

400824

Case 5-7417/1+2/=

Int. Cl.²: C07C, A01N

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMIDINOCARBAMATOS"
a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASI-
LEA (Suiza).

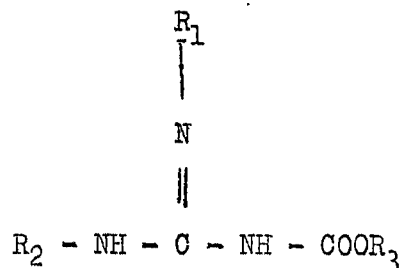
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a amidinocarbamatos
y a sus sales, al procedimiento para su preparación, a su
utilización en la protección de plantas, en especial en ca-
lidad de materias activas en agentes para combatir hongos
5. fitopatógenos, así como al procedimiento para combatir hon-
gos fitopatógenos bajo utilización de las nuevas materias
activas y de los agentes que las contienen.

Los amidinocarbamatos de la presente invención tie-
nen la fórmula

10.



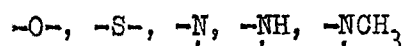
(I)

POOR
QUALITY

en esta fórmula:

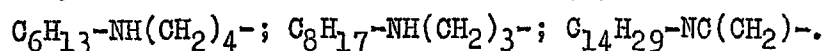
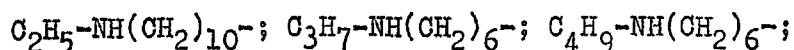
- R_1 significa hidrógeno o, en caso de que R_2 represente un radical de fenilo eventualmente sustituido, asimismo un grupo $-COOR_3$,
5. R_2 significa un radical de alquilo, aralquilo o fenilo eventualmente sustituido, y
- R_3 significa un radical de alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono.

Los radicales de alquilo R_2 en la fórmula I contienen de 4 a 15 átomos de carbono, son de cadena rectilínea o ramificada, están interrumpidos mediante heteroátomos o grupo, como por ejemplo



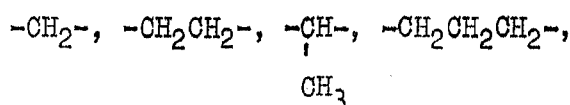
- y están insustituidos o sustituidos eventualmente mediante átomos de halógeno, como fluor, cloro, bromo o yodo, de una hasta tres veces, mediante un grupo de hidroxilo, mercapto, nitro, ciano o amínico, mediante un grupo de (alquilo inferior) amino con de 1 a 4 átomos de carbono en el radical de alquilo, de preferencia un grupo metilamino o etilamino, o mediante un grupo di-(alquilo inferior)-amino con en cada caso de 1 a 4 átomos de carbono en los radicales de alquilo, de preferencia un grupo dimetilamino o dietilamino.
- 15.
- 20.

Entre los radicales de alquilo con de 4 a 15 átomos de carbono son de comprender en especial radicales de n-butilo, i-butilo, sucubutilo y tercibutilo, radicales de pentilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo rectilíneos o ramificados o también los grupos $CH_3-NH-(CH_2)_6-$;

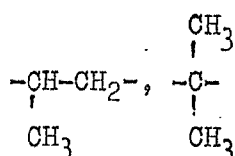


Los radicales de aralquilo R_2 en la fórmula I están formados de una parte de arilo y de una parte de alquileno. Entre una de tales partes de alquileno es de comprender un radical de alquileno de cadena rectilínea o ramificada con de 1 a 4 átomos de carbono, en especial un radical de

5.



10.



o un radical de tetrametileno.

Bajo la parte de arilo de un radical de aralquilo R_2 es de comprender de preferencia un radical de fenilo; tal radical de fenilo, como también un radical de fenilo R_2 en la fórmula I está eventualmente substituido, una o dos veces, de

15.

preferencia, una vez, mediante átomos de halógeno, como fluor, bromo, cloro o yodo, grupos de alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, que son de cadena rectilínea o ramificada, de preferencia grupos de metilo o de etilo, mediante grupos de alcoxi respectivamente grupos de alquiltio con en cada

20.

caso de 1 a 4 átomos de carbono, cuya parte de alquilo es de cadena rectilínea o ramificada y de preferencia representa metilo o etilo, mediante grupos amínicos, grupos (alquilo inferior)-amínicos o grupos di(alquilo inferior)-amínicos, cuyas partes de alquilo contienen cada vez de 1 a 4 átomos

25.

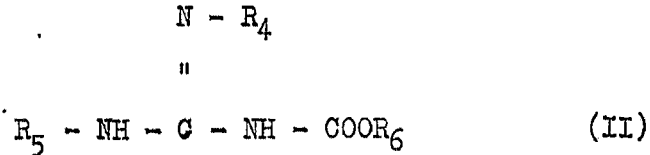
de carbono, son de cadena rectilínea o ramificada y significan de preferencia un grupo de metilo o de etilo, mediante grupos de hidroxilo, grupos mercapto, grupos nitro, grupos ciano y grupos de trifluormetilo.

Los radicales de alquilo R_3 en los grupos $-COOR_3$ en

la fórmula I, son radicales de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, secubutilo y tercibutilo.

Son de interés especial para utilizar en la protección de plantas, los compuestos de la fórmula

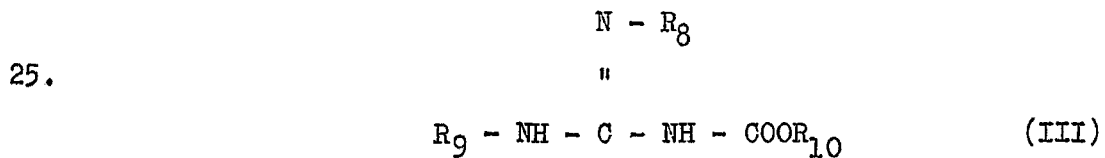
5.



dondo

10. R_4 significa hidrógeno, o, en caso de que R_5 represente un radical de fenilo eventualmente substituido, una o dos veces, mediante átomos de cloro o grupos de metilo, asimismo un grupo $-\text{COOR}_7$, en el que R_7 es metilo o etilo,
15. R_5 significa un radical de alquilo de cadena rectilínea o ramificada con de 4 a 15 átomos de carbono interrumpido eventualmente mediante $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}$ o $-\text{NCH}_3$, un radical de fenilo eventualmente substituido 1 o 2 veces, mediante átomos de cloro o grupos de metilo, o un radical de bencilo, y
20. R_6 significa un radical de alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono.

Los compuestos de la fórmula II ventajosos tienen la fórmula



En esta fórmula

- R_8 significa hidrógeno, en caso de que R_9 represente un radical de fenilo eventualmente substituido,

- 1 o 2 veces, mediante átomos de cloro o grupos de metilo, asimismo un grupo $-\text{COOR}_{10}$,
5. R_9 significa un radical de alquilo con de 4 a 15 átomos de carbono, de cadena rectilínea, interrumpido o eventualmente mediante $-\text{NH}$ o un radical de fenilo o eventualmente substituido, una o dos veces, mediante átomos de cloro o grupos de metilo, y
- R_{10} significa metilo o etilo.

10. Ejemplos de radicales de alquilo R_5 y R_9 en las fórmulas II y III corresponden a los representados anteriormente para los radicales de alquilo R_2 en la fórmula I.

- A causa de sus propiedades fitofungicidas los compuestos en especial ventajosos según la presente invención son
15. N^1 -n-butil-O-metil-amidinocarbamato,
 N^1 -n-decil-O-metil-amidinocarbamato,
 N^1 -n-dodecil-O-metil-amidinocarbamato,
 N^1 -[3-(n-dodecilamino)-propil-(1)]-O-metil-amidinocarbamato,
 N^1 -n-tetradecil-O-metil-amidinocarbamato,
 N^1 -fenil- N^2 -etoxicarbonil-O-metil-amidinocarbamato,
20. N^1 -4-clorofenil- N^2 -etoxicarbonil-O-metil-amidinocarbamato,
 N^1 -4-clorofenil- N^2 -etoxicarbonil-O-etil-amidinocarbamato.

25. Los amidinocarbamatos de las fórmulas I, II y III, en donde los substituyentes representados por R_2 , R_5 y R_9 muestran un grupo amínico apto para la formación de sal de adición, pueden transformarse mediante reacción con ácidos inorgánicos u orgánicos, en forma de por si conocida, en las sales de adición de ácido correspondientes. Para la formación de sales de adición pueden entrar en consideración los ácidos siguientes:

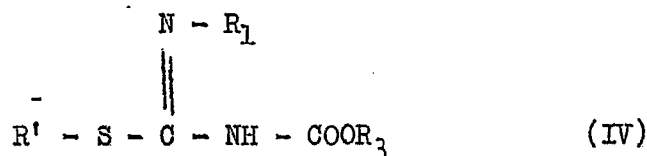
Hidrácidos, como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido fluobórico (HBF_4), ácido perclórico, ácidos alquilsulfúricos, como ácido metilsulfúrico o ácido etilsulfúrico, ácidos naftoicos, ácidos benzoicos, ácidos halobenzoicos, ácido acético, ácidos haloacéticos, como ácido tricloroacético, ácido aminoacético, ácido propiónico, ácido halopropiónico, ácido butírico, ácido láctico, ácido esteárico, ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido oxálico, ácido tartárico, ácido maleico, etc.

5.

10.

Los amidinocarbamatos de la fórmula I se obtienen según la presente invención al hacer reaccionar un derivado de isotiourea de la fórmula IV

15.



en la que

R_1 y R_3 tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I y

R' significa un radical de alquilo con de 1 a 2 átomos de carbono,

20.

con una amina de la fórmula V



en la que

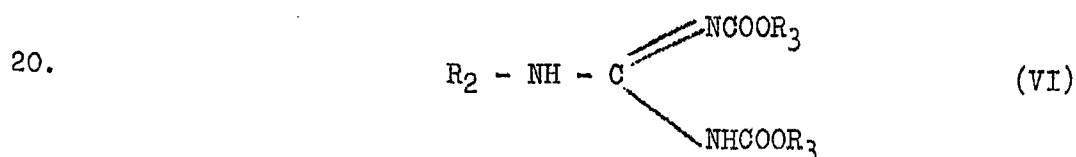
R_2 tiene la significación indicada bajo la fórmula I,

25.

y si se desea un compuesto de la fórmula I, en la que R_1 significa un grupo $-\text{COOR}_3$, R_2 significa un radical de fenilo eventualmente substituido y R_3 significa un radical de alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, se transforma en forma de por sí conocida mediante hidrólisis y descarboxilación en

un compuesto de la fórmula I, en la que R_1 significa hidrógeno, R_2 significa un radical de fenilo eventualmente substituido y R_3 significa un radical de alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono. La reacción de los compuestos de la fórmula IV y V se efectúa en presencia de disolventes o diluentes inertes frente a los participantes en la reacción. Las temperaturas de reacción se encuentran en la zona de 0-150°C, de preferencia 20-120°C.

5. Caso de que R_2 represente un radical de alquilo o de aralquilo según la definición para la fórmula I, o caso de que R_1 se encuentra para el grupo $-COOR_3$ y R_2 para un grupo de fenilo eventualmente substituido, son ventajosos los derivados de isotiourea de la fórmula IV, como materias de partida para el procedimiento descrito, en donde R_1 representa el grupo $COOR_3$, ya que estos compuestos se obtienen en rendimientos más elevados y mayor pureza en la reacción de S-alquil-isotiourea con un éster de ácido halofórmico. Luego se obtienen los compuestos de la fórmula



25. Caso de que R_2 represente un radical de alquilo o de aralquilo, estos N^2 -alcoxicarbonil-amidinocarbamatos son más inestables que los derivados de N^1 -fenilo correspondientes. Bajo las condiciones usuales en la elaboración se desdobra un substituyente $-COOR_3$. Los N^2 -alcoxicarbonil- N^1 -fenil-amidinocarbamatos son estables bajo las mismas condiciones y pueden aislarse sin dificultades. De estos carbamatos pueden obtenerse luego en forma de por sí conocida, mediante

hidrólisis y descarboxilación, los N¹-fenil-amidinocarbamatos correspondientes de la fórmula I. Sin embargo, ya que una hidrólisis y descarboxilación debe de llevar de por sí a una pérdida de rendimiento, es de preferir para la preparación de los N¹-fenil-amidinocarbamatos, una S-alquil-N-alcoxicarbonil-isotiuroa como material de partida.

5.

Para el procedimiento según la invención pueden entrar en consideración como disolventes o diluentes, por ejemplo los siguientes:

10.

Hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo benceno, tolueno, bencinas, clorobenceno, policlorobenceno, bromobenceno; alcanos clorados con de 1 a 3 átomos de carbono; éteres, como por ejemplo dioxano, tetrahydrofurano; ésteres, como por ejemplo éster etílico del ácido acético; cetonas, como por ejemplo metilacetona, acetona, dietilcetona; alcoholes, como por ejemplo metanol, etanol, butanol; asimismo nitrilos, como por ejemplo acetonitrilo; amidas N,N-dialquiladas, como dimetilformamida, etc.

15.

Las materias de partida de las fórmulas IV y V utilizadas para la reacción según la invención son compuestos conocidos o bien se pueden preparar análogamente según un procedimiento de por sí conocido.

20.

Las materias de partida de la fórmula I poseen propiedades fungicidas características contra los hongos fitopatógenos en diversas plantas de cultivo, como los cereales, el maíz, el arroz, las hortalizas, plantas ornamentales, los árboles frutales, la vid, los frutos del campo, etc.

25.

Con las nuevas materias activas pueden atajarse o aniquilarse las infecciones de hongos que aparecen en los frutos, las flores, las hojas, los tallos y las raíces, con

30.

lo cual también se exoneran de tales infecciones las partes de los vegetales que crecen más tarde por la acción sistémica característica. Las materias activas de la fórmula I son eficaces especialmente contra los hongos fitopatógenos pertenecientes a las clases, órdenes o bien especies siguientes:

5. Oomicetos, como especies de Plasmodiophora, especies de Aphanomyces, especies de Pythium, especies de Phytophthora (por ejemplo Phytophthora infestans, Phytophthora cactorum), especies de Plasmopara (por ejemplo Plasmopara viticola), especies de Bremia (por ejemplo Bremia lactucae), especies de Peronospora (por ejemplo Peronospora tabacina), especies de Pseudoperonospora (por ejemplo Pseudoperonospora humuli).
- 10.
15. Zigomicetos, como las especies de Rhizopus.
Ascomicetos, como Eurotiales, por ejemplo especies de Aspergillus, especies de Penicillium (por ejemplo Penicillium digitatum, Penicillium italicum), Taphrinales, por ejemplo especies de Taphrina (por ejemplo Taphrina doformans),
20. Erysiphales, por ejemplo especies de Erysiphos (por ejemplo Erysiphos cichoracearum, Erysiphos graminis, Podosphaera leucotricha), especies de Sphaerotheca (por ejemplo Sphaerotheca pannosa), especies de Uncinula (Uncinula necator), Holotiales, como especies de Monilinia (por ejemplo Monilinia [Sclerotinia] fruticola, Monilinia laxa), especies de Diplocarpon (por ejemplo Diplocarpon rosae), especies de Pseudopeziza, Sphaeriales, como espe-
- 25.
- 30.

- cios de Noctria (por ejemplo Noctria galligena), especies de Coratocystis, Pseudosphaeriales, como especies de Venturia (por ejemplo Venturia inaequalis), especies de Mycosphaerella, especies de Ophiobolus (por ejemplo Ophiobolus graminus), especies de Cochliobolus (por ejemplo Helminthosporium miyabeanus), especies de Cercospora (por ejemplo Cercospora veticola, Cercospora musae).
- 5.
10. Basidiomicetos, como Aphyllophorales, por ejemplo especies de Pellicularia (por ejemplo Pellicularia filamentosa = [Rhizoctonia solani]).
Urodinales, por ejemplo especies de Puccinia (por ejemplo Puccinia triticina), especies de Uromyces (por ejemplo Uromyces phaseoli), especies de Hemiloia (por ejemplo Hemiloia vas-tatrix), especies de Cronartium (por ejemplo Cronartium ribicola), especies de Phragmidium (por ejemplo Phragmidium subcorticium), especies de Gymnosporangium.
- 15.
20. Dentromicetos = (Fungi imperfecti)
por ejemplo especies de Piricularia (por ejemplo Piricularia oryzae), especies de Corynespora, especies de Thielaviopsis, especies de Clasterosporium, especies de Botrytis (por ejemplo Botrytis cinerea), especies de Cladosporium, especies de Alternaria (por ejemplo Alternaria solani), especies de Verticillium (por ejemplo Verticillium albo-atrum), especies de Phialophora, Melaconiales, por ejem-
- 25.
- 30.

5. plo especies de *Colletotrichum*, especies de *Fusarium* (por ejemplo *Fusarium oxysporum*, *Fusarium nivale*), especies de *Gloosporium* (por ejemplo *Gloosporium fructigonum*), Sphaeropsidales, por ejemplo especies de *Septoria* (por ejemplo *Septoria apicola*), especies de *Diplodia* (por ejemplo *Diplodia natalensis*), *Mycelia sterilia*, por ejemplo especies de *Sclerotium* (por ejemplo *Sclerotium rolfsii*).
10. Además, las nuevas materias activas pueden utilizarse para el tratamiento de las semillas, los frutos, los tubérculos, etc., con el fin de protegerlos de las infecciones micóticas, por ejemplo por hongos necróticos de toda clase, como.
15. Ustilaginales, por ejemplo las especies de *Ustilago*, por ejemplo *Ustilago avenae*), especies de *Tilletia* (por ejemplo *Tilletia tritici*), las especies de *Urocystis* y *Tubercinia*.
Las especies *Phoma* (por ejemplo *Phoma betae*).
20. Los amidinocarbamatos de la fórmula I pueden formularse con otros compuestos, por ejemplo otros fungicidas, insecticidas, herbicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos, o nematocidas en diferentes proporciones de mezcla, con lo que se originan mezclas de compuesto con ventajas
25. frente a los componentes unitarios. Los agentes según la invención pueden contener además todavía abonos vegetales, microelementos, etc.
30. La preparación de agentes fungicidas según este invento, se realiza de manera ya conocida, por mezcla y molienda íntimas de las materias activas de la fórmula general I

con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Las materias activas pueden utilizarse para la preparación de agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación, granulados homogéneos, polvos para aspersiones (povos humectables), pastas, emulsiones, soluciones o aerosoles.

- 5.
10. Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados) se mezclan las materias activas con materias de vehículo inertes. El tamaño granular de las materias activas asciende para los agentes de espolvoreo convenientemente hasta aproximadamente 0,1 mm, para los agentes de esparcimiento de aproximadamente 0,075 a 0,2 mm y para los granulados a 0,2 mm o más. Las concentraciones de materia activa en las formas de preparación sólidas ascienden en general de 0,5 a 80%. A estas mezclas se pueden adicionar además aditivos estabilizantes de la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas o cationactivas, que mejoran por ejemplo la adherencia de las materias activas a las plantas o partes de los vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguran mejor humectabilidad (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes).
- 15.
- 20.

25. Los concentrados de materia activa dispersables en agua, los polvos para aspersiones (povos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, substancias tensioactivas y antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos
- 30.

- agentes asciende a 5-80%. Los polvos para aspersiones (povos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. En muchos casos es ventajoso utilizar mezclas de materias de vehículo diferentes. Como antiospumantes pueden entrar en consideración por ejemplo, las siliconas, etc. Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogenizan con los suplementos reseñados antes de manera que en los polvos para aspersiones, la porción sólida no rebasa de un tamaño granular de 0,02 a 0,4 mm y, en las pastas de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean agentes dispersantes, disolventes orgánicos y agua. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos e inertes respecto a las materias activas y no deben ser fácilmente combustibles.

- Además, los agentes según la invención pueden utilizarse en forma de soluciones. Para ello se disuelven la materia activa o bien varias materias activas de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. Las soluciones deben contener las materias activas en una zona de concentración de 1-20%.

- A continuación se describen formas de elaboración de las materias activas para la protección de plantas. Mientras no se indique lo contrario, las partes significan partes en peso.

Polvo para aspersiones

- Para la preparación de a) un polvo para aspersiones al 10%, y b) un polvo para aspersiones al 50% se utilizan los componentes siguientes:

5. a) 10 partes de N^1 -n-butyl-O-metil-amidinocarbamato o
 N^1 -n-octil-O-metil-amidinocarbamato o
 N^1 -n-dodecil-O-metil-amidinocarbamato o
 N^1 -[3-(n-dodecilamino)-propil-(1)]-O-mo-
til-amidinocarbamato o
 N^1 -n-tetradecil-O-metil-amidinocarbamato
o
 N^1 -fenil- N^2 -ctoxicarbonil-O-ctil-amidino-
carbamato o
10. N^1 -4-clorofenil- N^2 -metoxicarbonil-O-metil-
-amidinocarbamato o
 N^1 -4-clorofenil- N^2 -ctoxicarbonil-O-ctil-
-amidinocarbamato
15. 1 parte de sal sódica del ácido dibutilnaftalinsulfó-
nico,
4 partes de sal cálcica del ácido ligninsulfónico,
2 partes de una mezcla de 1:1 de creta de champagno
o hidroxietilcelulosa
50 partes de caolín,
20. 10 partes de silicato sódico de aluminio,
23 partes de creta de champagno.
25. b) 50 partes de N^1 -[3-(n-dodecilamino)-propil-(1)]-O-
motil-amidinocarbamato o
 N^1 -n-butyl-O-metil-amidinocarbamato o
 N^1 -n-octil-O-metil-amidinocarbamato o
 N^1 -n-dodecil-O-metil-amidinocarbamato o
 N^1 -n-tetradecil-O-metil-amidinocarbamato
o
 N^1 -fenil- N^2 -ctoxicarbonil-O-ctil-amidi-
nocarbamato o
- 30.

N¹-4-clorofenil-N²-metoxicarbonil-O-metil-
-amidinocarbamato o
N¹-4-clorofenil-N²-etoxicarbonil-O-ctil-
-amidinocarbamato.

5. 2 partes de octilfenoxietilonglicol con 9-10 moles de grupos de etilenoxi por mol de fenol,
2 partes de una mezcla de 1:1 de creta de champagne o hidroxietilcelulosa,
3 partes de heptadecil-hidroxietil-amidazolina,
10. 43 partes de caoñón.

Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se muele en molinos y laminadoras a propósito. Se obtienen polvos para aspersiones, que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee. Tales suspensiones hallan principalmente empleo para proteger partes de plantas aéreas.

Agente de espolvoreo

20. Para la preparación de un agente de espolvoreo al 5% se utilizan las materias siguientes:

- 5 partes de N¹-n-butil-O-metil-amidinocarbamato o
N¹-n-octil-O-metil-amidinocarbamato o
N¹-n-dodocil-O-metil-amidinocarbamato o
N¹-[3-(n-dodocilamino)-propil-(1)]-O-metil-
-amidinocarbamato o
25. N¹-n-tetradecil-O-metil-amidinocarbamato o
N¹-fenil-N²-etoxicarbonil-O-ctil-amidinocarbamato o
N¹-4-clorofenil-N²-metoxicarbonil-O-metil-
-amidinocarbamato o
30.

N¹-4-clorofenil-N²-o-toxicarbonil-O-otil-
-amidinocarbamato.

95 partes de talco.

5. Las materias activas arriba citadas se mezclan íntima-
mente con las materias de vehículo y se muelen. Los agentes
de espolvoreo fungicidas así obtenidos se utilizan para el
tratamiento de tierras de siembra o para espolvorear plantas.

Emulsión

10. Para la preparación de un concentrado de emulsión al
5% se mezclan entre sí

5 partes de N¹-n-butil-O-metil-amidinocarbamato o
N¹-n-octil-O-metil-amidinocarbamato o
N¹-n-dodocil-O-metil-amidinocarbamato o
N¹-[3-(n-dodocilamino)-propil-(1)]-O-metil-
-amidinocarbamato o

15.

N¹-n-tetradecil-O-metil-amidinocarbamato o
N¹-fenil-N²-o-toxicarbonil-O-otil-amidino-
carbamato o

20.

N¹-4-clorofenil-N²-o-toxicarbonil-O-metil-
-amidinocarbamato o
N¹-4-clorofenil-N²-o-toxicarbonil-O-otila-
midinocarbamato.

1 parte de octilfenoxietilenglicol con 9-10 moles de
óxido de etileno por mol de fenol.

25.

94 partes de etilcelulosa.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emul-
siones de concentración apropiada para la protección de
plantas.

Granulado

30.

Para la preparación de un granulado al 10% se utili-

zan las materias siguientes:

5. 10 partes de N¹-n-butil-O-metil-amidinocarbamato o
N¹-n-octil-O-metil-amidinocarbamato o
N¹-n-dodecil-O-metil-amidinocarbamato o
N¹-[3-(n-dodecilamino)-propil-(1)]-O-me-
til-amidinocarbamato o
N¹-n-tetradecil-O-metil-amidinocarbamato
o
N¹-fenil-N²-o-toxicarbonil-O-til-amidino-
10. carbamato o
N¹-4-clorofenil-N²-metoxicarbonil-O-metil-
-amidinocarbamato o
N¹-4-clorofenil-N²-o-toxicarbonil-O-til-
-amidinocarbamato,
15. 3 partes de polietilenglicol,
2 partes de ácido silícico,
85 partes de calgrita (diámetro de 0,4 a 0,8 mm).

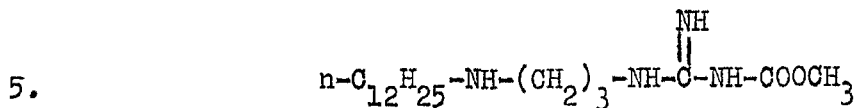
La materia activa se mezcla íntimamente con las mate-
rias suplementarias en dispositivos apropiados para ello y
20. se muele la mezcla.

Los ejemplos siguientes se utilizan para ilustrar el
procedimiento según la invención. Las temperaturas se indi-
can en grados celsius. A continuación en el ejemplo se rela-
cionan otros amidinocarbamatos abarcados por la fórmula I,
25. con sus datos físicos. Su preparación se efectúa análoga-
mente a la forma descrita en los ejemplos precedentes.

Ejemplo 1

30. Se calienta a reflujo durante 11 horas una solución
de 20,6 g de N,N'-bis-(metoxicarbonil)-S-metilisotiourea,
24,2 g de N-dodecilpropilendiamina y 100 cc de metanol.

Tras en concentrado en vacío de la solución reaccional clara y el recristalizado del residuo en 200 cc de acetona se obtiene la materia activa número 1 de la fórmula



El bis-clorhidrato de la materia activa número 1 fundido a 155-157°C (recristalizado en metanol/acetato de etilo).

En forma análoga al ejemplo 1, se preparan los compuestos siguientes

	<u>Materia activa número</u>	<u>Punto de fusión °C</u>
10.	2 $n-C_4H_9-NH-\overset{NH}{\parallel}C-NHCOOCH_3$	72-76
	3 $n-C_4H_9-NH-\overset{NH}{\parallel}C-NHCOOC_2H_5$	67-70
	4 $n-C_8H_{17}-NH-\overset{NH}{\parallel}C-NH-COOCH_3$	47-49
15.	5 $n-C_{10}H_{21}-NH-\overset{NH}{\parallel}C-NH-COOCH_3$	60-62
	6 $n-C_{10}H_{21}-NH-\overset{NH}{\parallel}C-NH-COOC_2H_5$	70-72
	7 $n-C_{12}H_{25}-NH-\overset{NH}{\parallel}C-NH-COOC_2H_5$	69-72
20.	8 $n-C_{12}H_{25}-NH-\overset{NH}{\parallel}C-NH-COOC_2H_5$	77-79
	9 $n-C_{14}H_{29}-NH-\overset{NH}{\parallel}C-NH-COOCH_3$	77-79
	10 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\overset{NH}{\parallel}C-NH-COOCH_3$	129-131
25.	11 $n-C_8H_{17}-NH-CH_2CH_2CH_2-NH-\overset{NH}{\parallel}C-NH-COOCH_3$	102-104

Ejemplo 2

29,6 g de S-metil-N-metoxicarbonil-isotiocarbamida (0,2 moles) se calientan a reflujo durante 7 horas con 30,0 g de anilina (0,3 moles) en 100 cc de benceno absoluto. Luego

30.

se concentra en vacío y el residuo se fija en 700 cc de éter. La solución se filtra clara y el producto reaccional el N¹-fenil-O-metil-amidinocarbamato (materia activa número 12), se separa por cristalización al enfriar: cristales incoloros de punto de fusión 133-135°.

5.

Ejemplo 3

Se calientan a reflujo durante 1/2 hora

15,2 g de tiourca (0,2 moles) con

15,9 g de sulfato dimetílico (0,126 moles) en

10. 10 cc de agua,

luego se enfría a -3° y se adiciona a gotas rápidamente

35,1 g de éster metílico del ácido clorofórmico (0,37 moles).

15.

Luego se adiciona a gotas a 25°, en total, unos 75 cc de lejía de sosa al 25%, de forma que el pH y la temperatura no rebasen respectivamente 7,0 y 25°.

A esta mezcla reaccional se adicionan luego

18,6 g de anilina (0,18 moles) y

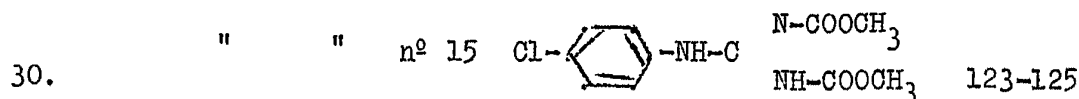
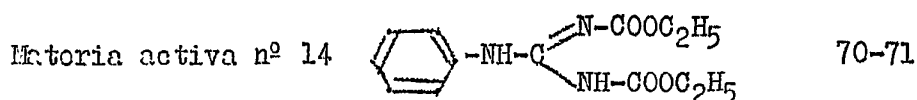
100 cc de metanol

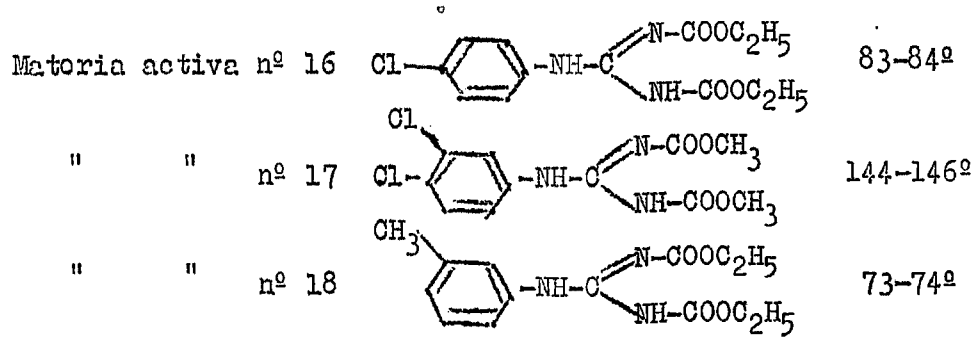
20.

y se calienta a reflujo durante 4 horas. Se concentra en vacío y el residuo se separa por cristalización sobre metanol. El producto reaccional, el N¹-fenil-N²-metoxi-carbonil-O-metilcarbamato, (materia activa número 13) tiene el punto de fusión de 88-89°.

25.

En forma análoga al ejemplo 3 descrito se preparan los compuestos siguientes:





Ejemplo 4

La actividad fungicida de las nuevas materias activas de la fórmula I se comprobó por ejemplo a base de los ensayos siguientes:

10. a) Acción contra Erysiphe chichoracearum (mal blanco de las cucurbitáceas) sobre pepinos (Cucumis sativa).

Plantas jóvenes de pepino tras el rociado (humedad de goteo) con una suspensión al 0,1% de la materia activa formulada como polvo para aspersiones y tras el secado de la empunadura, se rociaron con una suspensión de esporas del mal blanco de las cucurbitáceas, y a continuación se mantuvieron en el invernadero a unos 23°C. Después de 8 días se determinó el grado de ataque (parte de la superficie de las hojas cubierta por una capa de micelos) sobre las hojas tratadas, infestadas, en comparación a controles infestados, no tratados.

La materia activa número 2 preparada según el ejemplo 1 muestra en este ensayo muy buena acción contra Erysiphe chichoracearum.

25. b) Acción contra Alternaria solani sobre tomates (Solanum lycopersicum)

Tomates de la clase "Lukullus" se rociaron después de 3 a 4 semanas de cultivo en el invernadero con la sustancia de ensayo en forma de un caldo para aspersiones (concentración de sustancia activa 0,1%) hasta humedad de goteo y tras

el secado de la empañadura se infestó con una suspensión normalizada de esporas del hongo. Después de unos 5 días de permanencia en atmósfera húmeda a 22°C no se desarrolló ninguna mancha oscura de infección sobre las hojas. Como

5. base de valoración para la evaluación del ensayo se utilizó el número de manchas.

Las materias activas números 1, 5, 7, 10, 13 y 15 preparadas según los ejemplos 1 y 3 mostraron en este ensayo muy buena acción contra *Alternaria solani*.

10. c) Acción contra Botrytis cinera sobre Vicia faba (haba común)

En discos de petri, que están revestidos con papel de filtro humedecido, se colocan en cada uno tres hojas bien desarrolladas de igual tamaño, de Vicia faba, que se rociar

15. ron hasta goteo con un caldo (0,1% de contenido de sustancia activa) preparado a partir de la sustancia activa formulada como polvo para aspersiones. Tras el secado de la empañadura se infestaron con una suspensión de esporas del hongo recién elaborada. Luego las hojas se mantuvieron de

20. 1 a 2 días en atmósfera húmeda a 18-20°C, y mostraron sobre las hojas manchas oscuras, primeramente puntiformes, que se extendieron rápidamente. El número y tamaño de los lugares de infección se utilizaron como medida de valoración para la actividad de la sustancia de ensayo.

25. Las materias activas 1, 9, 14, 15 y 16 preparadas según los ejemplos 1 y 3 muestran en esta prueba acción característica contra *Botrytis cinera*.

d) Acción sobre Uromyces appendiculatus (roya de las judías) sobre judías (*Phaseolus vulgaris*).

30. Plantas de judía en estadio de segunda hoja se rociar

400824

ron con una suspensión de la substancia formulada como polvo para aspersiones hasta goteo (contenido 0,1% de substancia activa). Tras el secado de la ompañadura se infestaron las plantas con una suspensión reciente de esporas de roya de judías (5 plantas para cada producto) y a continuación se mantuvo durante 1 día en una cámara húmeda. Luego en el invernadero a 20-22°C. La ovaluación del ensayo se apoyó en el número de pústulas de roya existente después de unos 8 a 12 días.

10. Las materias activas número 1 y 4 preparadas según el ejemplo 1, mostraron en esta prueba acción característica contra *Uromyces appendiculatus*.

o) Acción sobre *Piricularia oryzae* Bri. et Cav. sobre arroz

15. Se criaron en el invernadero unas plantas de arroz y se las roció una sola vez profilácticamente con un caldo acuoso para aspersiones que contenía 0,1% de la materia activa número 1. Dos días más tarde se infestaron con una suspensión acuosa de conidios de *Piricularia oryzae* Bri, et Cav. las plantas así tratadas y, se incubaron en una cámara

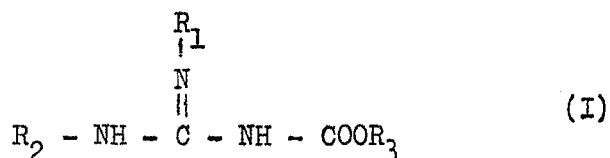
= . =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 3931/71 del 17 de Marzo de 1971 y 1612/72 del 3 de Febrero de 1972.

1. Procedimiento para la preparación de amidinocarba-

matos de actividad fungicida de la fórmula



5. donde

R₁ significa hidrógeno o, en caso de que R₂ represente un radical de fenilo eventualmente sustituido, asimismo un grupo -COOR₃,

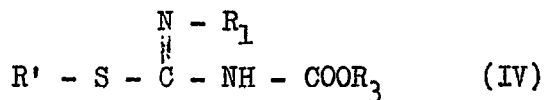
10.

R₂ significa un radical de alquilo, aralquilo o fenilo eventualmente sustituido, y

R₃ significa un radical de alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono,

caracterizado porque se hace reaccionar un derivado de isotiocurea de la fórmula

15.



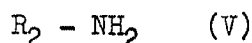
en la que

R₁ y R₃ tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I y

20.

R' significa un radical de alquilo con de 1 a 2 átomos de carbono,

con una amina de la fórmula



en la que

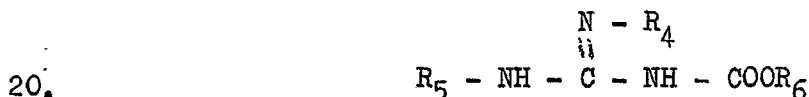
R₂ tiene la significación indicada bajo la fórmula I,

y si se desea, un compuesto de la fórmula I, en la que R₁ significa un grupo -COOR₃, R₂ significa un radical de fenilo eventualmente substituido y R₃ significa un radical de alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, se

5. transforma, en forma de por sí conocida, mediante hidrólisis y descarboxilación, en un compuesto de la fórmula I, en la que R₁ significa hidrógeno, R₂ significa un radical de fenilo eventualmente sustituido y R₃ significa un radical de alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, y, si se desea, un compuesto de la fórmula I

10. en donde los substituyentes representados por R₂ muestran un grupo amínico apto para la formación de sal de adición, se transforma en forma de por sí conocida en una sal de un ácido inorgánico u orgánico.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse preferentemente aquellos compuestos de la fórmula general que responden a la estructura



donde

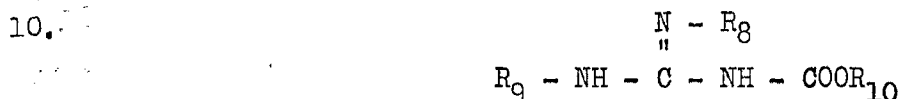
25. R₄ significa hidrógeno, o, en caso de que R₅ presente un radical de fenilo substituido eventualmente, 1 ó 2 veces, mediante átomos de cloro o grupo de metilo, asimismo un grupo -COOR₇, en el que R₇ es metilo o etilo,

R₅ significa un radical de alquilo con de 4 a 15 átomos de carbono, de cadena rectilínea o ramificada, interrumpido eventualmente mediante -O-, -S-,

-NH o -NCH₃ , un radical de fenilo eventual-
mente substituido, 1 ó 2 veces, mediante áto-
mos de cloro o grupos de metilo, o un radical
de bencilo, y

5. R₆ significa un radical de alquilo con de 1 a 4
átomos de carbono,

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, ca-
racterizado en que se eligen más especialmente aquellos com-
puestos de la fórmula general que presentan la estructura



donde

R₈ significa hidrógeno o, en caso de que R₉ re-
presente un radical de fenilo eventualmente
substituido, 1 ó 2 veces, mediante átomos de
15. cloro o grupos de metilo, asimismo un grupo
-COOR₁₀,

R₉ significa un radical de alquilo con de 4 a 15
átomos de carbono, de cadena rectilínea, even-
tualmente interrumpido mediante -NH- o un ra-
dical de fenilo eventualmente substituido,
20. 1 ó 2 veces, mediante átomos de cloro o gru-
pos de metilo, y

R₁₀ significa metilo o etilo.

25. 4. Procedimiento para la preparación de ami-
dinocarbamatos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Marzo de 1972

JAIWE ISERN



~~_____~~
Firmado: JOSE F. NIETO