

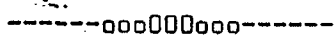


401035

Int. Cl.:	A01N

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA
 de una Patente de Invención a nombre de:
 SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionali-
 dad alemana, domiciliada en l Berlin 65,
 Müllerstrasse 170-172 y 4619 Bergkamen,
 Waldstrasse 14, (Alemania); por: "PROCE-
 DIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES
 FUNGICIDAS"



El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de agentes fungicidas que contienen derivados de 1, 3, 4-tiadiazol para reprimir hongos fitopatógenos.

5 Ya son conocidas sustancias activas fungicidas a base de 1, 2, 4-tiadiazol (patentes de los Estados Unidos número 3.260.588 y número 3.260.725). Sin embargo, el 5-etoxi-3-tricloro-metil-1, 2, 4-tiadiazol, que se caracteriza por una actividad fungicida especial, posee solamente un efecto específico contra Pythium.

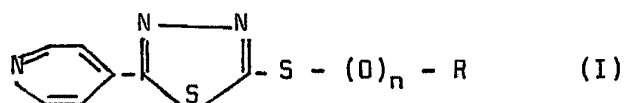
401035 21 1001972



También se ha propuesto ya utilizar 2-halogenoalcohol-5-
alcohilsulfinil-1, 3, 4-tiadiazoles así como los correspondientes
compuestos sulfónicos contra hongos perjudiciales fitopatógenos
(memoria de publicación alemana número 1.817.069). No obstante,
5 estas sustancias activas tienen la desventaja de una insatisfactoria
incompatibilidad con las plantas.

Por lo tanto, el presente invento se estableció la misión
de desarrollar un procedimiento para la preparación de un agente
activo contra hongos perjudiciales fitopatógenos con buena compati-
10 bilidad con las plantas.

Esta misión se resuelve de acuerdo con el invento por me-
dio de un agente que está caracterizado por un contenido de al menos
un compuesto de la fórmula general



en la que R significa un radical hidrocarbonado alifático preferible-
15 mente con 1 a 5 átomos de carbono y n significa 1 ó 2, o sus sales.

En calidad de sustancias activas de la fórmula general son
apropiados especialmente los compuestos en los cuales el radical R
significa un radical alcoholo de cadena recta o ramificada con 1 has-
ta 5 átomos de carbono, tal como por ejemplo metilo, etilo, propilo,
20 isopropilo, butilo, isobutilo, ter-butilo o pentilo.

Estas sustancias activas pueden encontrar utilización en
su forma libre o en forma de sus sales con ácidos inorgánicos u orgá-
nicos.

401035



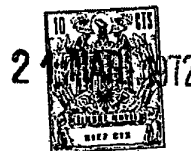
En calidad de ácidos formadores de sales se pueden citar: ácidos inorgánicos, tales como ácidos minerales, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, y ácidos orgánicos, por ejemplo ácido oxálico o ácido para-toluensulfónico, etc.

5 Además se pueden citar los llamados ácidos de Lewis, por ejemplo trifluoruro de boro o cloruro de zinc, etc., cuyos productos de reacción con los compuestos caracterizados también se pueden utilizar.

10 Los compuestos a utilizar de acuerdo con el invento o sus sales se caracterizan por un amplio espectro de efecto contra organismos patógenos que se desarrollan en las semillas y en la tierra, y superan en este caso en lo esencial incluso a los conocidos agentes, a base de derivados de halógenoalcohol-tiadiazol así como de metil-1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazol-carbamato, 1, 4-dicloro-2, 5-dimeto-
15 xil-benceno, 5-etoxi-3-triclorometil-1, 2, 4-tiadiazol y para-(dimetilamino)-benceno diazosulfonato de sodio.

20 Así, estos compuestos actúan por ejemplo contra Pythium, Rhizoctonia, Tilletia, Helminthosporium así como otros hongos perjudiciales fitopatógenos y hacen posible su segura represión. Además de ello las sustancias activas tienen una sobresaliente compatibilidad con las plantas, que es notablemente mejor que la de los conocidos derivados de halógenoalcohol-tiadiazol.

25 Como especialmente apropiados para la finalidad considerada se han mostrado por ejemplo dihidrógenosulfato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1, 3, 4-tiadiazol, clorhidrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1, 3,4-tiadiazol en la represión de enfermedades de cereales, y dihidrógenosulfato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonyl-1,



401035

3, 4-tiadiazol monohidrato en la represión de organismos patógenos que se desarrollan en la tierra junto a algodón y remolachas azucareras, protegiendo ampliamente a las plantas.

5 La aplicación de los compuestos se puede efectuar por lo tanto en la agricultura y en la jardinería para el tratamiento general de la tierra, para el tratamiento de semillas o para el tratamiento de hileras de semillas. El efecto se dirige en este caso no sólo a hongos perjudiciales que atacan desde la tierra, sino también a los que son transmitidos a través de las semillas y parasitizan en partes
10 de plantas situadas por encima de tierra. Sorprendentemente, las sustancias activas fungicidas de acuerdo con el invento muestran en parte propiedades sistémicas.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas en cada caso solas o mezcladas entre sí o en caso deseado junto con otros agentes
15 protectores de las plantas o pesticidas, por ejemplo con insecticidas, cuando se desea la simultánea represión de estas y otras plagas. También es posible la adición de sustancias con efecto sinérgico.

La aplicación se efectúa convenientemente en forma de polvos, agentes para espolvorear, granulados, soluciones, emulsiones o
20 suspensiones, entre otras maneras con adición de agentes diluyentes o vehículos sólidos y/o líquidos y eventualmente agentes auxiliares adhesivos, humectantes, emulgentes y/o dispersantes.

Vehículos líquidos apropiados son por ejemplo agua, aceites minerales u otros disolventes orgánicos, tales como xileno, clorobenceno, cloroformo, 1,3-dicloropropano, ciclohexanona, éter, acetato de etilo, dimetilformamida y dimetilsulfóxido, etc.
25

Como vehículos sólidos son apropiados por ejemplo cal,



401035

arcilla de atapulgita y otras arcillas, caolín, creta, talco, así como ácido silícicos naturales o sintéticos y otras sustancias.

Como sustancias tensioactivas se han de citar: por ejemplo, sales de los ácidos lignínsulfónicos, sales de ácidos bencenosulfónicos alcoholados, amidas de ácido sulfonadas y sus sales, aminas y alcoholes polietoxilados.

Si las sustancias activas deben encontrar utilización para la maceración o desinfección de semillas, se pueden agregar a la mezcla también colorantes, con el fin de dar a las semillas desinfectadas una coloración claramente visible.

La proporción de la sustancia activa o de las sustancias activas en el agente puede variar dentro de amplios límites, dependiendo la concentración exacta de la sustancia activa, utilizada para el agente l principalmente de la cantidad en la que se deben utilizar los agentes para el tratamiento de la tierra o de las semillas, etc. Por ejemplo, los agentes contienen entre aproximadamente 1 y 80% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 10 y 50% en peso de sustancia activa y aproximadamente 99 hasta 20% en peso de vehículos líquidos o sólidos así como eventualmente hasta 20% en peso de sustancias tensioactivas. La producción de las diferentes formas de preparados se lleva a cabo de manera y modo de por sí conocidos, por ejemplo por medio de procesos de molienda o mezclado.

Para el favorecimiento del brote de las semillas, los agentes son aplicados de manera de por sí conocida bien sea antes de la siembra directamente sobre las semillas o durante la siembra en el surco de siembra (la llamada aplicación conjunta en las hileras). En el caso de un tratamiento de la tierra propiamente dicho los agen-

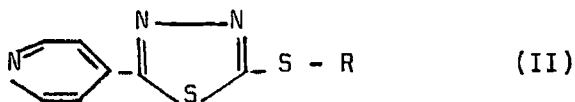
401035



tes son incorporados convenientemente en las capas de tierra superiores hasta una profundidad de aproximadamente 20 cm. por ejemplo por fresado.

Los compuestos caracterizados son de por sí conocidos o pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos.

Así, los compuestos de la fórmula general se pueden preparar por ejemplo por acción de agentes oxidantes sobre compuestos de la siguiente fórmula general



en la que el radical R tiene los significados arriba citados.

Para la preparación de compuestos de la fórmula general (I) se pueden utilizar, si $n = 1$, en calidad de agentes oxidantes, preferiblemente hidroperóxidos orgánicos tales como hidroperóxido de ter-butilo o per-ácidos, tales como ácido meta-cloro/perbenzoico, etc. o N-halógenoamidas de ácido, tales como N-bromosuccinimida, etc. o compuestos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno, metaper-yodato de sodio, etc. Se emplean para ello dos equivalentes de oxidación del agente oxidante, o un pequeño exceso, por un mol del tio-compuesto a temperaturas de aproximadamente 0 hasta 60°C.

Para la preparación de compuestos de la fórmula general (I) en que n tiene el significado de 2 se pueden utilizar, además de los agentes oxidantes ya citados, agentes inorgánicos, tales como



401035

permanganato de potasio, ácido crómico, o sus sales o ácido nítrico en el margen de temperaturas de aproximadamente 0 hasta 120°C.

Por 1 mol de tio-compuesto se emplean para ello convenientemente 4 equivalentes de oxidación o un exceso de ésto, es decir al menos la cantidad doble que para la sulfoxidación arriba descrita en que n tiene el significado de 1.

En calidad de medios de reacción se pueden utilizar de modo conveniente disolventes orgánicos, tales como ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, éteres, por ejemplo dioxano, cetonas, por ejemplo acetona, amidas de ácido, por ejemplo dimetilformamida, nitri- los, por ejemplo acetonitrilo, u otros disolventes inertes frente a los agentes oxidantes arriba citados, a saber sóloos o en mezcla con agua.

Los rendimientos son buenos y se encuentran entre 60 y 95% de la teoría.

La preparación de las sales a utilizar de acuerdo con el invento se efectúa por acción directa de ácidos orgánicos o inorgánicos sobre compuestos de la fórmula general (I). En cuanto a ácidos inorgánicos se pueden citar ácidos minerales, tales como cloruro de hidrógeno y ácido sulfúrico, etc., y en cuanto a ácidos orgánicos, se pueden citar, por ejemplo ácido oxálico y ácido para-toluensulfónico. Como ácidos de Lewis son apropiados cloruro de zinc y trifluoruro de boro. En calidad de disolvente sirven disolventes inertes frente a los reactivos. Se citarán, entre otros, los siguientes: hidrocarburos e hidrocarburos halogenados alifáticos y aromáticos, tales como éter de petróleo, benceno, cloruro de metileno, etilenos clorados, cetonas, compuestos del tipo de éter, amidas, N,N-dialcohi-



401035

ladas, nitrilos, alcoholes, etc., es decir en conjunto sustancias, que por si s3las no poseen ninguna propiedad 3cida o b3sica pronunciada.

5 Los siguientes ejemplos explican la preparaci3n de los compuestos a utilizar de acuerdo con el invento.

a) 22,3 g de 2-(4-piridil)-5-etiltio-1,3,4-tiadiazol son disueltos en 250 ml de 3cido ac3tico glacial a aproximadamente 35°C. A esta mezcla se a3aden 11,3 g de perhidrol al 30%, se deja reposar durante la noche y luego se separa el disolvente por destilaci3n. El residuo remanente es recristalizado en etanol. Rendimiento: 23,5 g de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol de punto de fusi3n 108°C.

b) A una soluci3n de 11,3 g de 2-(4-piridil)-5-etiltio-1,3,4-tiadiazol en 75 ml de 3cido ac3tico glacial y 25 ml de agua se a3aden a 40°C 10,5 g de permanganato de potasio. La mezcla de reacci3n es agitada posteriormente durante 2 horas, es enfriada a 10°C y es mezclada con una soluci3n acuosa de bisulfito de sodio hasta que ha aparecido descoloraci3n. El 2-(4-piridil)-5-etilsulfonyl-1,3,4-tiadiazol precipitado es separado por filtraci3n y es recristalizado en etanol.

Rendimiento: 10,6 g; p. de f.: 142°C

c) En una soluci3n de 10 g de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol en 100 ml de tetrahidrofurano se incorporan con agitaci3n lentamente 4,5 g de 3cido sulf3rico al 95%. La mezcla es agitada durante 30 minutos m3s, es enfriada y el precipitado es filtrado con succi3n. El dihidr3genosulfato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol secado (13 gramos) funde a 168°C con descomposici3n.



401035

Otros compuestos a utilizar de acuerdo con el invento están especificados en la siguiente tabla:

	<u>Nombre del compuesto</u>	<u>Constante física</u>
	2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. 186°C
5	Dihidrógenosulfato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol monohidrato	p. de f. = 173°C (con descomposición)
	2-(4-piridil)-5-metilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 149°C
	Clorhidrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 211°C
10	Clorhidrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 171°C (con descomposición)
	2-(4-piridil)-5-isopropilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 146°C
	Bromhidrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 173°C (con descomposición)
15	Hidrógenonitrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 162°C (con descomposición)
	Metilhidrógenosulfato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 139°C (con descomposición)
20	Dihidrógenooxalato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 183°C (con descomposición)
	Dihidrógenomaleato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 125°C (con descomposición)
	Hidrógeno-metansulfonato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 173°C (con descomposición)
25	Hidrógeno-4-toluensulfonato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 143°C (con descomposición)
	Aducto de trifluoruro de boro y 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 160°C (con descomposición)
30	Aducto de cloruro de zinc divalente y bis- [2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol]	p. de f. = 260°C (con descomposición)
	Aducto de cloruro de mercurio divalente y bis- [2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol]	p. de f. = 186°C (con descomposición)

401035



	<u>Nombre del compuesto</u>	<u>Constante física</u>
	Aducto de cloruro de cobre divalente y bis- -/ <u>2</u> -(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol/	p. de f. = 230°C (con descomposición)
5	Hidrógenoperclorato de 2-(4-piridil)-5-etilsul- finil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 173°C (con descomposición)
	Aducto de cloruro de calcio divalente y bis- / <u>2</u> -(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol/	p. de f. = >340°C
	Aducto de cloruro de manganeso divalente y bis- / <u>2</u> -(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol/	p. de f. = >340°C
10	Aducto de cloruro de níquel divalente y bis-2- (4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = >340°C
	Hidrógenometansulfonato de 2-(4-piridil)-5-metil- sulfonil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 222°C (con descomposición)
15	Dihidrógenomaleato de 2-(4-piridil)-5-metilsu- fonil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 155°C (con descomposición)
	Dihidrógenooxalato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfo- nil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 203°C (con descomposición)
	Hidrógenonitrato de 2-(4-piridil)-5-metilsu- fonil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 217°C (con descomposición)
20	Bromhidrato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil- 1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 260°C (con descomposición)
	Hidrógenoperclorato de 2-(4-piridil)-5-metilsul- fonil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 239°C (con descomposición)
25	Aducto de cloruro de cobalto divalente y bis- / <u>2</u> -(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol/	p. de f. = >340°C
	Aducto de cloruro de zinc divalente y bis-/ <u>2</u> -(4- piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol/	p. de f. = 296°C (con descomposición)
	Yodhidrato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil- 1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 255°C (con descomposición)
30	Aducto de cloruro de cobalto divalente y bis- / <u>2</u> -(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol/	p. de f. = 296°C (con descomposición)
	Hidrógeno-4-toluensulfonato de 2-(4-piridil)- 5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 210°C
35	Clorhidrato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil- 1,3,4-tiadiazol	p. de f. = 250°C (con descomposición)



401035

	<u>Nombre del compuesto</u>	<u>Constante física</u>
	Trihidrogenofosfato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	P. de f. = 170°C (con descomposición)
5	Aducto de trifluoruro de boro y 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	P. de f. = 265°C (con descomposición)
	Aducto de cloruro de mercurio divalente y bis- $\sqrt{2}$ -(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol $\sqrt{7}$	P. de f. = 228°C (con descomposición)
10	Dihidrogenosulfato de 2-(4-piridil)-5-butilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	P. de f. = 159°C
	2-(4-piridil)-5-propilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	P. de f. = 103°C
	2-(4-piridil)-5-butilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	P. de f. = 77°C
	Dihidrogenosulfato de 2-(4-piridil)-5-propilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	P. de f. = 157°C
15	Dihidrogenosulfato de 2-(4-piridil)-5-butilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	P. de f. = 138°C (con descomposición)
	Hidrogenotrifluorometansulfonato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	P. de f. = 156°C (con descomposición)

Estos compuestos son solubles en agua y en disolventes orgánicos, tales como xileno, ciclohexanona, cloruro de metileno, cloruro de etileno, cloroformo, dicloropropeno, éter, acetato de etilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido y otros.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la actividad fungicida de las sustancias activas a utilizar de acuerdo con el invento en comparación con agentes conocidos.

EJEMPLO 1

Tierra compuesta tratada con vapor fue inoculada con micelios de *Pythium ultimum* o *Rhizoctonia solani*. Semillas de algodón desinfectadas con formulaciones al 50% pasaron a la siembra en cubetas de arcilla con una capacidad de 2 litros de tierra, en cantidad de 50 granos por cubeta. Después de una duración de cultivo de

401035



14 días a 24 hasta 26°C se determinaron las plantículas de algodón que habían permanecido sanas.

Plantículas de algodón sanas (% de la siembra)

5	Compuesto	0,5 g de sustancia activa/kg de semillas	
		Pythium	Rhizoctonia
	2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	34 %	28 %
	Dihidrógenosulfato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol monohidrato	54 %	58 %
10	2-(4-piridil)-5-metilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	16 %	28 %
	2-(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	36 %	18 %
<u>Agentes comparativos</u>			
15	Metil-1-(butil-carbamoil)-2-bencimidazol-carbamato	0 %	56 %
	1,4-dicloro-2,5-dimetoxi-benceno	0 %	42 %
	5-etoxi-3-triclorometil-1,2,4-tiadiazol	16 %	6 %
20	para-(dimetilamino)-benceno-diazosulfonato de sodio	12 %	4 %
	Tierra infestada, semillas sin desinfección	0 %	4 %
	Tierra tratada con vapor, semillas sin desinfección		82 %

25 EJEMPLO 2

Semillas de remolacha azucarera (monogérmicas) desinfectadas con formulaciones al 50% fueron sembradas en tierra compuesta normal (reprimidora o amortiguadora de hongos), en cantidad de 100 granos por concentración. Después de una duración de cultivo de 14 días a 22 hasta 24°C se efectuó la evaluación del ensayo.

30

401035



Plantículas de remolacha azucarera sanas(% de la siembra)

Compuesto	1 g de sustancia activa/kg de semillas	2 g de sustancia activa/kg de semillas
5 Dihidrógenosulfato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol monohidrato	79 %	80 %
<u>Agente comparativo</u>		
Disulfuro de tetrametiltiuram	35 %	38 %
10 Tierra infestada, semillas sin desinfección		20 %
Tierra tratada con vapor, semillas sin desinfección		77 %

EJEMPLO 3

15 Semillas de remolacha azucarera infestadas por Phoma betae (monogérmenes) fueron desinfectadas con formulaciones al 50% y fueron sembradas en tierra compuesta tratada con vapor en cantidad de 100 granos por cada concentración. Después de una duración de cultivo de 3 semanas a 22 hasta 24°C se efectuó la evaluación del ensayo.

20

Compuesto	% de plantas sanas desde el brote después de 3 semanas	
	1 g de sustancia activa/kg de semillas	2 g de sustancia activa/kg de semillas
25 Dihidrógenosulfato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol monohidrato	58 %	87 %
30 Hidrogenometansulfonato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	73 %	79 %
Dihidrogenooxalato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	61 %	83 %

401035



Compuesto	1 g de sustancia activa/kg de semillas	2 g de sustancia activa/kg de semillas
5 Hidrogenonitrato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	77 %	83 %
Bromhidrato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	74 %	77 %
Hidrogenoperclorato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	79 %	74 %
10 Yodhidrato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	72 %	78 %
Aducto de cloruro de zinc divalente y bis- $\sqrt{2}$ -(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol $\sqrt{}$	84 %	77 %
15 Aducto de cloruro de cobalto divalente y bis- $\sqrt{2}$ -(4-piridil)-5-metil-sulfonil-1,3,4-tiadiazol $\sqrt{}$	69 %	89 %
<u>Agente comparativo</u>		
Disulfuro de tetrametiltiuram	30 %	66 %
20 Semillas infestadas sin desinfección		21 %

EJEMPLO 4

Semillas de cebada infestadas de modo natural con Helminthosporium gramineum fueron mezcladas a fondo con las sustancias a ensayar, luego fueron extendidas en tierra y fueron sometidas en una cámara acondicionada climáticamente a una temperatura de 5 hasta 10°C. Después de 3 a 4 semanas tuvo lugar la comprobación de la infección porcentual con ayuda de las hojas primarias enfermas. Con el fin de lograr una distribución uniforme de la sustancia activa en el grano se proveyó a los compuestos a ensayar con los aditivos usuales, tales como caolín, talco, creta, colorantes, aceites, etc. Para este ensayo se utilizaron en promedio por cada compuesto de ensayo 478 plantas. Para la comprobación se trataron semillas con metoxietilsilicato de mercurio (al 6,9% en un agente de desinfección

401035



ción en seco usual en el comercio).

	Compuesto	Infección relativa en % en ... g de sustancia activa/100 kg de cebada	
		25 g	10 g
5	2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	5	12
	Dihidrógenosulfato de 2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol mono hidrato	5	14
10	2-(4-piridil)-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	1,4	6
	2-(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	0,6	0,4
15	Clorhidrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	0,3	0,7
	2-(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	0	0
	Dihidrogenosulfato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	0	0,2
20	Clorhidrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	0,1	0,2
	Hidrogenoperclorato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	0,3	0,3
25	Aducto de cloruro de calcio divalente y bis- $\sqrt{2}$ -(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol $\sqrt{}$	0,3	0
	Aducto de cloruro de manganeso divalente y bis- $\sqrt{2}$ -(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol $\sqrt{}$	0,3	1,3
30	Aducto de cloruro de níquel divalente y bis- $\sqrt{2}$ -(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol $\sqrt{}$	0	0,7
	<u>Agente comparativo</u>		
	Metoxietil-silicato de mercurio	0	0,7
35	No tratado	100 (48% de la absoluta)	

401035



EJEMPLO 5

En otro ensayo con semillas de cebada enfermas con Helminthosporium se ensayaron el compuesto insoluble en agua 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol y su clorhidrato y su sulfato solubles en agua en cuanto a su efecto contra la enfermedad de estrías de la cebada. En este ensayo se utilizaron en promedio 421 plantas por compuesto de ensayo. En los dos compuestos solubles en agua se disolvieron las correspondientes cantidades de sustancia activa en 1000 ml de agua y se mezclaron a fondo en cada caso con 100 kg de cebada. Como agente comparativo sirvió metoxietil.silicato de mercurio.

	Compuesto	Forma de aplicación	Infección relativa en % con ... g de sustancia activa/	
			100 kg de cebada	25 g 10 g
15	2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	Polvo	0,5	0,7
	Dihidrogenosulfato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	Polvo	0,2	0,2
20	Clorhidrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	Polvo	0,5	1,2
	Dihidrogenosulfato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	Líquido	0	0,5
25	Clorhidrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	Líquido	0	1,2
	<u>Agente comparativo</u>			
	Metoxietil-silicato de mercurio	Polvo	1	6,4
	No tratado		100(25% de la absoluta)	

30 EJEMPLO 6

En otro ensayo se compararon entre sí en ensayos en el

401035



campo los compuestos especificados en la siguiente tabla en cuanto a su efecto contra la enfermedad de estrías de la cebada (*Helminthosporium gramineum*) y la quemadura mineral de trigo (*Tilletia caries*). Las semillas fueron desinfectadas a fondo con las cantidades especificadas en la tabla de sustancias activas, que habían sido preparadas en el Ejemplo 4, y fueron sembradas en cada caso sobre 3 parcelas. Los números especificados en la tabla son valores absolutos de infección en % de las plantas totales de las 3 parcelas. El número promedio de plantas por cada compuesto de ensayo fue en la cebada de invierno de 1027 y en el trigo de invierno de 1070. Como agente comparativo se utilizó metoxietilsilicato de mercurio y derivados de tiadiazol conocidos.

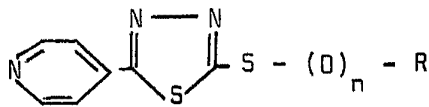
Compuesto	Forma de aplicación	% de infección con ... g de sustancia activa/100 kg			
		Cebada de invierno		Trigo de invierno	
		50	25	50	25
2-(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	Polvo	-	-	1,0	2,2
Clorhidrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	Polvo	-	-	0,7	2,7
2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	Polvo	0,1	0,4	0,2	0,1
Dihidrogenosulfato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	Polvo	0	0,1	4,1	6,3
Clorhidrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	Polvo	-	-	1,3	1,5
Dihidrogenosulfato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	Líquido	0	0,3	0	0,1
Clorhidrato de 2-(4-piridil)-5-etilsulfinil-1,3,4-tiadiazol	Líquido	-	-	0	0,3



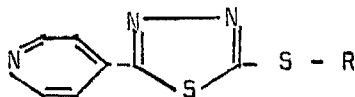
Compuesto	Forma de aplicación	% de infección con ... g de sustancia activa/100 kg				
		Cebada de invierno		Trigo de invierno		
		50	25	50	25	
<u>Agentes comperetivos</u>						
5	2-trifluorometil-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	Polvo	0,3	-	1,7	8,9
	2-diclorometil-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	Polvo	1,8	2,7	-	-
10	2-trifluorometil-5-etilsulfonil-1,3,4-tiadiazol	Polvo	-	-	8,7	19
	Metoxisilicato de mercurio	Polvo	0	-	0	-
	No tratado		4,8		49	

N O T A

15 Se reivindica como nuevo y de propia invención.
 1.- Procedimiento para la preparación de agentes fungicidas de la fórmula general



20 en la que R significa un radical hidrocarbonado alifático preferiblemente con 1 a 5 átomos de carbono y n significa 1 ó 2, o sus sales, caracterizado porque se hacen actuar agentes oxidantes sobre compuestos de la fórmula general



25

401035

21



y los productos de reacción se hacen reaccionar en caso deseado con ácidos orgánicos o inorgánicos o con ácidos de Lewis para formar sus sales.

5 2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES FUNGICIDAS".

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

Madrid,

21 MAR 1972

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELA
P. P.