



322604.153

P.- 1084 Sp.

- 4 FEB 1960

322604

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES PESTI
CIDAS".

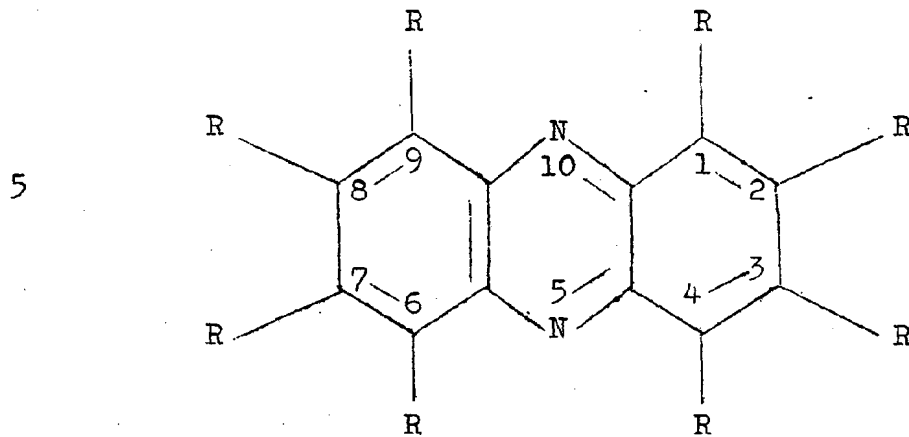
=====

La presente invención se refiere a composicio-
nes pesticidas que contienen ciertos derivados de fenazina.
La presente invención se refiere también a nuevos deriva-
dos de fenazina, y a métodos para prepararlos. Las compo-
5 siciones de la presente invención tienen actividad acari-
cida, fúngica o herbicida, o una combinación de estas ac-
tividades. La presente invención se refiere también a mé-
todos para combatir a los ácaros, hongos y malas hierbas.

Las composiciones pesticidas según la presente
10 invención comprenden como ingrediente activo un derivado



de fenazina de la siguiente fórmula general:



o sus mono- o di-N-óxidos, donde cada R representa individualmente un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo alcoholo, arilo, aralcoholo, o alcarilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido, o un grupo alcoxi, hidroxilo, ciano, tiocianato, azido, nitro, amino o amino sustituido; o donde dos de los sustituyentes R de átomos de carbono adyacentes pueden representar, con tales átomos de carbono, un anillo bencénico que puede llevar sustituyentes halógeno y/o alcoholo.

20 Los grupos alcoholo, arilo, alcarilo y aralcoholo antes mencionados pueden contener, cada uno, hasta 25 átomos de carbono, pero se prefieren de hasta 8, y cada grupo puede llevar uno o más sustituyentes halógeno o hidroxilo. El grupo alcoholo y la parte alcohólica de los grupos alcarilo y aralcoholo pueden tener una cadena de carbono recta o ramificada. Para mayor conveniencia, el grupo alcoxi antes mencionado contiene hasta 14 átomos de carbono.

30 Se ha hallado que ciertas composiciones de la presente invención son útiles para combatir a los ácaros,

322604



particularmente al Tetranychus telarius (ácaro araña roja de invernadero), y a los hongos. Las composiciones que presentan la mayor actividad acaricida y/o fúngica son aquellas que contienen como ingrediente activo una halofenazina o alcoholifenazina.

Otras composiciones de la presente invención tienen actividad herbicida útil, y se prefieren aquellas que contienen como ingrediente activo una alcohol-, halo- o alcoxifenazina.

La Tabla 1 indica el tipo de actividad que posee un cierto número de nuevos derivados de fenazina que tienen la anterior fórmula; los símbolos X, O y n.e. significan respectivamente "activo", "relativamente inactivo, y "no ensayado).

Tabla 1.

<u>Ingrediente activo</u>	<u>acaricida</u>	<u>herbicida</u>	<u>fúngico</u>
1,4-dibromofenazina	X	X	X
1,2,3-triclorofenazina	X	n.e.	n.e.
1,2,4-triclorofenazina	X	O	X
2-etilfenazina	X	X	X
1-isopropilfenazina	X	X	n.e.
2-isopropilfenazina	X	X	X
5,10-dióxido de 2-isopropilfenazina	X	X	n.e.
2-n-butilfenazina	X	X	X
2-n-pentilfenazina	X	X	X
2-n-hexilfenazina	X	X	X
2-n-heptilfenazina	X	X	O
1-metil-3-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina	X	O	X

322604



Tabla 1 (Cont.)

	<u>Ingrediente activo</u>	<u>acaricida</u>	<u>herbicida</u>	<u>fúngico</u>
	2-metil-7(u 8)-terc-octilfenazina	O	O	X
	1,4-dimetilfenazina	X	n.e.	X
5	5-óxido de 1,4-dimetilfenazina	X	n.e.	n.e.
	2,3-dimetil-7-terc-octilfenazina	O	O	X
	1,7(u 8)-dimetilfenazina	X	X	X
	1-metil-3-terc-laurilfenazina	X	X	X
	2,3,7-trimetilfenazina	X	n.e.	O
10	1,3-diisopropilfenazina	X	X	X
	2-n-propoxifenazina	X	X	X
	2-n-butoxifenazina	X	X	X
	2-n-pentiloxifenazina	O	X	X
	2-azidofenazina	X	n.e.	n.e.
15	1,2,3,4-tetrafluoro-7-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina	O	X	O
	2-tiocianofenazina	n.e.	n.e.	O
	2-terc-octil-7(u 8)-cloro-fenazina	X	O	X
20	1-bromo-3-terc-octilfenazina	X	O	X
	1-cloro-3-terc-octilfenazina	X	O	X

La Tabla 2 indica el tipo de actividad que posee un cierto número de derivados conocidos de fenazina, que tienen la anterior fórmula; los símbolos X, O y n.e. significan respectivamente "activo", "relativamente inactivo", y "no ensayado".

322604



Tabla 2

	<u>Ingrediente activo</u>	<u>acaricida</u>	<u>herbicida</u>	<u>fúngico</u>
	fenazina	X	X	X
	1-clorofenazina	X	X	X
5	5-óxido de 1-clorofenazina	X	X	n.e.
	2-clorofenazina	X	X	X
	5,10-dióxido de 2-clorofenazina	O	X	n.e.
	2-bromofenazina	X	X	X
	2-yodofenazina	X	n.e.	n.e.
10	2-fluorofenazina	X	n.e.	X
	5-óxido- de 2-fluorofenazina	X	n.e.	n.e.
	1,4-diclorofenazina	X	X	X
	1,2-diclorofenazina	X	X	X
	5-óxido de 1,2-diclorofenazina	O	X	X
15	1,3-diclorofenazina	X	n.e.	X
	5-óxido de 1,6-diclorofenazina	X	X	n.e.
	1,9-diclorofenazina	O	O	X
	5-óxido de 1,8-diclorofenazina	X	O	O
	1,4,6-triclorofenazina	O	O	X
20	1,2,9-triclorofenazina	O	O	X
	5-óxido de 1-hidroxifenazina	X	X	n.e.
	1-hidroxifenazina	X	O	O
	2-hidroxifenazina	X	X	O
	1-metilfenazina	X	X	X
25	2-metilfenazina	X	X	X
	5-óxido de 2-metilfenazina	X	X	O
	2-terc-butyl-fenazina	X	X	X
	5,10-dióxido de 2-terc.-butilfena- zina	X	X	n.e.

322604



Tabla 2 (Cont.)

	<u>Ingrediente activo</u>	<u>acaricida</u>	<u>herbicida</u>	<u>fúngico</u>
	2-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fe-			
	nazina	X	O	X
5	2,3-dimetilfenazina	X	X	X
	1,3-dimetilfenazina	X	X	n.e.
	1-metoxifenazina	X	X	X
	2-metoxifenazina	X	X	X
	5-óxido de 2-metoxifenazina	X	X	O
10	1,7-dimetoxifenazina	X	X	n.e.
	2-cianofenazina	X	n.e.	n.e.
	1,2-benzofenazina	X	X	X
	2-etoxifenazina	X	X	X
	2-dimetilaminofenazina	O	X	n.e.

15 Algunos de los nuevos compuestos relacionados en la Tabla 1 se pueden preparar por métodos conocidos. Sin embargo, otros nuevos compuestos se pueden preparar por modificaciones de métodos conocidos, o por nuevos métodos de síntesis.

20 Según un aspecto de la presente invención, un método nuevo para preparar derivado de fenazina que tiene la anterior fórmula general comprende: hacer reaccionar la o-feniléndiamina adecuada con el catecol adecuado, en un medio líquido, en presencia de un óxido metálico. Pre-

25 feriblemente, el medio líquido es un disolvente de la o-feniléndiamina y del catecol. Son ejemplos de disolventes adecuados el benceno, tolueno, éteres, y fracciones ligeras del petróleo. El dióxido de manganeso es un óxido metálico preferido. El derivado de fenazina producido se

30 puede aislar de la mezcla de reacción de cualquier forma



usual. Por ejemplo, se obtuvo 2-isopropilfenazina añadien
do lentamente una solución de o-feniléndiamina y 4-isopro
pilocatecol en benceno a una mezcla, enérgicamente agitada,
de dióxido de manganeso en benceno. La reacción se comple
5 tó al cabo de 3 horas. El producto se recuperó y purificó
mediante cromatografía. Después de cristalizar se obtuvié
ron cristales amarillos pálidos.

Entre otros métodos para preparar los nuevos de
rivados de fenazina se incluye la reacción de la o-fenilén
10 diamina adecuada con el catecol adecuado, a alta tempera
tura durante un cierto número de días, y la posterior oxi
dación con un óxido metálico, por ejemplo óxido mercúrico.

Los compuestos de fenazina conocidos se pueden
preparar según métodos conocidos de síntesis, por ejemplo
15 los indicados en "Chemistry of Carbon Compounds" (La quí
mica de los compuestos de carbono), Vol. IV, por E.H.
Rodd, y en "The Chemistry of Heterocyclic Compounds -
Phenazines" (La química de los compuestos heterocíclicos -
Fenazinas), por Swan y Felton, o por los métodos antes
20 descritos.

Las composiciones pesticidas de la presente in
vención pueden contener un vehículo que puede ser sólido
o líquido, y que puede ser de origen sintético o natural.
Entre los vehículos sólidos se pueden incluir las arci
25 llas, silicatos, óxidos de silicio hidratados sintéticos,
resinas, ceras, materiales poliméricos sintéticos, o sus
tancias elementales. Son ejemplos de vehículos líquidos el
agua, alcoholes, cetonas, hidrocarburos aromáticos, hidro
carburos clorados, fracciones adecuadas del petróleo, y
30 sulfóxido de dimetilo.



En las composiciones de la presente invención se pueden incorporar agentes tensoactivos, estabilizantes, abonos, y/o otros pesticidas.

5 Las composiciones de la presente invención se pueden formular como polvos humedecibles, polvos, gránulos, concentrados, soluciones, concentrados emulsificables o emulsiones usuales o invertidas.

10 La presente invención se refiere también a un método para combatir a los ácaros, hongos o malas hierbas, poniendo a dichos ácaros, hongos o malas hierbas en contacto con una composición pesticida o un derivado de fenazina tal como se han descrito antes. Además, la presente invención se refiere a un método para mejorar los rendimientos de las cosechas, el cual comprende: aplicar
15 un derivado de fenazina, o una composición, tal como se han especificado antes, a un área de cosechas, antes o después de sembrar las cosechas, o antes o después de la emergencia de la cosecha.

20 La actividad pesticida de las composiciones de la presente invención se demuestra por los siguientes ensayos.

A. Actividad acaricida

25 Se pulverizaron sobre discos de hojas, cortados de plantas de judías, unas composiciones que contenían el derivado de fenazina a ensayar, en una solución acuosa que contenía 5,0% en peso de acetona y 1,0% en peso de un agente tensoactivo. Una hora después de pulverizar, cada disco se infestó con 10 ácaros araña roja adulta (Tetranychus telarius), y se hicieron recuentos de la mortalidad
30 24 horas después de la infestación. El agente tensoactivo

322604



fue isooctilfenoxipolietoxietanol, del que se dispone en el comercio bajo el nombre registrado Triton X-100. Usando composiciones que tenían diferentes concentraciones del derivado de fenazina se determinó el valor LD₅₀, es decir, la concentración necesaria para matar el 50% de los ácaros araña. Los resultados expuestos en la tabla son los valores del índice de toxicidad (IT), donde

$$IT = \frac{LD_{50} \text{ normal}}{LD_{50} \text{ del derivado de fenazina}} \times 100$$

Como insecticida normal se usó metil-paratión.

Tabla 3

Nombre	Indice de toxicidad
2-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina	200
1-metil-3-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina	500
1,4-dimetilfenazina	650
1,2-benzofenazina	300
1,4-diclorofenazina	450
Metil-paratión	100

Por la Tabla 3 se verá que la 1,4-diclorofenazina, 1,4-dimetilfenazina, 1-metil-3-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina y 2-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina mostraron una actividad acaricida considerablemente mayor que la del metil-paratión (acaricida ya establecido), y son de particular interés.

322604



B. Actividad fúngica

Mediante un molino de micras en húmedo se prepararon suspensiones acuosas que contenían de 50 a 300 ppm del derivado de fenazina a ensayar, y hasta 50 ppm de un agente humectante. El agente humectante usado fue el isooctilfenoxipolietoxietanol, del que se dispone en el comercio con el nombre registrado de Triton X-100. Las composiciones se pulverizaron sobre plantas de pepino libres de hongos, teniendo cada una de las plantas dos hojas verdaderas totalmente expandidas. Sobre cada planta se pulverizaron de 15 a 20 ml de la composición. 24 horas después de la pulverización se inocularon las plantas con esporas secas del mildiú pulverulento (*Erysiphe cichoracearum*), obtenidas por cepillado de hojas de pepino muy infestadas. Las plantas se mantuvieron durante 10 días a de 21 a 25°C., y después se efectuaron evaluaciones de la enfermedad en las dos hojas tratadas de cada planta. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 4, donde A representa un control mayor del 90% del mildiú pulverulento del pepino, a una concentración de derivado de fenazina igual a 50 ppm.; B representa un control mayor del 90% del mildiú pulverulento del pepino, a de 50 a 100 ppm; C representa un control mayor del 90% del mildiú del pepino, a de 100 a 300 ppm.

322604

-4 F

Tabla 4

	<u>Nombre</u>	<u>Actividad fúngica</u>
	2-metilfenazina	A
	1,4-diclorofenazina	A
5	2-isopropilfenazina	A-B
	2-terc-butilfenazina	A
	2-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina	A
	1,3-diisopropilfenazina	A
	1,7-dimetilfenazina	B
10	1,2-diclorofenazina	B
	1,4,6-triclorofenazina	B
	1,2,9-triclorofenazina	B
	5-óxido de 1,2-diclorofenazina	B
	1,9-diclorofenazina	B
15	2-metil-7-terc-octilfenazina	B

Se verá que, entre otros, la 1,4-diclorofenazina y la 2-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina muestran un orden más elevado de actividad fúngica, y son de particular interés.

20

C. Actividad herbicida

La actividad herbicida de las composiciones de la presente invención se ensayó usando el siguiente intervalo representativo de plantas: avena (A), ballico (B), maíz (M), guisante (G), remolacha azucarera (RA), linaza (L), y mostaza (MO).

25

30

25-I-66

Los ensayos corresponden a dos categorías: ensayos de pre-emergencia y de post-emergencia. Los ensayos de pre-emergencia implican la pulverización sobre el terreno en el que se acaban de sembrar las semillas de las

322604



especies de plantas antes mencionadas. Los ensayos de post-emergencia se dividen además en ensayos de empapamiento del terreno y de pulverización sobre las hojas, operaciones que no requieren explicación, y que se efectúan después de la emergencia de los brotes. A continuación se indican detalles de los ensayos.

Cada composición contenía los siguientes ingredientes:

Acetona	40% en volumen
10 Agua	60% en volumen
Agente tensoactivo	0,5% en peso
Derivado de fenazina	cantidades variables

El agente tensoactivo usado fue un alcohol de poliéter alcohilarílico del que se dispone en el comercio con el nombre registrado de Triton X-155.

Las semillas de las especies de plantas antes mencionadas se sembraron y dejaron germinar en compuesto John Innes tratado con vapor de agua.

En los ensayos de pulverización sobre el terreno que llevaba los brotes se sometió a pulverización con un volumen equivalente a 467 litros/Ha. y se empapó con un volumen equivalente a 9350 litros/Ha. En los ensayos de pulverización sobre hojas, unos brotes similares de plantas se sometieron a pulverización con un volumen equivalente a 467 litros/Ha. También se efectuaron ensayos de control en los que el terreno sembrado, el terreno que tiene brotes de plantas, y las plantas, se trataron con las mismas composiciones, pero que no contenía ingrediente activo.

El efecto de fitotoxicidad del compuesto aplica

322604

- 4 FEB



do se evaluó determinando la reducción de peso, en fresco, del tallo y la hoja de las plantas tratadas, en comparación con las plantas de control, y representando una curva de regresión que relaciona la inhibición del crecimiento (IC) y la dosis de compuesto aplicado. En la Tabla 5 se muestra la dosis necesaria para una inhibición del crecimiento del 50 y 90% (es decir, el peso de compuesto necesario para obtener una reducción del peso, en fresco, de la hoja y tallo de la planta igual al 50 o al 90%), expresándose la dosis en kilos por hectárea; X, Y y Z representan dosis mayores de 11,2, 14 y 22,4 kg/Ha, respectivamente.

322604

Tabla 5

Ingrediente activo	Ni-vel de C.C. %	Dosis de inhibición de crecimiento, kg/Ha																			
		Semillas							Plantas												
		Pre-emergencia							Post-emergencia												
		Pulverización sobre el terreno							Empapamiento del terreno												
M	A	B	G	L	MO	RA	M	A	B	G	L	MO	RA	M	A	B	G	L	MO	RA	
1-clorofenazina	50	4,6	10,0	3,03	5,15	2,69	1,79	2,47	1,12	10,5	1,12	1,91	1,12	1,12	Z	19,1	11,2	Z	5,85	4,93	2,58
	90	X	X	5,15	X	4,82	6,28	5,73	X	10,5	1,12	X	1,12	1,12	Z	Z	Z	Z	Z	13,8	7,18
2-clorofenazina	50	X	X	3,03	X	2,47	5,28	3,59	1,68	1,23	1,12	2,24	1,12	1,12	Z	17,9	18,5	Z	8,65	2,8	3,81
	90	X	X	X	X	5,5	X	X	7,73	X	1,35	X	1,12	1,12	Z	Z	Z	Z	Z	11,65	15,2
5,10-dioxido de 2-clorofenazina	50	X	X	6,28	X	3,03	8,08	6,73	X	X	X	X	2,8	2,8	Z	1,49	Z	Z	18,8	Z	Z
	90	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	Z	X	Z	Z	Z	Z	Z
2-bromofenazina	50	X	X	X	X	6,73	X	X	X	X	8,3	X	1,46	0,45	Z	0,11	Z	Z	Z	12,2	2,25
	90	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	2,46	8,3	Z	8,3	Z	Z	Z	Z	3,92
1,2-diclorofenazina	50	X	X	X	X	X	X	10,3	X	8,5	X	X	1,01	3,25	Z	1,34	Z	Z	Z	Z	Z
	90	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	2,46	X	Z	3,03	Z	Z	Z	Z	Z
5-óxido de 1,2-diclorofenazina	50	X	7,2	X	X	X	X	X	5,72	X	X	11,0	3,48	2,46	Z	2,13	Z	Z	Z	Z	Z
	90	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	7,95	8,85	Z	6,85	Z	Z	Z	Z	Z
1,4-diclorofenazina	50	X	X	X	X	X	X	X	8,65	X	X	X	4,49	X	Z	1,35	Z	Z	Z	Z	Z
	90	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	Z	X	Z	Z	Z	Z	Z
1-metilfenazina	50	3,14	X	2,92	2,8	1,01	1,23	1,68	0,34	1,12	0,34	4,26	0,11	0,11	Z	0,11	11,4	Z	2,02	2,02	1,12
	90	3,15	X	5,38	7,63	2,69	7,85	3,59	X	X	2,24	X	0,79	0,56	Z	0,22	Z	Z	Z	Z	5,95

322604

Tabla 5 (Cont.)

Ingre- diente activo	Ni- vel de I.C. %	Dosis de inhibición de crecimiento, kg/Ha																				
		Semillas							Plantas													
		Pre-emergencia							Post-emergencia													
		Pulverización sobre el terreno			Pulverización sobre hojas				Empapamiento del terreno			Empapamiento del terreno										
M	A	B	G	L	MO	RA	M	A	B	G	L	MO	RA	M	A	B	G	L	MO	RA		
2-metil- nazina	50 90	X	X	2,47 10,6	X	2,02 6,15	4,6 11,2	2,91 X	4,12 5,38	4,12 4,12	4,12 4,12	4,12 4,12	4,12 4,12	Z	Z	Z	Z	Z	1,19 Z	17,7 Z	5,82 12,55	
5-óxido de 2-me- tilfena- zina	50 90	X	X	6,95 X	X	5,5 X	8,85 X	X	4,12 5,6	4,12 6,05	2,02 X	4,12 4,12	4,12 4,12	Z	Z	Z	Z	Z	1,9 Z	17,7 Z	5,82 12,55	
2-etil- fenazina	50 90	X	X	5,95 X	X	3,81 X	6,5 9,4	3,48 9,4	1,68 X	1,34 2,69	0,56 2,69	5,5 X	0,11 0,22	0,11 0,11	Z	Z	Z	Z	7,95 Z	6,72 Z	5,25 Z	
2-isopro- piflfe- zina	50 90	X	X	3,14 9,4	X	2,92 10,2	6,72 X	3,02 X	0,56 X	1,57 1,79	0,56 1,79	X	0,22 1,01	0,22 0,45	Z	Z	Z	Z	Z	2,46 13,7	2,13 6,39	
5,10-di- óxido de 2-isopro- piflfe- zina	50 90	8,07	X	X	X	8,07 X	X	X	4,48 X	X	4,03 X	X	0,67 2,58	0,45 1,91	0,34 2,24	Z	Z	Z	Z	12,1 Z	12,3 Z	16,9 Z
1-isopro- piflfe- zina	50 90	X	X	4,04 X	X	7,95 11,0	4,6 X	4,49 X	7,95 X	4,15 11,2	X	3,14 9,4	1,34 6,85	0,11 11,0	Z	Z	Z	Z	Z	Z	10,2 Z	



322604

Tabla 5 (Cont.)

Ingre- diente activo	Ni- vel de I.C. %	Dosis de inhibición de crecimiento, kg/Ha																					
		Semillas							Plantas														
		Pre-emergencia							Post-emergencia														
		Pulverización sobre el terreno							Pulverización sobre hojas														
		M	A	B	G	L	MO	RA	M	A	B	G	L	MO	RA	M	A	B	G	L	MO	RA	
2-terc- butil- fenazi- na	50 90	11,2 X	7,18 X	3,7 X	6,95 X	7,4 X	8,3 X	1,57 X	9,4 X	2,35 10,9	X	1,46 X	1,12 (1,12)	1,12 1,23	Z	Z	Z	Z	Z	Z	19,2 Z	Z	
5,10-óxi- do de																							
2-terc- butilfe- nazina	50 90	X	X	X	X	X	X	9,75 X	X	X	X	1,68 8,95	0,67 2,02	0,67 1,57	Z	Z	Z	Z	Z	Z	12,0 22,2	11,4 Z	
2,3-di- metil- fenazi- na	50 90	X	X	X	X	X	9,75 X	X	X	3,03 X	X	0,55 1,57	0,67 10,5	0,11 0,22	Z	Z	Z	Z	Z	Z	17,0 Z	5,49 Z	
1,7-(u 8)-di- metil- fenazi- na	50 90	5,15 X	10,0 X	3,7 8,75	3,81 7,4	4,48 X	1,46 7,75	0,45 X	1,68 8,95	1,01 X	1,12 X	0,67 1,23	0,45 2,13	0,45 0,56	X	X	X	X	X	X			
1,2-ben- zofenazi- na	50 90	X	X	X	X	X	X	0,45 X	X	X	X	3,7 X	8,3 X	X	X	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z





Por la Tabla 5 se verá que ciertos compuestos muestran extraordinaria actividad como herbicidas. La fenazina, 1-metilfenazina, 2-metilfenazina, 1-clorofenazina, 2-clorofenazina, 1-isopropilfenazina, 2-isopropilfenazina, 1,3-diisopropilfenazina y 2-metoxifenazina muestran un alto orden de actividad, y por tanto son de particular interés.

Las composiciones de la presente invención, algunos nuevos derivados activos de la fenazina, y métodos para prepararlos, se ilustran más en los siguientes ejemplos, en los que las partes en peso (p) y las partes en volumen (v) tienen entre sí la misma relación que hay entre el kilo y el litro.

Ejemplo 1 Composición de polvo humedecible

Los siguientes ingredientes se mezclaron entre sí, en un mezclador de cinta, en las siguientes proporciones en peso:

Ingrediente activo	1,4-diclorofenazina	25%
Agentes tensoactivos	Polimetacilato sódico	3%
	Laurilsulfato sódico	2%
Vehículo	Caolinita	70%

Después se molió la mezcla en molino de martillos, y finalmente se molió al aire hasta el tamaño deseado del polvo.

Esta composición de polvo humedecible fue particularmente activa para prevenir el mildiú pulverulento del pepino, y para combatir a los ácaros araña roja de invernadero. Además, la ligera fitotoxicidad de la 1,4-diclorofenazina no se puso en evidencia cuando la compo-



sición se usó en dosis de aproximadamente 50 ppm.

También se ensayó la actividad de la composición frente a infecciones ya existentes del mildiú pulverulento del pepino. Se añadió al polvo humedecible el
 5 agua suficiente para producir una suspensión que contenía 75 ppm de 1,4-diclorofenazina. La suspensión se pulverizó sobre infecciones de mildiú pulverulento del pepino, aparecidas hacia 4 y 7 días. Se obtuvo una erradicación del 95% de la infección de 4 días, y una erradicación del 70%
 10 de la infección de 7 días. De nuevo, no se observaron efectos de fitotoxicidad.

Ejemplo 2 Composición de concentrado emulsificable

Los siguientes ingredientes se mezclaron entre
 15 sí, a una temperatura de aproximadamente 40°C, en las proporciones indicadas a continuación:

Ingrediente activo	2-metilfenazina	15%
Agente tensoactivo	Mezcla de sulfonato de alcoholo/arilo y alcohol-	
20	feno oxietilenado	10%
Vehículo	Monoclorobenceno	75%

Se formó un concentrado emulsificable satisfactorio.

Ejemplo 3 Preparación de 2-etilfenazina

25 Se calentaron juntos 4-etilcatecol (8 partes en peso) y o-feniléndiamina (6,4 partes en peso), en un tubo herméticamente cerrado, a 240°C. durante 3 días. El contenido del tubo se disolvió en tolueno y se calentó a
 30 50°C. con óxido mercúrico (12,7 partes en peso) durante 4 horas. La solución resultante se enfrió y filtró a tra-



vés de un bloque de celulosa. El filtrado se evaporó hasta 25 partes en volumen, se disolvió en una mezcla 4:1 de tolueno y petróleo ligero (p.eb., 40-60°C.), y se sometió a cromatografía a través de una columna de alúmina Brockmann ácida, de actividad igual a 1. Se obtuvo un sólido amarillo, que se cristalizó con petróleo ligero (p.eb., 40-60°C). El producto deseado se obtuvo con un rendimiento del 12%; punto de fusión, 59-60°C. (agujas amarillas).

Análisis: - Hallado: C, 80,5; H, 5,8; N, 13,8%

10 Calc. para $C_{14}H_{12}N_2$: C, 80,7; H, 5,8; N, 13,5%

Ejemplo 4 Preparación de 2-isopropilfenazina

Se hicieron reaccionar entre sí 4-isopropilcatecol (15 partes en peso) y o-feniléndiamina (11 partes en peso), de la misma forma descrita en el Ejemplo 3. Se obtuvieron, con un rendimiento del 34%, agujas amarillas de 2-isopropilfenazina; punto de fusión, 91-92°C.

Análisis.- Hallado: C, 81,4; H, 6,6; N, 12,8%

20 Calc. para $C_{15}H_{14}N_2$: C, 81,1; H, 6,4 N; 12,6%

Ejemplo 5 Preparación de 1-isopropilfenazina

Se obtuvo 1-isopropilfenazina, punto de fusión de 141-142°C, a partir de 3-isopropilcatecol y o-feniléndiamina, con rendimiento del 10%, por el método descrito en el Ejemplo 3.

25 Análisis.- Hallado: C, 81,1; H, 6,4; N, 12,6%

Calc. para $C_{15}H_{14}N_2$: C, 81,1; H, 6,3; N, 12,6%

Ejemplo 6 Preparación de 1-metil-3-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenazina

30

322604

- 4 FEB



Se obtuvo 1-metil-3-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina, punto de fusión de 93-94°C, a partir de 3-metil-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-catecol y o-feniléndiamina, por el método descrito en el Ejemplo 3.

5 Análisis.- Hallado: C, 82,5; H, 8,5; N, 9,2%
Calc. para $C_{21}H_{20}N_2$: C, 82,3; H, 8,6; N, 9,1%

Ejemplo 7 Preparación de 1,7(u 8)-dimetilfenazina

10 Se obtuvo 1,7(u 8)-dimetilfenazina, punto de fusión de 110-111°C, a partir de 3-metilcatecol y 4-metil-o-feniléndiamina, por el método descrito en el Ejemplo 3.

Análisis.- Hallado: C, 80,6; H, 5,8; N, 13,4%
Calc. para $C_{14}H_{12}N_2$: C, 80,7; H, 5,8; N, 13,5%

15

Ejemplo 8 Preparación de 2-n-estearilfenazina

20 Se obtuvo 2-n-estearilfenazina, punto de fusión de 78-80°C, a partir de 4-estearilcatecol y o-feniléndiamina, con rendimiento del 44%, por el método descrito en el Ejemplo 3.

Análisis.- Hallado: C, 83,3; H, 10,2; N, 6,5%
Calc. para $C_{30}H_{44}N_2$: C, 83,3; H, 10,2; N, 6,6%

Ejemplo 9 Preparación de 2-n-octilfenazina

25 Se obtuvo 2-n-octilfenazina, punto de fusión de 56-57°C, a partir de 4-n-octilcatecol y o-feniléndiamina, con rendimiento del 7%, por el método descrito en el Ejemplo 3.

30 Análisis.- Hallado: C, 81,8; H, 8,6; N, 9,3%
Calc. para $C_{20}H_{24}N_2$: C, 82,1; H, 8,3; N, 9,6%



Ejemplo 10 Preparación de 2-n-laurilfenazina

5 Se obtuvo 2-n-laurilfenazina, punto de fusión de 68-69°C, a partir de 4-n-laurilcatecol y o-feniléndiamina, con rendimiento del 35%, por el método descrito en el Ejemplo 3.

Análisis.- Hallado: C, 82,7; H, 9,3; N, 8,0%

Calc. para $C_{24}H_{32}N_2$: C, 82,6; H, 9,3; N, 8,3%

Ejemplo 11 Preparación de 2-n-pentilfenazina

10 Se obtuvo 2-n-pentilfenazina, punto de fusión de 45-46,5°C, a partir de 4-n-pentilcatecol y o-feniléndiamina, con rendimiento del 21%, por el método descrito en el Ejemplo 3.

Análisis.- Hallado: C, 81,5; H, 7,5; N, 10,8%

15 Calc. para $C_{17}H_{18}N_2$: C, 81,6; H, 7,3; N, 11,2%

Ejemplo 12 Preparación de 2-n-hexilfenazina

20 Se obtuvo 2-n-hexilfenazina, punto de fusión de 65,5-66,5°C, a partir de 2-n-hexilcatecol y o-feniléndiamina, con rendimiento del 27%, por el método descrito en el Ejemplo 3.

Análisis.- Hallado: C, 81,7; H, 7,1; N, 10,3%

Calc. para $C_{18}H_{20}N_2$: C, 81,9; H, 7,6; N, 10,6%

Ejemplo 13 Preparación de 2-n-heptilfenazina

25 Se obtuvo 2-n-heptilfenazina, punto de fusión 45-46°C, a partir de 2-n-heptilcatecol y o-feniléndiamina, con rendimiento del 35%, por el método descrito en el Ejemplo 3.

322604



Análisis.- Hallado: C, 82,1; H, 7,9; N, 9,8%
Calc. para $C_{19}H_{22}N_2$: C, 82,0; H, 8,0; N, 10,0%

Ejemplo 14 Preparación de 2-metilfenazina

5 Se obtuvo 2-metilfenazina, punto de fusión de 117°C, a partir de 4-metilcatecol y o-feniléndiamina, con rendimiento del 62%, por el método descrito en el Ejemplo 3.

Análisis.- Hallado: C, 80,4; H, 5,2; N, 14,1%
10 Calc. para $C_{13}H_{10}N_2$: C, 80,3; H, 5,2; N, 14,1%

Ejemplo 15 Preparación de 2-n-butilfenazina

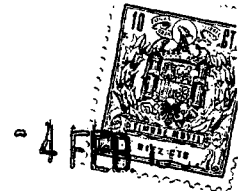
15 Se obtuvo 2-n-butilfenazina, punto de fusión de 49-51°C., a partir de 4-n-butilcatecol y o-feniléndiamina, con rendimiento del 16%, por el método descrito en el Ejemplo 3.

Análisis.- Hallado: C, 81,1; H, 7,0; N, 11,8%
Calc. para $C_{16}H_{16}N_2$: C, 81,3; H, 6,8; N, 11,9%

20 Ejemplo 16 Preparación de 5,10-dióxido de 2-isopropilfenazina

25 Se mezclaron 2-isopropilfenazina (2,2 partes en peso), peróxido de hidrógeno al 30% (11 partes en volumen) y ácido acético glacial (100 partes en volumen), y se mantuvieron a 50-53°C. durante 46 horas. La solución resultante se enfrió y diluyó con agua (100 partes en volumen); se separó un sólido naranja. La cristalización con una
30 mezcla de metanol/agua proporcionó unas agujas de color naranja del producto deseado; punto de fusión, de 138,5 - 139°C; rendimiento, 73,5%.

322604



Análisis.- Hallado: C, 71,2; H, 5,8; N, 11,0%

Calc. para $C_{15}H_{14}N_2O_2$: C 70,9; H, 5,6; N, 11,0%

Ejemplo 17 Preparación de 5,10-dióxido de 2-terc-butilfenazina

5

Se mezcló 2-terc-butilfenazina (2,46 partes en peso) con peróxido de hidrógeno al 30% (11 partes en volumen) y ácido acético glacial (11 partes en volumen), y se dejó reposar a una temperatura de 54 a 58°C. durante 50 horas. La mezcla de reacción resultante se vertió en agua (200 partes en volumen), y se dejó reposar durante 24 horas. Se separaron unas agujas rojas largas, y después de cristalizar con una mezcla de metanol/agua se obtuvo, 5,10-dióxido de 2-terc-butilfenazina, punto de fusión de 133-133,5°C, con rendimiento del 66%.

10

15

Análisis.- Hallado: C, 72,0; H, 6,0; N, 10,3%

Calc. para $C_{16}H_{16}N_2O_2$: C, 71,6; H, 6,0; N, 10,4%

Ejemplo 18 Preparación de 2-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenazina

20

Una solución de o-feniléndiamina (108 partes en peso) y 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-catecol (222 partes en peso en benceno (2500 partes en volumen), se añadió a una mezcla, enérgicamente agitada, de dióxido de manganeso y benceno, enfriada a 6°C. La adición se completó en 30 min, y la mezcla de reacción se agitó durante otras 3 horas a 20°C. Después de filtrar, el filtrado se sometió a cromatografía a través de una columna de alúmina neutra, usando benceno como eluyente, produciendo, después de recristalizar con hexano, 265 partes en peso, un rendimiento

25

30

25-I-66



del 90% de producto de punto de fusión igual a 99°C.

Análisis.- Hallado: C, 82,2; H, 8,2; N, 9,3%

Calc. para $C_{20}H_{24}N_2$: C, 82,2; H, 8,2; N, 9,6%

5

Ejemplo 19 Preparación de 2,3-dimetil-7-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina

Se obtuvo 2,3-dimetil-7-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina, punto de fusión de 127-129°C, a partir de 4,5-dimetil-o-feniléndiamina, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-catecol, y dióxido de manganeso, por el método descrito en el Ejemplo 18.

10

Análisis.- Hallado: C, 82,4; H, 9,0; N, 8,7%

Calc. para $C_{22}H_{28}N_2$: C, 82,4; H, 8,8; N, 8,8%

15

Ejemplo 20 Preparación de 1-bromo-3-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina

Se obtuvo 1-bromo-3-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina, punto de fusión de 126-127°C, con rendimiento del 34%, a partir de o-feniléndiamina, 3-bromo-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-catecol y dióxido de manganeso, por el método descrito en el Ejemplo 18.

20

Análisis.- Hallado: C, 64,9; H, 6,1; N, 7,1;

Br 21,7%

Calc. para $C_{20}H_{23}N_2Br$: C, 64,7; H, 6,2; N, 7,5;

25

Br, 21,6%

Ejemplo 21 Preparación de 1-cloro-3-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina

Se obtuvo 1-cloro-3-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina, punto de fusión de 138-139,5°C, con rendimiento

30

322604

4 FEB



del 50%, a partir de o-feniléndiamina, 3-cloro-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-catecol y dióxido de manganeso, por el método descrito en el Ejemplo 18.

Análisis.- Hallado: C, 73,3; H, 6,8; Cl, 11,1%

5 Calc. para $C_{20}H_{23}N_2Cl$: C, 73,5; H, 7,0; Cl, 10,9%

Ejemplo 22 Preparación de 1-metil-3-terc-butilfenazina

10 Se obtuvo 10 metil-3-terc-butilfenazina a partir de o-feniléndiamina, 3-metil-5-terc-butilcatecol y dióxido de manganeso, con rendimiento del 62%, en forma de aceite amarillo viscoso, por el método descrito en el Ejemplo 18.

Análisis.- Hallado: C, 81,6; H, 7,2; N, 11,2%

Calc. para $C_{17}H_{18}N_2$: C, 81,4; H, 7,2; N, 11,0%

15 Ejemplo 23 Preparación de 1,3-diisopropilfenazina

Se obtuvo 1,3-diisopropilfenazina, punto de fusión de 48-50°C, a partir de o-feniléndiamina, 3,5-diisopropilcatecol y dióxido de manganeso, con rendimiento del 47%, por el método descrito en el Ejemplo 18.

20 Análisis.- Hallado: C, 81,9; H, 7,7; N, 10,4%

Calc. para $C_{18}H_{20}N_2$: C, 81,7; H, 7,6; N, 10,6%

Ejemplo 24 Preparación de 1,2,3,4-tetrafluoro-7-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina

25 Se obtuvo 1,2,3,4-tetrafluoro-7-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina, punto de fusión de 138,5-139,5°C, a partir de 3,4,5,6-tetrafluoro-o-feniléndiamina, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-catecol y dióxido de manganeso, con rendimiento del 31%, por el método descrito en el Ejemplo

30 18.

25-I-66.

322604



Análisis.- Hallado: C, 65,7; H, 5,5; F, 20,9%

Calc. para $C_{20}H_{20}N_2F_4$: C, 65,9; H, 5,5; F, 20,8%

Ejemplo 25 Preparación de 2-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-
7-(u 8)-metilfenazina

5

Se obtuvo 2-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-7(u 8)-metilfenazina, punto de fusión de 126-127,5°C, a partir de 4-metil-o-feniléndiamina, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-catecol y dióxido de manganeso, con rendimiento del 46%, por el método descrito en el Ejemplo 18.

10

Análisis.- Hallado: C, 82,3; H, 8,5; N, 9,1%

Calc. para $C_{21}H_{26}N_2$: C, 82,3; H, 8,6; N, 9,1%

Ejemplo 26 Preparación de 2-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-
7(u 8)-clorofenazina

15

Se obtuvo 2-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-7(u 8)-clorofenazina, punto de fusión de 138,5-139°C, a partir de 4-cloro-o-feniléndiamina, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-catecol y dióxido de manganeso, con rendimiento del 55%, por el método descrito en el Ejemplo 18.

20

Análisis.- Hallado: C, 73,6; H, 7,0; N, 8,5;

Cl, 10,8%

Calc. para $C_{20}H_{23}N_2Cl$: C, 73,5; H, 7,0; N, 8,6;

Cl, 10,8%.

25

Ejemplo 27 Preparación de 2,3,7-trimetilfenazina

Se añadió 3,4-xilenol (2,8 partes en peso) en éter (30 partes en volumen) a nitrosodisulfonato potásico (15 partes en peso) en agua (300 partes en volumen) y fosfato potásico dihidrógeno 1/6 M (50 partes en volumen).

30

- 4 FEB



322604

Después de agitar durante 30 min, la mezcla se extrajo con cloroformo, se secó, se filtró, y se dejó que el filtrado reaccionase durante 4 días con 4-metil-o-feniléndiamina (2,8 partes en peso) en cloroformo (20 partes en volumen), en presencia de sulfato sódico anhidro (10 partes en peso). La mezcla de reacción se filtró, se evaporó, y el residuo se sometió a cromatografía en una columna de alúmina neutra, usando tolueno como eluyente. El producto 2,3,7-trimetilfenazina se obtuvo con rendimiento del 38%; punto de fusión, 198-199°C.

Análisis.- Hallado: C, 81,1; H, 6,3; N, 12,3%
Calc. para $C_{15}H_{14}N_2$: C, 81,0; H, 6,3; N, 12,6%.

Ejemplo 28 Preparación de 1,2,4-triclorofenazina

Se agitaron enérgicamente, y se calentaron a reflujo durante 2 horas, anilina (20 partes en peso), 2,3,5-tricloronitrobenceno (52 partes en peso), hidróxido potásico en polvo (120 partes en peso) y tolueno seco (500 partes en volumen). El agua separada durante la reacción se retiró mediante un aparato Dean Stark. Se filtró la solución caliente, y el filtrado se evaporó a sequedad, dando un sólido de punto de fusión igual a 182°C. La purificación por cromatografía sobre alúmina, seguida por recristalización con acetato de etilo, produjo 1,2,4-triclorofenazina como sólido amarillo canario (11 partes en peso); punto de fusión, 185-186°C; rendimiento, 17%.

Análisis.- Hallado: C, 50,9; H, 1,9; N, 9,9;
Cl, 37,8

Calc. para $C_{12}H_5Cl_3N_2O$: C, 50,8; H, 1,8;

N, 9,9; Cl, 37,4%

322604



Ejemplo 29 Preparación de 1,4,7-triclorofenazina

Se preparó 1,4,7-triclorofenazina, punto de fusión de 220-221°C, a partir de 2,5-dicloronitrobenceno, p-cloroanilina e hidróxido potásico pulverizado, en tolueno, con rendimiento del 17%, por el método descrito en el Ejemplo 28.

Análisis.- Hallado: C, 51,1; H, 2,2; N, 9,6; Cl, 37,4%
Calc. para $C_{12}H_5N_2Cl_3$: C, 50,8; H, 1,8; N, 9,9;
Cl, 37,5%

10

Ejemplo 30 Preparación de 1,2,9-triclorofenazina

Se preparó 1,2,9-triclorofenazina, punto de fusión de 204,5-205,5°C, a partir de 3,4-dicloronitrobenceno y o-cloroanilina, con rendimiento del 0,8%, por el método descrito en el Ejemplo 28. También se obtuvo 1,2-diclorofenazina.

Análisis.- Hallado: C, 50,7; H, 1,9; N, 37,3%
Calc. para $C_{12}H_5N_2Cl_3$: C, 50,8; H, 1,8; N, 37,5%

15

Ejemplo 31 Preparación de 1,2,3-triclorofenazina

20

Se obtuvo 1,2,3-triclorofenazina, punto de fusión de 202°C, a partir de 2,3,4-tricloronitrobenceno y anilina, con rendimiento del 1,1%, por el método descrito en el Ejemplo 28.

Análisis.- Hallado: C, 50,8; H, 1,9; N, 37,7%
Calc. para $C_{12}H_5N_2Cl_3$: C 50,8; H, 1,8; N, 37,5%

25

Ejemplo 32 Preparación de 1,4-dibromofenazina

30

Se obtuvo 1,4-dibromofenazina, punto de fusión de 190,5°C, a partir de 2,5-dibromonitrobenceno y anilina,

322604

-4 FEB 1966



con rendimiento del 3,5% por el método descrito en el Ejemplo 28.

Análisis.- Hallado C, 42,7; H, 1,9; N, 8,7;
Br, 47,7%

5 Calc. para $C_{12}H_6 N_2 Br_2$: C, 42,6; H, 1,8;
N, 8,3; Br, 47,3%

Ejemplo 33 Preparación de 2-dimetilaminofenazina

10 Se calentó 5-óxido de 2-clorofenazina con un exceso tres veces mayor de dimetilamina anhidra, en un tubo herméticamente cerrado, a de 150 a 160°C. durante 14 horas. Los productos de reacción se disolvieron en tolueno y se sometieron a cromatografía sobre alúmina básica, produciendo 2-dimetilaminofenazina, punto de fusión de 155-156°C, con rendimiento del 40%.

15 Análisis.- Hallado: C, 75,3; H, 6,0; N, 18,8%
Calc. para $C_{14}H_{13}N_3$: C, 75,3; H, 5,8; N, 18,8%

Ejemplo 34 Preparación de 2-azidofenazina

20 A una suspensión del fluoroborato de 2-aminofenazina diazotada (4 partes en peso) en ácido acético (50 partes en volumen) se añadió azida sódica (2 partes en peso) a menos de 15°C. Después de agitar durante 20 min, se hizo alcalina la solución y se separaron 2,3 partes en 25 peso de un precipitado. El precipitado se disolvió en benceno y se filtró a través de una columna de alúmina, dando el producto, punto de fusión de 127-128°C. (0,95 partes en peso).

Análisis.- Hallado: N, 31,2%

30 Calc. para $C_{12}H_7 N_5$: N, 31,7%

322604

4 FEB



tes en peso); punto de fusión, 174°C.

Análisis.- Hallado: N, 17,7; S, 13,7%

Calc. para $C_{13}H_7N_3S$: N, 17,7; S, 13,5%

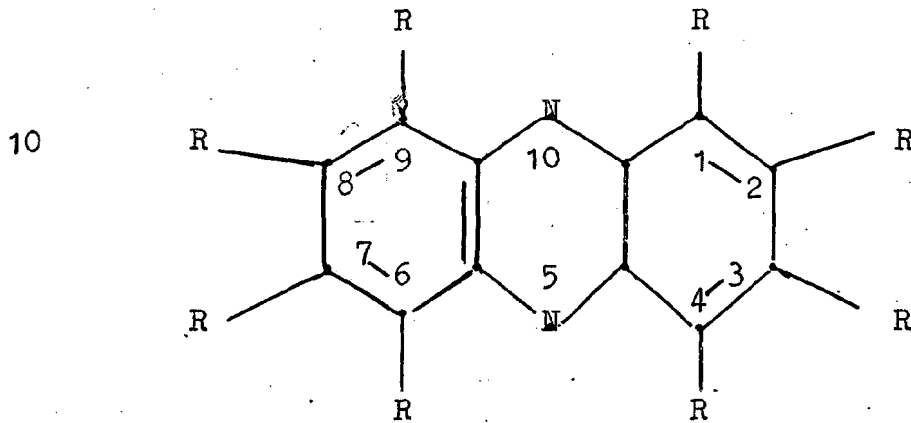
322604



- N O T A -

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:

5 1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones pesticidas caracterizadas porque comprenden como ingrediente activo una fenazina de fórmula general:



o sus mono- o di-N-óxidos, donde cada R representa un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo alcohilo, arilo, aralcohilo o alcarilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido, o un grupo alcoxi, hidroxilo, ciano, tiocianato, azido, nitro, amino o amino sustituido; o donde dos de los constituyentes R sobre átomos de carbono adyacentes pueden representar, junto con estos átomos de carbono, un anillo bencénico que puede llevar sustituyentes halógeno y/o alcohilo.

20

2.- Mejoras según el punto 1, en las que el derivado de fenazina es 1,4-diclorofenazina.

25

3.- Mejoras según el punto 1, en las que el derivado

322604

4 FEB



de fenazina es 2-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenazina.

4.- Mejoras según el punto 1, en las que el derivado de fenazina es 2-metilfenazina.

5 5.- Mejoras según el punto 1, en las que el derivado de fenazina es 2-clorofenazina.

6.- Mejoras según el punto 1, en las que el derivado de fenazina es 2-isopropilfenazina.

7.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 6, - que comprenden un vehículo o un agente tensoactivo.

10 8.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 6, - que comprenden un vehículo y un agente tensoactivo.

9.- Procedimiento para preparar derivados de fenazina tales como se especifican en el punto 1, el cual comprende: hacer reaccionar la o-feniléndiamina adecuada con el catecol adecuado, en medio líquido, en presencia de un óxido metálico.

15

10.- Procedimiento según el punto 9, en el que el medio líquido es un disolvente de la o-feniléndiamina y el catecol.

20

11.- Procedimiento según el punto 10, en el que el disolvente es benceno, tolueno, un éter, o una fracción ligera de petróleo.

12.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 9 a 11, en el que el óxido metálico es dióxido de manganeso.

25

13.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones pesticidas que contienen como ingrediente activo un derivado de fenazina.

30

14.- Método para combatir a los ácaros, hongos o malas hierbas, el cual comprende: poner dichos ácaros, hongos o malas hierbas en contacto con una composición según cual-

322604



28 JUL

quiera de los puntos 1 a 8 y 13, o un derivado de fenazina.

15.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones pesticidas.

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

La presente Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

28 JUL 1966

P. A.

Alberto de Elzaburu
For Euzkadi