

403651

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 716-Sp.

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

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES FUNGICIDAS Y
BACTERICIDAS.-

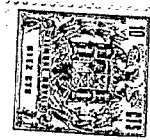
Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-
deral Alemana.-

Int. Cl. ² : A01N1C07D

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar composiciones fungicidas y bactericidas, a base de 3-azolilpropinas y sus sales.

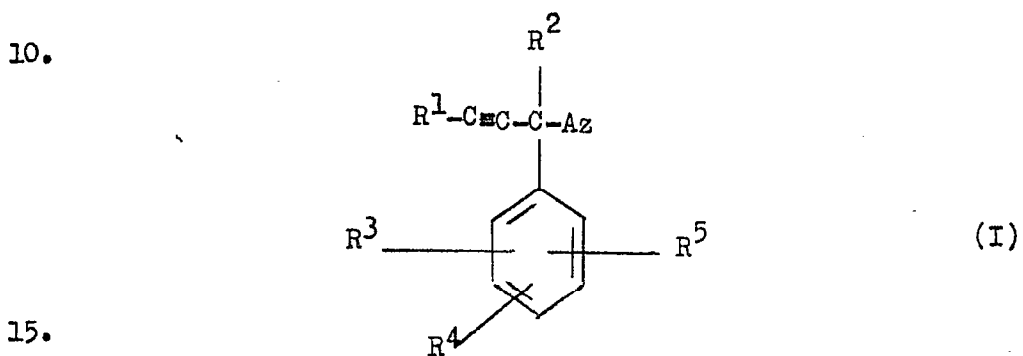
Ya se ha dado a conocer que 1-tritilimidazoles,
5. particularmente el 1-tritilimidazol y el tris-(p-clorofenil)-

403651



metil-1-imidazol, tienen propiedades fungitóxicas (com-
parece: Patente norte-americana No. 3.321.366). El efec-
to de los citados compuestos, sin embargo, no es siem-
pre enteramente satisfactorio.

5. Se ha encontrado que tienen fuertes propieda-
des fungicidas y bactericidas las 3-azolil-propinas de
la fórmula



20. en la cual representan R^1 hidrógeno, cloro, bromo, yo-
do y alquilo y, además, arilo, arilo sustituido, ari-
loxialquilo, ariltioalquilo, arilaminoalquilo y arilal-
quilaminoalquilo eventualmente sustituidos en el radi-
cal arilo; además, alcoxialquilo, alquilmercaptoalquilo,
alquilaminoalquilo, dialquilaminoalquilo, pudiendo en
el caso últimamente mencionado los radicales alquilo
del grupo dialquilamino conjuntamente con el átomo de
25. nitrógeno de amina formar un anillo de 5 a 7 miembros
capaz de contener heteroátomos o heterogrupos ulterio-
res, R^2 alquilo, cicloalquilo eventualmente sustitui-
do y arilo eventualmente sustituido, R^3 , R^4 y R^5 hidró-
geno, alquilo, alcoxi, alquilmercapto y sustituyentes
30. electronegativos y Az un radical heterocíclico de 5

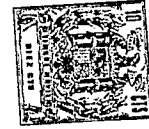
403651



miembros conteniendo nitrógeno y eventualmente substituido, así como sus sales.

- Sorprendentemente, las 3-azolilpropinas según el invento muestran una eficacia fungitóxicamente mayor que aquella de los 1-tritilimidazoles conocidos del estado de la técnica, que constituyen las sustancias activas químicamente más parecidas. Las sustancias según el invento representan, por lo tanto, un valioso enriquecimiento de la técnica.
- 5.
10. Las sustancias aplicables según el invento están definidas generalmente por la fórmula (I). En la fórmula (I), R^1 representa preferiblemente hidrógeno, bromo, yodo, alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, ariloxialquilo con preferiblemente un átomo de carbono en la parte alquilo y 6 átomos de carbono en la parte arilo, alquilamino-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo mencionada en último término, dialquilamino-alquilo con preferiblemente un átomo de carbono en la parte alquilo últimamente mencionada y con un anillo de morfolino formado de los dos radicales alquilo primeramente mencionados. R^2 representa preferiblemente alquilo de cadena recta o ramificada con hasta 6 átomos de carbono y, además, fenilo o substituido. R^3 representa preferiblemente hidrógeno, alquilo lineal o ramificado con hasta 3 átomos de carbono; además substituyentes electronegativos, tales como cloro y nitro. R^4 y R^5 representan preferiblemente hidrógeno y Az representa preferiblemente un anillo de imidazol.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Como ejemplos de las sustancias activas según

403651



el invento, en detalle, sean mencionados los siguientes:

- 1) 3,3-difenil-3-[imidazolil-(1)]-propina-(1),
- 2) nitrato de 3,3-difenil-3-[imidazolil-(1)]-propina-(1),
- 3) naftalin-1,5-disulfonato de 3,3-fenil-3-[imidazolil-(1)]-propina-(1),
5. 4) 3-fenil-3-(3-metilfenil)-3-[imidazolil-(1)]-propina-(1),
- 5) 3-fenil-4-metil-3-[imidazolil-(1)]-pentina-(1),
- 6) 1,3-difenil-4,4-dimetil-3-[imidazolil-(1)]-butina-(1),
- 7) 1,3-difenil-3-[imidazolil-(1)]-butina-(1),
10. 8), 1,3-difenil-3-(3-nitrofenil)-3-[imidazolil-(1)]-propina-(1),
- 9) 3,3-difenil-3-[imidazolil-(1)]-1-bromo-propina-(1),
- 10) 3,3-difenil-3-[imidazolil-(1)]-1-yodo-propina-(1),
- 11) 1-(2-etilfenoxi)-4-fenil-4-[imidazolil-(1)]-pentina-(2),
15. 12) 1,1-difenil-1-[imidazolil-(1)]-octina-(2),
- 13) 1-difenil-4-(morfolino-(1))-1-[imidazolil-(1)]-butina-(2),
- 14) 1,3-difenil-3-(4-clorofenil)-3-[imidazolil-(1)]-propina-(1),
20. 15) 1,3-difenil-3-(3-metilfenil)-3-[imidazolil-(1)]-propina-(1).

Las sustancias aplicables según el invento como tales, su preparación y su aplicación como antimicrobicos, ya constituyen el objeto de una solicitud anterior (Patente alemana Acta P 20 44 621.3).

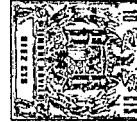
Los compuestos son obtenidos de tal manera que ya sea 3-hidroxi-propinas se hacen reaccionar con aproximadamente la cantidad equivalente de un tionil-bis-azol en un disolvente orgánico inerte dentro del margen de



- temperatura de 0° a 120°C, obteniéndose, además de azol desdoblado y dióxido de azufre, el producto deseado de la fórmula (I), o sea se hacen reaccionar compuestos metalo-orgánicos, tales como litio, sodio o potasio
5. 1-(3-azolil)-propinílico o halogenuro de magnesio 1-(3-azolil)-propinílico con un halogenuro alquílico en un disolvente inerte dentro del margen de temperatura de 0° a 120°C. En ambos procedimientos se aplican los componentes de reacción preferiblemente en cantidades molares. El margen de temperatura preferido es de 20° a 80°C. El aislamiento de los productos de reacción procede en forma usual, por ejemplo por lavado con agua, secamiento de la solución, precipitación del producto de reacción con ácido clorhídrico como hidrocioruro.
- 10.
15. Por reacción con carbonato de potasio pueden obtenerse los compuestos básicos (I) que, por reacción ulterior con ácidos, pueden ser transformados en sales de una manera generalmente conocida. Las 3-hidroxiopropinas necesarias como productos previos pueden ser obtenidas
20. según métodos en principio conocidos (compárese al respecto. *Angewandte Chemie* 71, 245 (1959)). Los compuestos metalo-orgánicos a aplicar como productos previos para la síntesis mencionada en segundo lugar, son obtenidos de tal manera que por ejemplo azolilpropinas obtenibles
25. según el procedimiento mencionado en primer término, se hacen reaccionar con metales alcalinos o compuestos metalo-orgánicos particularmente reactivos (por ejemplo litio butílico, cloruro de magnesio metílico) en disolventes indiferentes anhidros.

30. Las substancias activas aplicables según el

403651



invento muestran un fuerte efecto fungitóxico y bacterio-
tóxico. No perjudican las plantas cultivadas en las concen-
traciones necesarias para combatir hongos y bacterias y
tienen una baja toxicidad para animales de sangre caliente.

5. Por estas razones, son apropiadas para la aplicación como
agentes protectores de las plantas en la lucha contra hon-
gos y bacterias. Los agentes fungitóxicos en la tarea de
la protección de las plantas son aplicados para combatir
arquimicetos, hifomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y
10. hongos imperfectos.

- Las sustancias activas aplicables según el in-
vento tienen un espectro de acción muy amplio y pueden
ser aplicadas contra bacterias y hongos parasitarios
que atacan las partes de planta crecidas encima del sue-
15. lo o atacan las plantas desde el suelo, así como contra
gérmenes patógenos transferibles por las semillas.

- Las sustancias activas aplicables según el
invento actúan contra hongos, tales como *Cochliobolus*
miyabeanus, *Mycosphaerella musicola*, *Cercospora persona-*
20. *ta*, *Botrytis cinerea* y especies de *Alternaria*, especies
de *Venturia* (hongos provocadores de la costra de manza-
nos y de perales), *Plasmopara viticola* y hongos provocado-
res de añublo, tales como *Podosphaera leucotricha* (añublo
de manzanos) y *Erysiphe polyphaga* (añublo de pepino) que
25. atacan diversas plantas cultivadas. Sorprendentemente,
las sustancias activas muestran no solamente un efecto
protectivo, sino también un efecto curativo y un efecto
sistemático.

- Las sustancias activas aplicables según el
30. invento comprobaron ser eficaces para combatir enferme-

403651



dades del arroz. Así[®] muestran un efecto excelente contra los hongos *Piricularia oryzae* y *Pellicularia sasakii*, gracias al cual pueden ser aplicadas para combatir simultáneamente estas dos enfermedades. Esto significa un progreso esencial, en vista de que, para combatir los dos hongos hasta ahora eran necesarios agentes de diferente constitución química.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Las sustancias activas son también altamente eficaces y de particular importancia práctica, cuando son aplicadas como desinfectantes de semillas o como agentes para el tratamiento del suelo contra hongos fitopatógenos que se adhieren a las semillas o que ocurren en el suelo y provocan en plantas cultivadas enfermedades del germen, podredumbre de las raíces, traqueomisis, enfermedades de la paja, de los tallos, de las hojas, de las flores, de las frutas o de las semillas, tales como *Tilletia caries*, *Helminthosporium gramineum*, *Fusarium nivale*, *Fusarium culmorum*, *Rhizoctonia solani*, *Phialophora cinerescens*, *Verticillium alboatrum*, *Fusarium dianthi*, *Fusarium cubense*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium solani*, *Sclerotinia Sclerotiorum*, *Thielaviopsis basicola* y *Phytophthora cactorum*.

Las sustancias activas aplicables según el invento pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos y/o sustancias de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir,

403651



- emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, por ejemplo en el caso de la utilización del agua como diluyente, eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos (por ejemplo xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo clorobenzenos), parafinas (por ejemplo fracciones de aceite mineral), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo; minerales naturales molidos (por ejemplo, caolines, arcillas, talco, creta) y minerales sintéticos molidos (por ejemplo ácido silícico altamente disperso, silicatos);
5. como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito, metilcelulosa.
- 10.
- 15.
- 20.

Las sustancias activas aplicables según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, herbicidas, agentes protectores contra la comida por aves y pájaros, sustancias estimuladoras del crecimiento de plantas, sustancias nutritivas para plantas y agentes mejoradores de la estructura del suelo.

25.

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 a 95% en peso de sustancia activa, preferi-

30.

403651



blemente entre 0,5 y 90% en peso.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como solu-

5. ciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo,
10. asparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre

15. 0,0001 y 10%, preferiblemente entre 0,01 y 1%.

- En el tratamiento de desinfección de semillas, por lo general, son necesarias cantidades de sustancia activa de 0,1 a 10 g/kg de semillas, preferiblemente de 0,5 a 5 g. Para el tratamiento del suelo, son necesarias
20. cantidades de 1 a 500 g/m³ de tierra, preferiblemente de 10 a 200 g.

- Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultrabajo, en el cual es posible aplicar formula-
25. ciones con hasta 95% o hasta 100% de sustancia activa.

Las sustancias activas aplicables según el invento muestran también una buena eficacia acaricida e insecticida y, por ésto, son apropiadas también para combatir insectos mordedores y chupadores.

30. Además, las sustancias activas muestran una

403651



eficacia que ejerce influencia sobre el crecimiento de las plantas, por ésto, son apropiadas como agentes reguladores del crecimiento de plantas.

5. Además, ha de mencionarse el buen efecto microbici-
cida y alguicida de las substancias aplicables según el invento.

Las múltiples posibilidades de aplicación surgen de los siguientes ejemplos:

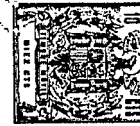
Ejemplo A

10. Ensayo de crecimiento de micelios.
Medio de cultivo utilizado:
20 partes en peso de agar-agar
200 partes en peso de agua de cocimiento de papas (patatas)
15. 5 partes en peso de malta
15 partes en peso de dextrosa
5 partes en peso de peptona
2 partes en peso de fosfato disódico
0,3 partes en peso de nitrato de calcio
20. Relación entre mezcla de disolventes y medio de cultivo:
2 partes en peso de mezcla de disolventes
100 partes en peso de medio de cultivo
Composición de la mezcla de disolventes:
25. 0,19 partes en peso de dimetilformamida
0,01 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico
1,80 partes en peso de agua
2 partes en peso de mezcla de disolventes.

30. Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la deseada concentración de la substancia ac-

403651

- 11 -



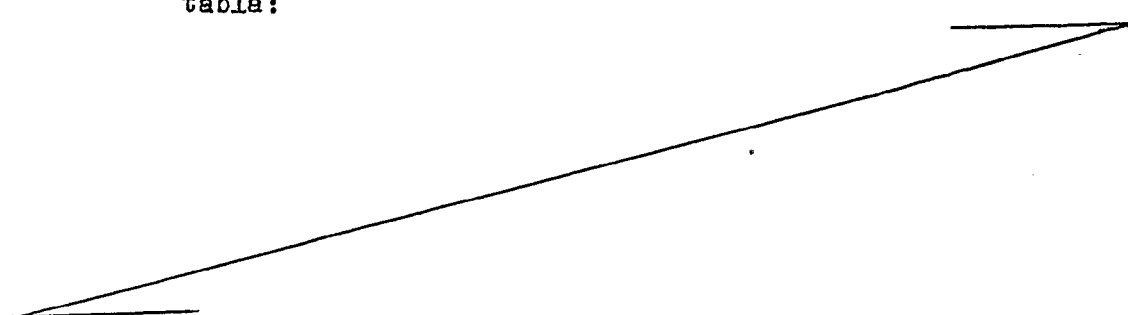
5. tiva en el medio de cultivo con la cantidad indicada del disolvente. Se mezcla bien el concentrado, en la relación cuantitativa indicada, con el medio de cultivo líquido enfriado hasta 42°C, y se vierte la mezcla en placas de Petri de un diámetro de 9 cm. Además, se preparan placas testigos sin la adición de la substancia activa.

10. Una vez enfriado y sólido el medio de cultivo, las placas son inoculadas con las especies de hongos indicados en la tabla y son sometidas a la incubación a aproximadamente 21°C.

15. La evaluación es efectuada, según la velocidad del crecimiento de los hongos, al cabo de 4 a 10 días. En la evaluación se compara el crecimiento radial de los micelios sobre el medio de cultivo tratado con aquél sobre el medio de cultivo testigo. La clasificación del crecimiento de los hongos procede conforme a la siguiente escala:

20. 0 = ningún crecimiento de los hongos
1 = inhibición muy fuerte del crecimiento
2 = inhibición medio fuerte del crecimiento
3 = inhibición débil del crecimiento
4 = crecimiento igual a aquel del testigo no tratado.

25. Las substancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:



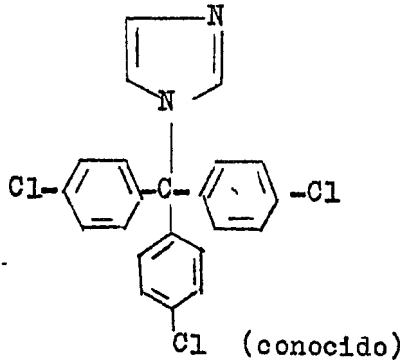
403651



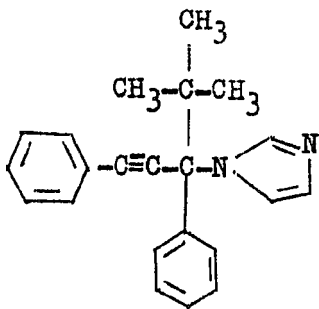
T A B L A

Ensayo de crecimiento de micelios

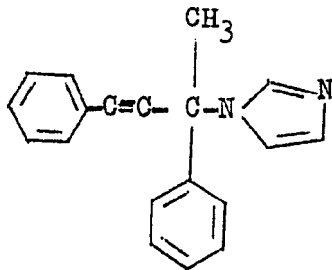
Substancias activas	concentración de la substancia activa 10 ppm	Piricularia oryzae	Phialophora cinerescens	Pellicularia sasakii	Myosphaerella musicola	Hongos Verticillium albo atrum	Fusarium dianthi	Cochliobolus myabeanus	Colletotricium coffeanum
---------------------	--	--------------------	-------------------------	----------------------	------------------------	-----------------------------------	------------------	------------------------	--------------------------



3 4 4 4 4 4 4 4 3



0 0 - 0 - 1 0 0



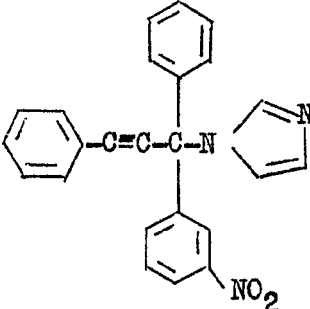
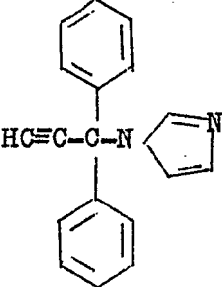
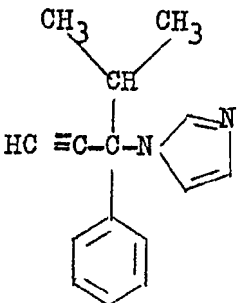
0 0 2 0 3 3 0 1

403651



T A B L A

Ensayo de crecimiento de micelios

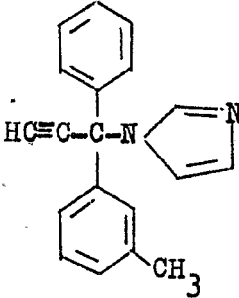
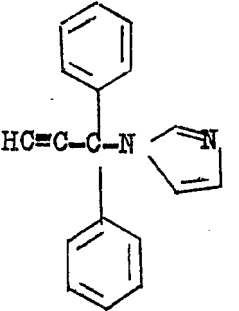
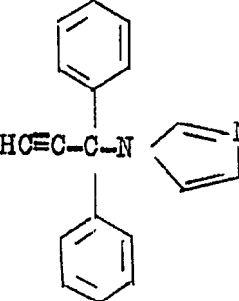
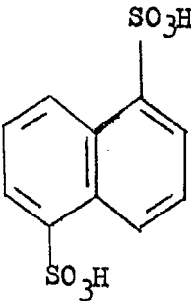
Substancias activas	concentración de la substan- cia activa 10 ppm	Hongos							
		Piricularia cryzae	Phialophora cinerescens	Pellicularia sasakii	Mycosphaerella musicola	Verticillium albo atrum	Fusarium dianthi	Cochliobolus miyabeanus	Colletotrichum coffeae
		0	2	1	0	3	3	1	3
		0	0	1	0	0	0	0	0
		0	0	2	0	2	1	0	0

403651



T A B L A

Ensayo de crecimiento de micelios

Substancias activas	concentración de la substancia activa 10 ppm	Hongos							
		Piricularia oryzae	Phialophora cinerescens	Pellicularia sasakii	Mycosphaerella musicola	Verticillium albo atrum	Fusarium dlanthi	Cochliobolus miyabeanus	Colletotrichum coffeanum
		0	0	1	0	0	0	0	0
	• HNO ₃	0	0	1	0	0	0	0	0
		0	0	3	0	0	0	0	0

403651



T A B L A

Ensayo de crecimiento de micelios

Hongos

Substancias activas	concentración de la substancia activa 10 ppm	Piricularia oryzae	Phialophora cinerescens	Pellicularia sasakii	Mycosphaerella musicola	Verticillium albo atrum	Fusarium dianthi	Cochliobolus miyaebanus	Colletotrichum coffeanum
<chem>CC(CCCCN(C1=CC=CC=C1)C2=CC=CC=C2)C#CC3=CC=CC=C3</chem>		0	2	2	0	2	3	0	1
<chem>CC(C)C#CC(Oc1ccccc1C)N1=CC=CC=C1</chem>		0	-	-	0	2	3	2	0
<chem>C1CCN(C1)CC#CC2=CC=CC=C2N3=CC=CC=C3</chem>		0	1	2	0	3	3	2	1

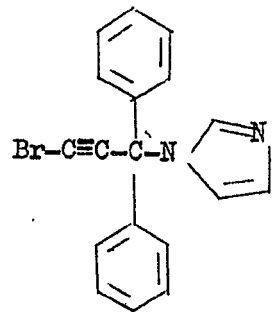
403651



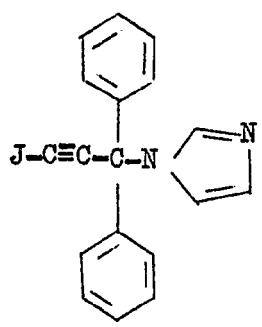
T A B L A

Ensayo de crecimiento de micelios

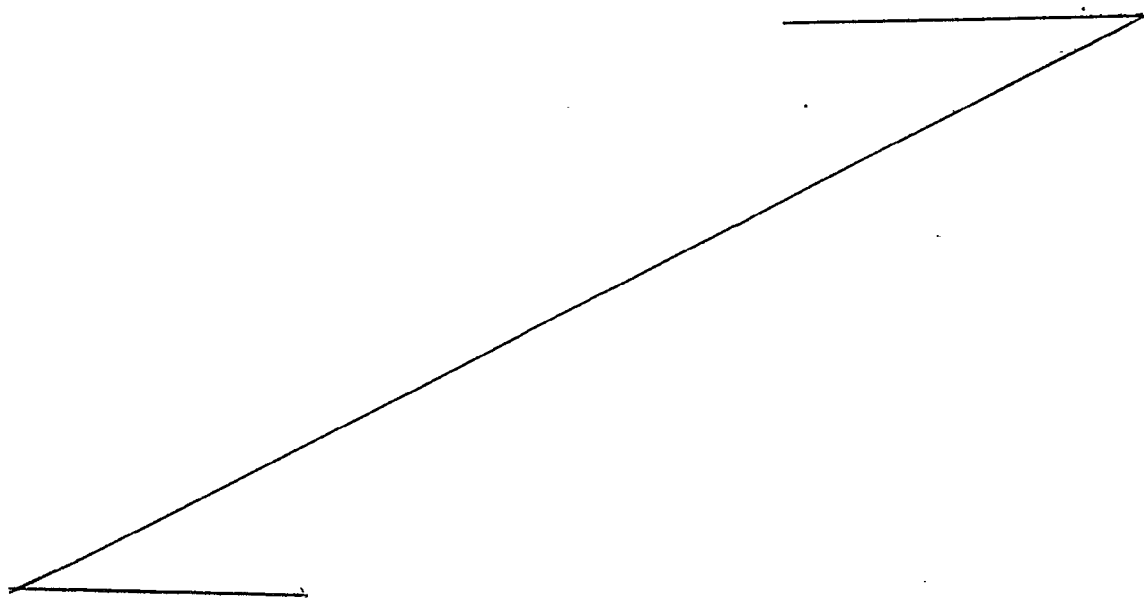
Substancias activas	concentración de la substancia activa 10 ppm	Piricularia oryzae	Phialophora cinerescens	Pellicularia sasakii	Mycosphaerella musicola	Verticillium albo atrum	Hongos Fusarium dianthi	Gochliobulus miyabeanus	Colletotrichum coffeanum
---------------------	--	--------------------	-------------------------	----------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	--------------------------



0	0	2	0	1	2	0	0
---	---	---	---	---	---	---	---



0	1	2	0	0	2	0	1
---	---	---	---	---	---	---	---



403651



Ejemplo B

Ensayo con placas de agar-agar

Verificación de la eficacia fungitóxica y de la amplitud del espectro de acción.

5. Disolvente: Partes en peso:
acetona a) 1000
b) 100

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se recoge 1 parte en peso de la sustancia activa en la cantidad indicada del disolvente.

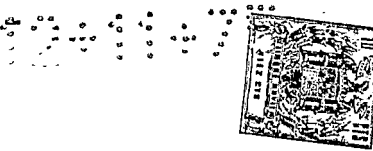
10. Se agrega la preparación de sustancia activa a un medio de cultivo de patata, dextrosa y agar-agar licuado por calentamiento, en una cantidad tal que en el mismo se obtiene la deseada concentración de sustancia activa.

15. Después de una agitación cuidadosa para la distribución uniforme de la sustancia activa, bajo condiciones estériles se vierte el medio de cultivo de agar-agar en placas de Petri. Una vez solidificada la mezcla de substrato y sustancia activa, se la inocula con hongos de ensayo de cultivo puro en forma de disquitos de 5 mm de diámetro.

20. Para la incubación, se guardan las placas de Petri durante 3 días a 20°C.

Al cabo de este tiempo, se determina el efecto inhibitor de la sustancia activa sobre el crecimiento de micelios con relación al testigo no tratado, en las categorías: "0" significa ningún crecimiento de micelios, ni sobre el substrato tratado, ni sobre lo inoculado; "-" significa crecimiento de micelios solamente sobre lo inoculado, sin extensión sobre el substrato tratado; y "+" significa crecimiento de micelios hasta sobre el substrato

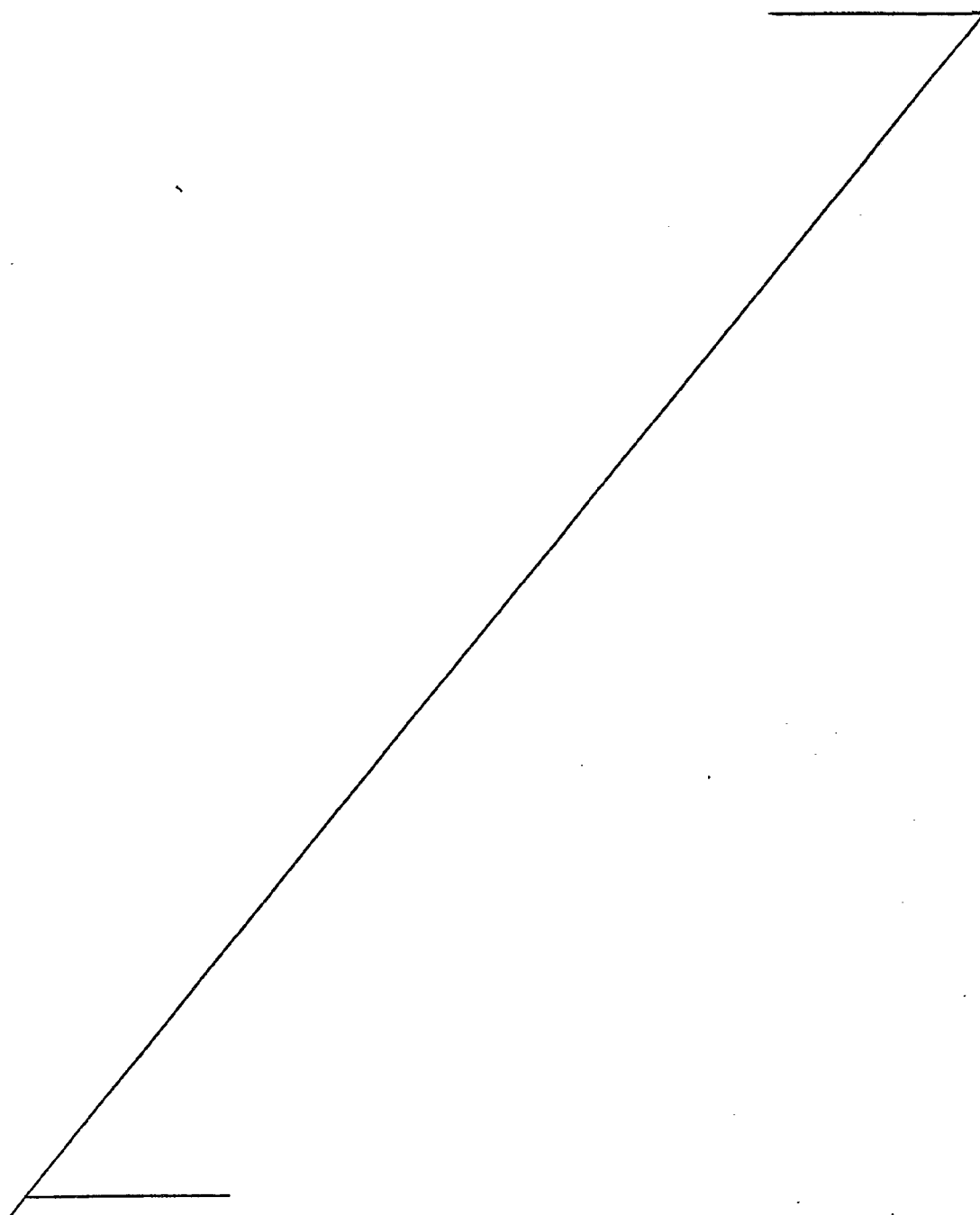
- 25.
- 30.



403651

tratado desde lo inoculado, en forma similar a la extensión sobre el substrato no tratado en el caso del testigo.

5. Las sustancias activas, sus concentraciones, los hongos de ensayo y los efectos de inhibición obtenidos, se encuentran en la siguiente table:



403651

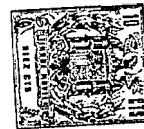


T A B L A

Ensayo con placas de agar-agar

Substancia activa	concentración de subst. act. en el substrato en mg/l de substrato	Corticium rolfsii	Sclerotinia sclerotiorum	Thielaviopsis basicola	Phytophthora cactorum	Fusarium culmorum	Fusarium oxysporum	Fusarium solani f. pisi
sin tratamiento		+	+	+	+	+	+	+
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-NH-CS} \\ \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH-CS} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \\ \diagdown \\ \text{Zn} \\ \diagup \\ \\ \end{array} $ (conocido)	a) 10	+	+	+		+	+	+
	b) 100	+	+	0		+	+	+
$ \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_5\text{C}_6 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ (conocido)	a) 10	+	+	+	+	+	+	+
	b) 100	+	+	-	+	-	+	+
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	b) 100	0	0	-	+	+	0	+

403651



T A B L A

Ensayo con placas de agar-agar

Substancia activa	concentración de subst. act. en el substrato en mg/l de substrato	Corticium rolfsii	Sclerotinia sclerotiorum	Thielaviopsis basicola	Phytophthora cactorum	Fusarium culmorum	Fusarium oxysporum	Fusarium solani f. pisi
	b) 100	0	0	-	+	+	0	+
	a) 10	+	-	0	-	0	0	0
	b) 100	-	-	0	0	0	0	0
	a) 10	0	+	-	-	+	-	+
	b) 100	0	-	-	+	+	-	-

403651

T A B L A

Ensayo con placas de agar-agar



Substancia activa	concentración de subst. act. en el substrato en mg/l de substrato	Corticium rolfsii	Sclerotinia sclerotiorum	Thielaviopsis basicola	Phytophthora cactorum	Fusarium culmorum	Fusarium oxysporum	Fusarium solani f. pisi
	b) 100	-	-	-	-	+	+	+
	b) 100	+	+	0	0	0	0	0
	a) 10	+	+	0	+	0	+	+
	b) 100	+	0	0	0	0	0	0

• HNO₃

403651



T A B L A

Ensayo con placas de agar-agar

Substancia activa	concentración de subst. act. en el substrato en mg/l de substrato	Corticium rolfsii	Sclerotinia sclerotiorum	Thielaviopsis basicola	Phytophthora cactorum	Fusarium culmorum	Fusarium oxysporum	Fusarium solani f. pisi
-------------------	---	-------------------	--------------------------	------------------------	-----------------------	-------------------	--------------------	-------------------------

<p>2</p>	a) 10	+	+	0	+	0	+	+
	b) 100	0	0	0	0	0	0	0

	a) 10	+	+	0	+	+	0	0
	b) 100	+	-	0	0	-	0	0

	a) 10	+	+	0	+	-	0	0
	b) 100	+	+	0	-	0	0	0

403651



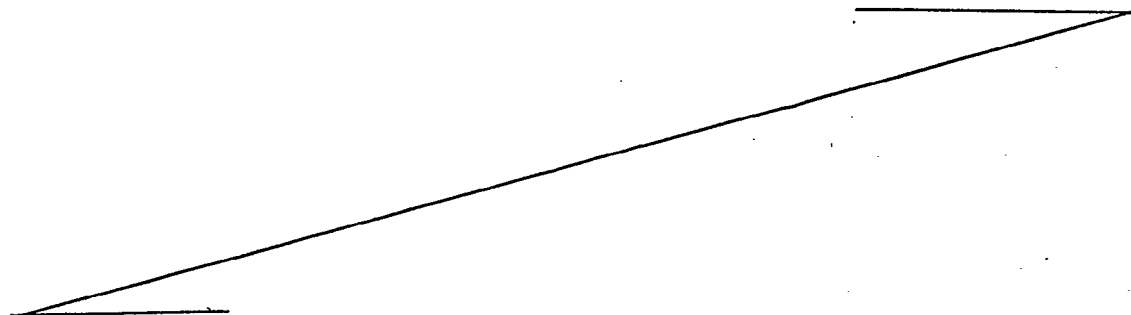
Ejemplo C

Ensayo con Erysiphe

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5. Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.
10. La preparación líquida es rociada sobre plantas jóvenes de pepino con aproximadamente tres hojas desarrolladas, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Para su secamiento, las plantas de pepino permanecen en un invernáculo durante 24 horas. Entonces, para su inoculación, sobre las plantas se espolvorean conidias del hongo Erysiphe cichoreacearum. Subsiguientemente se guardan las plantas en el invernáculo a 23-24°C y a una humedad relativa del aire de aproximadamente 75%.
15. Al cabo de 12 días, se determina en las plantas de pepino el ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas. 0% significa ningún ataque; 100% significa que el ataque es exactamente igual a aquel en las plantas testigos.
20. Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:
- 25.



403651



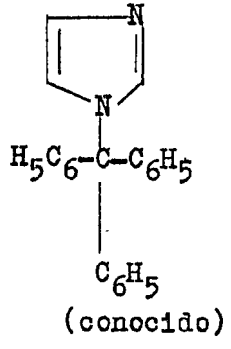
T A B L A

Ensayo con Erysiphe

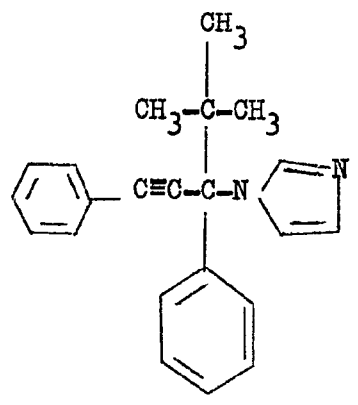
Substancia activa

ataque en % del ataque en las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la substancia activa de

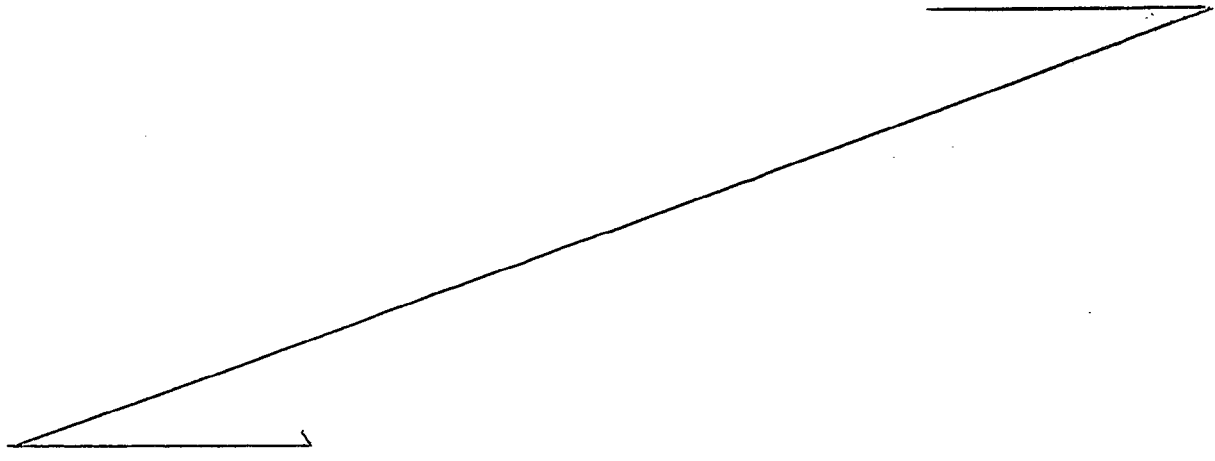
0,00019% 0,00009% 0,00004%



26 39 57



0 18 52



403651



Ejemplo D

Ensayo con *Podosphaera* (añublo del manzano) / efecto protector

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

5. emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico
agua: 95 partes en peso.

10. Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

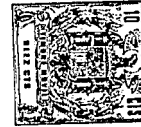
15. La preparación líquida es rociada sobre manzanos jóvenes nacidos de semillas que se encuentran en el estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Las plantas permanecen en un invernáculo durante 24 horas a 20°C y a una humedad relativa del aire de 70%. Subsiguientemente son inoculadas por espolvoreo con conidias del agente provocador del añublo del manzano (*Podosphaera leucotricha* Salm.) y son colocadas en un invernáculo de una temperatura de 21 a 23°C
20. y de una humedad relativa del aire de aproximadamente 70%.

25. Al cabo de 10 días a contar de la inoculación, se determina el ataque en los manzanos nacidos de semillas, en % del ataque en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas.

0 % significa ningún ataque; 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

30. Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

403651

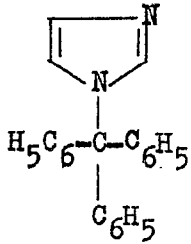


T A B L A

Ensayo con *Podospaera* / efecto protectorio

Substancia activa

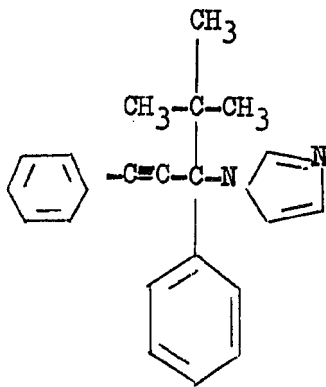
ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la substancia activa de
0,00156% 0,00078%



(conocida)

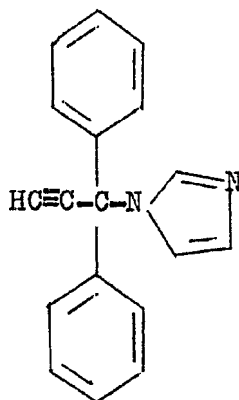
54

68



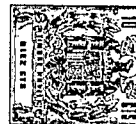
5

20



6

12

Ejemplo E

Ensayo con Fusicladium (costra de manzanos) / efecto curativo.

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

5. emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico
agua: 95 partes en peso.

10. Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la deseada concentración de la substancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

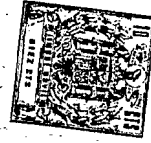
15. Manzanos jóvenes nacidos de semillas que se encuentran en el estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, son inoculados con una suspensión acuosa de conidias del hongo provocador de la costra de manzano (*Fusicladium dentriticum* Fuck.) y son sometidos a la incubación durante 18 horas en una cámara húmeda a 18-20°C y a una humedad relativa del aire de 100%. Subsiguientemente se colocan las plantas en un invernáculo y se las dejan secar.

20. Al cabo de un tiempo adecuado de espera, sobre las plantas se rocía el líquido de rociada que fué preparado en la forma arriba indicada, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Subsiguientemente vuelven a colocarse las plantas en el invernáculo.

25. Al cabo de 15 días a contar de la inoculación, se determina el ataque en los manzanos nacidos de semillas en % de aquél en las plantas testigos no tratados, pero también inoculados.

30. 0 % significa ningún ataque; 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

403651

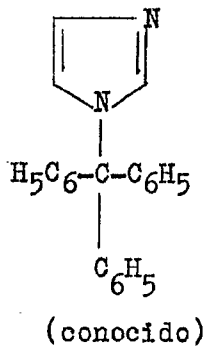


Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de espera entre inoculación y rociada y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

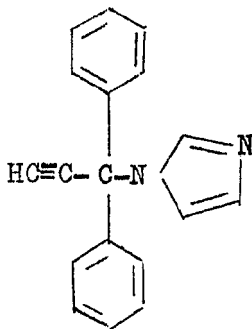
T A B L A

Ensayo con Fusicladium / efecto curativo.

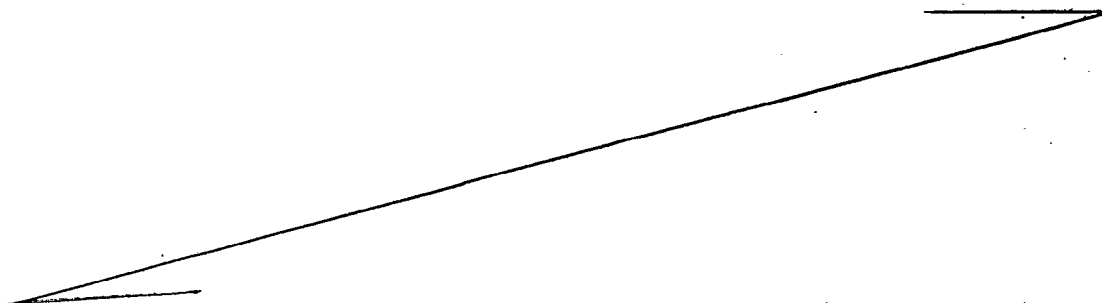
Sustancia activa	tiempo de espera 42 horas	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la sustancia activa de		
		0,0125%	0,0062%	0,0031%



100 100 100



0 0 5



403651

-30-



Ejemplo F

Ensayo con *Piricularia* y *Pellicularia*

Disolvente: 1,9 partes en peso de dimetilformamida

emulsivo: 0,1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5. agua: 98 partes en peso.

Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la deseada concentración de la substancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene los aditivos mencionados.

10.

Se rocía el líquido de rociada sobre 2 lotes de 30 plantas de arroz de una edad de aproximadamente 2 a 4 semanas, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Hasta su secamiento, las plantas permanecen en un invernáculo a una temperatura de 22 a 24°C y a una humedad relativa del aire de aproximadamente 70%. Subsiguientemente se inocula uno de los lotes de las plantas con una suspensión acuosa de 100 000 a 200 000 esporos/ml de *Piricularia oryzae* y se lo coloca en un ambiente de 24 a 26°C y de una humedad relativa del aire de 100%. El otro lote de las plantas es infectado con un cultivo de *Pellicularia sasakii*, cultivado sobre un medio de cultivo de malta y agar-agar y es colocado en un ambiente de 28 a 30°C y de una humedad relativa del aire de 100%.

15.

20.

25.

Al cabo de 5 a 8 días de la incubación, se determina el ataque en todas las hojas existentes en el momento de la inoculación con *Piricularia oryzae*, en % del ataque en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas. En las plantas infectadas con *Pellicularia sasakii*, al cabo del mismo tiempo, en las vainas de las hojas se determi-

30.

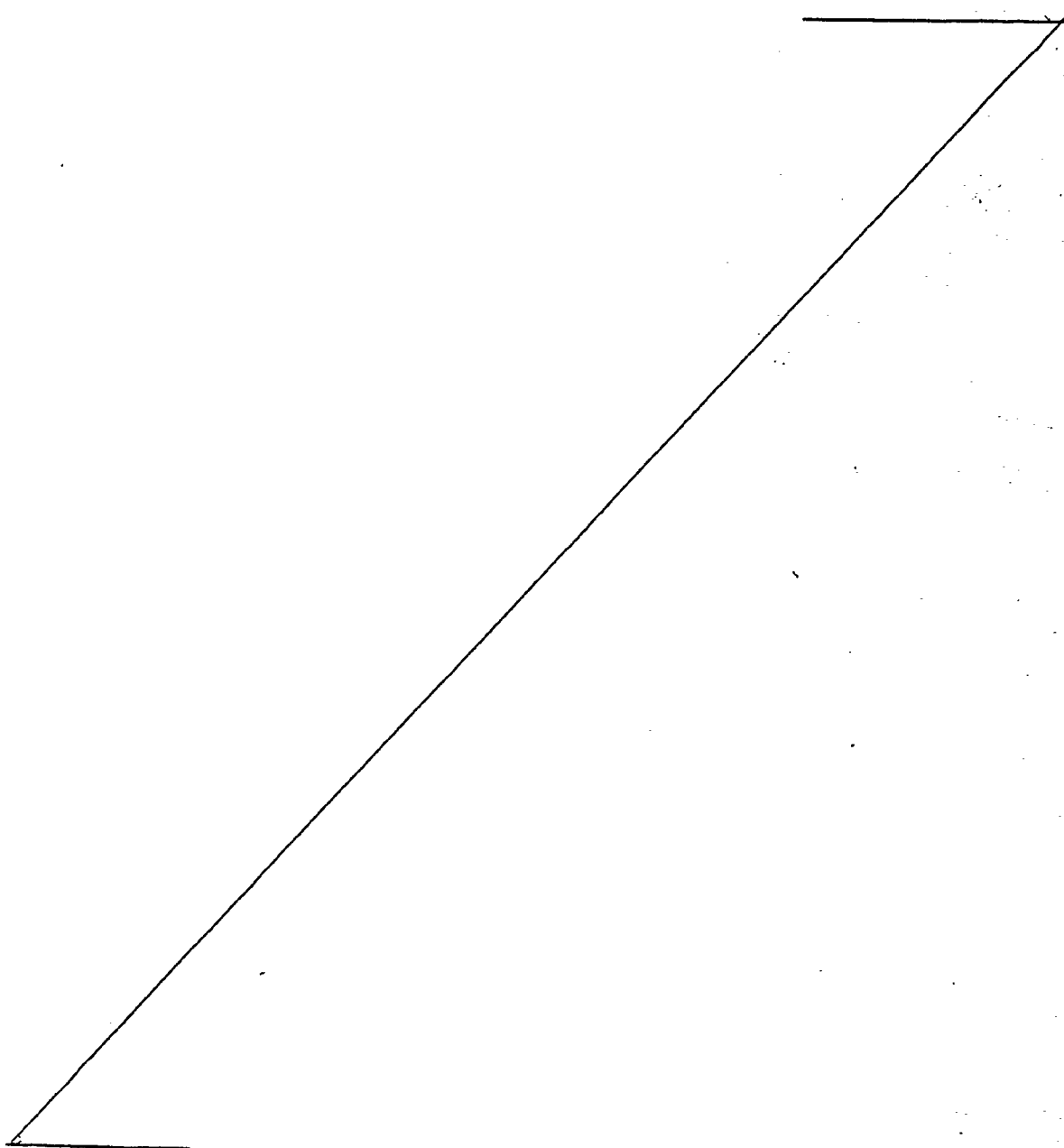
403651

- 31 -



na el ataque también en relación a la planta testigo no tratada, pero también infectada. 0 % significa ningún ataque: 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

5. Las substancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

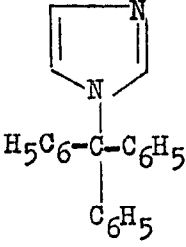
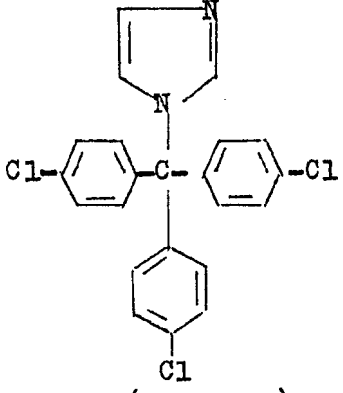
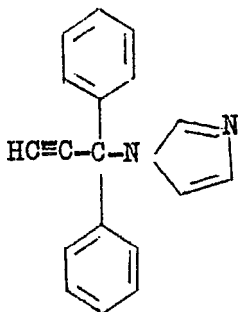


403651



T A B L A

Ensayo con Piricularia (a) y Pellicularia (b)

Substancia activa	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la substancia activa (en %)			
	(a)		(b)	
	0,05	0,025	0,05	0,025
 (conocido)	pr.	50	75	100
 (conocido)	pr.	100		100
	pr.	0	0	13 75

403651



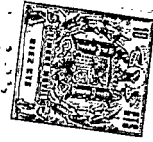
T A B L A

Ensayo con Piricularia (a) y Pellicularia (b)

Substancia activa

ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la substancia activa (en %)

	(a)		(b)		
	0,05	0,025	0,05	0,025	
<chem>CC(C)C(=O)C1=CC=CC=C1N2C=CC=C2</chem>	pr.	25	25	0	50
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)C2=CC=CC=C2N3C=CC=C3</chem>	pr.	0	0	25	50
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)C2=CC=CC=C2N3C=CC=C3</chem>	pr.	0	0		
<chem>O=[N+]([O-])O</chem>					
<chem>O=C1C=CC=C1N2C=CC=C2</chem>	pr.	25	25		
<chem>O=C1C=CC=C1N2C=CC=C2</chem>					



403651

Ejemplo G

Ensayo con desinfectante de semillas / enfermedad de estrias de la cebada (micosis nacida en las semillas)

5. Para la producción de un desinfectante seco adecuado, se diluye la substancia activa con una mezcla consistente en talco y tierra de insuforios por partes en peso iguales, a formar una mezcla finamente pulverulenta con la deseada concentración de la substancia activa.

10. Para la desinfección, se agitan las semillas de cebada naturalmente infectadas por *Helminthosporium graminum*, con el desinfectante en una botella cerrada de vidrio. Sobre discos húmedos para filtrar en placas de Petri cerradas, se exponen las semillas en una refrigeración eléctrica durante 10 días a una temperatura de 4°C, iniciándose así la germinación de la cebada y eventualmente también de los esporos del hongo. Subsiguientemente se siembra la cebada pre-germinada, en 2 lotes de 50 granos cada uno, a 2 cm de profundidad en tierra normalizada de Fruhstorfer y se la cultiva en el invernáculo a temperaturas alrededor de 18°C en cajas de sembradura que se exponen diariamente a la luz durante 16 horas. Dentro de 3 a 4 semanas se muestran los síntomas típicos de la enfermedad de estrias.

15. Al cabo de este tiempo, se determina el número de las plantas enfermas en % del total de plantas brotadas. La substancia activa es tanto más eficaz, cuanto menor sea el número de las plantas enfermas.

20. Las substancias activas, sus concentraciones en el desinfectante, las cantidades de aplicación del desinfectante y el número de plantas enfermas se encuentran indicados en la siguiente tabla:

30.

403651



T A B L A

Ensayo con desinfectante de semillas / enfermedad de éstrias de la cebada.

Substancia activa	Concentración de la sustancia activa en el desinfectante en % en peso	cantidad de aplicación en g/kg de semillas	número de plantas enfermas en % del total de plantas brotadas
sin desinfección	-	-	41,8
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \\ \diagup \\ \text{Zn} \\ \diagdown \\ \\ \end{array} $	10	2	37,8
(conocido)	30	2	38,1
$ \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_5\text{C}_6\text{-C-C-C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	30	2	33,9
(conocido)			
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \\ \\ \text{HC}\equiv\text{C-C-N} \\ \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_6 \quad \text{N} \end{array} $	3	2	1,1
	10	2	0,0



403651

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe

hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en

5. cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de

Patente, presentada en Alemania, con fecha 9 de Junio de

1971, bajo el número P 21 28 700.3; acogiéndose por lo tanto

10. a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-

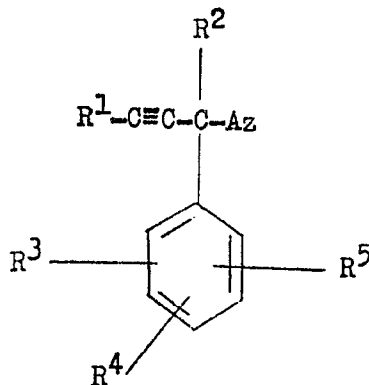
ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PRE-

PARAR COMPOSICIONES FUNGICIDAS Y BACTERICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

15.

1.- Procedimiento para preparar composiciones fungicidas y bactericidas, caracterizado porque comprende mezclar 3-azolilpropinas de fórmula:

20.

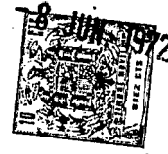


25.

en la que R¹ es hidrógeno, cloro, bromo, yodo y alquilo y, además, arilo, arilo sustituido ariloxialquilo, ariltioalquilo, arilaminoalquilo y arilalquilaminoalquilo eventualmente sustituidos en el radical arilo, además, alcoxialquilo,

30.

mge



403651

- alquilmercaptoalquilo, alquilaminoalquilo, dialquilaminoalquilo, pudiendo en el caso últimamente mencionado los radicales alquilo del grupo dialquilamino conjuntamente con el átomo de nitrógeno de amina formar un anillo de
- 5. 5 a 7 miembros capaz de contener heteroátomos o heterogrupos ulteriores; R² es alquilo, cicloalquilo eventualmente sustituido y arilo eventualmente sustituido; R³, R⁴ y R⁵ son hidrógeno, alquilo, alcoxi, alquilmercapto y sustituyentes electronegativos; y Az es un radical heterocíclico de 5 miembros conteniendo nitrógeno y eventualmente sustituido; con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo o con materiales de carga sólidos e inertes que, en caso dado, contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales auxiliares.

- 20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes se emplean aromatos, aromatos clorados, parafinas, alcoholes, aminas o derivados amínicos; como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales o molturaciones de minerales sintéticos; y como materiales tensioactivos, emulsionadores no ionógenos o aniónicos, o lignina, deslixivaciones sulfíticas o metilcelulosa.

- 25. 3.- Procedimiento para preparar composiciones fungicidas y bactericidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de hojas escritas a máquina por una sola cara.

30. Madrid, - 8 JUN. 1972

MCE

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

I. GOMEZ ACEBO Y MÓDET
p. p. Firmado J. Suarez Diaz
Jesús Suárez