

300307

P.- 26.900

A 73713

El U.S. 283981/284025/
348757 IJ (AMS)

7 SEP. 1964



7 SEP.

300307

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 27 de mayo de 1964, con el nº 300.307

e n

E S P A Ñ A

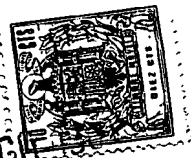
por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION AGRICOLA ADAPTADA PARA CONTROLAR HONGOS Y BACTERIAS FITOPATOGENICOS"

Esta invención se refiere a amidinas cíclicas específicas y a sales por adición de ácido de las mismas, como composiciones nuevas de la materia y a un procedimiento para la preparación de las mismas.

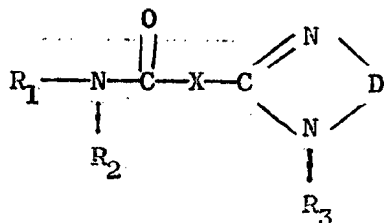
5 Esta invención también trata de composiciones agrícolas para evitar y extirpar las enfermedades bacterianas y fungoides de la vida vegetal. Trata además de un método para controlar tales enfermedades bacterianas y fungoides. Los ingredientes activos en estas preparaciones y procesos agrícolas son las amidinas cíclicas específicas y sus sales por adición de ácido.



25

Las amidinas cíclicas de la presente invención pueden representarse por la fórmula

5



10

15

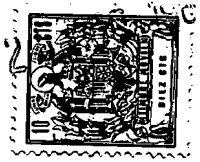
20

25

en la que R₁ individualmente es alcoholilo de 1 a 24 átomos de carbono, fenilo, naftilo, bencilo o fenilo alcohol sustituido, naftilo o bencilo, en el que los sustituyentes alcoholilo totales contienen hasta 16 átomos de carbono; R₂ individualmente es hidrógeno o alcoholilo de 1 a 24 átomos de carbono; R₁ y R₂ colectivamente pueden formar un anillo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, a saber, morfolino, tiamorfolino, piperidino y pirrolidinilo; X es etenileno, etileno, trimetileno, alcoholilo o etileno alquenil sustituido, con un total de hasta 20 átomos de carbono, un 1,2-ciclohexileno o 1,2-ciclohexileno alcohol sustituido, con un total de hasta 16 átomos de carbono, 1,2-ciclohexenileno o 1,2-ciclohexenileno alcohol sustituido, con un total de hasta 16 átomos de carbono, 3,6-metano-1,2-ciclohexileno y 3,6-metano-1,2-ciclohexenileno; R₃ es hidrógeno, 2-hidroxi-etilo, 2-amino-etilo, 2- o 3-hidroxi-propilo, 2- o 3-amino-propilo, 2- o 3-(2-amino-etil)-amino-propilo, 2- o 3-(2- o 3-amino-propil)amino-propilo, o 2-(2-amino-etil)amino-etilo y D es una cadena saturada divalente de 2 a 3 átomos de carbono cuyas valencias disponibles están satisfechas por átomos de hidrógeno o grupos alcoholilo con un total de hasta 12 átomos de carbono y combinaciones de hidrógeno y grupos alcoholilo con un total de hasta 12 átomos de carbono, o 1,2-ciclohexileno.

30

Típicamente, R₁ representa metilo, butilo, octilo, docecilo, octadecilo, tetracosilo, fenilo, naftilo, bencilo, octilfe-



nilo, butilnaftilo y octilbencilo.

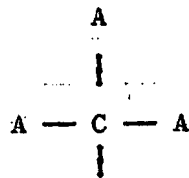
Formas típicas de R_2 incluyen el hidrógeno, metilo, butilo, octilo, dodecilo, octadecilo, eicosilo y tetracosilo.

Formas típicas de R_3 incluyen el hidrógeno, 2-hidroxi-
5 xietilo y 2-aminoetilo.

Formas típicas de X incluyen el etileno, trimetileno, etenileno, dimetiletileno, octiletileno, dodeciletileno, docedilbutiletileno, dodeceniletileno, ciclohexileno, metilciclohexenileno, octilciclohexenileno y 3,6-metano-1,2-ciclohexenileno.

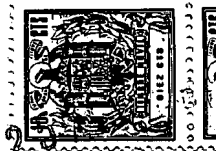
10 Formas típicas del símbolo D incluyen el etileno, dimetiletileno, butiletileno, octiletileno, propileno, dimetilpropileno, butilpropileno, octilpropileno y 1,2-ciclohexileno.

Una forma particularmente efectiva de las amidinas cíclicas mencionadas incluyen R_1 o R_2 como grupo alcohol terciario,
15 es decir, un grupo alcohol que tenga la configuración



20 en la que A representa grupos alcohol con un total de 3 a 23 átomos de carbono, preferiblemente de 11 a 23 átomos de carbono. Se obtienen resultados particularmente sobresalientes cuando esta configuración espacial está presente en R_1 o R_2 . De todos modos, respecto a los grupos R_1 y R_2 , pero particularmente cuando se considera la estructura alcohol terciaria, cada uno de los grupos R_1 y R_2 puede representar un sólo grupo alcohol o mezclas de grupos alcohol, dentro del
25 intervalo de contenido de carbono manifestado. Es sabido que, compuestos comercialmente disponibles que proporcionan esta parte de la molécula, contienen mezclas de grupos alcohol. Particularmente sobresalientes a este respecto son aquellos en los que R_1 o R_2 representa una
30

300307

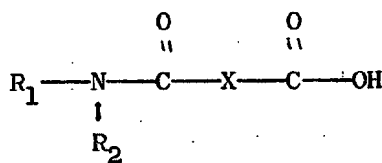


mezcla de grupos alcohilo terciario que contienen 12 a 15 átomos de carbono, por término medio 13 átomos de carbono, o una mezcla de 18 a 24 átomos de carbono.

Formas especialmente sobresalientes son aquellas en las que R_1 representa un alcohilo terciario de 4 a 24 átomos de carbono, fenilo obencilo, R_2 es hidrógeno o alcohilo de 4 a 24 átomos de carbono, R_3 es hidrógeno, hidroxietilo o aminoetilo, X es etileno, etenileno, trimetileno, dodeceniletieno o 1,2-ciclohexi-4-enileno, y D represneta etileno.

Debe emtenderse que la presente invención también incluye las sales por adición de ácido de estas amidinas cíclicas. En ciertos casos, una sal puede mostrar una ventaja biológica sobre la forma de base libre. Por ejemplo, una sal puede haber aumentado la solubilidas en agua, la facilidad de formulación, y tener más resistencia a la hidrólisis y características fitotóxicas más favorables. Hay aplicaciones donde tales propiedades mejoradas son muy deseables.

Las amidinas cíclicas de la presente invención se preparan haciendo reaccionar un compuesto que tenga la fórmula



con otro que tenga la fórmula



a la temperatura de reflujo del sistema de reacción.

Es posible realizar la reacción sin disolvente, o si se prefiere disolvente, lo que generalmente ocurre, puede emplearse un compuesto armático inerte, tal como el benceno, tolueno, xileno, etc. Se prefiere el totueno y el xileno, particularmente con los reac

300307



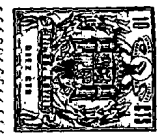
7
2
tantas de peso molecular mayor. La reacción se realiza a la temperatura de ebullición del sistema de reacción y se continúa hasta que se separan dos moles de agua por mol de ácido. El agua se separa de la mezcla de reacción a medida que se desarrolla la reacción por destilación o, cuando se emplea disolvente, por destilación azeotrópica.
5 Los reactivos se emplean en cantidades equimoleculares o, si se desea, puede utilizarse un exceso de la amina. Si se emplea amina en exceso para asegurar rendimientos mayores, puede separarse el exceso por destilación, como bajo presión reducida; no necesitan eliminarse cantidades pequeñas de amina en exceso, puesto que no interfieren con el funcionamiento y utilidad del producto de amidina cíclica.
10

Los rendimientos del producto de amidina cíclica son consecuentemente por encima del 90% y frecuentemente se aproximan a un resultado cuantitativo.

15 Las formas típicas de los reactantes de amina incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hidroxietilendiamina, propilendiamina, dipropilenti-
20 amina, hidroxietilpropilendiamina. Formas típicas de los reactantes aminoácidos incluyen los ácidos N-butilmaleámico, N-octilmaleámico, N-dodecilmaleámico, N-octadecilmaleámico, N-bencilmaleámico, N-fenilmaleámico, N-naftilmaleámico, N-bütilsucinámico, N,N-dioctilsuccinámico, N-octilsucinámico, N-dodecilsucinámico, N-octadecilsucinámico, N-fenilsucinámico, N-bencilsucinámico, N-butildodecenilsucinámico, N-octilcumilsucinámico, N-octiltenilsucinámico, N-fenildocecenilsucinámico, N-dodecilglutarámico, N-octadecilglutarámico, N-t-dodeciltetrahydroftalámico, N-butiltetrahydroftalámico, N-octadeciltetrahydroftalámico, N-dodecil-3,6-metanotetrahydroftalámico y N-octiltetrahydroftalámico.
25

Para preparar las formas salinas de las amidinas cíclicas, es necesario hacer reaccionar únicamente estos compuestos con un equivalente estequiométrico del ácido seleccionado aceptable agri-
30

30307



colamente. La formación de la sal se realiza fácilmente a temperatura ambiente sin ayuda de catalizador. Puede ser ventajoso utilizar un disolvente volátil e inerte; por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno, hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, disolventes alifáticos clorados, como cloroformo y alcoholes. El empleo de un disolvente facilita la mezcla y puede eliminarse fácilmente el disolvente al final de la reacción por métodos convencionales. En los casos donde se utilice un ácido acuoso, puede emplearse un disolvente azeotrópico para eliminar el agua por destilación azeotrópica o puede eliminarse el agua destilándola a presión reducida. Por regla general, el producto salino no requiere purificación posterior, pero en algunos casos puede ser deseable purificarlo por técnicas de extracción, recristalización y otros medios convencionales.

La expresión "aceptable agrícolamente", como se emplea aquí, significa que el ácido utilizado no alterará las características esenciales de la amidina, es decir, la sal producida permanece biocidalmente activa y sustancialmente libre de propiedades fitotóxicas.

Ácidos típicos agrícolamente aceptables, que pueden utilizarse son ácidos minerales como clorhídrico, bromhídrico, nítrico, sulfúrico, fosfórico y bórico; ácidos alifáticos monobásicos, como fórmico, acético, propiónico, esteárico, pirúvico, acrílico y metacrílico; ácidos aromáticos, como benzoico y naftálico; ácidos orgánicos dicarboxílicos como carbónico, oxálico y maleico; y ácidos ámicos, como glutámico, y los ácidos ámicos empleados como precursores de las amidinas cíclicas de esta invención, tales como el ácido N-t-tridecilmaleámico y el ácido N-t-octadecilsucimámico.

Sales particularmente eficaces para propósitos fungicidas son aquellas hechas de las amidinas cíclicas de la estructura general mencionada, en donde R_1 es un grupo alcohol terciario, teni

300307



do por término medio de 4 a 24 átomos de carbono, R₂ es hidrógeno, R₃ es 2-hidroxietilo y X y D son etileno. La Tabla siguiente muestra sales típicas hechas de una de las amidinas cíclicas preferidas.

5

TABLA I

SALES POR ADICION DE ACIDO DE β - $\bar{1}$ -(2-HIDROXIETILO)-2-IMIDAZOLINA-2-IL/-N-t-OCTADECILPROPIONAMIDA

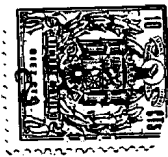
	ACIDO AÑADIDO	MOLES DE ACIDO AÑADIDO POR MOL DE AMIDINA	OBSERVACIONES EN LA PREPARACION
10	HCl (36%)	1,0	Agua eliminada a presión reducida.
	H ₂ SO ₄ (96%)	0,5	Empleado disolvente de benceno, agua separada por destilación azeotrópica.
	H ₂ SO ₄ (96%)	1,0	Empleado disolvente de benceno, agua separada por destilación azeotrópica.
15	H ₃ PO ₄ (85%)	1,0	Agua eliminada a presión reducida.
	H ₃ BO ₃	1,0	Empleado disolvente de metanol.
	Acido acético	1,0	
	Acido benzoico	1,0	
20	Acido N-t-octadecil-sucinámico.		

Por regla general, el espectro ultravioleta de estas sales es muy similar al espectro de la amidina de origen; son excepciones los boratos y benzoatos. Los espectros infrarrojos de las sales de los ácidos inorgánicos muestran picos pronunciados a 6,05 μ y 6,25 μ .

Las amidinas cíclicas empleadas en la presente invención pueden entenderse más completamente por los siguientes ejemplos que se ofrecen a modo de ilustración y no de limitación. En su totalidad se emplean partes por peso.

30

300307



EJEMPLO 1

Preparación de β -[1-(β -aminoetil)-2-imidazolin-2-il]-N-t-octadecacrilamida.

Una solución de ácido N-t-octadecilmaleámico (215 partes) y dietilentriamina (51,5 partes) en 350 partes de xileno se calienta a reflujo y el agua producida se elimina por destilación azeotrópica. Después de 12 horas de hervir a reflujo, se separan 18 partes de agua y 1,5 partes de exceso de amina. Se elimina entonces el disolvente a presión reducida y el producto se obtiene como residuo. El producto contiene 10,3% de nitrógeno (teórico 11,3%) y se identifica como el compuesto de la presente invención, en el que R₁ es una mezcla de grupos alcohilo terciarios que tienen por término medio 18 átomos de carbono, R₂ es hidrógeno, R₃ es 2-aminoetilo, X es etileno y D es etileno.

De modo análogo, se prepara un compuesto de la presente invención exactamente igual que el anterior, excepto que R₃ representa 2-hidroxietilo. El producto contiene 8,2% de hidrógeno (teórico 8,4%) y tiene un equivalente neutro de 485 (teórico 498).

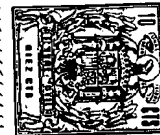
EJEMPLO 2

Preparación de β -[1-(β -aminoetil)-2-imidazolin-2-il]-N,N-dihexadecilacrilamida.

Una solución de ácido N,N-dihexadecilmaleámico (269 partes) y dietilentriamina (55 partes) en 400 partes de xileno se hierve a reflujo durante 3 horas, tiempo en el que 18 partes de agua se separan azeotrópicamente. El xileno se elimina, dejando un residuo de 307 partes de un producto que se identifica como la amidina cíclica de esta invención, en la que R₁ y R₂ son hexadecilo, R₃ es 2-aminoetilo, X es etileno y D es etileno. El producto contiene 8,6% de nitrógeno (9,3% teórico).

De modo análogo, se ha preparado un producto de esta invención en donde R₁ y R₂ son octadecilo, R₃ es 2-aminoetilo, X es etileno-

300307



no y D es etileno; el producto contiene 7,1% de nitrógeno (8,0% teórico).

EJEMPLO 3

Preparación de β -(2-imidazolin-2-il)-N-t-octadecilacrilamida.

5 Una solución de ácido N-t-octadecilmaleámico (43,6 partes) y etilendiamina (6,0 partes) en 86 partes de xileno se calientan a reflujo y el agua se elimina como mezcla azeotrópica. Después de 2 horas, se han eliminado 2,2 partes de capa acuosa y se añaden 3,0 partes de etilendiamina. Se continúa la ebullición a reflujo durante 10 horas, después de lo cual se ha eliminado un total de 5,0 partes de capa acuosa que contiene 3,0 partes de agua y 2,0 partes de amina. Se elimina entonces el xileno por destilación a vacío, quedando 48 partes de producto como residuo. El producto contiene 9,2% de nitrógeno (9,1% teórico). El producto es una amidina cíclica, en la que R₁ es octadecil terciario, R₂ es hidrógeno, R₃ es hidrógeno, D es etileno y X es etenileno.

De igual modo, se ha preparado un producto de esta invención que tiene la misma estructura que el anterior, excepto que R₁ representa octil terciario.

20 También se han preparado de modo análogo los productos de la presente invención, en los que R₁ representa dodecil u octadecil, R₂ es hidrógeno, R₃ es hidrógeno o 2-aminoetilo, X es etenileno y D es etileno.

EJEMPLO 4

25 Preparación de β -[1-(β -aminoetil)-2-imidazolin-2-il]-N-t-tridecilacrilamida.

Se han mezclado juntas 29,1 partes de ácido N-t-tridecilmaleámico (en el que el tridecil representa una mezcla de grupos alcohol terciarios de 12 a 15 átomos de carbono, teniendo por término medio 13 átomos de carbono) y 10,3 partes de dietilentriamina. La tem-

300307



peratura se eleva a unos 80°C y la mezcla se calienta entonces hasta 155°C, por un periodo de 2½ horas, en corriente lenta de nitrógeno. Se destila el agua totalmente y se interrumpe la calefacción. Se enfría la mezcla a unos 100°C y se eliminan los residuos de agua. Se recoge un total de 3,8 partes de destilado que contiene 0,5 partes de amina. El producto se recupera como residuo que corresponde a 35,1 partes y contiene 14,2% de nitrógeno (15,6% teórico). El producto tiene un equivalente neutro de 208 (179 teórico). El producto es una amidina cíclica, en la que R₁ es tridecilo terciario, R₂ es hidrógeno, R₃ es 2-aminoetil, X es etenileno y D es etileno.

De modo análogo, se preparan productos similares de la presente invención, que tienen la misma estructura antes mencionada excepto que, cuando R₃ representa hidrógeno, el producto contiene 12,7% de nitrógeno (13,3% teórico) y tiene un equivalente neutro de 298 (315 teórico) y, cuando R₃ represente 2-hidroxietilo, el producto contiene 10,6% de nitrógeno (11,6% teórico). Estos compuestos son muy activos en el control de enfermedades bacterianas.

EJEMPLO 5

Preparación de 2-(1-β-aminoetil)-2-imidazolin-2-il-N-t-octadecil-1,2,3,6-tetrahidrobenzamida.

Una mezcla de ácido N-t-octadeciltetrahidroftalámico (94,8 partes) y dietilentriamina (20,6 partes) se hierven a reflujo en 367 partes de xileno durante 5 horas. El agua formada se elimina por destilación azeotrópica. Después de 5 horas, se añaden 2,8 partes de dietilentriamina adicional y se continúa la ebullición a reflujo durante 24 horas. Se elimina el xileno a presión reducida y se recupera el producto como residuo. El producto es una amidina cíclica de esta invención, en la que R₁ representa un grupo alcohol que tiene una estructura de alcohol terciario y contiene por término medio 18 átomos de carbono, R₂ es hidrógeno, R₃ es 2-aminoetilo, X es ciclohexenileno y D es etileno.

300307



El producto contiene 9,0% de nitrógeno (10,3% teórico). Es particularmente eficaz como tóxico de la roña de la manzana.

De modo análogo, se han preparado los productos de esta invención en donde R_1 representa una mezcla de grupos alcohol terciarios de 12 a 15 átomos de carbono que tienen por término medio 13 átomos de carbono, R_2 es hidrógeno, R_3 es hidrógeno, 2-hidroxietilo o 2-aminoetilo, X es ciclohexenilo y D es etileno. Cuando R_3 es 2-aminoetilo, el producto contiene 12,8% de nitrógeno (13,5% teórico). Cuando R_3 es 2-hidroxietilo, el producto contiene 11,9% de nitrógeno (11,3% teórico).

EJEMPLO 6

Preparación de β -[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]-N-t-octadecilpropionamida.

Se hierve a reflujo una solución de ácido N-t-octadecilsucinámico (216 partes) y 2-hidroxietilendiamina (52 partes) en 367 partes de xileno. El agua que se forma se elimina como una mezcla azeotrópica durante 15 horas. La capa acuosa contiene 1,3 partes de amina. El xileno se elimina a presión reducida, quedando 260 partes de producto como residuo. El producto contiene 7,6% de nitrógeno (7,6% teórico). Tiene un equivalente neutro de 497 (500 teórico). Es una amidina cíclica en la que R_1 es octadecilo terciario, R_2 es hidrógeno, R_3 es 2-hidroxietilo y X y D son etileno. Este compuesto muestra excelente control de las enfermedades bacterianas y fungoides

De modo análogo, se ha preparado el producto de la presente invención en donde R_1 representa grupos alcohol terciarios que tienen por término medio 18 átomos de carbono, R_2 es hidrógeno, R_3 es hidrógeno y X y D son etileno. Este producto contiene 8,3% de nitrógeno (9,1% teórico).

De modo análogo, en la preparación anterior cuando se sustituye el ácido N-t-octadecilsucinámico con una cantidad equivalente de ácido N-t-octadecilglutarámico, se produce un producto similar en donde X es

300307



trimetileno. Este producto contiene por análisis 71,49% de carbono (72,-76% teórico), 12,26% de hidrógeno (12,53% teórico) y 8,74% de nitrógeno (8,35% teórico). Este compuesto muestra excelente control de las enfermedades fungoides.

5 De modo análogo, un producto, preparado como anteriormente, en donde R₃ representa 2-aminoetilo, contiene 9,1% de nitrógeno (9,2% teórico).

De igual manera, se han preparado las amidinas cíclicas de la presente invención, en donde R₁ representa una mezcla de grupos alcohilo
10 terciarios que contienen de 12 a 13 átomos de carbono, por término medio 13 átomos de carbono, R₂ es hidrógeno, R₃ es hidrógeno, 2-aminoetilo o 2-(2-aminoetil)aminoetilo, y X y D son etileno. Cuando R₃ es 2-aminoetilo, el producto tiene un equivalente neutro de 189 (180 teórico). Cuando R₃ representa 2-(2-aminoetilo)aminoetilo, el producto contiene 15,7 % de nitrógeno (17,3% teórico). Cuando R₃ es hidrógeno, el producto contiene
15 12,7 % de nitrógeno (13,2% teórico) y tiene un equivalente neutro de 298 (315 teórico).

EJEMPLO 7

Preparación de β -[1-(β -aminoetil)-2-imidazolin-2-il]-N-t-butildodecenil-propionamida.
20

Se hierve a reflujo una solución de ácido N-t-butildodecenil-sucínámico (67,8 partes) y dietilentriamina (20,6 partes) en 200 partes de xileno, durante 8 horas, tiempo en el cual se elimina el agua como mezcla azeotrópica. Se añade 2,3 partes de dietilentriamina adicional y se
25 continua hirviendo a reflujo durante 5 horas adicionales. Se separa un total de 8,3 partes de capa acuosa. Se separa la mezcla de reacción, quedando el producto como un residuo de 72 partes. El producto tiene un equivalente neutro de 205 (203 teórico). El producto es la amidina cíclica de esta invención, en donde R₁ es butilo terciario, R₂ es hidrógeno, R₃
30 es 2-aminoetilo, X es dodeceniletileno y D es etileno. Este compuesto es



muy activo en el control de enfermedades bacterianas.

De igual manera, se prepara un producto similar, en el que R_1 representa una mezcla de grupos alcohilo terciarios que contienen de 12 a 15 átomos de carbono, por término medio 13 átomos de carbono, R_2 es hidrógeno, R_3 es hidrógeno, X es dodeceniletieno y D es etileno.

EJEMPLO 8

Preparación de β - $\overline{1}$ -(Y-aminopropilaminoetil)-1,4,5,6-tetrahidropirimidina-2-il $\overline{7}$ -N-t-octadecilacrilamida.

Una solución de ácido N-t-octadecilmaleámico (43,0 partes) y N,N'-bis (Y -aminopropil)etilendiamina (20 partes) en 200 ml de xileno se calienta a reflujo durante $2\frac{1}{2}$ horas. El agua que se forma se elimina por destilación azeotrópica. Después que se han recogido 3,8 partes de agua, el disolvente está eliminado quedando un residuo de 60,3 partes. El producto contiene 11,4% de nitrógeno (11,8% teórico) y es una amida cíclica de esta invención, en la que R_1 es octadecilo terciario, R_2 es hidrógeno, R_3 es -(Y-aminopropil)etilo, X es etenileno y D es trimetileno.

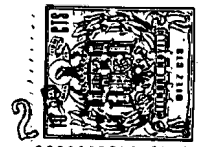
Un compuesto similar puede prepararse del ácido N-t-tridecilsucinámico (31,1 partes) y N,N'-bis(Y -aminopropil)etilendiamina (20 partes).

EJEMPLO 9

Preparación de β - $\overline{1}$ -(β -aminoetil)-2-imidazolin-2-il $\overline{7}$ -N-fenildodecenilpropionamida.

Una solución de ácido N-fenildodecenilsucinámico (36 partes, 0,1 moles) y dietilentriamina (10,3 partes, 0,1 moles) en xileno (100 partes) se calienta a reflujo durante un total de 21 horas, y se elimina el agua azeotrópicamente. Se recoge un total de 3,7 partes de capa acuosa que contiene 3,1 partes de agua. El disolvente xileno se elimina por vacío. Esto también elimina algo de anilina que se desplaza durante la reacción. El residuo tiene menos del 3% de ácido, que se determinó por

300307



valoración con hidróxido potásico alcohólico. El equivalente de neutralización del residuo es 223 (teórico 213). El producto es una amidina cíclica, en la que R_1 es fenilo, R_2 es hidrógeno, R_3 es 2-aminoetilo, X es dodeceniletileno y D es etileno. Muestra excelente control de enfermedades bacterianas.

Se prepara un producto similar en donde R_1 es octilo terciario.

EJEMPLO 10

Preparación de β -[1-(β -aminoetil)-2-imidazolin-2-il]-N-t-octilpropionamida.

Una mezcla de ácido N-t-octilsucinámico (22,9 partes, 0,1 moles) y dietilentriamina (10,3 partes, 0,1 moles) en 150 partes de xileno se calienta a reflujo durante 12 horas. El agua se elimina azeotrópicamente. La capa acuosa que se recoge en el separador de agua pesa 3,7 partes y contiene 3,3 partes de agua. El xileno se elimina de la mezcla de reacción por destilación hasta unos 80°C a 20 mm de mercurio. El residuo (27,4 partes) tiene un equivalente de neutralización de 147 y contiene 18,1% de nitrógeno (18,9% teórico). El producto es una amidina cíclica en la que R_1 es octilo terciario, R_2 es hidrógeno, R_3 es 2-aminoetilo, X es etileno y D es etileno.

EJEMPLO 11

Preparación de β -[1-(β -hidroxietil)-2-imidazolin-2-il]-N-t-octadecilmetilpropionamida.

Una solución de ácido N-t-octadecilmetilsucinámico (44,6 partes, 0,1 moles) e hidroxietiletilendiamina (10,4 partes, 0,1 moles) en xileno (87 partes) se hierve a reflujo y se recoge el agua como un azeótropo. Después de 13 horas, se ha recogido una cantidad teórica de agua (3,6 partes). El disolvente se elimina en vacío aspirador, quedando 52 partes de producto en el que R_1 es octadécilo, R_2 es hidrógeno, R_3 es 2-hidroxietilo, X es metiletileno y D es etileno. El análisis muestra 7,8% de nitrógeno (8,17% teórico).

300307



De modo análogo, un producto preparado como anteriormente, en donde R_3 representa 2-aminoetilo, contiene 10,0% de nitrógeno (10,9% teórico) y tiene un equivalente neutro de 248 (257 teórico).

EJEMPLO 12

5 Preparación de β -[1-(2-aminoetil)-2-imidazolin-2-il]-N-fenilpropionamida.

Se hace reaccionar de forma similar a la del Ejemplo 11, ácido N-fenilsucinámico (19,3 partes, 0,1 moles) y dietilentriamina (10,3 partes, 0,1 moles) en xileno, para obtener un producto en el que R_1 es fe-
10 nilo, R_2 es hidrógeno, R_3 es 2-aminoetilo, X es etileno y D es etileno.

EJEMPLO 13

Preparación de β -[1-(β -aminoetil)-2-imidazolin-2-il]-N-t-octildodece-
nilpropionamida.

Por el método del Ejemplo 11, se hace reaccionar ácido N-t-oc-
15 tildodecenilsucinámico (79 partes, 0,2 moles) en dietilentriamina (20,6 partes, 0,2 moles), para obtener un producto en el que R_1 es octilo terciario, R_2 es hidrógeno, R_3 es 2-aminoetilo, X es dodeceniletileno y D es etileno.

El equivalente de neutralización es 245 (231 teórico).

20 Las amidinas cíclicas de esta invención, y debe entenderse que esta expresión incluye sus sales por adición de ácido, poseen propiedades biocidas y son especialmente útiles como fungicidas y bactericidas agrícolas. Son particularmente destacadas para el control de la roña de la manzana, poseyendo tanto propiedades protectoras como exterminadoras, y mancha bacteriana de hoja. Cuando se utilizan las amidinas
25 cíclicas como pesticidas agrícolas y hortícolas en plantas vivientes, se prefiere que sean relativamente no-fitotóxicas.

Para su empleo como pesticidas, los compuestos de esta invención están generalmente absorbidos en un vehículo o se formulan de forma que los hagan adecuados para la disseminación subsiguiente como pes-
30

300307



ticidas. Por ejemplo las amidinas cíclicas pueden formularse como polvos humectables, concentrados de emulsión, polvos, fórmulaciones granulares, aerosoles o concentrados de emulsión fluidos. En tales fórmulaciones, las amidinas cíclicas están mezcladas con un vehículo sólido o líquido y, cuando se desea, se incorporan agentes de superficie adecuados.

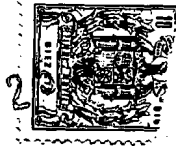
Los compuestos de esta invención pueden disolverse en líquidos miscibles en agua como etanol, isopropanol o acetona, y estas soluciones mezcladas con agua.

Las amidinas cíclicas pueden añadirse o mezclarse con un vehículo de partículas sólidas muy finas, como arcillas, silicatos y carbonatos inorgánicos, sílices y vehículos orgánicos. Se hacen generalmente concentrados en polvo en los que están presentes amidinas cíclicas en el margen de 20 a 80% y éstos se mezclan posteriormente con un sólido adicional de 1 a 20% para aplicación final.

Se hacen fórmulas de polvos humectables incorporando los compuestos de la presente invención con un vehículo sólido finamente dividido y un agente superficial, que puede ser uno o más agentes emulsificantes, humectantes, dispersantes o diseminadores o mezcla de éstos.

Las amidinas cíclicas están generalmente presentes en el margen de 10 a 80% en peso y los agentes superficiales en el de 0,5 a 10% en peso. Agentes emulsificantes y humectantes comúnmente utilizados incluyen los alcohilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos, ácidos grasos y alcohilaminas, alcohilarensulfonatos y dialcohilsulfocinatos; los agentes de extensión incluyen materiales tales como glicerol-manitan-laurato y un condensado de poliglicerol y ácido oleico, modificado con anhídrido naftálico, y agentes dispersantes incluyen materiales como la sal sódica del copolímero del anhídrido maleico y una olefina como el diisobutileno, lignosulfonato sódico y formaldehidonaftaleno-sulfonatos sódicos.

300307



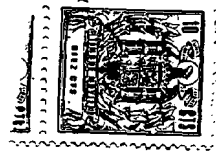
Un método conveniente para la preparación de una fórmula sólida es impregnar la amidina cíclica tóxica en el portador sólido, por medio de un disolvente volátil, como la acetona. De esta manera, pueden también incorporarse medios de ayuda, tales como activadores, adhesivos, 5 nutrientes de plantas, sinérgicos y agentes superficiales varios.

Fórmulas de concentrados de emulsión pueden hacerse disolviendo las amidinas cíclicas de esta invención en un disolvente orgánico agronómicamente aceptable y añadiendo un agente emulsificante soluble en disolvente. Los disolventes adecuados son generalmente inmiscibles en agua y pueden encontrarse en las clases de disolventes orgánicos de hidrocarburos, hidrocarburos clorados, cetonas, ésteres, alcoholes y amidas. Comúnmente se emplean mezclas de disolventes. Los 10 agentes superficiales útiles como agentes emulsificantes pueden constituir un 0,5% aproximado a 10% en peso del concentrado de emulsión y pueden tener carácter aniónico, catiónico o no-iónico. Los Agentes 15 superficiales aniónicos incluyen sulfatos o sulfonatos alcohólicos, sulfonatos y sulfocianatos de alquilareno. Los agentes superficiales catiónicos incluyen sales alcohol amina de ácido graso y alcoholos cuaternarios de ácido graso. Agentes emulsificantes no-iónicos, que pueden utilizarse incluyen aductores de óxido de etileno de alcoholifenoles 20 alcoholos grasos, mercaptantes o ácidos grasos.

La concentración de los ingredientes activos puede variar de 10 a 80%, pero es preferible el margen de 25 a 50%.

Para uso como pesticidas, estos compuestos deberán ser aplicados en una cantidad suficiente para ejercer la actividad biocidal deseada, por técnicas bien conocidas en la especialidad. 25

En pulverizaciones diluidas, estos compuestos pueden aplicarse a concentraciones de 0,06 a 24 gramos de ingrediente activo por litro de pulverizado, generalmente se aplican 0,12 a 12 gramos por litro 30 y preferiblemente 0,15 a 6 gramos por litro. En pulverizaciones más



concentradas, el ingrediente activo se aumenta por un factor de 2 a 12. Con pulverizaciones diluidas, las aplicaciones se hacen generalmente a las plantas hasta que se logra el derrame fuera, mientras que con pulverizaciones más concentradas los materiales se aplican como nieblas.

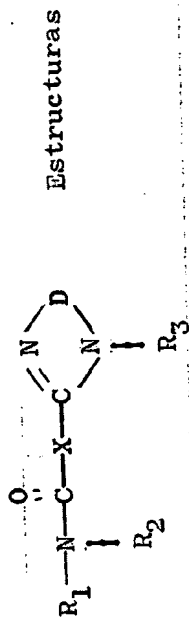
5 Los compuestos de esta invención pueden utilizarse como agentes pesticidas únicamente o pueden utilizarse en unión de otros fungicidas o insecticidas, miticidas y pesticidas comparables.

Formas particularmente eficaces de esta invención se detallan a continuación.

10

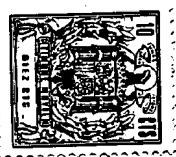
300307

TABLA II



Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	X	D
A	t-C ₈ H ₁₇	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
B	t-C ₈ H ₁₇	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
C	t-C ₁₃ H ₁₇	H	H	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
D	t-C ₁₃ H ₁₇	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
E	t-C ₁₃ H ₁₇	H	(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
F	t-C ₁₈ H ₃₇	H	H	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
G	t-C ₁₈ H ₃₇	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
H	t-C ₁₈ H ₃₇	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
I	C ₆ H ₅	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
J	t-C ₁₈ H ₃₇	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₂ C(CH ₃)H	CH ₂ CH ₂
K	t-C ₁₈ H ₃₇	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ C(CH ₃)H	CH ₂ CH ₂
L	t-C ₄ H ₉	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₂ C(C ₁₂ H ₂₃)H	CH ₂ CH ₂
M	t-C ₈ H ₁₇	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₂ C(C ₁₂ H ₂₃)H	CH ₂ CH ₂

sigue



300307

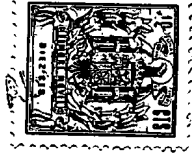
continuación de la TABLA II

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	X	D
N	t-C ₁₃ H ₂₇	H	H	CH ₂ C(C ₁₂ H ₂₃)H	CH ₂ CH ₂
O	C ₆ H ₅	H	H	CH ₂ C(C ₁₂ H ₂₃)H	CH ₂ CH ₂
P	C ₆ H ₅	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH ₂ C(C ₁₂ H ₂₃)H	CH ₂ CH ₂
Q	C ₆ H ₅	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ C(C ₁₂ H ₂₃)H	CH ₂ CH ₂
R	n-C ₁₂ H ₂₅	H	H	CH=CH	CH ₂ CH ₂
S	n-C ₁₂ H ₂₅	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH=CH	CH ₂ CH ₂
T	t-C ₁₃ H ₂₇	H	H	CH=CH	CH ₂ CH ₂
U	t-C ₁₃ H ₂₇	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH=CH	CH ₂ CH ₂
V	t-C ₁₃ H ₂₇	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH=CH	CH ₂ CH ₂
W	n-C ₁₈ H ₃₇	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH=CH	CH ₂ CH ₂
X	t-C ₁₈ H ₃₇	H	H	CH=CH	CH ₂ CH ₂
Y	t-C ₁₈ H ₃₇	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH=CH	CH ₂ CH ₂
Z	t-C ₁₈ H ₃₇	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH=CH	CH ₂ CH ₂
AA	n-C ₁₆ H ₃₃	n-C ₁₆ H ₃₃	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH=CH	CH ₂ CH ₂
AB	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	CH ₂ CH ₂ NH ₂	CH=CH	CH ₂ CH ₂




CH₂CH₂

sigue



300307

continuación de la TABLA II

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	X	D
AD	t-C ₁₃ H ₂₇	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂		CH ₂ CH ₂
AE	t-C ₁₃ H ₂₇	H	CH ₂ CH ₂ OH	"	CH ₂ CH ₂
AF	t-C ₁₈ H ₃₇	H	CH ₂ CH ₂ NH ₂	"	CH ₂ CH ₂
AG	t-C ₁₈ H ₃₇	H	(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ NH ₂	CH=CH	CH ₂ CH ₂ CH ₂
AH	t-C ₁₈ H ₃₇	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
AI	(Clorhidrato del Compuesto H)				
AJ	(Acetato del Compuesto H)				
AK	(t-C ₁₈ H ₃₇ NHCOCH ₂ CH ₂ COOH sal del compuesto H)				

300307



25



Las amidinas cíclicas de esta invención fueron valoradas como fungicidas por la prueba standard de germinación de espóra en portabjeto (ver *Phytopathology*, 33, 627 (1943)), utilizando esporas de Alternaria solani (Alt.), Monilinia fructicola (Mon.), y Stemphylium sacrinaeforme (Stem.). Los valores obtenidos para la concentración en partes por millón (ppm), que controló eficazmente el 50% de las esporas (ED_{50}) se dan en la Tabla III.

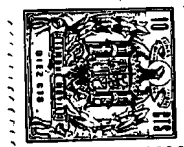
TABLA III

Fungitoxicidades de amidinas cíclicas

10

Compuesto (ver Tabla II)	ED_{50} (ppm)		
	Alt.	Mon	Stem.
A	< 50	< 50	< 50
B	< 1000	< 200	< 1000
15 C	< 200	< 200	< 50
D	< 50	< 50	< 50
E	< 1	< 1	< 1
F	< 1	< 1	< 1
G	< 1	< 1	< 10
20 H	< 50	< 10	< 10
I	< 10	< 50	< 10
J	< 10	< 10	< 1
K	< 10	< 10	< 1
L	< 50	< 50	< 10
25 M	< 50	< 10	< 50
N	< 50	< 50	< 50
O	< 50	< 50	< 200
P	< 50	< 50	< 10
30 Q	< 50	< 50	< 50

300307



continuación de la TABLA III

	Compuesto (ver Tabla II)	ED ₅₀ (ppm.)		
		Alt.	Mon.	Stem
	R	<50	<50	<50
5	S	<50	<50	<50
	T	<50	<50	<50
	U	<50	<50	<50
	V	<50	<200	<50
	W	<50	<50	<50
10	X	<50	<50	<50
	Y	10	<10	<10
	Z	<50	<10	<10
	AA	<1000	<50	<50
	AB	---	<50	<1000
15	AC	<200	<50	<50
	AD	<50	<50	<50
	AE	<200	<200	<200
	AF	<1	<1	<1
	AG	<1	<10	<1
20	AH	<1	<1	<10
	AI	<1	<1	<10
	AJ	<1	<1	<10
	AK	<1000	<200	<50

25

Amidinas cíclicas representativas de esta invención se valoraron para el control de la roña de la manzana a una prueba de tipo protector. En esta prueba, arbolillos de manzana en fase de 4 a 5 hojas se pulverizaron con el producto químico a concentraciones que variaron de 0,075 a 1,2 gramos por litro de pulverizado y después se dejaron secar. Había 4 plantas por tratamiento. Las plantas se inocula-

30

300307



ron entonces con una suspensión conidial de Venturia inaequalis que contiene 30.000 esporas por mililitro. Las plantas inoculadas se incubaron entonces durante la noche a 18,3°C en cámaras de gran humedad. A continuación, se mantuvieron en el invernadero a 21,1°C, hasta que aparecieron lesiones de roña de manzana, 8 a 11 días después. Se calculó el control por ciento de la roña de manzana a partir del número de lesiones en las plantas tratadas y de aquéllas en controles no tratados. El control patógeno por ciento se da a continuación en la Tabla IV.

TABLA IV

Pruebas del fungicida protector de roña de la manzana

Control por ciento de la roña de la manzana a:

Compuesto	454 grs.	114grs	56,8grs	28,1grs
(Ver Tabla II)				
C	95	86		
D	88	35		
E	91	37		
F	100	99		
G	100	94	82	
H	100	99	99	92
L	99	54		
N	91	67		
R	100	95		
S	56	38		
T	94	44		
U	90	47		
V	93	79		
W	96	69		
X	100	96	87	

300307



continuación de la TABLA IV

Pruebas del fungicida protector de roña de la manzana

Control por ciento de la roña de la manzana a:

Compuesto		454grs.	114grs	56,8grs	28,1grs
5	(Ver Tabla II)				
	Y	97	86	88	
	Z	98	92	74	
	AA	95	61		
	AB	56			
10	AC	83	63		
	AD	78	42		
	AE	73	54		
	AF	100	96	95	
	AG	100	97	49	
15	AH		91	86	
	AK		100	92	

Compuestos representativos de esta invención se valoraron en un ensayo de invernadero, en el que se midió su valor en la exterminación de la roña de la manzana. En este ensayo, arbolillos de manzana fueron inoculados con una suspensión conidial de esporas de roña de la manzana, luego se dejaron incubar durante la noche a temperatura y humedad controladas, después de lo cual las plantas se mantuvieron en el invernadero hasta que aparecieron las lesiones. En este momento, las plantas de manzana enfermas se pulverizaron con suspensiones acuosas de las amidinas cíclicas en una serie de dosis. Unos 5 días después, se determinó la cantidad de exterminación por el cambio de color y encrespadura de las lesiones y se calculó el porcentaje de exterminación. Los resultados se dan en la Tabla V.

300307



TABLA V

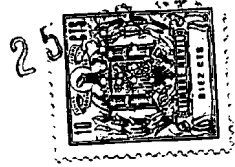
Ensayos del fungicida exterminador de la roña de la manzana
Exterminación por ciento de la roña
de lamanzana a:

5	Compuesto (ver Tabla II)	907grs	454grs	227grs
	C		93	86
	D	50		
	E	90		
10	G	70	41	
	H		89	71
	L	51		
	N	61		
	R	81	37	
15	T	65		
	U	50	32	
	V	64		
	X	78		
	Y	57		
20	Z	44	31	
	AE	85		
	AF	68	55	
	AG	76	75	
	AH		83	48
25	AK		57	

En este ensayo, el gliodin, un fungicida comercial a base de 2-heptadecilimidazolina, cuando se empleó 2,5 y 1,5 litros de una solución al 30% por 1000 litros de pulverizado, no mostró extirminación esencial de la roña de la manzana.

30

300307



Se valoraron amidinas cíclicas representativas para el control de la roña de la manzana en un tipo de ensayo exterminador, en el que se midió un fenómeno conocido por "kick-back. En este ensayo, se inocularon arbolillos de manzana con una suspensión conidial de Venturia inaequalis y se dejó luego incubar durante la noche en cámaras de humedad a 18,3°C. Veinticuatro horas después, las plantas se pulverizaron hasta derrame con una suspensión acuosa del ensayo químico a una concentración de 1,2 gramos por litro de pulverizado. Las plantas se mantuvieron en un invernadero durante unos 11 días para dejar desarrollarse las lesiones patógenas. El control patógeno por ciento se calculó del número de lesiones de roña que se desarrollaron en las plantas de control (no tratadas) y en las plantas tratadas. La Tabla VI dá los resultados.

TABLA VI

Ensayos fungicidas de la roña de la manzana de "kick-back" a las 24 horas

Control por ciento de roña de la manzana a:

Compuesto

(Ver Tabla II)

907grs

454grs

227grs

20

C

90

D

89

49

H

89

L

59

U

51

51

25

AH

97

76

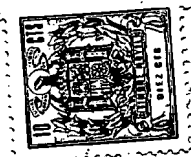
AK

84

En este ensayo, el gliodin, a una concentración de 2,5 litros de una solución al 30% en 1000 litros de agua, no dió esencialmente control.

30

300307



El ensayo de "kick-back" muestra que las amidinas cíclicas representativas de esta invención darán excelente control patógeno de la roña de la manzana que se ha establecido durante 24 horas, a velocidades de aplicación prácticas.

5 Compuestos representativos de esta invención se valoraron para el control del pulgón del tomate tardío, en un ensayo tipo de persistencia. En esta valoración, plantas de tomate en fase de cuatro hojas se pulverizaron hasta derrame con suspensiones de los agentes a valorar en una series de dosis y se dejaron secar. Se sometieron entonces a una niebla pesada durante la noche y, a continuación de esto, se colocaron en una habitación iluminada de ensayo mantenida a 23,9°C durante 4 días. Las plantas se inocularon con una suspensión de 30.000 esporas por mililitro de Phytophthora infestans y las esporas se incubaron manteniéndolas a unos 11,1°C y 100% de humedad relativa durante unas 22 horas. Las plantas se mantuvieron entonces en la habitación iluminada de ensayos durante unas 24 horas hasta que se desarrollaron las lesiones patógenas, y se contaron las lesiones. De las cuentas a diferentes dosis, se calcularon los valores ED₅₀ y ED₉₀; es decir, la dosis en partes por millón que da el 50 y 90% de control patógeno.

20 Los resultados se dan a continuación en la Tabla VII en comparación con el maneb, uno de los mejores fungicidas comerciales utilizado para el control del pulgón del tomate tardío.

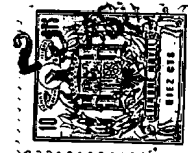
TABLA VII

Ensayos de persistencia fungicidas del pulgón del tomate tardío

25 Compuesto (Ver Tabla II)	Partes por millón que dan	
	ED ₅₀	ED ₉₀
D	383	1599
R	226	1140
maneb	300	1163

30 De este modo, los compuestos representativos de esta inven-

300307



ción son excelentes para el control del pulgón del tomate tardío.

De manera análoga al mencionado ensayo del pulgón del tomate tardío, se valoraron las amidinas cíclicas representativas en su actividad en el control del pulgón del tomate temprano. En este ensayo, se utiliza para la inoculación, una suspensión de 25.000 a 30.000 esporas por mililitro de Alternaria solani y las lesiones patógenas se desarrollan en unas 24 horas. Los resultados se dan en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Ensayos de persistencia fungicidas del pulgón del tomate temprano

Compuesto (Ver Tabla II)	partes por millón que dan	
	ED ₅₀	ED ₉₀
E	242	889
F	177	904
Z	198	838
AF	575	4040
AG	126	3212
AI	447	2940
maneb	124	604

Se ha demostrado que las amidinas cíclicas representativas de esta invención dan un buen control del pulgón del tomate temprano.

Se ha encontrado que las amidinas cíclicas de esta invención dan buen control de la mancha bacteriana de hoja de la pimienta, organismo causante de la cual es la Xanthomonas vesicatoria. En este ensayo de valoración, plantas de la pimienta, en fase de 4 a 5 hojas, se pulverizan con una serie de dosis del compuesto ensayado, se dejan secar, se mantienen después durante la noche bajo luz para producir estomas abiertas. A la mañana siguiente las plantas se inoculan con una suspensión de X. vesicatoria y se ponen inmediatamente en una in-

300307



5 cubadora a 23,9°C y mucha humedad y se mantienen durante, por lo me-
 nos, 4 horas. Se colocan entonces las plantas en un invernadero has-
 ta que aparecen las manchas bacterianas de la hoja 5 a 7 días después.
 Se cuentan las lesiones en las plantas tratadas y los controles no tra-
 tados y se calcula el control por ciento.

La Tabla IX dá los resultados obtenidos con amidinas cícli-
 cas típicas.

TABLA IX

Ensayos bacterianos de mancha de hoja de la pimienta

10	Compuesto (ver Tabla II)	control por ciento a:	
		454grs	227grs
	C	83	51
	D	62	58
	F	99	95
15	G	85	77
	H	96	89
	J	76	83
	K		76
	L	96	94
20	P	79	
	Q		71
	R	86	75
	T	47	
	U	67	58
25	V	55	50
	Y	53	
	AA	55	
	AC	85	
	AD	51	
30	AF		49
	AG	53	
	AI		94
	AJ		92

3 0307



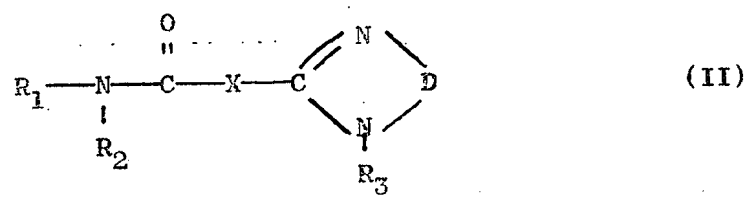
En una variación del ensayo para el control de la mancha bacteriana de hoja, se valoraron las amidinas cíclicas en persistencia. En este ensayo, después que los compuestos fueron pulverizados, las plantas fueron aireadas en una niebla densa durante la noche y después inoculadas. En este ensayo de persistencia, se mostró que el control por ciento se incrementaba algo.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 29 de mayo de 1963 bajo el número 283.981, 29 de mayo de 1963 nº 284.025 y 2 de marzo de 1964 nº 548.757, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1. Un procedimiento para preparar una composición agrícola adaptada para controlar hongos y bacterias fitopatógenicos, caracterizado por mezclar, (a) una amidina cíclica que tiene la fórmula



en donde R₁ individualmente es alcohol de 1 a 24 átomos de carbono, fenilo, naftilo, bencilo o fenilo alcohol sustituido, naftilo o bencilo en que los sustituyentes alcohol totales contienen hasta un máximo de 6 átomos de carbono; R₂ individualmente es hidrógeno o alcohol de 1 a 24 átomos de carbono; ó R₁ y R₂ colectivamente forman con el átomo de nitrógeno al que están unidos un anillo morfolino, tiamorfolino, piperidino o pirrolidino; R₃ es hidrógeno, 2-hidroxi-etilo, 2-amino-etilo, 2-hidroxi-propilo, 3-hidroxi-propilo, 3-aminopropilo, 2-(2-aminoetil)aminopropilo, 3-(2-aminoetil)amino-etilo ó 2-(3-aminopropil)amino-etilo;

300307



X es etenileno, etileno, trimetileno, etileno alcohol o alquencil sustituido que tiene un total de hasta 20 átomos de carbono como máximo, 1,2-cicloetileno, 1,2-ciclohexenileno, 1,2-ciclohexileno alcohol sustituido y 1,2-ciclohexenileno que tiene un total de hasta 16 átomos de carbono como máximo, 3,6-metano-1,2-ciclohexileno ó 3,6-metano-1,2-ciclohexenileno; y D es 1,2-ciclohexileno o una cadena saturada divalente de 2 ó 3 átomos de carbono cuyas valencias disponibles están satisfechas por hidrógeno o alcohol o combinaciones de los mismos en las que dichos grupos alcoholos tienen un total de hasta 12 átomos de carbono como máximo, o una sal por adición de ácido de dicha amidina, con (b) un vehículo.

2.Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por mezclar una amidina cíclica de fórmula (II) en que R_1 representa un grupo alcoholo terciario de 4 a 24 átomos de carbono y R_2 y R_3 son como se ha definido anteriormente, o una sal por adición de ácido de dicha amidina, y un vehículo.

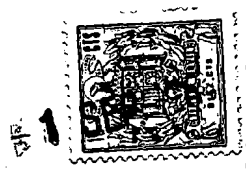
3.Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por mezclar una amidina cíclica de fórmula (II) en que R_1 representa un grupo alcoholo terciario con un término medio de 13 átomos de carbono y R_2 y R_3 son como se ha definido anteriormente, o una sal por adición de ácido de dicha amidina, y un vehículo.

4.Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por mezclar una amidina cíclica de fórmula (II) en donde R_1 representa un grupo alcoholo terciario de 4 a 24 átomos de carbono, R_2 y R_3 son hidrógeno, D es etileno y X es etileno o etenileno, o una sal por adición de ácido de dicha amidina, y un vehículo.

5.Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por mezclar una amidina cíclica de fórmula (II) en que R_1 representa un grupo alcoholo terciario de 4 a 24 átomos de carbono, R_2 es hidrógeno, X y D son etileno y R_3 es 2-hidroxietilo o 2-aminoetilo, o una sal por adición de ácido de dicha amidina, y un vehículo.

6.Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por mezclar una amidina cíclica de fórmula (II) en que R_1 representa un grupo alcoholo terciario de 4 a 24 átomos de carbono, R_2 es hidrógeno, X y D son etileno y R_3 es 2-hidroxietilo o 2-aminoetilo, o una sal por adición de ácido de dicha amidina, y un vehículo.

300307



5 terizado por mezclar una amidina cíclica de fórmula (II), en que R_1 representa un grupo alcohol terciario con un termino medio de 18 átomos de carbono, R_2 es hidrógeno, X y D son etileno y R_3 es 2-hidroxi-etilo o 2-aminoetilo, o una sal por adición de ácido de dicha amidina, y un vehículo.

7. Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por mezclar una amidina cíclica de fórmula (II), en donde R_1 representa un grupo alcohol terciario de 4 a 24 átomos de carbono, R_2 es hidrógeno, R_3 es 2-aminoetilo ó 2-hidroxi-etilo, X es ciclohexenileno, etenileno o dodecilenileno, y D es etileno, o una sal por adición de ácido de dicha amidina, y un vehículo.

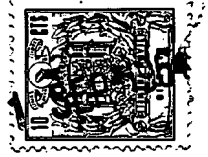
8. Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por mezclar una amidina cíclica de fórmula (II), en que R_1 representa un grupo alcohol terciario con un termino medio de 13 átomos de carbono, R_2 es hidrógeno, R_3 es 2-aminoetilo, o 2-hidroxi-etilo, X es ciclohexenileno, etenileno o dodecilenileno, y D es etileno, o una sal por adición de ácido de dicha amidina, y un vehículo.

9. Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por mezclar una amidina cíclica de fórmula (II), en donde R_1 es fenilo, R_2 es hidrógeno, R_3 es 2-aminoetilo, X es dodecilenileno, y D es etileno o una sal por adición de ácido de dicha amidina, y un vehículo.

10. Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por mezclar una amidina cíclica de fórmula (II), en donde R_1 es butilo terciario, R_2 es hidrógeno, R_3 es 2-aminoetilo, X es dodecilenileno, y D es etileno, o una sal por adición de ácido de dicha amidina, y un vehículo.

11. Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por mezclar una amidina cíclica de fórmula (II), en donde R_1 es alcohol terciario con un término medio de 13 átomos de carbono

300307



una sal por adición de ácido de dicha amidina.

13. Un método de acuerdo con el punto 12 caracterizado por aplicar al follaje dicha composición agrícola en una pulverización.

5

14. Un método de acuerdo con el punto 12 destinado para el control de hongos fitopatógenos caracterizado por pulverizar sobre los lugares a proteger una cantidad eficaz de dicha composición agrícola.

10

15. Un método de acuerdo con el punto 12 destinado al control de bacterias fitopatógenas, caracterizado por pulverizar sobre los lugares a proteger una cantidad eficaz de dicha composición agrícola.

15

16. Un método de acuerdo con el punto 12 destinado al control de la Venturia inaequalis en el follaje y frutos de los manzanos, caracterizado por pulverizar sobre los lugares a proteger una cantidad eficaz de dicha composición agrícola.

17. UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION AGRICOLA ADAPTADA PARA CONTROLAR HONGOS Y BACTERIAS FITOPATOGENICOS.

20

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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 SEP. 1964

P. A.

300307