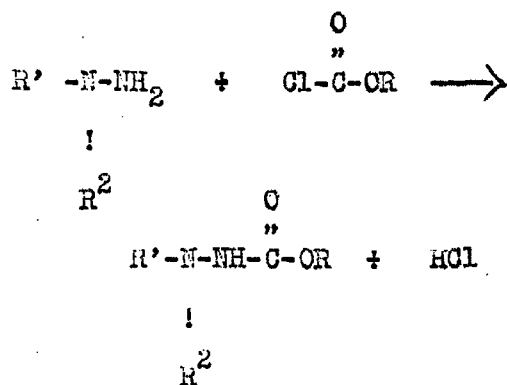
30

en la que R es un grupo alquilo, particularmente un alquilo inferior como el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo y pentilo, así como los grupos haloalquilo. Un grupo alquileno como el grupo alilo; un grupo alquinilo, un grupo arilo, particularmente un grupo arilo monocíclico como el naftilo, fenilo o un grupo fenilo sustituido en el núcleo como el hidroxifenilo, un grupo, halofenilo como el clorofenilo, el grupo 3-nitrofenilo, un grupo alcooxifenilo inferior como el metoxifenilo, o un grupo aciloxifenilo inferior como el grupo acetoxifenilo; un grupo aralquilo, particularmente en el que la unidad arilica sea monocíclica y la unidad alquili- ca sea un grupo alquilo inferior como el bencilo, fenetilo, o fenilpropilo; o un grupo alicíclico como el ciclopentilo o ciclohexilo; y R' y R<sup>2</sup> representan el mismo o diferentes grupos incluyendo el hidrógeno, los grupos representados anteriormente por R y los grupos formados uniendo R' y R<sup>2</sup> formando un grupo amino secundario cíclico en el que el nitrógeno forme parte del anillo, incluyendo los grupos monocíclicos y policíclicos como, por ejemplo, el ftalimido, morfolino, pirrolidino, piperidino, 1,2,3,4-tetrahidroisoquinoleino, 1,2,3,4-tetrahidroquinoleino, isoindolino, 4-metil-1-piperazino; 3-hidroxipiperidino y 4-hidroxipiperidino. Los compuestos en los que R' y/o R<sup>2</sup> representan un grupo 3-nitrofenilo son, de manera sorprendente, mucho más activos frente a los hongos del tizón de los cereales que los compuestos análogos en los que el grupo nitro está presente en el núcleo fenili-



co en las posiciones 2 y/o 4.

Dichos carbazatos son conocidos y pueden prepararse fácilmente por procedimientos publicados. Un procedimiento conveniente de preparar los carbazatos consiste en hacer reaccionar la hidrazina apropiada con un ester apropiado del ácido clorofórmico. Esta reacción puede representarse como sigue:



en la que R, R' y R<sup>2</sup> tienen el mismo significado asignado anteriormente. La reacción se efectúa, en general, mezclando los productos reaccionantes en presencia de un disolvente orgánico y, asimismo es conveniente en presencia de una base fuerte, como la piridina o un exceso de la hidrazina, para neutralizar el cloruro de hidrógeno a medida que se separa en la reacción. El producto se recupera de la mezcla de reacción mediante las fases usuales de manipulación.

Los ejemplos siguientes aclaran los métodos de preparación de los carbazatos empleados en este invento;

A. Preparación del 5-(3-nitrofenil)carbazato de etilo

Cloroformiato de etilo (10,4 g; 0,095 moles) se añadió gota a gota, a 15-20°C, a una solución agitada de 14,4 g (0,095 moles) de 3-nitrofenil-hidrazina y 100 ml de piridina. Una vez que la adición del cloroformiato fué completa, la mezcla se agitó a unos 25°C durante una hora y, a continuación, se vertió sobre 150



5 ml de ácido sulfurico al 20% frio. Los cristales del carbazato se separaron inmediatamente, se recogieron por filtración, se lavaron a fondo con agua y se secaron después al aire. La recrystalización de etanol al 95% dió 14,8 g (69%) de 3-(3-nitrofenil)carbazato de etilo cristalizado, que funde a 113-115° C.

B. Preparación de 3-(3-clorofenil)carbazato de isopropilo

10 A una mezcla agitada de 36,8 g (0,25 moles) de 3-clorofenilhidrazina y 100 ml de solución acuosa de hidroxido sódico al 10% se le añadieron lentamente 29 g (0,24 moles) de cloroformiato de isopropilo, aproximadamente a 22-30° C. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 45 minutos y, a continuación, se aciduló ligeramente por adición de 100 ml de ácido clorhidrico al 10%. El producto bruto, cristalino, que precipito se recrystalizo de metanol dando 20,6 g (33%) que fundian a 95-97°C. Recrystalizaciones  
15 posteriores dieron el 3-(3-clorofenil)carbazato de isopropilo cristalizado, puro, que fundio a 96-97°C y dió el análisis siguiente:

Calculado para  $C_{10}H_{14}O_2N_2$  : C, 52,6; H, 5,8

Encontrado: C, 52,6; H, 5,8

20 C. Preparación de 3-(3-clorofenil)carbazato de etilo

Se siguió el procedimiento descrito en el ejemplo B haciendo reaccionar 27,1 g (0,25 moles) de cloroformiato de etilo con 38,6 g (0,27 moles) de 3-clorofenilhidrazina. La recrystalización del producto bruto de una mezcla metanol-agua y después de una mezcla benceno-n-hexano dió 8 g (15%) de producto cristalizado, que  
25 fundio a 68-69° C y dió el análisis que sigue:

Calculado para  $C_9H_{11}O_2N_2Cl$ : C, 50,4; H, 5,2

Encontrado: C, 50,2; H, 5,2

D. Preparación de 3-(4-bromofenil)carbazato de 4-clorofenilo

30 Se siguió el procedimiento del ejemplo A haciendo reaccionar

334455



9,6 g (0,05 moles) de cloroformiato de 4-clorofenilo con 11,2 g (0,05 moles) de 4-bromofenilhidrazina en presencia de 150 ml, de piridina. La recristalización de benceno-n-hexano dió 81 g (47%) de producto cristalizado, que fundió a 180-181°C y dió el análisis siguiente:

Calculado para:  $C_{13}H_{10}O_2N_2BrCl$ : C, 45,7; H, 3,0

Encontrado: C, 45,4; H, 2,8

#### E. Preparación de 3-etil-3-fenilcarbazato de etilo

10 10,9 g (0,1 mol) de cloroformiato de etilo se hicieron reaccionar con 13,7 g (0,1 mol) de 3-etil-3-fenil-hidrazina en presencia de 125 ml de piridina, según se describió en el ejemplo A. La recristalización del producto bruto de benceno y n-hexano produjo 12,3 g (59%) de producto cristalizado, que fundió a 46-48°C y dió el análisis siguiente:

Calculado para  $C_{11}H_{16}O_2N_2$ : C, 73,4; H, 7,7

Encontrado: C, 63,8; H, 7,5

#### F. Preparación de 3-etil-3-fenilcarbazato de fenilo

20 Se siguió el procedimiento del ejemplo A, haciendo reaccionar 15,7 g (0,1 mol) de cloroformiato de fenilo con 13,6 g (0,1 mol) de 3-etil-3-fenilhidrazina en presencia de 100 ml de piridina. La recristalización del producto bruto de benceno y n-hexano produjo 13,5 g (65%) de producto puro que funde a 104-106°C y da el análisis siguiente:

Calculado para  $C_{15}H_{16}O_2N_2$ : C, 70,3; H, 6,3

Encontrado: C, 70,0; H, 6,1

#### G. Preparación de 3-(2,4-diclorofenil)carbazato de fenilo

30 Se siguió el procedimiento del ejemplo A haciendo reaccionar 4,7 g (0,03 moles) de cloroformiato de fenilo con 6,2 g (0,03 moles)

254455



de cloroformiato de fenilo con 6,2 g (0,05 moles) de 2,4-dicloro-fenilhidrazina en presencia de 50 ml de piridina. La recristalización del producto bruto de benceno y n-hexano produjo 3 g (53%) de producto cristalino que fundió a 125-126°C.

5           Calculado para:  $C_{13}H_{10}O_2N_2Cl_2$ : C, 52,5; H, 3,4

          Encontrado: C, 52,7; H, 3,5

Los análisis elementales y puntos de fusión de otros nuevos compuestos preparados en la forma anterior son los siguientes:

10           3-(2-clorofenil)carbazato de 2-cloroetilo, p.f. 82-84°C,

          Calculado para  $C_9H_{10}O_2N_2Cl_2$ : C, 43,4; H, 4,0

          Encontrado: C, 43,4; H, 3,9

          3-fenilcarbazato de 4-cloro-2-butililo, p.f. 76-77°C

15           Calculado para  $C_{11}H_{11}N_2O_2Cl$ : C, 55,4; H, 4,6

          Encontrado: C, 55,5; H, 4,5

Son ejemplos de otros carbazatos que se obtienen análogamente y que pueden utilizarse en este invento el carbazato de metilo, 3-fenilcarbazato de etilo y 3-fenilcarbazato de 2-cloroetilo.

20           Los carbazatos de la fórmula indicada anteriormente son muy activos frente a los hongos del tizón de las plantas y, en particular, los hongos del tizón de los cereales. Así, una cantidad tan pequeña como 45 g aplicada uniformemente en 40 áreas de plantas en desarrollo posee eficacia, si bien, son algunas veces convenientes aplicaciones hasta de unos 4,5 kg para 40 áreas. Sin embargo, las proporciones recomendadas para la aplicación son de

25           0,1 a 2 kg de un carbazato activo para 40 áreas, aproximadamente. Las aplicaciones en el suelo de los carbazatos son asimismo eficaces y especialmente convenientes frente al tizón del trigo.

30           La actividad elevada de los carbazatos para combatir y es-

254455



196

5 tirpar los hongos del tizón de los cereales solamente exige la aplicación de cantidades muy pequeñas del ingrediente activo distribuido uniformemente en una extensa superficie. Esto es difícil de conseguir empleando el material puro. Sin embargo, aumentando el volumen del material, por ejemplo mezclando el carbazato con un diluyente o vehículo inerte, la aplicación a las plantas en desarrollo puede conseguirse más fácilmente.

10 Por consiguiente, se han introducido asimismo mediante este invento nuevas composiciones quimioterapéuticas que contienen uno o más de los carbazatos activos descritos dispersos íntimamente en un vehículo o diluyente inerte para el uso que se pretenda. Los citados vehículos pueden ser sólidos como el talco, arcilla, tierra de diatomeas, serrín, carbonato cálcico y similares o líquidos como el agua, queroseno, acetona, benceno, tolueno y similares, en los cuales el agente activo puede hallarse disuelto o disperso. Pueden utilizarse agentes emulsificantes para conseguir una emulsión apropiada si se utilizan dos líquidos inmiscibles como vehículo. Asimismo, pueden utilizarse agentes humectantes para lograr la dispersión del carbazato activo en los líquidos utilizados como vehículo en los que el carbazato no sea completamente soluble.

20 Entre los agentes humectantes o emulsificantes típicos, satisfactorios, (agentes de actividad superficial), que pueden ser iónicos o no iónicos, y que pueden emplearse en las citadas composiciones, se incluirán los alquilarilsulfonatos superiores de metales alcalinos, como el dodecílbenzenosulfonato sódico, los sulfatos de alcoholes grasos como las sales sódicas de los monoésteres del ácido sulfúrico con alcoholes alifáticos normales que contengan 8-18 átomos de carbono, sales sódicas de ácidos alquilnaftalénsulfónicos, compuestos de amonio cuaternario de cadena larga, sales sódicas de ácidos alquilsulfónicos derivados del petróleo, mono-oleato

254455

-6



de polioxietilen sorbitan y alquilarilpolieter-alcoholes.

La concentración del carbazato en dichas composiciones cuando se aplican a los cereales en desarrollo puede variarse ampliamente. Por ejemplo, el carbazato puede encontrarse desde un 0,1 % a un 25 % en peso de la composición. Dichas composiciones pueden aplicarse en una proporción que sea práctica teniendo en cuenta el volumen necesario para la distribución de una cantidad eficaz del carbazato en las plantas. La aplicación normal en forma líquida es de unos 20 a 40 litros para 40 áreas, aunque una cantidad práctica es de 4 a 400 litros por cada 40 áreas. Cuando se pulveriza desde un avión, no se utilizan, en general, más de 40 litros para 40 áreas, siendo la proporción normal de 4 a 12 litros para 40 áreas. Empleando un polvo, resulta práctica una aplicación de hasta 20 kg para 40 áreas. Teniendo en cuenta estos volúmenes y pesos, es evidente que la concentración de carbazato incorporada en ellos puede predeterminarse para efectuar la aplicación de 0,045 a 4,5 kg de carbazato para 40 áreas.

Por conveniencia en la fabricación, transporte y almacenaje y para conseguir un producto más económico al consumidor final, es conveniente vender concentrados o mezclas previas que contengan, por ejemplo, de un 10 % a un 75 % en peso de un carbazato activo intimamente mezclado con un vehículo y otros materiales como, por ejemplo, un agente de actividad superficial, agentes de pegajosidad y similares, que se desee que se hallen presentes en la composición final aplicada a las plantas.

Los concentrados en polvo humectable se preparan mezclando el carbazato activo con un diluyente sólido inerte como la tierra de batan, ventonita y silicato aluminicomagnésico hidratado y un agente humectante. Un polvo humectable representativo tiene la composición siguiente:

254455

F-6



	50 % (en peso)	3-(3-clorofenil)carbazato de etilo
	40 %	silicatoaluminicomagnésico hidratado
	7 %	alquilnaftalensulfonato sódico
	2 %	ligninsulfonato
5	1 %	metil-celulosa

Cuando se mezcla con agua un polvo humectable como éste, forma una dispersión que es particularmente apropiada para su aplicación por pulverización. En general, se utiliza agua suficiente para conseguir el carbazato necesario en un volumen final de 4 a 10 40 litros para 40 áreas.

Otros productos adicionales, como emulsiones de queroseno o lanolina o Tween 20 (un producto de la Atlas Powder Company, descrito como derivado polioxialquilénico del monolaurato de sorbitan), agentes de pegajosidad y otros materiales auxiliares pueden 15 incluirse en formulaciones sólidas o líquidas para aumentar la cubrición y penetración de carbazato activo. Estas sustancias no son por sí mismas activas frente al tizón de los cereales.

Los siguientes ejemplos aclaran la eficacia de los nuevos métodos y composiciones quimioterapéuticas de este invento para 20 combatir el tizón de los cereales.

#### Ejemplo 1

Diferentes dispersiones en agua, que contenían 2000 ppm, 400 ppm y 80 ppm de un carbazato como ingrediente activo, se prepararon como sigue: una gota de Emulphor EL (el producto de reacción del óxido de etileno y el ácido ricinoleico) se añadió a cada fracción de 100 mg de carbazato triturando ambos juntamente en un mortero con adición del agua suficiente para emulsionar el carbazato. A cada composición se le añadió emulsión de lanolina (agua 30 que contenía 20% de lanolina), en una proporción de un 5% para

254455 - 6



ayudar a la cubrición y penetración en la planta.

Plantas de trigo de 10 días se inocularon con esporas del hongo del tizón de las hojas, Puccinia recondita, y se pulverizaron con las dispersiones cuatro días después de la inoculación.

5 Se examinó en las plantas el control de la enfermedad 12 días después de la inoculación. La tabla I indica el tanto por ciento de control del tizón con concentraciones de 2000 ppm, 400 ppm, y 80 ppm de diversos carbazatos ensayados de este modo.

TABLA I

10	<u>Carbazato</u>	% del control del tizón a		
		<u>2000 ppm</u>	<u>400 ppm</u>	<u>80 ppm</u>
	3-(3-clorofenil)carbazato de etilo	100	100	95
	3-fenilcarbazato de etilo	100	99	95
	3-(3-clorofenil)carbazato de isopropilo	100	100	90
15	3-fenilcarbazato de 2-cloroetilo	100	100	85
	3-(2-clorofenil)carbazato de 2-cloroetilo	100	100	50
	3-etil-3-fenilcarbazato de etilo	99	90	50
	3-fenilcarbazato de 4-cloro-2-butinilo	100	-	-
20	emulsión (conteniendo Emulphor), ensayo de comparación		No hay control	

Los resultados indican claramente la eficacia de los carbazatos para combatir el tizón de las hojas de los cereales. En concentraciones tan bajas como 80 ppm, los carbazatos producen una

25 estirpación casi perfecta de los hongos del tizón. Un examen de las hojas de la planta describió lesiones en el lugar de la infección que indican que el carbazato había penetrado en la planta y se había concentrado probablemente en las zonas infectadas "quemando" el hongo. No se observó ningún daño de las composiciones

30 descritas en los tejidos sanos de la planta.

254455

- 6 FEB



EJEMPLO 2

La tabla II indica los resultados del tratamiento con otras composiciones típicas de este invento, preparadas y ensayadas según se describió en el ejemplo anterior y que contenían 2000 ppm de carbazatos como ingrediente activo.

TABLA II

	<u>Carbazato</u>	<u>% de control del tizón de la hoja del trigo con 2000 ppm</u>
10	3-(3-nitrofenil)carbazato de etilo	100
	3-(4-bromofenil)carbazato de 4-clorofenilo	70
	3-etil-5-fenilcarbazato de fenilo	90
	carbazato de metilo	50
	3-(2,4-diclorofenil)carbazato de fenilo	95
15	Emulsión (que contiene Emulphor), ensayo de comparación.	No hay control

Es evidente de nuevo la eficacia de las nuevas composiciones de este invento para combatir el tizón de los cereales.

Ejemplo 3

20 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 para ensayar una serie de carbazatos frente al tizón del tallo del trigo, utilizando como organismo causal la *Puccinia graminis tritici*. Los resultados se indican a continuación en la tabla III.



254455

TABLA III

	<u>Carbazato</u>	% del control del tizón a		
		<u>2000 ppm</u>	<u>400 ppm</u>	<u>80 ppm</u>
	3-(3-clorofenil)carbazato de etilo	100	100	100
5	3-(2-clorofenil)carbazato de 2-cloroetilo	100	100	100
	3-(3-clorofenil)carbazato de isopropilo	100	100	95
	3-fenilcarbazato de etilo	100	100	95
	3-fenilcarbazato de 2-cloroetilo	100	100	95
10	emulsión de queroseno, como comparación	Control insignificante		

Todos los compuestos ensayados se observa que son eficaces frente al tizón del tallo del trigo.

Ejemplo 4

15 Plantas de judías de 10 días se inocularon con el *Uromyces phaseoli*, el organismo causante del tizón de las judías. Cinco días después de la inoculación, los carbazatos se aplicaron por pulverización como en el ejemplo 1. Los resultados se indican en la tabla IV.

TABLA IV

	<u>Carbazato</u>	% de control del tizón a		
		<u>2000 ppm</u>	<u>400 ppm</u>	<u>80 ppm</u>
	3-(2-clorofenil)carbazato de 2-cloroetilo	100	99	IN
25	3-fenilcarbazato de 2-cloroetilo	99	80	IN
	3-fenilcarbazato de etilo	99	60	40
	3-(3-clorofenil)carbazato de etilo	90	IN	IN
	3-(3-clorofenil)carbazato de isopropilo	40	IN	IN

IN = insignificante.

254455-6 FEB 1953



La variación de los resultados fué debida a una inoculación desigual.

Ejemplo 5

5 Se eligió para pulverizaciones una zona de un campo de avena de primavera con una buena infección de tizón de las hojas, sobre las hojas inferiores y con hojas superiores relativamente limpias.

10 Se pulverizaron tres carbazatos en parcelas de 2,4 m por 4,5 m en una proporción de 1 y 0,5 kg para 40 áreas. Se utilizaron 68 litros de agua para 40 áreas. Los productos químicos se emulsificaron con Emulphor EL. Se utilizó queroseno en una proporción del 1% en la emulsión terminada. Las hojas superiores se observaron para el control del tizón 11 días después de la pulverización. Se obtuvo el siguiente resultado.

15 TABLA V

<u>Carbazato</u>	<u>% de control</u> <u>1 kg/40 áreas</u>	<u>0,5 kg/40 áreas</u>
3-(3-clorofenil)carbazato de isopropilo	55	82
3-fenilcarbazato de 2-cloroetilo	45	37
20 3-(3-clorofenil)carbazato de etilo	60	77

25 El aspecto de las hojas indicaba que la pulverización se llevó a cabo demasiado tarde en el desarrollo del tizón para producir el control máximo. Los extremos de la hoja en las parcelas tratadas estaban frecuentemente muy infectados, mientras que había poca infección en la base. Las hojas de las parcelas controladas se hallaban uniformemente infectadas en toda la hoja.

Ejemplo 6

30 El tiempo necesario para que el 3-fenilcarbazato de etilo sea adsorbido en cantidad suficiente para estirpar el tizón se de-

254455-6 FEB



terminó inoculando y pulverizando plantas de trigo como en el ejemplo 1 y lavando las plantas con una solución de 1000 ppm de detergente Tide 10 minutos, 1, 6 y 24 horas después de la pulverización. El tizón se desarrolló normalmente en plantas lavadas 10 minutos después de la pulverización. Se obtuvo un control del tizón normal con 3-fenilcarbazonato de etilo (95% 400 ppm; 60% 80 ppm) cuando las plantas se lavaron 1, 6 y 24 horas después de la pulverización. Al cabo de un periodo de tiempo de 10 minutos, el depósito pulverizado no estaba seco mientras que lo estaba al cabo de una hora. Estos resultados indican que la adsorción tiene lugar solamente mientras el depósito pulverizado se halla húmedo.

Ejemplo 7

Para determinar el efecto de la humedad elevada sobre la adsorción de carbazatos por plantas, se inocularon plantas de trigo y se pulverizaron como en el ejemplo 1 y un lote se colocó en un banco de invernadero (seco) y otro lote se colocó en una cámara húmeda (húmedo) durante 24 horas y, a continuación, se colocó en el banco. Los resultados se indican en la tabla VI y demuestran que, en condiciones húmedas, se adsorbe una cantidad adicional de carbazonato.

TABLA VI

<u>Carbazato</u>	% de control con		16 ppm			
	400 ppm húmedo	80 ppm seco	Húmedo	seco		
3-(3-clorofenil)carbazato de isopropilo	100	100	85	45	40	IN
3-fenilcarbazonato de 2-cloro-etilo	100	100	80	50	50	IN
3-fenilcarbazonato de etilo	95	95	70	50	IN	IN



254455

(Ejemplo 8)

Plantas de trigo en tiestos de barro se inocularon como en el ejemplo 1 y 4 días después de la inoculación la tierra se trató con carbazatos en cantidades de 45, 14 y 4,5 kg por 40 áreas. Los carbazatos se aplicaron en forma de riego. Los resultados de la tabla VII indican que las aplicaciones de los carbazatos en la tierra pueden utilizarse para estirpar el tizón del trigo. Los datos indican asimismo que los carbazatos se trasladan en dirección hacia arriba.

TABLA VII

<u>Carbazato</u>	<u>% de control del tizón con 45 kg/40 áreas</u>	<u>14 kg/40 áreas</u>	<u>4,5 kg/40 áreas</u>
3-(3-clorofenil)carbazato de iso propilo	95	95	50
3-fenilcarbazato de 2-cloroetilo	95	95	50
3-fenilcarbazato de etilo	99	99	90

Fueden realizarse diversos cambios y modificaciones del invento y en el alcance en que dichas variaciones incorporen el espíritu de este invento, se pretende que queden incluidas dentro de los límites de las reivindicaciones adjuntas.

NOTA

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

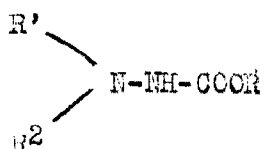
- 1ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones

254455



para el control del tizón de las plantas, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica de un carbazato que tenga la formula:

5



10

en la que R es un termino del grupo que consta de los grupos alquilo, aliciclico, arilo y aralquilo y R' y R<sup>2</sup> son terminos del grupo formado por el hidrógeno, grupos alquilo, aliciclico, aralquilo y arilo y grupos en los que R' y R<sup>2</sup> se hallen unidos formando un anillo, y un vehiculo inerte.

15

2a.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-(3-clorofenil)carbazato de etilo y un vehiculo inerte.

20

3a.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-fenilcarbazato de etilo y un vehiculo inerte.

25

4a.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-(3-clorofenil)carbazato de isopropilo y un vehiculo inerte.

30

5a.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-fenilcarbazato de 2-cloroetilo y un vehiculo inerte.

254455



te.

5 6ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-(2-clorofenil)carbazato de 2-cloroetilo y un vehículo inerte.

10 7ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-etil-3-fenilcarbazato de etilo y un vehículo inerte.

15 8ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-(3-nitrofenil)carbazato de etilo y un vehículo inerte.

20 9ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-etil-3-fenilcarbazato de fenilo y un vehículo inerte.

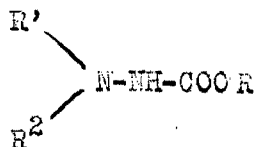
25 10ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-(2,4-diclorofenil)carbazato de fenilo y un vehículo inerte.

30 11ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, caracterizadas porque dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-(4-bromofenil)carbazato de 4-clorofenilo y un vehículo inerte.

254455



12<sup>a</sup>.- Un método de combatir el tizón en las plantas que comprende el tratamiento de una planta con una cantidad quimioterapéutica de un carbazato que tenga la fórmula:



10 en la que R es un término del grupo que consta de los grupos alquilo, alicíclico, arilo y aralquilo y R' y R<sup>2</sup> son terminos del grupo que consta de hidrógeno, grupos alquilo, alicíclico aralquilo y arilo y grupos en los que R' y R<sup>2</sup> se hallen unidos formando un ciclo, mediante la aplicación del carbazato a uno de los términos del grupo que consta de la superficie de una planta y de la superficie del suelo enel que la planta se desarrolla.

15 13<sup>a</sup>.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende el tratamiento de una planta con una cantidad quimioterapéutica de 3-(3-clorofenil) carbazato de etilo aplicando el carbazato a un miembro del grupo que consta de la superficie de una planta y de la superficie del suelo en el que la planta se desarrolla.

20

14<sup>a</sup>.- Un método de combatir el tizón en las plantas que comprende el tratamiento de una planta con una cantidad quimioterapéutica de 3-fenilcarbazato de etilo, aplicando el carbazato a un miembro del grupo que consta de la superficie de una planta y de la superficie del suelo en el que la planta se desarrolla.

25

15<sup>a</sup>.- Un método de combatir el tizón en las plantas que comprende el tratamiento de una planta con una cantidad quimioterapéutica de 3-(3-clorofenil)carbazato de isopropilo, aplicando el carbazato a un miembro del grupo que consta de la superficie de una planta y de la superficie del suelo en el que la planta se desarrolla.

30

254455



lla.

169.- Un método de combatir el tizón en las plantas que comprende el tratamiento de una planta con una cantidad quimioterapéutica de 3-fenilcarbazato de 2-cloroetilo aplicando el carbazato a un miembro del grupo que consta de la superficie de una planta y de la superficie del suelo en el que la planta se desarrolla.

179.- Un método de combatir el tizón en las plantas que comprende el tratamiento de una planta con una cantidad quimioterapéutica de 3-(2-clorofenil)carbazato de 2-cloroetilo, aplicando el carbazato a un miembro del grupo que consta de la superficie de una planta y de la superficie del suelo en el que la planta se desarrolla.

189.- Un método de combatir el tizón en las plantas que comprende el tratamiento de una planta con una cantidad quimioterapéutica de 3-etil-3-fenilcarbazato de etilo, aplicando el carbazato a un miembro del grupo que consta de la superficie de una planta y de la superficie del suelo en el que la planta se desarrolla.

199.- Un método de combatir el tizón en las plantas que comprende el tratamiento de una planta con una cantidad quimioterapéutica de 3-(3-nitrofenil)carbazato de etilo, aplicando el carbazato a un miembro del grupo que consta de la superficie de una planta y la superficie del suelo en el que la planta se desarrolla.

209.- Un método de combatir el tizón en las plantas que comprende el tratamiento de una planta con una cantidad quimioterapéutica de 3-etil-3-fenilcarbazato de fenilo, aplicando el carbazato a un miembro del grupo que consta de la superficie de una planta y de la superficie del suelo en el que la planta se desarrolla.

219.- Un método de combatir el tizón en las plantas que comprende el tratamiento de una planta con una cantidad quimioterapéutica de 3-(2,4-diclorofenil)carbazato de fenilo, aplicando el car-

254455



bazato a un miembro del grupo que consta de la superficie de una planta y de la superficie del suelo en el que la planta se desarrolla.

5 22.-Un método de combatir el tizón en las plantas que comprende el tratamiento de una planta con una cantidad quimioterapéutica de 3-(4-bromofenil)carbazato de 4-clorofenilo, aplicando el carbazato a un miembro del grupo que consta de la superficie de una planta y de la superficie del suelo en el que la planta se desarrolla.

10 23.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para reprimir infecciones por mohos en las plantas.

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

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

Madrid, 8 FEB 1950

P.A.

Albino de Elzaburu  
Por Poder