



MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-  
lidad alemana, domiciliada en l BERLIN  
65, Müllerstrasse 170-172, Alemania; por:  
"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS  
HIDRACIDAS DE ACIDO ORGANICO"

350752

-----oooOOOooo-----

El presente invento se refiere a un procedimiento de preparación de nuevas hidracidas de ácido orgánico, las cuales se distinguen por su eficacia contra hongos parásitos de las simientes.

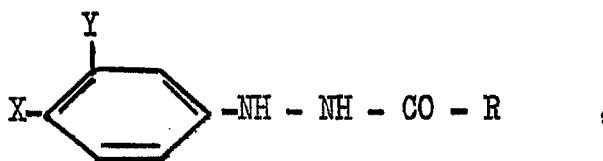
5           Para combatir los hongos parásitos de las simientes se hace uso en la práctica preferentemente de sustancias activas que contienen mercurio o de desinfectantes universales, los cuales tienen sin embargo el inconveniente de su gran toxicidad. En cambio, los fungicidas orgánicos, tales como p.eje. sulfuro de  
10 tetrametiltiuramida (TMFD) y N-triclorometiltio-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida (Captan), son desde luego mucho menos tóxicos, pero



su efecto no siempre es satisfactorio.

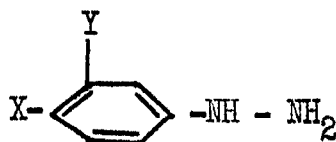
Se ha descubierto ahora un procedimiento de preparación de nuevos compuestos que actúan contra los hongos parásitos de las simientes, de la fórmula general

5



en la que X e Y son iguales o diferentes, y significan hidrógeno, cloro o el grupo nitro, y R vinilo, n-butilo ó n-amilo, que está caracterizado porque a fenilhidracinas de la fórmula general

10



se las hace reaccionar con ácidos carboxílicos o sus derivados funcionales de la fórmula general



15

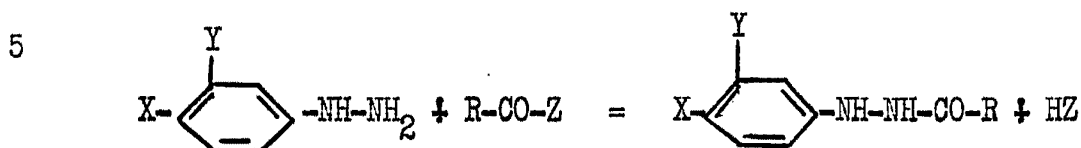
en la que Z representa el grupo -OH, -Oalquilo, -OCO-R ó un átomo de halógeno, y X, Y y R tienen el significado señalado más arriba.

La preparación de las nuevas sustancias activas se hace, p.ej. por reacción de las fenilhidracinas correspondientemente sustituidas con los correspondientes ácidos carboxílicos o sus

20



derivados funcionales, tales como halogenuros, anhídridos o ésteres, convenientemente en presencia de medios combinadores de agua, aceptores de ácido o catalizadores con arreglo al siguiente esquema



en el que Z representa, p.ej. los grupos -OH, -Oalquilo, -OCO-R ó un átomo de halógeno y X, Y y R tienen el significado señalado anteriormente. El siguiente ejemplo ilustra la preparación de ácido valeriánico-(3,4-diclorofenilhidracida)

10

En una solución de 13,2 g (=0,0746 moles) de 3,4-diclorofenilhidracina y 10,45 ml (=0,0746 moles) de trietilamina en 100 ml de acetonitrilo se agregan a gotas, a temperatura ambiente 8,8 ml (0,0746 moles) de cloruro de ácido valeriánico. Con esto

15

sube la temperatura hasta unos 55°C. Después de seguir removiendo durante 1/2 hora se vierte la mezcla reaccionante en agua helada, el precipitado se aspira, se lava, se seca y se recristaliza a partir de bencina ligera/benzol.

Rendimiento: 14,6 g = 75 % del teórico.

20 Punto de fusión: 121 a 122°C.

Análisis: calculado:	50,6 % C	5,4 % H	27,1 % Cl
hallado:	50,8 % C	5,6 % H	27,1 % Cl



30

En forma análoga pueden prepararse las siguientes sustancias activas:

	Acido acrílico-(4-clorofenilhidracida)	punto fusion: 178-179°C
	Acido acrílico-(3,4-diclorofenilhidracida)	punto fusión: 153-154°C
5	Acido valeriánico-(4-nitrofenilhidracida)	punto fusión: 147-148°C
	Acido caprónico-(4-nitrofenilhidracida)	punto fusión: 148-149°C

Los compuestos sugeridos por el invento son, p.ej. muy eficaces contra las enfermedades de cereales de las especies Fusarium, Helminthosporium y Ustilago, etc., y en este aspecto son superiores al TMTD y Captan. Este efecto no era previsible. Aparte de lo expuesto, las hidracidas de ácido orgánico en cuestión no adolecen del peligro de toxicidad característico de las sustancias activas que contienen mercurio, lo cual es una ventaja singular puesto que en la actualidad se tienen grandes exigencias en cuanto a la toxicidad de los productos empleados en agricultura.

De un modo corrientemente utilizado para los productos de tratamiento de semillas, la aplicación se efectúa convenientemente en forma seca o líquida añadiendo de paso sustancias de soporte o diluyentes sólidos y/o líquidos y, en caso dado, agentes adherentes, humectantes, emulgentes y/o dispersantes.

Los compuestos según la idea del invento pueden aplicarse por sí solos o mezclados entre sí y/o con otros productos protectores de plantas, p.ej. insecticidas.

La parte de sustancia activa en el producto puede ascender



convenientemente al 10 hasta 75 % en peso, en particular al 25 hasta el 50 % en peso del producto. La concentración exacta de la sustancia activa empleada para los productos depende principalmente de la cantidad en la que éstos deben emplearse para el tratamiento de la simiente.

De los siguientes ejemplos de ensayo se desprende la excelente eficacia de los compuestos sugeridos por el invento contra los hongos parásitos de las simientes, en comparación con otros productos comerciales (TMTD, Captan).

Las sustancias activas se emplearon en forma de solución o emulsión al 20 %, o de desinfectante seco al 50 %.

#### EJEMPLO 1

Efecto contra el hongo blanco del centeno (*Fusarium nivale*).

#### Metódica de ensayo:

Simiente de centeno con ataque natural de hongo blanco (*Fusarium nivale*) fue sembrado, de una parte sin tratar, y de otra tratado conforme al Cuadro, en recipientes de arcilla con tierra no estéril, y en la cámara frigorífica se la expuso, a 7 hasta 12°C, diariamente 14 horas durante 2 meses a una iluminación artificial. Durante el período de ensayo se valoró al ataque de hongo blanco sufrido por las plantas de centeno. El ataque pertinente se ha señalado como valor relativo (control sin tratamiento = 100). Se hicieron dos ensayos.



Resultados de ensayo

	Sustancia activa	g sustancia activa/ 100 Kg simiente	Ataque relativo en plantas de centeno	
			Ensayo 1	Ensayo 2
5	Acido acrílico-(4-cloro- fenilhidracida)	188 94		0 13
	Acido acrílico-(3,4-diclo- rofenilhidracida)	188 94		2 6
10	Acido valeriánico-(3,4-di- clorofenilhidracida)	250 188	0 11	
	Acido valeriánico-(4-nitro- fenilhidracida)	120	14	
	Acido caprónico-(4-nitro- fenilhidracida)	375 120	12	0
	TMPD	262		20
15	Captan	166	40	
	Control sin tratamiento	-	100	100

EJEMPLO 2

Efecto contra la helmintosporiosis de la cebada (*Helminthosporium  
gramineum*)

20 Semilla de cebada con ataque natural de helmintosporiosis (*Helminthosporium gramineum*) fué sembrada, sin tratar y tratada conforme a los datos que figuran en el cuadro, en terreno natural. Después de brotar se contaron los tallos enfermos. Se hicieron dos ensayos.



Resultados de ensayo

	Sustancia activa	g sustancia activa/ 100 kg simiente	Número de tallos enfermos de hel- mintosporiosis en %	
			Ensayo 1	Ensayo 2
5	Acido acrílico-(4-cloro- fenilhidracida)	188 94	0	0 0,24
	Acido acrílico-(3,4-dicloro- fenilhidracida)	188 94	0	0 0,49
10	Acido valerianico-(3,4-di- clorofenilhidracida)	375 281	0,07	0 0
	Acido valerianico-(4-nitro- fenilhidracida)	375	0,07	0
15	Acido caprónico-(4-nitrofe- nilhidracida)	375	0,07	0
	TMPD	400	0,22	
	Control sin tratamiento	-	1,78	14,73

EJEMPLO 3

Efecto contra el ustilago de la avena (Ustilago avenae)

20 Metódica de ensayo:

Semilla de avena con ataque natural de ustilago (Ustila-  
go avenae) fue además infectada artificialmente por el método hú-  
medo al vacío (PURDY, 1958, Plant Dis. Repr., pág. 233 a 237).  
Avena sin tratar y tratada con arreglo a los datos que figuran en  
25 el cuadro fue sembrada en terreno natural. En la época de cosecha  
se contaron las panículas atacadas de ustilago. Se hicieron  
dos ensayos.



Resultados de ensayo

	Sustancia activa	g sustancia activa/ 100 kg simiente	Número de panículas atacadas de ustilago en %	
			Ensayo 1	Ensayo 2
5	Acido acrílico-(4-clorofenil- hidracida)	375	2,50	0
	Acido acrílico-(3,4-dicloro- fenilhidracida)	375	3,33	0
10	Acido valeriánico-(3,4-diclo- rofenilhidracida)	422	0,83	0,40
	Acido valeriánico-(4-nitrofe- nilhidracida)	563	3,61	
	Acido caprónico-(4-nitrofenil- hidracida)	563	4,72	
15	TMTD	600 450	7,78 10,28	
	Control sin tratamiento	-	18,39	1,74

Los diagnósticos anteriores muestran tanto la buena  
eficacia de los compuestos sugeridos por el invento contra las en-  
fermedades de los cereales, como su superioridad frente a los pro-  
ductos de comparación ya conocidos.

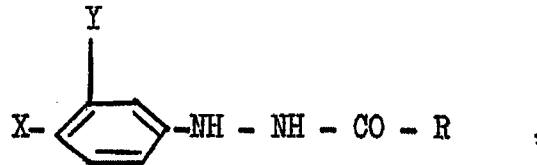


NOTA

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

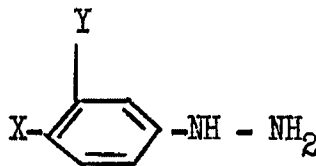
1.- Procedimiento de preparación de nuevas hidracidas de ácido orgánico de la fórmula general

5



en la que X e Y son iguales o diferentes y significan hidrógeno, cloro ó el grupo nitro, y R vinilo, n-butilo o n-amilo, caracterizado porque se hacen reaccionar fenilhidracinas de la fórmula general

10



con ácidos carboxílicos o sus derivados funcionales de la fórmula general

15



convenientemente en presencia de medios combinadores de agua, aceptores de ácido o catalizadores, en donde Z representa el grupo -OH, -Oalquilo, -OCO-R o un átomo de halógeno y X, Y y R tienen el significado indicado más arriba.

20

2.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS HIDRACIDAS



30 AGO

DE ACIDO ORGANICO.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 AGO. 1966.

Manuel Martínez  
P. P.