

EX-GB-II



Nº 371.499

371499

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE A-01 _____

SUBCLASE N _____

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-
silvania, U.S.A., relativa a:

"METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION
BIOCIDA"

=====

Inventores: Stanley Abbott Greenfield, Michael
Caspar Seidel y William Carl von
Meyer .

Prioridades: Solicitud de patente en U.S.A. nº
757.490 de fecha 4 Septiembre 1968
y su continuación en parte nº
847.481 de fecha 3 Julio 1969.



371499

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de 1,2,4-4H-triazoles sustituidos que poseen propiedades fungicidas, útiles para el control de enfermedades producidas

- 5. por hongos en plantas, y de composiciones agrícolas que los contienen. Se refiere también a la preparación de algunos de estos 1,2,4-4H-triazoles que son compuestos nuevos. Además, se refiere a la preparación de una parte de estos 1,2,4-4H-triazoles que son útiles como fungicidas sistémicos (o de acción interna) para el control de enfermedades del tipo tizón, particularmente en cosechas de cereales. -

La química de los 1,2,4-triazoles ha sido revisada por K.T. Potts en Chemical Reviews 61, 87-127 (1961).

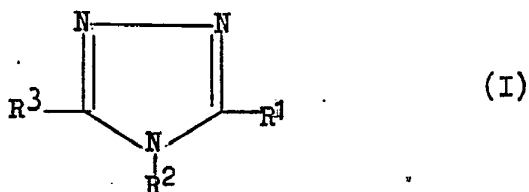
- 15. Se conoce que relativamente pocos de estos compuestos poseen propiedades biológicas. El 3-amino-1,2,4-triazol es un herbicida comercial y los tiocarbamil derivados de éste poseen propiedades fungicidas útiles para pinturas y similares según la Patente Francesa 1.425.253. La Publicación de la Patente Japonesa 11480/66 reveló como fungicidas ciertos 3-mercapto-4-amino-5-(metil sustituidos)-1,2,4-4H-triazoles. El 5-amino-1-bis(dimetilamino)-fosfenil-3-fenil-1,2,4-triazol es un conocido fungicida. La Patente U.S. 3.308.131 revela que los 3-mercapto-1-(carbamil sustituidos)-1,2,4-triazoles entre otros son útiles como insecticidas. - - - - -

371499



5. Se conocen relativamente pocos compuestos que controlen a los hongos de tipo tizón y todavía menos que los controlen por una acción sistémica. Los fungicidas del tizón incluyen diclorotetrafluoroacetona simétrica, etilen bisditiocarbamatos, compuestos de níquel, fenilhidrazonas, cicloheximida y ciertos carboxamido oxatinos. - - - - -

10. Los 1,2,4-4H-triazoles sustituidos de esta invención que se han encontrado útiles como fungicidas para el control de hongos fitopatogénicos se representan por la fórmula general



en la que R¹ es hidrógeno o -SA donde A es

- a) hidrógeno,
- b) grupos alcohilo de cadena corta y grupos alcohilo de cadena corta sustituidos por halógeno, preferentemente cloro, alcoxilos de cadena corta, ciano, hidroxilo o nitro; ariloxi; ariloxi sustituido por alcoxilo, alcohilo, halógeno o nitro; arilo; arilo sustituido por alcoxilo, alcohilo, halógeno, preferentemente cloro, o nitro; benzilo y benzilo sustituidos por halógeno, preferentemente cloro, alcohilo, alcohilo o nitro,
- c) el grupo -C(X)R⁴ donde X es O ó S y R⁴ se escoge del grupo compuesto de arilo, arilo sustituido por alcohilos de cadena corta, arilo sustituido por alcoxilos de cadena corta, arilo sustituido por haló

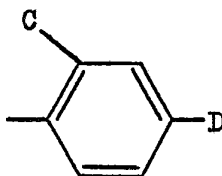


371499

geno y nitro, furcilo, y el grupo $-NR^5R^6$ donde R^5 y R^6 pueden ser hidrógeno o grupos alcohilo de cadena corta,

5.

- d) el grupo $-CH_2C(O)NR^5R^6$ donde R^5 y R^6 tienen el significado mencionado anteriormente,
- e) el grupo $-CH(OH)R^7$ donde R^7 es hidrógeno, alcohilo de cadena corta o alcohilo de cadena corta sustituido por halógeno,
- f) el grupo



10.

donde C y D son hidrógeno y un grupo orientador en meta tal como ciano, nitro, ácido sulfónico y derivados del ácido sulfónico con la condición que uno sólo de C y D puede ser hidrógeno,

15.

- g) metales que forman sales tales como los metales alcalinos y alcalinotérreos, cadmio, cobre, hierro, manganeso, níquel y cinc;

20.

R^2 es un alcohilo de 1-18 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, alcóxilos de cadena corta, hidroxilo o nitro; un cicloalcohilo de 3-8 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, hidroxilo, o nitro; un arilalcohilo de hasta 10 átomos de carbono; un arilalcohilo de hasta 10 átomos de carbono sustituido en el grupo arilo con grupos al-



371499

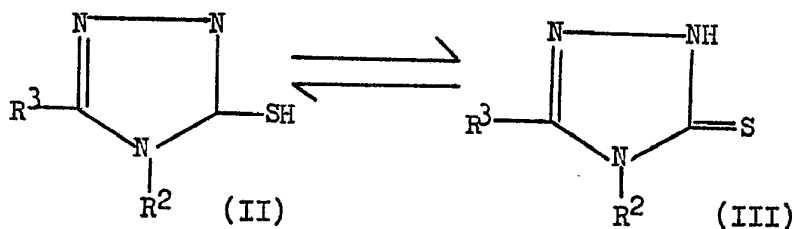
cohilo de cadena corta, halógeno, preferentemente cloro, y nitro; un arilo; y un arilo sustituido por grupos alcoholo de cadena corta, halógeno, preferentemente cloro, y nitro; y

5. R^3 es hidrógeno, un alcoholo de 1-18 átomos de carbono, hidroxilo, furilo, y el grupo -COOB donde B es hidrógeno, alcoholo de 1-12 átomos de carbono, amonio, amonio monosustituido con grupos alcoholo de cadena corta o grupos hidroxialcoholo de cadena corta, amonio disustituido con alcoholo de cadena corta o hidroxialcoholo de cadena corta, amonio trisustituido con alcoholo de cadena corta o hidroxialcoholo de cadena corta, amonio cuaternario y metales que forman sales; y sales ácidas de los 1,2,4-4H-triazoles básicos sustituidos preparadas a partir de ácidos minerales tales como fluobórico, bromhídrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico y sulfúrico y de ácidos orgánicos mono y polibásicos tales como acético, cloroacético, acrílico, toluensulfónico, oxálico y maleico. - - - - -
- 10.
- 15.

Cuando se emplea la expresión "de cadena corta" con referencia a alcoholo y alcoxilo como se ha hecho anteriormente se quiere indicar que el alcoholo o la parte alcoholica correspondiente tiene de 1 a 5 átomos de carbono. Los grupos alcoholo a los que se refiere la fórmula I pueden ser de cadena lineal o ramificada. - - - - -

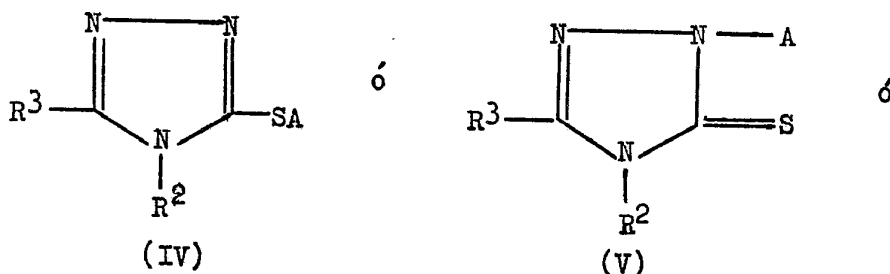
- 20.
25. Los compuestos de fórmula I en los cuales R^1 es SH pueden existir en forma tautómera; así,

371499



La fórmula II es un 1,2,4-4H-triazol mientras que la fórmula III se conoce más correctamente como δ^2 -1,2,4-triazolina-5-tiona. Compuestos derivados de esta mezcla tautómera por introducción de un grupo A, como se definió anteriormente con la posible excepción de sales metálicas, podrían por lo tanto existir como

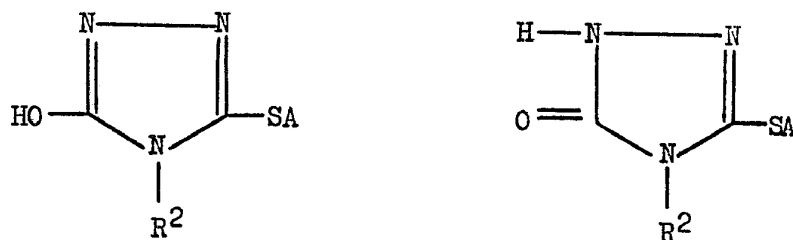
5.



o como mezclas de éstos. Sin embargo, para el presente propósito estos compuestos se nombrarán como 1,2,4-4H-triazoles. -----

10.

Además, cuando R^3 es OH son posibles dos tautómeros adicionales; así



es muy probable que el componente mayoritario esté en forma de lactama; sin embargo para el presente propósito se utili-

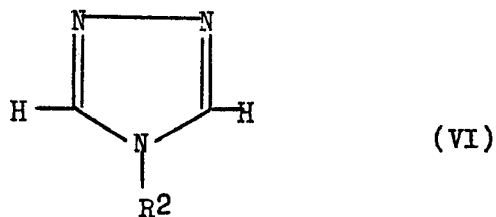
371499



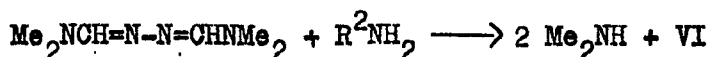
zará la forma 5-hidroxi-1,2,4-4H-triazol. Para una discusión general de los compuestos tautómeros y de los isómeros que pueden obtenerse por procedimientos sintéticos para producir triazoles, se hace referencia a Elderfield, "Heterocyclic Compounds", John Wiley, N.Y., 1957, vol. 5, pp. 91-92. -----

Para la preparación de los compuestos de fórmula I se conocen varios métodos. -----

A. Para los compuestos donde R¹ y R³ son hidrógeno,

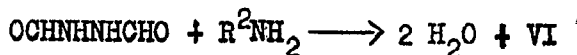


10. Puede utilizarse el método de Bartlett y Humphrey, J. Chem. Soc. 1967, 1664-1666, que implica una transaminación de la azina de la N,N-dimetilformamida; así



15. Generalmente la reacción implica calentamiento para eliminar la dimetilamina y puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente tal como un hidrocarburo aromático. Puede utilizarse un catalizador ácido. -----

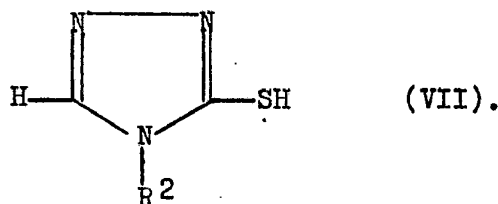
20. El método de Pellizzari (Chemical Reviews 61, 95 (1961)) implica la reacción de diformilhidrazida con aminas primarias; así





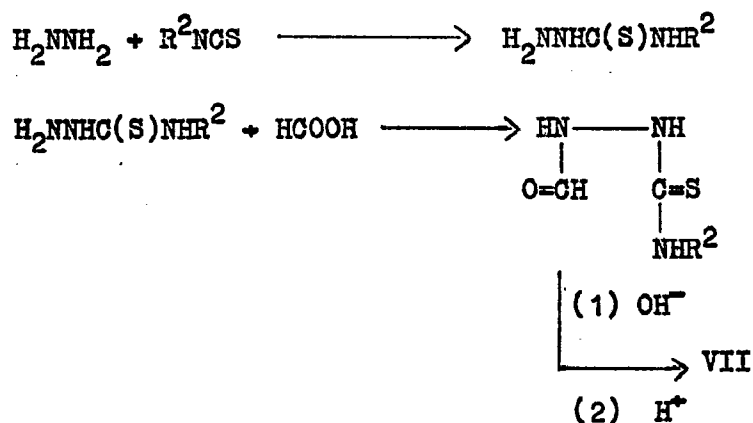
371499

B. Para los compuestos donde R¹ es SH y R³ es hidrógeno,



Esto implica la reacción de hidrazina con un isotiocianato (R²NCS) para dar una semicarbazida la cual entonces se formila y se cicla en presencia de un catalizador básico; así

5.



Este método general se describe en *Organic Syntheses* 40, 99 (1960) y Kroger, Sattler y Beyer, *Annalen* 643, 128 (1961).

La formación de la semicarbazida y su formilación son reacciones estandarizadas, por ejemplo véase Lieber, Pillai y

10.

Hites, *Canadian Journal of Chemistry* 35, 832 (1957). Estos productos intermedios pueden, si se desea, aislarse antes de la reacción de ciclación. La reacción de ciclación puede llevarse a cabo convenientemente en presencia de un catalizador básico. Las condiciones óptimas para la ciclación pue



371499

den obtenerse con el uso de 2 a 3 equivalentes del catalizador básico. El catalizador de ciclación puede escogerse entre catalizadores inorgánicos básicos tales como hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos metálicos, o catalizadores orgánicos básicos tales como trietilamina, piridina y N,N-dimetil anilina. El hidróxido sódico es un catalizador básico fácilmente asequible para su uso en la reacción de ciclación. - -

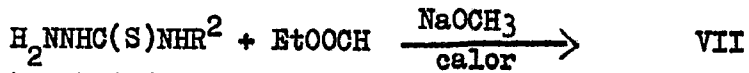
Puesto que los productos intermedios antes de la ciclación son generalmente sólidos, generalmente es necesario el uso de un disolvente. La reacción de ciclación puede llevarse a cabo convenientemente en cualquier disolvente que sea inerte en las condiciones de la reacción. Disolventes apropiados son agua, alcoholes tales como metanol, butanol y propanol, benceno, hexano u otros disolventes orgánicos inertes adecuados tales como dimetilformamida, éter, dimetilsulfóxido, etc. - - - - -

La temperatura de la reacción de ciclación no es crítica. Pueden utilizarse temperaturas en el intervalo de -10°C a 100°C, prefiriéndose temperaturas en el intervalo de 25 a 75°C. - - - - -

Un procedimiento alternativo para obtener compuestos de fórmula VII es hacer reaccionar la semicarbazida intermedia con formiato de etilo en presencia de un alcóxido alcalino tal como metóxido sódico, y calentar la mezcla para obtener 1,2,4-triazol; así



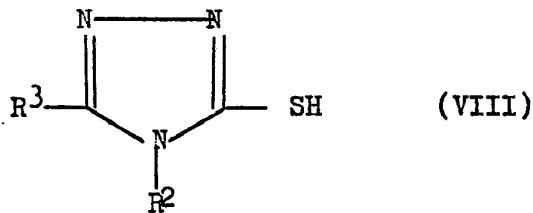
371499



El método general está descrito por Pesson, Polmans y Dupin, Compt. rend. 248, 1677 (1959). - - - - -

5. La eliminación del grupo mercapto en un 1,2,4-triazol por oxidación, por ejemplo con ácido nítrico o peróxido de hidrógeno, se conoce por el trabajo de Wohl y Marchwald, Berichte 22, 576 (1889). Así los compuestos de fórmula VI pueden obtenerse a partir de los de fórmula VII. - - - - -

10. C. Para los compuestos donde R¹ es SH y R³ es un grupo distinto de hidrógeno o carboxilo,

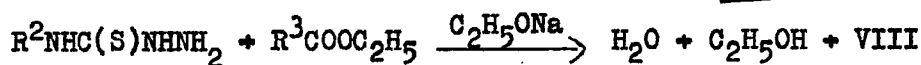


La ciclación de una tiosemicarbazida 1-ácil-4-sustituida con una sustancia alcalina o por calor ha sido estudiada como camino efectivo para obtener compuestos de fórmula VIII (Chemical Reviews 61, 99 (1961)); así

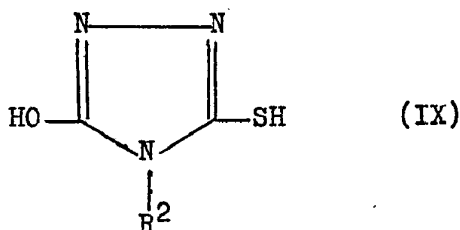


Un procedimiento alternativo implica la reacción de una tiosemicarbazida 4-sustituida con un éster ácido, por ejemplo el éster etílico, en presencia de un alcóxido sódico, por ejemplo etóxido sódico; así

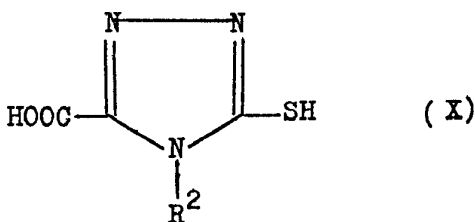
371499



Cuando en la reacción anterior el éster es un carbonato, tal como el carbonato de etilo, el compuesto resultante contiene un grupo OH como sustituyente R^3 ,

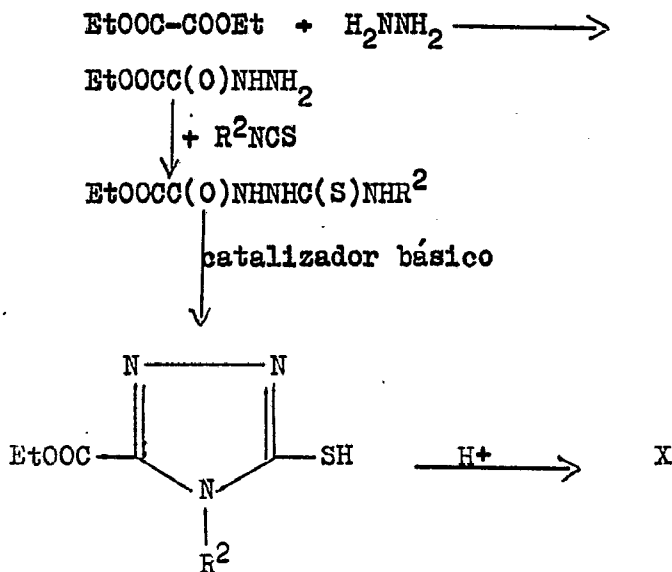


5. D. Para los compuestos donde R^1 es SH y R^3 es COOH,



10. Este método implica la reacción de un oxalato de dialcoholo tal como oxalato de dietilo con hidrazina para obtener una alcoholoxalilhidrazida, que entonces se hace reaccionar con un isotiocianato (R^2NCS) para obtener una semicarbazida, seguido de ciclación en presencia de un catalizador básico tal como alcóxido sódico o trietilamina. Esto produce el éster carboxílico del compuesto de fórmula X, que por hidrólisis ácida da el ácido libre. Esto puede ilustrarse con el oxalato de dietilo así

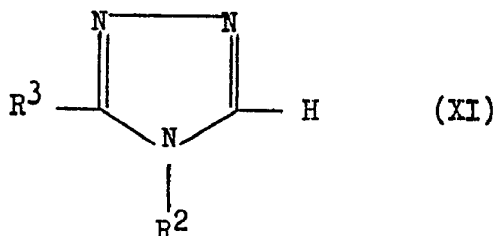
371499



En esta reacci\u00f3n se ha encontrado que la formaci\u00f3n de la alcohiloxalilhidrazida intermedia se favorece efectuando la reacci\u00f3n a temperaturas reducidas, por ejemplo, -10\u00b0C a 10\u00b0C. Adem\u00e1s las condiciones de temperatura de reacci\u00f3n y almacenamiento son m\u00e1s importantes con respecto a la estabilidad de los 1,2,4-triazoles con un grupo carboxilo en la posici\u00f3n 5, es decir, cuando R³ es COOH. Estos compuestos se descarboxilan f\u00e1cilmente cuando se mantienen a 130\u00b0C por espacio de unos 30 minutos o a unos 45\u00b0C por espacio de unas 4 horas. Un catalizador \u00e1cido a menudo produce descarboxilaci\u00f3n en condiciones m\u00e1s suaves. As\u00ed, la descarboxilaci\u00f3n de compuestos de f\u00f3rmula X es otro camino para preparar compuestos de f\u00f3rmula VII. - - - - -

E. Compuestos del tipo

371499



pueden prepararse por eliminación del grupo mercapto de compuestos de fórmula VIII y IX por reacción con agentes oxidantes tales como ácido nítrico o peróxido de hidrógeno. - -

F. Sales de varios de los 1,2,4-triazoles sustituidos pueden prepararse por métodos conocidos a quienes estén versados en la práctica. Así,

5. 1) los 1,2,4-triazoles básicos pueden hacerse reaccionar con ácidos minerales y orgánicos, por ejemplo, véase Ainsworth y otros, J. Med. Pharm. Chem. 5, 383 (1962),
10. 2) aquellos compuestos donde R¹ es un grupo SH pueden hacerse reaccionar con bases tales como hidróxidos, óxidos y carbonatos alcalinos y alcalinotérreos. De las sales alcalinas se prefiere la sal sódica. Las
15. sales de metales pesados, relativamente insolubles, pueden prepararse haciendo reaccionar una sal del metal pesado soluble en agua con una sal del 1,2,4-triazol soluble en agua,
20. 3) aquellos compuestos donde R³ es un carboxilo pueden hacerse reaccionar con bases metálicas tales como hidróxidos, óxidos y carbonatos alcalinos y alcali

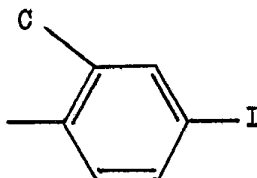


371499

notérreos; amoníaco e hidróxido de amonio cuaternario; y aminas. Para algunas sales tales como las de amonio cuaternario y metales pesados es conveniente hacer reaccionar una sal de amonio cuaternario o me
 5. tálica soluble en agua con una sal del 1,2,4-tria
 zol soluble en agua. - - - - -

G. Derivados del 1,2,4-triazoles que contienen un grupo 3-mercapto, es decir, donde R^1 en la fórmula I es SA, pueden prepararse por métodos conocidos a quienes estén versados
 10. en la práctica. Así,

1) donde A es alcoholo; alcoholo sustituido con varios grupos tales como alcoxilo y ariloxi; arilalcoholo y arilalcoholo sustituido; el grupo $-CH_2C(O)NR^5R^6$ y el grupo



15. tal como se definió anteriormente, los compuestos pueden obtenerse por reacción de los respectivos haluros con una sal del 3-mercapto-1,2,4-triazol,

2) donde A es un grupo acilo tal como benzoilo, furoilo, carbamoilo o tiocarbamoilo, los haluros de acilo pue
 20. den hacerse reaccionar con una sal del 3-mercapto-
 -1,2,4-triazol,



371499

- 3) donde A es un grupo cianalcohilo de cadena corta, el grupo mercapto del 1,2,4-triazol de compuestos de fórmula I, VII y VIII, puede hacerse reaccionar con un nitrilo olefínico tal como acrilonitrilo o metacrilonitrilo. Se sabe que en algunos casos se obtienen compuestos de fórmula V y esto es particularmente cierto para compuestos que dan una adición de tipo Michael tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido maléico, nitroetileno y nitroestireno. Un grupo ciano puede también ser introducido por otros medios conocidos tales como la sustitución de un átomo de halógeno por reacción con un cianuro o por deshidratación de un grupo carbamilo,
- 5.
- 10.
- 15.
- 4) donde A es un grupo $-C(O)NHR^5$ o $-C(S)NHR^5$, los mercapto-1,2,4-triazoles pueden hacerse reaccionar con un isocianato (R^5NCO) o isotiocianato (R^5NCS). - - -

En los siguientes ejemplos se dan los detalles para la preparación de los compuestos de esta invención. Estos ejemplos se presentan a fines de ilustración y con ellos no se pretende limitar el alcance de la invención. La Tabla I clasifica por estructura y nombre los compuestos preparados por los procedimientos anteriormente descritos y comprende los Ejemplos 1 a 53. La Tabla II da las características físicas y los análisis o referencias bibliográficas para estos ejemplos. Se exponen a continuación preparaciones específicas ilustrativas de los Ejemplos 10, 17,

20.

25.



371499

22, 24, 28, 35, 36, 39, 41, 43, 48 y 49. - - - - -

Ejemplo 10

Preparación de 3-mercapto-4-n-butil-1,2,4-triazol

Se calentó a reflujo 4-n-butiltiosemicarbazida (20,0 g o 0,136 moles) con una disolución de metanol (100 ml), metóxido sódico (7,55 g o 0,140 moles) y formiato de etilo (20,7 g o 0,280 moles). Después de 8 y 16 horas se añadieron a la disolución sometida a reflujo 10 ml y 5 ml respectivamente de formiato de etilo. Después de 24 horas en total de reflujo el disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se disolvió en agua (100 ml). El pH de la disolución se ajustó a unos 12 con disolución de hidróxido sódico al 50%. Esta disolución se calentó entonces sobre un baño de vapor durante 45 minutos, se enfrió y se acidificó con ácido clorhídrico diluido. El aceite resultante se extrajo con éter. El éter se secó sobre sulfato sódico y se eliminó al vacío. El aceite resultante se cristalizó con éter-hexano dando 11,8 g (55% de rendimiento) de 3-mercapto-4-n-butil-1,2,4-triazol, p.f. 67-69°C. La estructura fue confirmada por su espectro de resonancia magnética nuclear y su espectro de masas. - - - - -

Ejemplo 17

Preparación de 3-mercapto-4-ciclohexil-1,2,4-triazol

Se calentó ácido fórmico (90%, 100 ml) sobre un baño de vapor durante 15 minutos y se añadió entonces en pe-

371499



- queñas fracciones 4-ciclohexiltiosemicarbazida (30 g o 0,174 moles). La disolución transparente resultante se calentó entonces durante otros 60 minutos, se diluyó con agua (50 ml) y se dejó enfriar a 0°C. Se formó un precipitado. El precipitado (13 g o 0,065 moles) se separó y se añadió a una disolución de hidróxido sódico (2,6 g o 0,065 moles) en agua (25 ml) y se calentó sobre un baño de vapor durante 60 minutos. La disolución se enfrió y se acidificó a pH 2 con ácido clorhídrico diluído. El precipitado se separó y se recristalizó con etanol dando 5,3 g de un sólido con un p.f. 162-165°C. Las aguas madres de la cristalización se concentraron dando otros 4,3 g, p.f. 162-165°C. El rendimiento total de 3-mercapto-4-ciclohexil-1,2,4-triazol fué 9,3 g (78%). La estructura fué confirmada por su espectro de resonancia magnética nuclear y su espectro de masas. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 22

Preparación de 3-mercapto-4-fenil-5-hidroxi-1,2,4-triazol

- A una disolución de 65 g (0,48 moles) de isotiocianato de fenilo en 350 cc de éter se le añadió 50 g (0,48 moles) de carbazato de etilo con agitación. La mezcla resultante se calentó sobre un baño de vapor durante 0,5 horas. El precipitado se separó por filtración y se recristalizó con etanol: agua (1:1) dando cristales blancos que fundían a 145-146°C. Cuarenta gramos de este sólido se calentaron con 240 cc de KOH al 10% sobre un baño de vapor durante 30 min. La mezcla de reacción se enfrió y se acidificó con ácido clorhídrico al 50% dando 25 g de sólido crudo secado al
- 20.
- 25.



371499

aire. Este se recristalizó con acetona dando 18 g de un sólido que fundía a 135-136°C. Este producto es 3-mercapto-4-fenil-5-hidroxi-1,2,4-triazol o un tautómero del mismo, que contiene media molécula de agua de hidratación. - - - - -

5.

Ejemplo 24

Preparacion de 3-mercapto-4-metil-5-(2-furil)-1,2,4-triazol

A) Preparación de 1-(2-furoil)-4-metiltiosemicarbazida

Se añadió cloruro de furoilo (31 g o 0,238 moles) gota a gota a una suspensión de 4-metiltiosemicarbazida (25 g o 0,238 moles) en piridina seca (200 ml) enfriada a -10°C. La suspensión se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante toda la noche. La mezcla de reacción se vertió sobre 1500 ml de hielo triturado, el precipitado se separó, secó y recristalizó con EtOH dando 1-(2-furoil)-4-metiltiosemicarbazida (28,0 g). Este producto fundió a 204-206°C (descomposición) y se encontró por análisis que contenía 42,4% C, 4,6% H, 21,2% N, 16,1% O, 15,9% S; el C₇H₉N₃O₂S requiere 42,2% C, 4,5% H, 21,1% N, 16,1% O y 16,1% S. La estructura fue confirmada por su espectro de infrarrojos y su espectro de resonancia magnética nuclear. - - - - -

B) Conversión de 1-(2-furoil)-4-metiltiosemicarbazida en 3-mercapto-4-metil-5-(2-furoil)-1,2,4-triazol

La tiosemicarbazida anterior (28 g o 0,141 moles) en metanol (300 ml) se reflujo durante toda la noche en pre-

371499



5. presencia de metóxido sódico (15,2 g o 0,282 moles). El disolvente se eliminó entonces al vacío y el residuo se diluyó con agua (150 ml). La disolución se acidificó entonces con ácido clorhídrico y el precipitado se separó, se lavó con agua y se secó. El sólido se recristalizó con etanol dando 3-mercapto-4-metil-5-(2-furil)-1,2,4-triazol que fundía a 192-194°C. La estructura fue confirmada por su espectro de infrarrojos y su espectro de resonancia magnética nuclear. -

Ejemplo 28

10. Preparación de 3-mercapto-4-n-butil-5-carboxi-1,2,4-triazol

A) Preparación de 1-etil oxalil-4-n-butiltiosemi
carbazida

15. A una disolución metanólica (200 ml) de oxalato de dietilo (100 g o 0,683 moles) se le añadió una disolución metanólica (200 ml) de hidrato de hidrazina (22,9 g o 0,68 moles). La adición duró más de dos horas manteniendo durante este período la temperatura de reacción a unos -5°C. Cuando se terminó la adición se añadió isotiocianato de n-butilo (78,4 g o 0,68 moles) a -5°C. La solución turbia se
20. agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla de reacción se filtró, evaporó a presión reducida hasta la mitad del volumen original, y se diluyó con agua (700 ml). El precipitado resultante se filtró y se secó al aire dando 154,4 g (92% de rendimiento) de 1-etil oxalil-4-n-butiltio

371499



semicarbazida, p.f. 127-128°C. Se encontró por análisis que contenía 38,76% C, 6,23% H, 19,27% N y 14,83% S; calculado para $C_7H_{11}N_3O_2S \cdot H_2O$ es 38,33% C, 5,98% H, 19,16% N y 14,63% S. - - - - -

5. B) Conversión de 1-etil oxalil-4-n-butiltiosemicarbazida en 3-mercapto-4-n-butil-5-carboxi-1,2,4-triazol

La tiosemicarbazida (125,0 g o 0,507 moles) formada anteriormente se añadió a una disolución de hidróxido sódico (45,0 g o 1,125 moles) en agua (500 ml). Después de 16 horas a temperatura ambiente, la disolución se calentó a 60°C y se enfrió. Se añadió entonces cuidadosamente, para evitar la formación de espuma, ácido clorhídrico (112,0 g o 1,135 moles) diluido (37%). El precipitado resultante se filtró y se secó a 45°C en una estufa de vacío dando el ácido crudo (96,5 g, 86% de rendimiento), p.f. 120-122°C. El ácido se recristalizó con agua (800 ml) y se secó dando 3-mercapto-4-n-butil-5-carboxi-1,2,4-triazol esencialmente puro (67,4 g, 61% de rendimiento), p.f. 108-110°C. La estructura fue confirmada por su espectro de resonancia magnética nuclear y su espectro de infrarrojos. - - - - -

Ejemplo 35

Preparación de 3-metilmercapto-4-n-butil-1,2,4-triazol

Se añadió iodometano (9,05 g o 0,0637 moles) a una disolución de 10 g de 3-mercapto-4-n-butil-1,2,4-triazol, metanol (100 ml) e hidróxido sódico (2,55 g o 0,0637 moles). Esta disolución se reflujo entonces durante 2 horas.



371499

El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se disolvió en benceno. Esta disolución se lavó con agua, se secó y el benceno se eliminó al vacío. El aceite residual se destiló dando 3-metilmercapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol, p.e. 128-131°C/2 mm. La estructura fue confirmada por su espectro de resonancia magnética nuclear. - - - - -

Ejemplo 36

Cianoetilación de 3-mercapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol

Se añadió gota a gota acrilonitrilo (12 g o 0,224 moles) a una disolución de 3-mercapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol (10 g o 0,0638 moles) en dioxano (30 ml) en presencia de una disolución acuosa al 40% de hidróxido de benciltrimetilamonio (1 ml). La disolución rojo oscura se dejó reposar toda la noche y el disolvente se eliminó al vacío. El residuo alquitranado se extrajo con éter, se lavó con agua, se secó y se evaporó hasta la sequedad. El aceite resultante se destiló dando un aceite que destilaba a 168-175°C/2 mm. Los espectros de ultravioletas y los resultados de Postoviskii y Shegal, Chemical Abstracts 63, 13242, 1965, indican que este aceite es 2-(2-cianoetil)-4-n-butyl-1,2,4-triazolina-3-tiona. - - - - -

Ejemplo 39

Preparación de 3-(1-hidroxi-2,2,2-tricloroetilmercapto)-4-n-butyl-1,2,4-triazol

Se calentaron 3-mercapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol

371499



(2,0 g o 0,0127 moles) y cloral (3,68 g o 0,0254 moles) en benceno (30 ml) hasta que se formó un precipitado (10 minutos). La mezcla se enfrió, el precipitado se separó, se secó y se recristalizó con éter-hexano dando 3-(1-hidroxi-2,2,2-tricloroetilmercapto)-4-n-butyl-1,2,4-triazol que fundía a 95-97°C. La estructura fue confirmada por su espectro de resonancia magnética nuclear. - - - - -

5.

Ejemplo 41

Preparación de 3-(4-metoxibencilmercapto)-4-n-butyl-1,2,4-triazol

10.

A una mezcla de 10 g (0,064 moles) de 3-mercapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol y 2,6 g (0,064 moles) de hidróxido sódico en 200 ml de metanol se le añadió 9,9 g (0,064 moles) de cloruro de p-metoxibencilo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante unas 20 horas. El disolvente se evaporó, el residuo se lavó con agua, se secó y se destiló. Se obtuvieron 17,8 g de un líquido amarillo que destilaba a 190-205°C a 0,03 mm. Los espectros de resonancia magnética nuclear y de ultravioletas indicaron que el líquido era una mezcla en partes aproximadamente iguales de 3-(4-metoxibencilmercapto)-4-n-butyl-1,2,4-triazol y 4-n-butyl-2-(4-metoxibencil)-1,2,4-triazolina-3-tiona. - - - - -

15.

20.

Ejemplo 43

Preparación de 3-metilcarbamoilmercapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol

25.

A 6,0 g (0,0382 moles) de 3-mercapto-4-n-butyl-

371499



-1,2,4-triazol disueltos en 50 ml de éter se añadieron 2,5 g (0,248 moles) de trietilamina y después 2,5 g (0,0438 moles) de isocianato de metilo. La disolución resultante de color marrón naranja se dejó en reposo toda la noche. El sólido que se formó se filtró y se lavó dos veces con 50 ml de éter dando 4,7 g (57% de rendimiento) de 3-metilcarbamoilmercapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol que fundía a 112-114°C. - - - - -

Ejemplo 48

Preparación de 3-furoilmercapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol

10. Se añadió 3-mercapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol (10 g o 0,064 moles) a una disolución de hidróxido sódico (2,6 g o 0,064 moles) en metanol (200 ml). La disolución se evaporó hasta la sequedad a presión reducida, se añadió benceno (100 ml) y la suspensión se concentró hasta la sequedad dando la sal sódica del triazol. La sal fue suspendida en benceno 15. (200 ml) y se añadió cloruro de furoilo (8,5 g o 0,065 moles) y la suspensión se calentó a reflujo durante 2 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, el benceno se lavó con agua, con disolución de hidróxido sódico al 5%, con agua, se 20. secó con sulfato sódico y se evaporó hasta la sequedad. El sólido se recrystalizó con benceno dando 3-furoilmercapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol que fundía a 102-105°C. La estructura fue confirmada por su espectro de infrarrojos y su espectro de resonancia magnética nuclear. - - - - -

371499



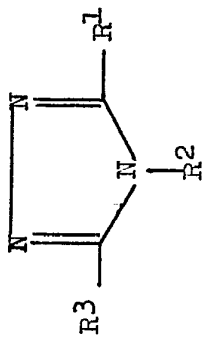
Ejemplo 49

Preparación de 3-(p-metoxifenacilmercapto)-4-n-butyl-1,2,4-
-triazol

5. A una disolución de 3-mercapto-4-n-butyl-1,2,4-triazol (10 g o 0,063 moles) e hidróxido sódico (2,55 g o 0,0637 moles) en 200 ml de metanol se le añadió alfa-bromo-p-metoxi acetofenona (15,3 g o 0,067 moles). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 16 horas y el disolvente se evaporó al vacío dejando un residuo sólido. El sólido se lavó con
10. agua y se recristalizó con benceno-hexano dando 3-(p-metoxi fenacilmercapto)-4-n-butyl-1,2,4-triazol que fundía a 79-82°C. La estructura fue confirmada por sus espectros de infrarrojos y de resonancia magnética nuclear. - - - - -

TA-BLA I

Ejemplos de 1,2,4-Triazol



| Ejemplo N ^o . | R ¹ | R ² | R ³ | Nombre |
|--------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------|
| 1 | H | n-C ₃ H ₇ | H | 4-n-propil-1,2,4-triazol |
| 2 | H | n-C ₄ H ₉ | H | 4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 3 | H | n-C ₆ H ₁₃ | H | 4-n-hexil-1,2,4-triazol |
| 4 | H | n-C ₁₀ H ₂₁ | H | 4-n-decil-1,2,4-triazol |
| 5 | H | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | H | 4-(3-metoxipropil)-1,2,4-triazol |
| 6 | H | -CH ₂ C ₆ H ₅ | H | 4-bencil-1,2,4-triazol |
| 7 | SH | CH ₃ | H | 3-mercapto-4-metil-1,2,4-triazol |
| 8 | SH | C ₂ H ₅ | H | 3-mercapto-4-etil-1,2,4-triazol |
| 9 | SH | n-C ₃ H ₇ | H | 3-mercapto-4-n-propil-1,2,4-triazol |
| 10 | SH | n-C ₄ H ₉ | H | 3-mercapto-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 11 | SH | t-C ₄ H ₉ | H | 3-mercapto-4-t-butil-1,2,4-triazol |
| 12 | SH | n-C ₅ H ₁₁ | H | 3-mercapto-4-n-pentil-1,2,4-triazol |

371499



TABLA I (continuación)

| Ejemplo Nº. | R ¹ | R ² | R ³ | Nombre |
|----------------|----------------|------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------|
| 13 | SH | <u>n</u> -C ₆ H ₁₃ | H | 3-mercapto-4- <u>n</u> -hexil-1,2,4-triazol |
| 14 | SH | <u>n</u> -C ₈ H ₁₇ | H | 3-mercapto-4- <u>n</u> -octil-1,2,4-triazol |
| 15 | SH | <u>t</u> -C ₈ H ₁₇ | H | 3-mercapto-4- <u>t</u> -octil-1,2,4-triazol |
| 16 | SH | <u>n</u> -C ₁₀ H ₂₁ | H | 3-mercapto-4- <u>n</u> -decil-1,2,4-triazol |
| 17 | SH | ciclohexil | H | 3-mercapto-4-ciclohexil-1,2,4-triazol |
| 18 | SH | -CH ₂ C ₆ H ₅ | H | 3-mercapto-4-bencil-1,2,4-triazol |
| 19 | SH | fenil | H | 3-mercapto-4-fenil-1,2,4-triazol |
| 20 | SH | CH ₃ | OH | 3-mercapto-4-metil-5-hidroxi-1,2,4-triazol |
| 21 | SH | C ₄ H ₉ | OH | 3-mercapto-4- <u>n</u> -butil-5-hidroxi-1,2,4-triazol |
| 22 | SH | C ₆ H ₅ | OH | 3-mercapto-4-fenil-5-hidroxi-1,2,4-triazol |
| 23 | SH | C ₄ H ₉ | CH ₃ | 3-mercapto-4- <u>n</u> -butil-5-metil-1,2,4-triazol |
| 24 | SH | CH ₃ | 2-furil | 3-mercapto-4-metil-5-(2-furil)-1,2,4-triazol |
| 25 | SH | C ₄ H ₉ | 2-furil | 3-mercapto-4- <u>n</u> -butil-5-(2-furil)-1,2,4-triazol |
| 26 | SH | fenil | 2-furil | 3-mercapto-4-fenil-5-(2-furil)-1,2,4-triazol |
| 27 | SH | CH ₃ | COOH | 3-mercapto-4-metil-5-carboxi-1,2,4-triazol |
| 28 | SH | C ₄ H ₉ | COOH | 3-mercapto-4- <u>n</u> -butil-5-carboxi-1,2,4-triazol |

371409



TABLA I (continuación)

| Ejemplo Nº. | R ¹ | R ² | R ³ | Nombre |
|----------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 29 | SH | C ₄ H ₉ | COOH.(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N | sal de la trietanolamina del 3-mercapto-4-n-butil-5-carboxi-1,2,4-triazol |
| 30 | SH | C ₄ H ₉ | COOC ₂ H ₅ | 3-mercapto-4-n-butil-5-carboxi-1,2,4-triazol |
| 31 | SNa | C ₄ H ₉ | COOC ₂ H ₅ | sal sódica del 3-mercapto-4-n-butil-5-carboxi-1,2,4-triazol |
| 32 | -SC(O)NHCH ₃ | C ₄ H ₉ | COOH | 3-metilcarbamoilmercapto-4-n-butil-5-carboxi-1,2,4-triazol |
| 33 | -SC(O)NECH ₃ | C ₄ H ₉ | COOH.(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N | sal de la trietanolamina del 3-metilcarbamoilmercapto-4-n-butil-5-carboxi-1,2,4-triazol |
| 34 | -SC(S)N(CH ₃) ₂ | C ₄ H ₉ | COOH | 3-dimetiltiocarbamoilmercapto-4-n-butil-5-carboxi-1,2,4-triazol |
| 35 | -SCH ₃ | C ₄ H ₉ | H | 3-metilmercapto-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 36 | Producto de la cianoetilación del Ejemplo 10 | | | 2-(2-cianoetil)-4-n-butil-1,2,4-triazolina-3-tiona |
| 37 | -SCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ | C ₄ H ₉ | H | 3-(2-etoxietilmercapto)-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 38 | -SCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅ | C ₄ H ₉ | H | 3-(2-fenoxietilmercapto)-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 39 | -SCH(OH)CCL ₃ | C ₄ H ₉ | H | 3-(1-hidroxil-2,2,2-tricloroetilmercapto)-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 40 | -SCH ₂ CONH ₂ | C ₄ H ₉ | H | 3-carbamoilmercapto-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 41 | -SCH ₂ C ₆ H ₄ OCCH ₃ -4 | C ₄ H ₉ | H | 3-(4-metoxibencilmercapto)-4-n-butil-1,2,4-triazol mezclado con 4-n-butil-2-(4-metoxibencil)-1,2,4-triazolina-3-tiona |

37 1 40 9





TABLA I (continuación)

| Ejemplo N ^o . | R ¹ | R ² | R ³ | Nombre |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------|------------------------------------------------------|
| 42 | -SC ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,4 | C ₄ H ₉ | H | 3-(2,4-dinitrofenilmercapto)-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 43 | -SCONHCH ₃ | C ₄ H ₉ | H | 3-metilcarbamoilmercapto-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 44 | -SCOC ₆ H ₄ Br-2 | C ₄ H ₉ | H | 3-(2-bromobenzoilmercapto)-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 45 | -SCOC ₆ H ₄ Br-4 | C ₄ H ₉ | H | 3-(4-bromobenzoilmercapto)-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 46 | -SCOC ₆ H ₄ OCH ₃ -4 | C ₄ H ₉ | H | 3-(4-metoxibenzoilmercapto)-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 47 | -SCOC ₆ H ₄ NO ₂ -3 | C ₄ H ₉ | H | 3-(3-nitrobenzoilmercapto)-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 48 | -SCOCH=CHCH=CH-O | C ₄ H ₉ | H | 3-furoilmercapto-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 49 | -SCH ₂ COC ₆ H ₄ OCH ₃ -4 | C ₄ H ₉ | H | 3-(p-metoxifenacilmercapto)-4-n-butil-1,2,4-triazol |
| 50 | Producto de la cianoetilación del Ejemplo 19 | | | 2-(2-cianoetil)-4-fenil-1,2,4-triazolina-3-tiona |
| 51 | -SC ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,4 | fenilo | H | 3-(2,4-dinitrofenilmercapto)-4-fenil-1,2,4-triazol |
| 52 | -SCOC ₆ H ₄ OCH ₃ -4 | fenilo | H | 3-(4-metoxibenzoilmercapto)-4-fenil-1,2,4-triazol |
| 53 | -SCOC ₆ H ₄ NO ₂ -3 | fenilo | H | 3-(3-nitrobenzoil)-4-fenil-1,2,4-triazol |

37
1
14
9
9

TABLA II

Caracterización de Ejemplos

| Ejemplo Nº. | Punto de fusión (°C) | Fórmula Empírica | C | H | N | S |
|----------------|------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|--------------|
| 1 | 120-125/0,6 mm ^a | C ₅ H ₉ N ₃ | 52,8 (54) | 8,8 (8,1) | 37,2 (37,9) | |
| 2 | 130-142/0,2 mm ^a | | J. Chem. Soc. (C), 1967, 1665 | | | |
| 3 | 145-155/0,05 mm ^a | C ₈ H ₁₅ N ₃ | 62,6 (62,7) | 9,8 (9,8) | 27,2 (27,5) | |
| 4 | 35-37 | C ₁₂ H ₂₃ N ₃ | 68,7 (68,9) | 11,1 (11,0) | 20,0 (20,1) | |
| 5 | 130-140/0,05 mm ^a | C ₆ H ₁₁ N ₃ O | 51,5 (51,0) | 8,3 (7,8) | 30, (29,8) | |
| 6 | 112-114 | | J. Chem. Soc. (C), 1967, 1666 | | | |
| 7 | 163-165 | | Berichte 29, 2489 (1896) | | | |
| 8 | 98-100 | | Berichte 29, 2487 (1896) | | | |
| 9 | 74-75 | C ₅ H ₉ N ₃ S | 42,2 (41,9) | 6,3 (6,3) | 29,0 (29,4) | 22,2 (22,3) |
| 10 | 67-69 | C ₆ H ₁₁ N ₃ S | 46,0 (45,8) | 7,1 (7,0) | 26,9 (26,8) | 20,25 (20,4) |
| 11 | 199-201 | C ₆ H ₁₁ N ₃ S | 45,8 (45,8) | 7,1 (7,0) | 26,9 (26,8) | 20,2 (20,4) |
| 12 | 38-40 | C ₇ H ₁₃ N ₃ S | 49,0 (49,1) | 7,4 (7,6) | 24,3 (24,6) | 18,9 (18,7) |
| 13 | 56-57 | C ₈ H ₁₅ N ₃ S | 51,8 (51,9) | 7,7 (8,1) | 22,8 (22,7) | 17,4 (17,3) |
| 14 | 61-62 | C ₁₀ H ₁₉ N ₃ S | 56,6 (56,4) | 8,9 (8,9) | 19,6 (19,7) | 15,2 (15,0) |
| 15 | 182-184 | C ₁₀ H ₁₉ N ₃ S | 56,6 (56,4) | 9,0 (8,9) | 20,0 (19,7) | 15,1 (15,0) |

371499



TABLA II (Continuación)

| Ejemplo Nº. | Punto de fusión (°C) | Fórmula Empírica | Análisis (1) o Referencia Bibliográfica | | | |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|------------|--------------|-------------|
| | | | C | H | N | S |
| 16 | 67-68 | $C_{12}H_{23}N_3S$ | 60,0 (59,7) | 9,7 (9,6) | 17,6 (17,4) | 13,3 (13,3) |
| 17 | 164-166 | $C_8H_{13}N_3S$ | 52,7 (52,5) | 7,2 (7,1) | 22,8 (23,0) | 17,8 (17,5) |
| 18 | 118-120 | | Saikochi y Kanaoko Chem. Abstracts 56, 7305 | | | |
| 19 | 171-173 | | Compt. rend. 248, 1677 (1959) | | | |
| 20 | 215-217 (descompo- sición) | $C_3H_5N_3OS$ | 27,5 (27,5) | 4,0 (3,8) | 31,95 (32,1) | 24,6 (24,4) |
| 21 | 152-154 | $C_6H_{11}N_3OS$ | 41,9 (41,6) | 6,45 (6,3) | 24,4 (24,3) | 18,4 (18,5) |
| 22 | 135-136 | | Compt. rend 248, 1677 (1959) | | | |
| 23 | 101-102 | $C_7H_{13}N_3S$ | 48,9 (49,1) | 7,8 (7,6) | 24,2 (24,6) | 19,1 (18,7) |
| 24 | 192-194 | $C_7H_7N_3OS$ | 46,7 (46,4) | 3,9 (3,9) | 23,5 (23,2) | 17,5 (17,7) |
| 25 | 103-105 | $C_{10}H_{13}N_3OS$ | 53,7 (53,8) | 5,8 (5,8) | 18,9 (18,8) | 14,8 (14,4) |
| 26 | 215 | $C_{12}H_9N_3OS$ | 59,2 (59,3) | 3,95 (3,7) | 17,2 (17,3) | 13,2 (13,1) |
| 27 | 158-160 | $C_4H_5N_3O_2S$ | 30,4 (30,2) | 3,4 (3,1) | 26,7 (26,4) | 19,9 (20,1) |
| 28 | 108-110 | $C_7H_{11}N_3O_2S \cdot H_2O$ | 38,1 (38,4) | 5,9 (5,9) | 19,1 (19,2) | 14,7 (14,6) |
| 29 | 132-134 | $C_{13}H_{26}N_4O_2S$ | 51,8 (51,7) | 8,8 (8,7) | 18,8 (18,5) | 10,9 (10,6) |
| 30 | sólido blando | $C_9H_{15}N_3O_2S$ | 46,7 (47,1) | 6,7 (6,6) | 18,6 (18,3) | 14,4 (14,0) |
| 31 | sólido higroscópico | | | | | |
| 32 | 106-107 | $C_9H_{14}N_4O_3S$ | 41,8 (40,9) | 6,3 (6,2) | 19,9 (19,2) | 11,4 (10,9) |

371409



TÁBLA II (continuación)

| Ejemplo Nº. | Punto de fusión (°C) | Fórmula Empírica | Análisis (1) o Referencia Bibliográfica | | | |
|----------------|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|------------|--------------|--------------|
| | | | C | H | N | S |
| 33 | concentrado | $C_{15}H_{29}N_5O_3S$ | 50,0 (50,6) | 9,5 (8,1) | 20,9 (19,5) | 7,8 (8,9) |
| 34 | aceite pardo | | | | | |
| 35 | 128-131/2 mm ^a | $C_7H_{13}N_3S$ | 49,1 (49,1) | 7,6 (7,6) | 24,6 (24,6) | 19,0 (18,7) |
| 36 | 168-175/2 mm ^a | $C_9H_{14}N_4S$ | 51,2 (51,4) | 6,8 (6,7) | 26,65 (26,7) | 15,1 (15,2) |
| 37 | 147-155/1 mm ^a | $C_{10}H_{19}N_3OS$ | 52,7 (52,3) | 8,2 (8,3) | 18,8 (18,4) | 14,45 (14,0) |
| 38 | 220-230/0,25 mm ^a | $C_{14}H_{19}N_3OS$ | 60,9 (60,6) | 7,3 (6,9) | 15,05 (15,2) | 10,9 (11,5) |
| 39 | 95-97 | $C_8H_{12}Cl_3N_3OS$ | 31,8 (31,6) | 4,2 (3,95) | 13,95 (13,8) | 10,8 (10,5) |
| 40 | 74-76 | $C_8H_{14}N_4OS$ | 45,6 (44,8) | 6,3 (6,5) | 26,7 (26,2) | 14,3 (15,0) |
| 41 | 190-205/0,03 mm ^a | $C_{14}H_{19}N_3OS$ | 60,6 (60,6) | 7,1 (6,9) | 16,0 (15,2) | 10,95 (11,5) |
| 42 | 105-107 | $C_{12}H_{13}N_5O_4S$ | 44,8 (44,6) | 4,3 (4,0) | 21,5 (21,7) | 20,1 (19,8) |
| 43 | 112-114 | $C_8H_{14}N_4OS$ | 45,1 (44,9) | 6,7 (6,6) | 26,2 (26,2) | 14,8 (14,9) |
| 44 | 143-144 | $C_{13}H_{14}BrN_3OS$ | 46,2 (45,9) | 4,05 (4,1) | 12,4 (12,3) | 9,5 (9,4) |
| 45 | 160-162 | $C_{13}H_{14}BrN_3OS$ | 45,8 (45,9) | 4,0 (4,1) | 12,2 (12,3) | 9,5 (9,4) |
| 46 | 94-96 | $C_{14}H_{17}N_3O_2S$ | 57,7 (57,7) | 5,8 (5,9) | 14,4 (14,4) | 11,0 (11,0) |
| 47 | 114-116 | $C_{13}H_{14}N_4O_3S$ | 51,0 (51,0) | 5,2 (4,6) | 18,3 (18,3) | 10,5 (10,4) |
| 48 | 102-5 | $C_{11}H_{13}N_3O_2S$ | 52,7 (52,6) | 5,5 (5,2) | 16,6 (16,7) | 12,7 (12,8) |
| 49 | 79-82 | $C_5H_{19}N_3O_2S$ | 58,1 (59,1) | 6,4 (6,3) | 13,6 (13,8) | 10,4 (10,5) |
| 50 | 100-102 | Chemical Abstracts 63, 13242 (1965) | | | | |

371499



371499



TABLA II (continuación)

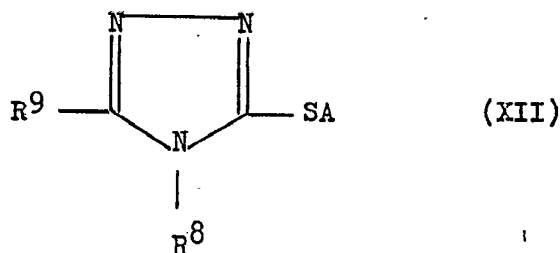
| Ejemplo Nº. | Punto de fusión (°C) | Fórmula Empírica | Análisis (1) o Referencia Bibliográfica | | |
|----------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|------------|-------------|
| | | | C | H | N |
| 51 | 248-250 | $C_{14}H_9N_5O_4S$ | 49,0 (49,0) | 2,8 (2,6) | 20,3 (20,4) |
| 52 | 174-176 | $C_{16}H_{13}N_3O_2S$ | 61,9 (61,8) | 4,25 (4,2) | 13,5 (13,5) |
| 53 | 143-146 | $C_{15}H_{10}N_4O_3S$ | 55,35 (55,2) | 3,25 (3,1) | 17,2 (17,2) |

(1) = El número entre paréntesis representa el valor teórico calculado a partir de la fórmula empírica

s = Punto de ebullición en °C.



Entre las estructuras de esta invención que son fungicidas, los compuestos preferidos son aquellos que son nuevos. Las estructuras nuevas, dentro de esta invención, pueden representarse por la estructura



5. donde A es

- a) hidrógeno
- b) grupos alcohilo de cadena corta y grupos alcohilo de cadena corta sustituidos por halógeno, preferentemente cloro, alcoxilo de cadena corta, ciano, hidroxilo o nitro; ariloxi; ariloxi sustituido por alcoxilo, alcohilo, halógeno, o nitro; arilo sustituido por alcohilo, alcohilo, halógeno preferentemente cloro, o nitro; arilo; arilo sustituido por alcoxilo, alcohilo, halógeno, preferentemente cloro, o nitro; benzoi lo y benzoilo sustituido por halógeno, preferentemente cloro, alcoxilo, alcohilo o nitro,
- c) el grupo $-C(X)R^4$ donde X es O o S y R^4 se escoge entre el grupo que comprende arilo, arilo sustituido por alcohilo de cadena corta, arilo sustituido por alcoxilo de cadena corta, arilo sustituido por halógeno y nitro, furoilo y el $-NR^5R^6$ donde R^5 y R^6 pueden ser hidrógeno o grupos alcohilo de cadena corta,
- d) el grupo $-CH_2C(O)NR^5R^6$ donde R^5 y R^6 tienen el signi-

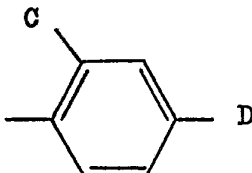
371499



ficado mencionado anteriormente,

e) el grupo $-CH(OH)R^7$ donde R^7 es hidrógeno, alcoholo de cadena corta o alcoholo de cadena corta sustituido por halógeno,

5. f), el grupo



donde C y D son hidrógeno y un grupo orientador en meta tal como ciano, nitro, ácido sulfónico y derivados del ácido sulfónico con la condición de que sólo uno de C y D puede ser hidrógeno,

10. g) metales que formen sales tales como metales alcalinos y alcalinotérreos, cadmio, cobre, hierro, manganeso, níquel y cinc. - - - - -

15. Cuando A es hidrógeno R^8 es un alcoholo de 3-18 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, alcoxilo de cadena corta, hidroxilo o nitro; y un cicloalcoholo de 3-8 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, hidroxilo o nitro;

20. Cuando A es metilo R^8 es un alcoholo de 3-18 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, alcoxilo de cadena corta, hidroxilo o nitro; un arilalcoholo de hasta 10 átomos de carbono y un arilalcoholo de hasta 10 átomos de carbono en el que el



371499

grupo arilo está sustituido con grupos alcoholo de cadena corta, halógeno, preferentemente cloro, y nitro;

- cuando A es carbamoilmetilo, bencilo, nitrobencilo o sodio R^8 es un alcoholo de 1-18 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, alcoxilo de cadena corta, hidroxilo o nitro;
5. un arilalcoholo de hasta 10 átomos de carbono y un arilalcoholo de hasta 10 átomos de carbono en el que el grupo arilo está sustituido con grupos alcoholo de cadena corta, halógeno, preferentemente cloro, y nitro;
10. cuando A tiene cualquier otro valor R^8 es un alcoholo de 1-18 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, alcoxilo de cadena corta, hidroxilo o nitro;

15. cuando A tiene cualquier otro valor R^8 es un alcoholo de 1-18 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, alcoxilo de cadena corta, hidroxilo o nitro; un cicloalcoholo de 3-8 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, hidroxilo o nitro; un arilalcoholo de hasta 10 átomos de carbono; un arilalcoholo de hasta 10 átomos de carbono sustituido en el grupo arilo con grupos alcoholo de cadena corta, halógeno, preferentemente cloro y nitro; un arilo; y un arilo sustituido con alcoholo de cadena corta, halógeno, preferentemente cloro y nitro; y
20. cuando A tiene cualquier otro valor R^8 es un alcoholo de 1-18 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, alcoxilo de cadena corta, hidroxilo o nitro; un cicloalcoholo de 3-8 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, hidroxilo o nitro; un arilalcoholo de hasta 10 átomos de carbono; un arilalcoholo de hasta 10 átomos de carbono sustituido en el grupo arilo con grupos alcoholo de cadena corta, halógeno, preferentemente cloro y nitro; un arilo; y un arilo sustituido con alcoholo de cadena corta, halógeno, preferentemente cloro y nitro; y

25. R^9 es hidrógeno, un alcoholo de 1-18 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, alcoxilo de cadena corta, hidroxilo o nitro, furilo y el grupo $-COOB$ donde B es hidrógeno, alcoholo de 1-12 átomos de carbono, amonio, amonio mono sustituido con alcoholo de cadena corta o hidroxialcoholo de cadena corta, amonio disustituido con alcoholo de cadena

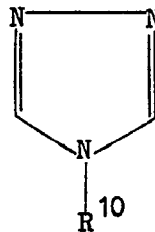


II

371499

corta o hidroxialcoholo de cadena corta, amonio trisustituido con alcoholo de cadena corta o hidroxialcoholo de cadena corta, amonio cuaternario y metales que formen sales; y sales ácidas de los compuestos de fórmula XII que son básicos.-

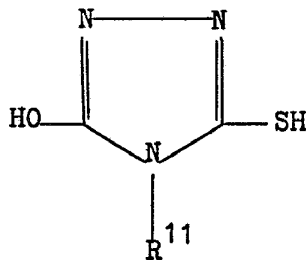
- 5. Otras estructuras nuevas dentro del alcance de esta invención y que son fungicidas preferidos pueden representarse por la fórmula



(XIII)

donde R¹⁰ es un alcoholo de 3-18 átomos de carbono con excepción del grupo n-butilo. - - - - -

- 10. Otras estructuras nuevas dentro del alcance de esta invención que son fungicidas preferidos pueden representarse por la fórmula



(XIV)

donde R¹¹ es un alcoholo de 2-18 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, alcoxilo, hidroxilo o nitro y un cicloalcoholo de 3-8 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, preferentemente cloro, hidroxilo, o nitro, con la condición de que R¹¹ no represente ciclohexilo no sustituido. - - - - -

- 15.



371499

Los compuestos típicos dentro del alcance de las fórmulas XII, XIII y XIV incluyen los siguientes: - - - - -

- 4-isopropil-1,2,4-triazol
- 4-sec-butil-1,2,4-triazol
- 5. 4-n-pentil-1,2,4-triazol
- 4-dodecil-1,2,4-triazol
- 4-octadecil-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-isobutil-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-isopentil-1,2,4-triazol
- 10. 3-mercapto-4-undecil-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-(4-clorobutil)-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-(4-metoxipropil)-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-(2-hidroxibutil)-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-(4-nitrobutil)-1,2,4-triazol
- 15. 3-mercapto-4-ciclopropil-1,2,4-triazol
- 3-metilmercapto-4-(3-cloropropil)-1,2,4-triazol
- 3-etilmercapto-4-butil-1,2,4-triazol
- 3-butilmercapto-4-(2-cloropropil)-1,2,4-triazol
- 3-clorometilmercapto-4-butil-1,2,4-triazol
- 20. 3-(2-hidroxi-etilmercapto)-4-butil-1,2,4-triazol
- 3-(2-cianoetilmercapto)-4-butil-1,2,4-triazol
- 3-(2-nitroetilmercapto)-4-butil-1,2,4-triazol
- 3- $\sqrt{2}$ -(4-clorofenoxi)etilmercapto-4-butil-1,2,4-triazol
- 3- $\sqrt{2}$ -(2-metilfenoxi)etilmercapto-4-butil-1,2,4-triazol
- 25. 3- $\sqrt{2}$ -(3-nitrofenoxi)etilmercapto-4-butil-1,2,4-triazol
- 3-bencilmercapto-4-butil-1,2,4-triazol
- 3-(4-clorobencilmercapto)-4-butil-1,2,4-triazol
- 3-(dodecibencilmercapto)-4-butil-1,2,4-triazol

371499



- 3-fenacilmercapto-4-butyl-1,2,4-triazol
- 3-(3,5-diclorofenacilmercapto)-4-butyl-1,2,4-triazol
- 3-benzoilmercapto-4-cloropropil-1,2,4-triazol
- 3-(3-nitrobenzoilmercapto)-4-bencil-1,2,4-triazol
- 5. 3-carbamoilmercapto-4-bencil-1,2,4-triazol
- 3-metilcarbamoilmercapto-4-(4-clorobencil)-1,2,4-triazol
- 3-dimetilcarbamoilmercapto-4-(2-cloroetil)-1,2,4-triazol
- 3-carbamoilmetilmercapto-4-(3-cloropropil)-1,2,4-triazol
- 3-carbamoilmetilmercapto-4-(2-metoxibencil)-1,2,4-triazol
- 10. 3-carbamoilmetilmercapto-4-(4-nitrobencil)-1,2,4-triazol
- 3-metilcarbamoilmetilmercapto-4-butyl-1,2,4-triazol
- 3-hidroximetilmercapto-4-(2-clorobutil)-1,2,4-triazol
- 3-clorometilmercapto-4-butyl-1,2,4-triazol
- 3-(1-hidroxi-2,4-dicloroetilmercapto)-4-(2-cloropropil)-1,2,4-
- 15. -triazol
- 3-(2-nitrofenilmercapto)-4-(3-bromopropil)-1,2,4-triazol
- 3-(2-cianofenilmercapto)-4-butyl-1,2,4-triazol
- 3-(4-sulfonamidofenilmercapto)-4-bencil-1,2,4-triazol
- 3-(4-nitrofenilmercapto)-4-(4-clorobencil)-1,2,4-triazol
- 20. 3-furoilmercapto-4-(3-cloropropil)-1,2,4-triazol
- 3-furoilmercapto-4-(2-clorobencil)-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-(2-cloroetil)-5-metil-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-(2-clorobencil)-5-furil-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-(4-clorobutil)-5-butyl-1,2,4-triazol
- 25. 3-mercapto-4-(2-bromopropil)-5-(2-hidroxietil)-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-bencil-5-(2-nitroetil)-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-ciclopentil-5-hidroximetil-1,2,4-triazol
- 3-metilmercapto-4-butyl-5-metil-1,2,4-triazol

371499



- 3-etilmercapto-4-(3-cloropropil)-5-clorometil-1,2,4-triazol
- 3-(2-cloroetilmercapto)-4-(2-cloroetil)-5-carboxi-1,2,4-triazol
- 3-carbamoilmercapto-4-(3-metoxipropil)-5-carboxi-1,2,4-triazol
- 5. 3-(3-metoxipropilmercapto)-4-(4-clorobencil)-5-carboxi-1,2,4-triazol
- 3-(4-nitrofenilmercapto)-4-(3-bromopropil)-5-carboxi-1,2,4-triazol
- 10. 3-(4-metilbenzoilmercapto)-4-octil-5-hidroxi-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-(2-hidroxi-etil)-5-hidroxi-1,2,4-triazol
- 3-mercapto-4-(2-clorobutil)-5-hidroxi-1,2,4-triazol

Los 1,2,4-triazoles obtenidos según esta invención y las sales de los mismos poseen propiedades abióticas y en este aspecto son particularmente útiles como fungicidas agrícolas. Como tales pueden aplicarse en varios puntos como la semilla, el suelo o el follaje. Para tales propósitos los 1,2,4-triazoles pueden utilizarse como se obtienen en forma técnica o pura, como disoluciones o como formulaciones. Los compuestos generalmente son incluidos en un vehículo o son formulados de manera que los haga apropiados para su subsiguiente diseminación como pesticidas. Por ejemplo, los 1,2,4-triazoles pueden formularse como polvos humectantes, concentrados emulsificables, polvos, formulaciones granulares, aerosoles, emulsiones concentradas fluidificables. En tales formulaciones, los compuestos se extienden con un vehículo líquido o sólido y, cuando se desea, se incorporan agentes tensioactivos apro

- 15.
- 20.
- 25.

371499



piados. - - - - -

Es generalmente deseable, particularmente en el caso de formulaciones para rociar el follaje, incluir auxiliares tales como agentes humectantes, extensores, agentes dispersantes, colas, adhesivos y similares de acuerdo con las prácticas agrícolas. Tales auxiliares usados corrientemente en la práctica pueden encontrarse en la publicación de John W. McCutcheon, Inc. "Detergents and Emulsifiers 1967 Annual". Desde luego el agente tensioactivo debe seleccionarse de acuerdo con el triazol específico. En algunos casos las sales de 1,2,4-triazol catiónicas pueden ser incompatibles con agentes tensioactivos aniónicos y las sales de 1,2,4-triazol aniónicas pueden ser incompatibles con agentes tensioactivos catiónicos. - - - - -

15. En caso de que el compuesto del 1,2,4-triazol sea soluble en agua, puede disolverse directamente en agua para dar una disolución acuosa para su aplicación. De manera similar, los compuestos de esta invención pueden disolverse en un líquido miscible en agua tal como metanol, etanol, isopropanol, acetona, dimetilformamida o dimetilsulfóxido o mezclas de éstos con agua, y estas disoluciones extenderse con agua. La concentración de la disolución puede oscilar de 2% a 98% siendo un intervalo preferido de 25% a 75%. - - - - -

25. Para la preparación de concentrados emulsificables, el compuesto puede disolverse en disolventes orgánicos, tales como xileno, aceite de trementina, ortodichlorobenceno, oleato de metilo o una mezcla de disolventes, junto con un



371499

agente emulsificante que permita la dispersión del pesticida en agua. La concentración del ingrediente activo en las emulsiones concentradas es generalmente del 10% al 25% y en las emulsiones concentradas fluidizables, ésta puede ser tan alta como 75%. - - - - -

5.

Pueden prepararse polvos humectables apropiados para el rociado mezclando el compuesto con un sólido finamente diluido tal como arcillas, silicatos inorgánicos y carbonatos, y sílices, e incorporando en tales mezclas agentes humectantes, agentes aglutinantes, y/o agentes dispersantes. La concentración de ingredientes activos en tales formulaciones está generalmente en el intervalo de 20% a 98%, preferentemente 40% a 75%. - - - - -

10.

Se preparan polvos mezclando los 1,2,4-triazoles con sólidos inertes finamente divididos que pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Entre los materiales útiles para este propósito se incluyen harinas botánicas, sílices, silicatos, carbonatos y arcillas. Un método conveniente para preparar un polvo es diluir un polvo humectable con un vehículo finamente dividido. Generalmente se preparan polvos concentrados que contienen del 20% al 80% del ingrediente activo y que son diluidos subsiguientemente a la concentración que se usa del 1% al 10%. - - - - -

15.

20.

Los 1,2,4-triazoles pueden aplicarse como rocios fungicidas por métodos empleados corrientemente, tales como rocios convencionales hidráulicos de gran capacidad, rocios de pequeña capacidad, rociado por inyección de ai-

25.

371499



re, rociados aéreos y polvos. La dilución y el régimen de aplicación dependerán del tipo de equipo utilizado, del método de aplicación y de las enfermedades que se controlen, pero la cantidad generalmente es de 0,1 a 25 libras (1 libra equivale, aproximadamente, a 0,453 kg) de ingrediente activo por acre (1 acre equivale, aproximadamente, a 0,4 Ha). - - - - -

10. Como protector de semillas, la cantidad de producto tóxico que recubre la semilla se aplica generalmente en una dosis de unas 0,1 a 20 onzas (1 onza equivale, aproximadamente, a 30 g) por 100 libras de semilla. Como fungicida del suelo el producto químico puede incorporarse al suelo o aplicarse a la superficie generalmente en una proporción de 0,1 a 25 libras por acre. Como fungicida para las 15. hojas el producto tóxico se aplica generalmente a las plantas en crecimiento en una proporción de 0,25 a 10 libras por acre. - - - - -

20. Los 1,2,4-triazoles sustituidos de esta invención son también de interés cuando se mezclan con fertilizantes y materiales fertilizadores. Estas mezclas con fertilizantes pueden hacerse de maneras diversas. Por ejemplo, con formulaciones líquidas pueden rociarse partículas de fertilizante mixto o de ingredientes fertilizantes tales como sulfato amónico, nitrato amónico, fosfato amónico, cloruro 25. o sulfato potásico, fosfato cálcico o urea, solos o en mezclas. También los productos tóxicos y los materiales fertilizantes sólidos pueden mezclarse en un equipo de mezclado. De la misma manera una disolución de los productos tóxicos

371499



en un disolvente volátil puede aplicarse a las partículas del fertilizante o de los ingredientes fertilizantes. Una forma particularmente útil en la que los productos tóxicos se incorporan a los fertilizantes es en formulaciones granulares.

- 5. Este tipo de composición sólida tiene una doble finalidad suministrando material fertilizante para el rápido crecimiento de las plantas deseadas y ayudando al mismo tiempo a controlar las enfermedades producidas por hongos en una operación sin necesidad de aplicaciones por separado.

10.

Los compuestos de esta invención se valoraron como fungicidas para el follaje por lo que se refiere al control del tizón de la hoja del trigo, Puccinia recondita.

- 15. En esta prueba se aplicaron rociados acuosos a brotes de trigo de alrededor de una semana de edad y las plantas se dejaron secar. Entonces se les inculó una suspensión estandar de esporas del tipo tizón de la hoja de trigo que contenía aproximadamente 25.000 esporas por ml. Las plantas se mantuvieron entonces bajo condiciones normalizadas para

- 20. que se desarrollara la enfermedad. Después de unos 7-9 días se contaron las lesiones y se compararon con las de plantas no tratadas. Se calculó el porcentaje de control de la enfermedad. En una prueba correspondiente, con el fin de determinar la persistencia de los rociados, las plantas tra-

- 25. tadas se sometieron a la acción de la lluvia durante períodos de tiempo variables con una máquina de producir lluvia artificial normalizada en la que 6 minutos de lluvia equivalían a cerca de una pulgada (1 pulgada equivale, aproxi-

371499



madamente, a 25,4 mm) de lluvia. La Tabla III da los resultados. -----

TABLA III

Control del tizón de la hoja de trigo por aplicación sobre el follaje

| Ejemplo Nº. | % Control (sin lluvia) | | % Control (con 2" de lluvia) | |
|----------------|---------------------------|----------|---------------------------------|----------|
| | 1 lb. | 0,25 lb. | 1 lb. | 0,25 lb. |
| 1 | 100 | 100 | 100 | 87 |
| 2 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 3 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 4 | 100 | 57 | 78 | 48 |
| 5 | 100 | 100 | 100 | 99 |
| 6 | 100 | 95 | 100 | 100 |
| 7 | 50 | 34 | 94 | 98 |
| 8 | 60 | 40 | 0 | 0 |
| 9 | 100 | 91 | 99 | 100 |
| 10 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 11 | 100 | 68 | 80 | 57 |
| 12 | 100 | 97 | 100 | 100 |
| 13 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 14 | 100 | 100 | 65 | 51 |
| 15 | 100 | 100 | 86 | 53 |
| 16 | 78 | 61 | 72 | 46 |
| 17 | 34 | 44 | 98 | 100 |
| 18 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 19 | 85 | 80 | 90 | 72 |
| 20 | 99 | 96 | 63 | 63 |

371499



TABLA III (continuación)

| Ejemplo Nº. | % Control (sin lluvia) | | % Control (con 2" de lluvia) | |
|----------------|---------------------------|----------|---------------------------------|----------|
| | 1 lb. | 0,25 lb. | 1 lb. | 0,25 lb. |
| 21 | 49 | 15 | 0 | 0 |
| 22 | 80 | 73 | 100 | 98 |
| 23 | 51 | 26 | 80 | 57 |
| 24 | 28 | 0 | 87 | 80 |
| 25 | 72 | 41 | 100 | 100 |
| 26 | 81 | 100 | 87 | 100 |
| 27 | 94 | 65 | 0 | 0 |
| 28 | 100 | 100 | 83 | 82 |
| 29 | 99 | 98 | 100 | 100 |
| 30 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 31 | 100 | 86 | 100 | 100 |
| 32 | 99 | 99 | 100 | 100 |
| 33 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 34 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 35 | 100 | 100 | 51 | 51 |
| 36 | 100 | 100 | 100 | 99 |
| 37 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 38 | 100 | 100 | 100 | 96 |
| 39 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 40 | 100 | 100 | 100 | 93 |
| 41 | 100 | 100 | 97 | 98 |
| 42 | 100 | 100 | 100 | 98 |
| 43 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 44 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 45 | 100 | 100 | 100 | 100 |

371499

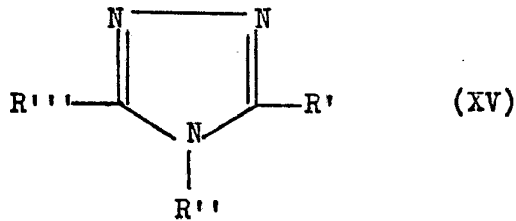


TABLA III (continuación)

| Ejemplo Nº. | % Control (sin lluvia) | | % Control (con 2" de lluvia) | |
|----------------|---------------------------|----------|---------------------------------|----------|
| | 1 lb. | 0,25 lb. | 1 lb. | 0,25 lb. |
| 46 | 98 | 98 | 100 | 100 |
| 47 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 48 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 50 | 96 | 93 | 96 | 83 |
| 51 | 100 | 100 | 90 | 84 |
| 52 | 100 | 100 | 99 | 100 |
| 53 | 100 | 97 | --- | --- |

Otras pruebas en las que el rociado se dejó duran-
te varios días antes de someterse a la lluvia demostró una
excelente persistencia. - - - - -

Los compuestos de esta invención que han exhibido
5. una excelente actividad sistémica en el control de los tizo-
nes de los cereales tienen la estructura



donde R' es hidrógeno o el grupo -SA, donde A es hidrógeno,
alcoholo de cadena corta sustituido con ciano, alcoholo de
cadena corta sustituido con alcoxilo de cadena corta, el
10. grupo -CH(OH)CCl₃, -CH₂NR⁵R⁶ donde R⁵ y R⁶ son hidrógeno o
alcoholo de cadena corta, bencilo, metoxibencilo, el grupo

371499



- C(X)NR⁵R⁶ donde X es O o S y R⁵ y R⁶ son hidrógeno o alcohilo de cadena corta, metoxibencilo, furcilo, 2,4-dinitrofenilo y metales que forman sales; R' es un alcohilo de 3 a 6 átomos de carbono con la excepción del grupo ter-butilo, un alcohilo de cadena corta sustituido con un alcoxilo de cadena corta y bencilo; y R'' es hidrógeno o el grupo -COOB donde B es hidrógeno, un alcohilo de cadena corta o un grupo que forme sales, metálico, amonio, amino o amonio cuaternario. - - - - -
- 5.
10. Los compuestos preferidos son aquellos en que R' es un grupo n-butilo, por ejemplo, 4-n-butil-1,2,4-triazol, 3-mercapto-4-n-butil-1,2,4-triazol y 3-mercapto-4-n-butil-5-carboxi-1,2,4-triazol. - - - - -
15. Como prueba de la actividad sistémica los compuestos se valoraron por un método de absorción por las raíces. En la prueba de absorción por las raíces uno de los compuestos activos de esta invención, contenido en una formulación adecuada, se incorporó al suelo por rociado en un tambor rotatorio o por empapado. La dosis de ingrediente activo en el suelo oscilaba de unas 50,0 a unas 2,5 partes por millón (ppm). Se plantaron semillas de una variedad de trigo susceptible en el suelo tratado y se las dejó germinar y crecer hasta una altura de unas 4 pulgadas. Las plantas se inocularon con una suspensión de esporas de Puccinia recondita. Las plantas rociadas con esporas del hongo tizón se mantuvieron entonces a 70°F [aproximadamente, °C = (°F-32) x 0,555] en una cámara húmeda durante unas 16 horas para
- 20.
- 25.

371499



permitir el desarrollo de la infección. Se dejó que las lesiones se desarrollaran durante cerca de una semana y entonces se contaron comparándolas con las de plantas no tratadas y se calculó el porcentaje de control de la enfermedad.

5. Se hicieron pruebas similares utilizando el organismo de tipo tizón del tallo del trigo Puccinia graminis en vez del Puccinia Recondita. La Tabla IV da los resultados.

371499



TABLA IV

Actividad sistémica por absorción por las raíces

| Ejemplo Nº. | R' | R'' | R''' | % Control Sistémico del tizón de la hoja de trigo ppm. en el suelo | | |
|----------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| | | | | 10 | 5 | 2,5 |
| 1 | H | C ₃ H ₇ | H | — | 100 | 99 |
| 2 | H | -C ₄ H ₉ | H | 100 | 100 | 100 |
| 3 | H | C ₆ H ₁₃ | H | — | 92 | 77 |
| 5 | H | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | H | — | 99 | 96 |
| 6 | H | -CH ₂ C ₆ H ₅ | H | 99 | 98 | 96 |
| 9 | SH | C ₃ H ₇ | H | 84 | 82 | 40 |
| 10 | SH | C ₄ H ₉ | H | 100 | 97 | 83 |
| 12 | -SH | C ₅ H ₁₁ | H | 97 | 97 | 97 |
| 13 | SH | C ₆ H ₁₃ | H | 54 | 0 | 0 |
| 18 | -SH | CH ₂ C ₆ H ₅ | H | 64 | 34 | 0 |
| 28 | -SH | C ₄ H ₉ | COOH | 100 | 99 | 95 |
| 29 | -SH | C ₄ H ₉ | COONH(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ | 100 | 99 | 98 |
| 30 | -SH | C ₄ H ₉ | COOC ₂ H ₅ | 100 | 95 | 93 |
| 31 | -SNa | C ₄ H ₉ | COOC ₂ H ₅ | 99 | 97 | 85 |
| 32 | -SC(O)NHCH ₃ | C ₄ H ₉ | COOH | 100 | 99 | 96 |

TABLA IV (continuación)

| Ejemplo Nº. | R' | R'' | R''' | % Control Sistémico del tizón de la hoja de trigo ppm. en el suelo | | | | | |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | | 10 | 5 | 2,5 | 10 | 5 | 2,5 |
| 33 | -SC(O)NHCH ₃ | C ₄ H ₉ | COONH(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ | 99 | 99 | 89 | 99 | 99 | 89 |
| 34 | -SC(S)N(CH ₃) ₂ | C ₄ H ₉ | COOH | 100 | 96 | 88 | 100 | 96 | 88 |
| 36 | (2-(2-cianoetil)-4-n-butil-1,2,4-triazolina-3-tiona) | | | 92 | 86 | 82 | 92 | 86 | 82 |
| 37 | -SCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ | C ₄ H ₉ | H | 89 | 85 | 52 | 89 | 85 | 52 |
| 39 | -SCH(OH)CCL ₃ | C ₄ H ₉ | H | 100 | 100 | 98 | 100 | 100 | 98 |
| 40 | -SCH ₂ C(O)NH ₂ | C ₄ H ₉ | H | 92 | 91 | 76 | 92 | 91 | 76 |
| 41 | -SCH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ -4 | C ₄ H ₉ | H | 72 | 71 | 64 | 72 | 71 | 64 |
| 42 | -SC ₆ H ₃ (NO) ₂ -2,4 | C ₄ H ₉ | H | 100 | 94 | 67 | 100 | 94 | 67 |
| 43 | -SC(O)NHCH ₃ | C ₄ H ₉ | H | 100 | 100 | 96 | 100 | 100 | 96 |
| 46 | -SC(O)C ₆ H ₄ OCH ₃ -4 | C ₄ H ₉ | H | 100 | 100 | 98 | 100 | 100 | 98 |
| 48 | -S-furoil | C ₄ H ₉ | H | 99 | 99 | 94 | 99 | 99 | 94 |
| 49 | -SCH ₂ COC ₆ H ₄ OCH ₃ -4 | C ₄ H ₉ | H | 44 | 68 | 55 | 44 | 68 | 55 |

371499



371499



Otro tipo de valoración como fungicida sistémico se realizó por tratamiento de semillas. En esta prueba se trataron semillas de trigo con dosis variables del compuesto de prueba mezclando 3 cc de una mezcla de acetona: metanol (1:1) que contenía el compuesto de prueba con 50 gramos de semilla. Las semillas tratadas se secaron y se almacenaron durante 24 horas. Las semillas se plantaron y 9 días después de plantadas fueron inoculadas con una suspensión normalizada de esporas del tizón del tallo de trigo, Puccinia graminis. Se dejó que las lesiones se desarrollaran y se contaron éstas 9 días después de la inoculación en comparación con plantas producidas de semillas no tratadas y se calculó el porcentaje de control de la enfermedad. La siguiente Tabla V da los resultados utilizando tres proporciones de aplicación, de 0,5 onzas, 1 onza y 3 onzas del compuesto de prueba por 100 libras de semilla de trigo. - - -

TABLA V

Control del tizón del tallo de trigo por tratamiento de las semillas

| Ejemplo Nº. | % Control | | |
|----------------|-----------|-------|-------|
| | 0,5 ozs | 1 ozs | 3 ozs |
| 10 | 97 | 99 | 100 |
| 28 | 88 | 98 | 99 |
| 29 | 88 | 96 | 99 |
| 30 | 75 | 90 | 99 |
| 32 | 97 | 98 | 99 |
| 33 | 83 | 93 | 99 |
| 43 | 93 | 95 | 100 |

371499



En otras pruebas del tratamiento de la semilla se obtuvo un control casi completo del tizón de la hoja de trigo con los compuestos de esta invención 30 o más días después del tratamiento de la semilla. - - - - -

5. Se realizó otro tipo de prueba sistémica en la que macetas con plantas de trigo de una altura aproximada de 5 pulgadas se rociaron con concentraciones variables del compuesto de prueba. Treinta y seis horas más tarde se rociaron 6 minutos en una máquina de lluvia lo que equivalía a cerca de una pulgada de lluvia normal. Las plantas se colocaron entonces en un invernadero durante 7 días y fueron entonces inoculadas con una suspensión de esporas del tizón de la hoja de trigo, Puccinia recondita. Unos 7 días más tarde se hizo un conteo de lesiones sobre 10 hojas que representaban las hojas rociadas y los nuevos brotes de cada caso y se compararon con macetas similares de plantas de trigo que no habían sido tratadas con un producto químico y se determinó el porcentaje de control de la enfermedad. El control de la enfermedad sobre los nuevos brotes es una medida de la actividad sistémica. El producto comercial conocido por la marca Plantvax, que es 2,3-dihidro-5-carboxa nilido-6-metil-1,4-oxatiin-4,4-dioxido, se utilizó como normal. La Tabla VI da los resultados. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

371499



TABLA VI

Actividad Sistémica en el follaje

% Control del tizón

| Ejemplo de tratamiento Nº. | Hoja rociada | | | Nuevo crecimiento | | |
|----------------------------------|---------------------|------------|--------------|---------------------|-----|------|
| | 1/2 [lb/100 gal] | 1/6 gal | 1/12 (1)] | 1/2 (lb/100 gal) | 1/6 | 1/12 |
| 2 | 99 | 99 | 97 | 100 | 98 | 85 |
| 6 | 99 | 76 | 42 | 87 | 54 | 46 |
| 10 | 97 | 88 | 80 | 90 | 77 | 75 |
| 12 | 98 | 96 | 91 | 92 | 79 | 57 |
| 13 | 96 | 88 | 85 | 65 | 48 | 38 |
| 18 | 78 | 63 | 54 | 54 | 34 | 36 |
| 28 | 99 | 91 | 71 | 86 | 73 | 61 |
| 29 | 90 | 78 | 46 | 90 | 75 | 63 |
| 30 | 86 | 73 | 81 | 54 | 75 | 67 |
| 32 | 69 | 74 | 81 | 82 | 69 | 56 |
| 33 | 79 | 79 | 57 | 79 | 63 | 54 |
| 37 | 73 | 27 | 25 | 61 | 23 | 17 |
| 40 | 88 | 51 | 49 | 88 | 59 | 38 |
| 42 | 98 | 93 | 81 | 81 | 69 | 57 |
| 43 | 96 | 83 | 68 | 98 | 79 | 67 |
| 46 | 95 | 81 | 91 | 92 | 79 | 77 |
| 50 | 13 | 0 | 0 | 42 | 27 | 0 |
| Plantvax | 49 | 37 | 3 | 38 | 32 | -- |

(1) 1 galón equivale. aproximadamente, a 3,78 l)

Se efectuó una prueba en el campo, en la que se valoraron el 3-mercaptop-4-n-butyl-1,2,4-triazol (el compuesto del Ejemplo 10), Plantvax y maneb (etilenbisditiocarbama

371499



to de manganeso) para el control del tizón de la hoja sobre el trigo de invierno plantado en Septiembre. Las aplicaciones de los productos químicos se hicieron en el Abril siguiente cuando el trigo tenía una altura de 16-24 pulgadas y estaba granado. El volumen de rociado fue de 40 galones por acre. Cuarenta y seis días después de la aplicación se hizo un conteo de lesiones de 200 hojas por parcela para cuatro casos y se comparó con parcelas testigo (no tratadas). Esto da una medida del control sistémico. La Tabla VII da los resultados. - - - - -

TABLA VII

Prueba Sistémica en el campo

| <u>Tratamiento</u> | <u>libras/acre</u> | <u>Nº de lesiones/800 hojas</u> |
|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| Ejemplo 10 | 2 | 89 |
| | 1 | 239 |
| | 0,5 | 453 |
| Plantvax | 2 | 690 |
| | 1 | 1017 |
| | 0,5 | 1113 |
| No tratado | | 1109 |

Se efectuó una prueba en el campo en la que se valoraron el compuesto del Ejemplo 10, el compuesto del Ejemplo 28, y el Plantvax para el control del tizón de la hoja sobre trigo de primavera plantado el primero de Mayo. Cuarenta y un días después de ser plantado se hicieron aplica-



371499

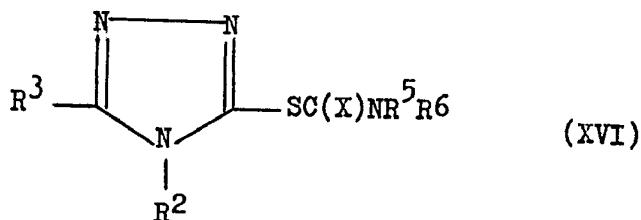
ciones de los productos químicos en una serie de dosis. Treinta y seis días después del tratamiento se valoró el control de la enfermedad determinando el porcentaje de hojas infectadas. La Tabla VIII da los resultados. - - - - -

TABLA VIII

Prueba Sistémica en el campo

| <u>Tratamiento</u> | <u>libras/acre</u> | <u>% Hojas infectadas</u> |
|--------------------|--------------------|---------------------------|
| Ejemplo 10 | 0,5 | 23 |
| | 1 | 10 |
| | 2 | 4 |
| Ejemplo 28 | 0,5 | 35 |
| | 1 | 17 |
| | 2 | 7 |
| Plantvax | 0,5 | 79 |
| | 1 | 78 |
| | 2 | 75 |

5. Los compuestos representativos de esta invención han controlado bien a varios hongos. Por ejemplo, compuestos del tipo



donde R^2 es un alcohol de cadena corta, R^3 es hidrógeno y carboxilo y sus sales de trietanolamina, R^5 y R^6 son hidró-

371499



5. geno o alcoholo de cadena corta, y X es O o S, han exterminado a 1200 ppm un 80% o más de Phytophthora infestans. El compuesto 3-(4-metoxibencilmercapto)-4-butil-1,2,4-triazol dio a 1200 ppm un control del 50-85% del Botrytis cinerea sobre judías. Cuando se cultivó remolacha en un suelo que contenía 200 ppm de 3-(4-metoxibenzoilmercapto)-4-butil-1,2,4-triazol se obtuvo un excelente control del Pythium ultimum.- - - - -

10. Los compuestos de esta invención pueden utilizarse como meros agentes abióticos, solos o en una mezcla, o pueden emplearse conjuntamente con otros fungicidas o con otros insecticidas, miticidas, repelentes de pájaros y pesticidas comparables. - - - - -

15. Los fungicidas que pueden combinarse con los 1,2,4-triazoles de esta invención incluyen ditiocarbamatos y derivados tales como dimetilditiocarbamatos férricos (ferbam), dimetilditiocarbamato de cinc (ziram), etilenbisditiocarbamato de manganeso (maneb) y su producto de coordinación con ión cinc, etilenbisditiocarbamato de cinc (zineb), disulfuro de tetrametiltiuram (thiram) y 3,5-dimetil-1,3,5-2H-tetrahidrotiadiazina-2-tiona; derivados de nitrofenol tales como crotonato de dinitro-(1-metilheptil)fenilo (dinocap), 3,3-dimetilacrilato de 2-sec-butil-4,6-dinitrofenilo (binapacryl) y carbonato de 2-sec-butil-4,6-dinitrofenil isopropilo; estructuras heterocíclicas tales como N-triclorometiltiotetrahidroftalimida (captan), N-triclorometiltioftalimida (folpet), 2-heptadecil-2-imidazolina (glyodin), 2,4-dicloro-6-(o-cloroanilino)-s-triazina, ftalimidofosforotioato de

20.

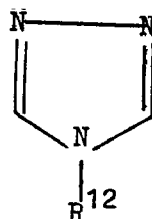
25.

371499



- diétilo, 5-amino-1- $\sqrt{\text{bis}(\text{dimetilamino})\text{fosfinil}}$ -3-fenil-1,2,4-triazol, 5-etoxi-3-triclorometil-1,2,4-tiadiazol, 2,3-diciano-1,4-ditiazantraquinona (dithianon), 2-tio-1,3-ditio-(4,5-b)quinozalina (thioquinox), ester metílico del ácido 1-(butilcarbamoil)-2-benzimidazolcarbámico, 4-(2-clorofenilhidrazono)-3-metil-5-isoxazolona, piridin-2-tiol-1-óxido, 8-hidroxiquinoleína, 2,3-dihidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiin-4,4-dióxido, y bis(p-clorofenil)-3-piridinmetanol; y fungicidas diversos tales como acetato de dodecilguanidina (dodine), 3- $\sqrt{2}$ -(3,5-dimetil-2-oxiciclohexil)-2-hidroxiethylglutarimida (cicloheximida), acetato fenilmercúrico, N-etilmercuri-1,2,3,6-tetrahidro-3,6-endometan-3,4,5,6,7,7-hexacloroftalimida, lactato fenilmercúrico monoetanolamónico, 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno, p-dimetilaminobencenodiazó sulfonato sódico, 2-cloro-1-nitropropano, policloronitrobencenos tales como pentacloronitrobenceno, isotiocianato de metilo, fungicidas antibióticos tales como griseofulvina o kasugamicina, tetrafluorodicloroacetona, 1-feniltiosemicarbazida, mezcla de Burdeos, compuestos que contienen níquel y azufre. - - - - -

Se ha observado una actividad herbicida o reguladora del crecimiento de las plantas con algunos de los 1,2,4-triazoles 4-sustituídos de esta invención (fórmula I) que tienen la fórmula siguiente:



(XVII)

371499

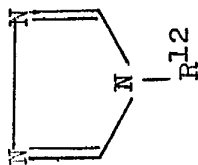


donde R^{12} es un alcohol, lineal o ramificado, de 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar sustituido con un grupo alcoxilo de cadena corta o un hidroxilo; un arilalcohol de 7 hasta 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido en el grupo arilo con uno o más grupo halógeno, preferentemente cloro; un arilo, preferentemente fenilo; o un arilo sustituido con halógeno, preferentemente cloro. - - - - -

Se dan ejemplos de estas estructuras en la Tabla IX. - - - - -

TABLA IX

1,2,4-triazoles 4-sustituídos de la fórmula



| Ejemplo Nº. | R | Punto de fusión (°C) o de ebullición (°C/mm) | Fórmula empírica | Datos analíticos (a) | | |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------|-------------|
| | | | | % C | % H | |
| 54 | 1-C ₄ H ₉ | 128-132°/0,1 mm | C ₆ H ₁₁ N ₃ | 57,8 (57,6) | 9,2 (8,8) | 33,6 (33,6) |
| 55 | 1-C ₅ H ₁₁ | 153-163°/0,2 mm | C ₇ H ₁₃ N ₃ | 60,5 (60,4) | 9,7 (9,4) | 30,4 (30,2) |
| 56 | 2-etilhexil | 147°/0,05 mm | C ₁₀ H ₁₉ N ₃ | 66,0 (66,3) | 10,8 (10,6) | 23,4 (23,2) |
| 57 | n-C ₈ H ₁₇ | 167-174°/0,01 mm | C ₁₀ H ₁₉ N ₃ | 65,7 (66,3) | 10,7 (10,6) | 24,4 (23,2) |
| 58 | n-C ₁₂ H ₂₅ | 51-53° | C ₁₄ H ₂₇ N ₃ | 70,5 (70,9) | 10,6 (11,5) | 17,5 (17,7) |
| 59 | HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ | semisólido | C ₅ H ₉ N ₃ O | 46,8 (47,2) | 7,6 (7,1) | 29,9 (33,0) |
| 60 | C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ | 145-149°/0,05 mm | C ₆ H ₁₁ N ₃ O | 49,5 (51,0) | 7,3 (7,9) | 29,8 (29,8) |
| 61 | C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ | 125-132°/0,2 mm | C ₇ H ₁₃ N ₃ O | 53,2 (54,2) | 8,7 (8,4) | 27,6 (27,1) |
| 62 | (CH ₃) ₂ CHOCH ₂ CH ₂ CH ₂ | 156-164°/0,2 mm | C ₈ H ₁₅ N ₃ O | 59,6 (56,8) | 8,3 (8,9) | 25,5 (24,8) |
| 63 | C ₆ H ₅ | 118-121° | C ₈ H ₇ N ₃ | J. Chem Soc. 1967, 1664 | | |
| 64 | 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ | 203-206° | C ₈ H ₅ Cl ₂ N ₃ | J. Med. Pharm. Chem. 5, 383 (1962) | | |

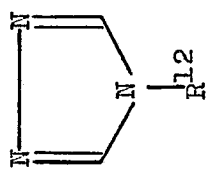
37149





TABLA IX (continuación)

1,2,4-triazoles 4-sustituídos de la fórmula



(a)

| Ejemplo Ns. | R | Punto de fusión (°C) o de ebullición (°C/mm) | Fórmula empírica | Datos analíticos | | |
|----------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------|-----------|-------------|
| | | | | % C | % H | % N |
| 65 | 3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ | 172-174 ^g | C ₈ H ₅ Cl ₂ N ₃ | 45,1 (44,9) | 2,3 (2,3) | 19,4 (19,6) |
| 66 | 4-ClC ₆ H ₄ CH ₂ | 200-208 ^g /0,05 mm | C ₉ H ₈ ClN ₃ | 55,7 (55,8) | 4,6 (4,1) | 21,7 (21,7) |
| 67 | 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ | 169-171 ^g | C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₃ | 47,7 (47,5) | 3,4 (3,1) | 18,4 (18,4) |
| 68 | 3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ | 133-135 ^g | C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₃ | 47,6 (47,5) | 3,2 (3,1) | 18,5 (18,4) |

371499

(a) = Los números entre paréntesis son los calculados a partir de la fórmula empírica

371499



Al valorar los compuestos por lo que se refiere a fitotoxicidad, se utilizó una prueba normalizada, conocida como una valoración herbicida preliminar de postemergencia. Para esta prueba, se aplicaron los compuestos en una proporción de 10 libras por acre (11 kg por Ha) utilizando un rociado acuoso en una proporción de vehículo de unos 50 galones por acre. Se rociaron plantas monocotiledóneas (Monocots) y dicotiledóneas (Dicots) típicas con el producto químico de prueba dos semanas después de haber sido plantadas, y se observó dos semanas más tarde el porcentaje promedio de lesiones. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla X. - - - - -

TABLA X

Fitotoxicidad de 1,2,4-triazoles 4-sustituídos

% Promedio de lesiones

| <u>Ejemplo</u> | <u>Monocots</u> | <u>Dicots</u> |
|----------------|-----------------|---------------|
| 2 | 12 | 65 |
| 3 | 15 | 58 |
| 4 | 28 | 60 |
| 6 | 12 | 60 |
| 54 | 5 | 50 |
| 55 | 0 | 58 |
| 56 | 22 | 75 |
| 57 | 75 | 92 |
| 58 | 20 | 58 |
| 59 | 32 | 80 |
| 60 | 30 | 88 |
| 61 | 45 | 68 |
| 62 | 38 | 72 |
| 63 | 15 | 52 |
| 64 | 38 | 46 |
| 65 | 18 | 58 |
| 67 | 38 | 95 |
| 68 | 42 | 90 |

371499



- Se efectuó una prueba en el campo utilizando 4-butil-1,2,4-triazol (Ejemplo 2) como compuesto de prueba. Este se aplicó a un campo de trigo (de la variedad Pennoll) en el que el trigo tenía una altura aproximada de seis pulgadas y echaba retoños, y estaba presente una población natural de malas hierbas de unas dos pulgadas de altura. Se aplicaron dosis de 0,5, 1 y 2 libras por acre (0,55, 1,1 y 2,2 kg por Ha) en forma de rociado acuoso en un volumen de vehículo de 40 galones por acre. Diez días después del tratamiento se observó el grado de control de las malas hierbas. Había una ligera inhibición de las malas hierbas a 0,5 libras por acre, y a 1 libra por acre había una inhibición entre moderada e intensa. A 2 libras por acre, había una intensa inhibición, particularmente de Amaranthus spp. y de Portulaca oleracea. Se apreció que estas hierbas se controlaban en un grado superior al 90%. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Para fines herbicidas y de regulación del crecimiento de las plantas, los compuestos de fórmula XVII se aplican en una cantidad reguladora del crecimiento de las plantas, que generalmente oscila entre 0,5 a 20 libras por acre y preferentemente de 1 a 5 libras por acre. - - - - -
- 20.

N O T A

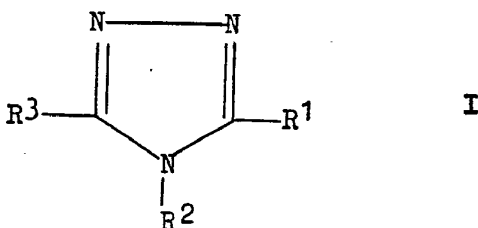
Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

371499



REIVINDICACIONES

- 1.- Método para preparar una composición biocida, caracterizado porque comprende mezclar un ingrediente biocida activo con un agente tensoactivo, un agente aglomerante, un vehículo sólido finamente dividido, un fertilizante, otros pesticidas o un diluyente sólido en forma de gránulos con dicho ingrediente biocida, siendo el ingrediente biocida activo por lo menos un compuesto de la fórmula I siguiente, o un tautómero del mismo o una sal de ácido de tal compuesto o tautómero,
- 5.
- 10.



donde R¹ es hidrógeno o un grupo -SA donde A es:

- (a) hidrógeno,
- (b) alcoholo de C₁-C₅ o alcoholo de C₁-C₅ sustituido por halógeno, alcoxilo de C₁-C₅, ciano, hidroxilo o nitro; ariloxi o ariloxi sustituido con alcoxilo, alcoholo, halógeno o nitro; arilo o arilo sustituido con alcoxilo, alcoholo, halógeno o nitro; benzoi lo o benzoi lo sustituido con halógeno, alcoxilo, alcoholo o nitro,
- 15.
- (c) el grupo -C(X)R⁴ donde X es O o S y R⁴ es arilo, arilo sustituido con alcoholo de C₁-C₅, arilo sustituido con alcoxilo de C₁-C₅, arilo sustituido con halógeno o nitro, furoilo, o el grupo -NR⁵R⁶ donde
- 20.

371499



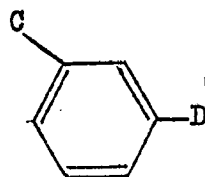
R^5 y R^6 son hidrógeno o alcoholo de C_1-C_5 ,

(d) el grupo $-CH_2C(O)NR^5R^6$ donde R^5 y R^6 tienen el significado definido anteriormente,

(e) el grupo $-CH(OH)R^7$ donde R^7 es hidrógeno, alcoholo de C_1-C_5 o alcoholo de C_1-C_5 sustituido con halógeno,

5.

(f) el grupo



donde C y D son cada uno hidrógeno o un grupo orientador en meta con la condición de que sólo uno de

10.

C o D puede ser hidrógeno, o

(g) un metal que forme sales,

R^2 es alcoholo de C_1-C_{18} que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, alcoxilo de C_1-C_5 , hidroxilo o nitro; cicloalcoholo de C_3-C_8 que puede estar sustituido con uno o más grupos halógeno, hidroxilo o nitro; arilalcoholo de hasta 10 átomos de carbono; arilalcoholo de hasta 10 átomos de carbono sustituido en el grupo arilo con grupos alcoholo de C_1-C_5 , halógeno o nitro; arilo o arilo sustituido con alcoholo de C_1-C_5 , halógeno o nitro; y

15.

20.

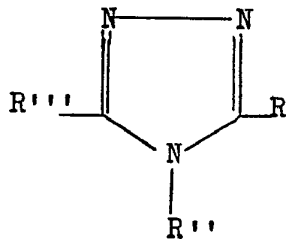
R^3 es hidrógeno, alcoholo de C_1-C_{18} , hidroxilo, furilo o el grupo $-COOB$ donde B es hidrógeno, alcoholo de C_1-C_{12} , amonio, amonio monosustituido con alcoholo de C_1-C_5 o hidroxialcoholo de C_1-C_5 , amonio disustituido con alcoholo

371499



de C₁-C₅ o hidroxialcoholo de C₁-C₅, amonio trisustituido con alcoholo de C₁-C₅ o hidroxialcoholo de C₁-C₅, amonio cua ternario o un metal que forme sales. - - - - -

5. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ingrediente activo es un compuesto de la fórmula:

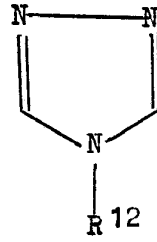


10. donde R' es hidrógeno o el grupo -SA donde A es hidrógeno, alcoholo de C₁-C₅ sustituido con ciano, alcoholo de C₁-C₅ sustituido con alcoxilo de C₁-C₅, el grupo -CH(OH)CCl₃, el grupo -CH₂NR⁵R⁶ donde R⁵ y R⁶ son hidrógeno o alcoholo de C₁-C₅, bencilo, metoxibencilo, el grupo -C(X)NR⁵R⁶ donde X es O o S y R⁵ y R⁶ son hidrógeno o alcoholo de C₁-C₅, metoxibenzilo, furoilo, 2,4-dinitrofenilo o un metal que forme sales; R'' es alcoholo de 3 a 6 átomos de carbono con la excepción del grupo ter-butilo, alcoxilo de C₁-C₅, alcoholo de C₁-C₅ o bencilo; y R''' es hidrógeno o el grupo -COOB donde B es hidrógeno, alcoholo de C₁-C₅ o un grupo que forme sales. - - - - -

15.

20. 3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ingrediente activo es un compuesto de fórmula:

371499



donde R¹² es un grupo alcoholo, lineal o ramificado, de C₁-C₁₈ que puede estar sustituido con un grupo alcoxilo de C₁-C₅ o hidroxilo; arilalcoholo de 7 a 10 átomos de carbono que puede estar sustituido en el grupo arilo con uno o más grupos halógeno; arilo; o arilo sustituido con halógeno. - -

5.

4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ingrediente activo es 4-n-propil-1,2,4-triazol. - - - - -

10.

5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ingrediente activo es 4-n-butil-1,2,4-triazol. - - - - -

6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ingrediente activo es 4-bencil-1,2,4-triazol. - - - - -

15.

7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ingrediente activo es 3-mercapto-4-n-butil-1,2,4-triazol o sal metálica del mismo. - - - - -

20.

8.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ingrediente activo es 3-mercapto-4-n-butil-5-carboxi-1,2,4-triazol o sal del mismo. - - - - -

9.- Método según cualquiera de las reivindicacio-



371499

II

nes anteriores, caracterizado porque dicho ingrediente activo se mezcla con un polvo disolvente y un dispersante para dar un polvo humedecible. - - - - -

5. 10.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el ingrediente activo se mezcla con un líquido y un tensoactivo para dar una emulsión o una composición emulsionable. - - - - -

10. 11.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el ingrediente activo se combina con un sólido para dar un producto granular. - - - - -

12.- "METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION BIOCIDA".

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de sesenta y siete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 4 SET. 1969

M. Ludeví

Por Poder
firmado: M. Ludeví