

403903

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: Le A 13 700-Sp.

Memoria Descriptiva 403903
sobre:

Procedimiento para preparar composiciones fungicidas.

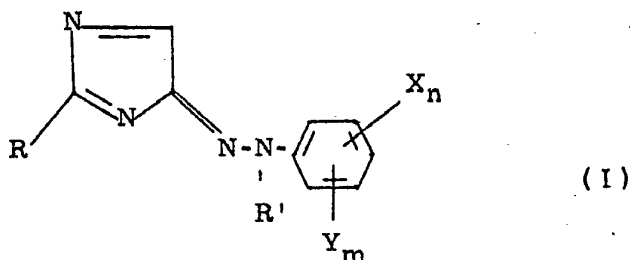
=====
Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-
deral Alemana.

=====
La presente invención se refiere a un procedi-
miento para preparar composiciones fungicidas, a ba-
se de nuevas fenilhidrazono-imidazoleninas 2-sustitui-
das.

5. Ya se ha dado a conocer que etilen-1,2-bis-di-

- tiocarbamato de zinc es eficaz como fungicida protectorio de hojas. Se lo aplica para combatir la podredumbre de hojas y tubérculos de patatas, la podredumbre parda de tomates, la costra de manzanos, la enfermedad de las manchas de bananos y las enfermedades de añublo. Además, está en uso como desinfectante de semillas y para el tratamiento del suelo. Sin embargo, es desventajoso el hecho de que el etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de zinc en bajas concentraciones y pequeñas cantidades de aplicación muestra un efecto muy reducido; dado que llega a ser eficaz recién por su descomposición a sustancias volátiles, tales como isocianatos (compárese: R. Wegler, *Chemie der Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel*, tomo 2, página 6-7 (1970); Springer Verlag, Berlin). Además, su eficacia contra enfermedades provocadas por hongo en el arroz es insuficiente.
- 5.
- 10.
- 15.

Ahora se ha encontrado que las nuevas fenilhidrazono-imidazoleninas 2-sustituídas de la fórmula

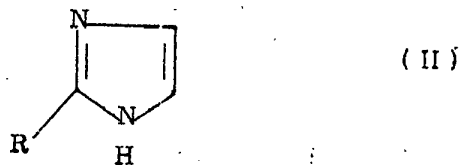


- en la cual representan R alquilo con hasta 16 átomos de carbono, R' hidrógeno, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, alquilsulfonilo y arilsulfonilo eventualmente sustituido, X cloro, alquilo, halogenoalquilo, alcoxi, alquiltio, alquilamino y dialquilamino; además, hidrógeno siempre que R no signifique metilo,
- 20.

Y cloro, nitro y alquilo; además, hidrógeno bajo la condición de que R no signifique metilo, y m y n números enteros de 1 a 2, muestran excelentes propiedades fungicidas.

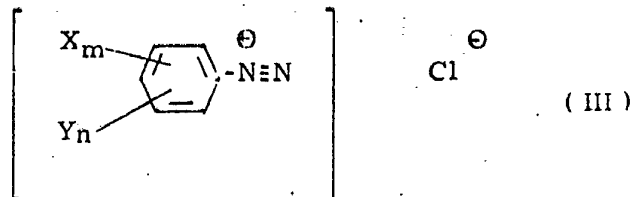
5. Además, se ha encontrado que se obtienen las nuevas fenilhidrazono-imidazoleninas de la fórmula (I), de tal manera que

a) imidazoles de la fórmula



en la cual R tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con sales de diazonio de la fórmula

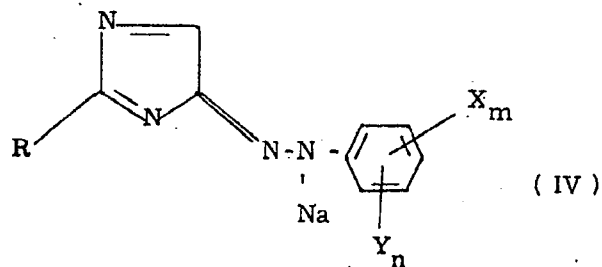
10.



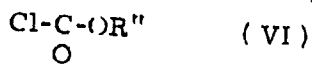
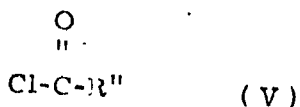
en la cual X, Y, m y n tienen los significados arriba de finidos, en presencia de agentes ligadores de ácidos y, en el caso dado, en presencia de un diluyente, o de tal manera que

15.

b) sales de fenilhidrazono-imidazoleninas de la fórmula



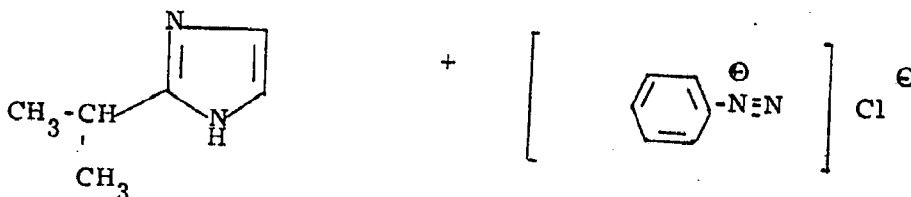
en la cual R, X, Y, m y n tienen los significados arriba definidos, se hacen reaccionar con cloruros de ácidos, ésteres de ácido clorocarbónico o cloruros de ésteres de ácido sulfónico de las fórmulas

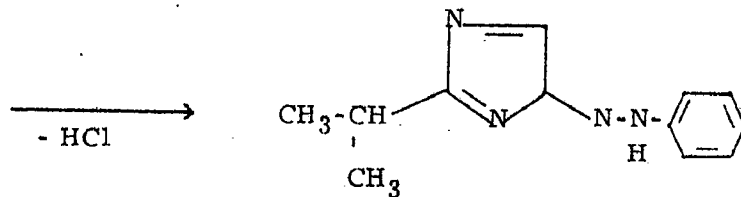


5. en las cuales R'' representa alquilo y arilo eventualmente sustituido, en el caso dado, en presencia de un diluyente.

10. Sorprendentemente, las nuevas fenilhidrazono-imidazololeninas 2-sustituídas según el invento muestran una eficacia fungitóxica considerablemente mejor y más amplio que el etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de zinc conocido del estado de la técnica. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

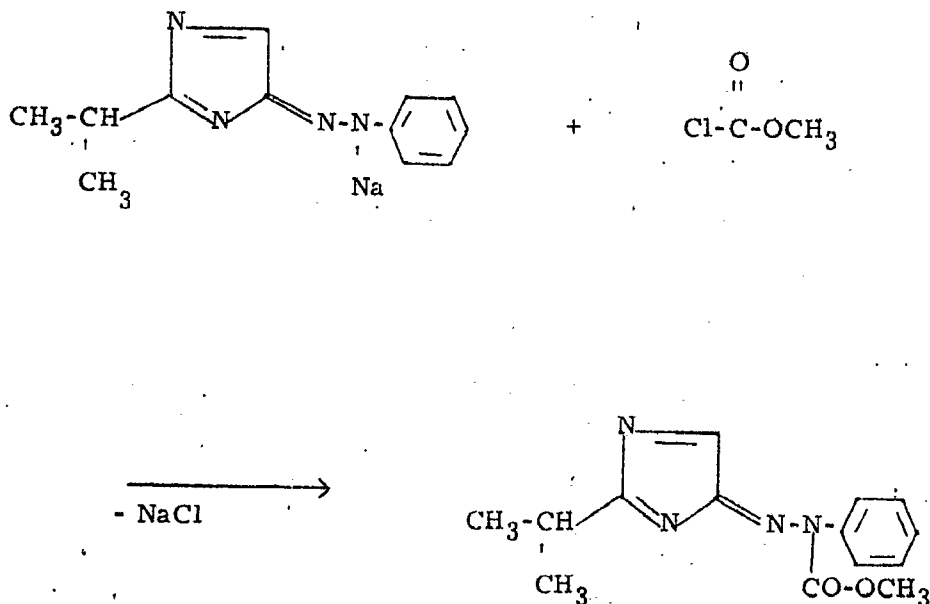
15. Si, como sustancias de partida, se aplican 2-isopropilimidazol y cloruro de fenildiazonio, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento a):





Si, como sustancias de partida, se emplean la sal sódica de 2-isopropil-4-fenilhidrazono-imidazolenina y el éster metílico de ácido clorocarbónico, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmula (procedimiento b):

5.



Los imidazoles a aplicar como sustancias de partida están definidos en forma general por la fórmula (II). En la fórmula (II), R representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, particularmente metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isopropilo y ter-butilo. Los imidazoles a emplear como sustancias de partida son conocidos.

10.

- Las sales de fenilhidrazonio a aplicar además como sustancias de partida, están definidas en forma general por la fórmula (III). En la fórmula (III), X representa preferiblemente cloro, alquilo lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, particularmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, ter-butilo; alcoxi y alquiltio con preferiblemente hasta 6 átomos de carbono, particularmente metoxi y etoxi; además, alquilamino o dialquilamino con hasta 6 átomos de carbono, pudiendo los radicales alquilo ser iguales o distintos. Además, X representa en algunos casos también hidrógeno. Por otra parte, en la fórmula (III), Y representa principalmente sustituyentes electro-negativos, tales como particularmente cloro, y grupos ni-tro, pero también sustituyentes electropositivos, tales como alquilo lineal o ramificado con preferiblemente alqui-lo lineal o ramificado con preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, particularmente metilo y etilo. Además, Y repre-senta en algunos casos hidrógeno. Las sales de fenildia-zonio a emplear como sustancias de partida son en parte conocidas. Las aún no conocidas pueden ser preparadas en forma análoga a la preparación de las conocidas (com-párese: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, to-mo 10/3, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, página 514 [1965])
- Además, como sustancias de partida, se aplican sa-les de fenilhidrazono-imidazolenina de la fórmula (IV). Las sales sódicas empleadas como sustancias de partida, aún no son conocidas; pueden ser preparadas de tal manera que fenilhidrazono-imidazoleninas 2-sustituídas de la fór-mula (I), representando R' hidrógeno, se hacen reaccionar con cantidades equivalentes de etilato de sodio (compáre-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

se: Ejemplos de Preparación).

Cloruros de ácidos, ésteres de ácido clorocarbónico y cloruros de ácido sulfónico de las fórmulas (V), (VI) y (VII) son empleados también como sustancias de

5. partida. En estas fórmulas, R representa alquilo con preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, particularmente metilo, etilo e isopropilo. Rⁿ representa además arilo eventualmente sustituido con preferiblemente 6 a 10 átomos de carbono, particularmente fenilo y clorofenilo. Es
10. tas mencionadas sustancias de partida son conocidas.

En la realización del procedimiento (a) según la invención, por lo general, se emplea un diluyente, entrando en consideración particularmente disolventes acuosos o mezclas acuosas de disolventes, pero de preferencia se
15. lleva a cabo la reacción en agua.

- Como agentes ligadores de ácidos pueden emplearse todos los usuales agentes ligadores de ácidos. A éstos pertenecen preferiblemente hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido de sodio; carbonatos alcalinos, tales como el carbonato de sodio o de potasio; hidróxidos alcali-
20. notérreos, tales como hidróxido de calcio; carbonatos alcalinotérreos, tales como carbonato de calcio. Como particularmente apropiado sea mencionado el carbonato de sodio.

25. En el procedimiento (a), las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre -20°C y + 20°C, preferiblemente entre -5°C y + 5°C.

30. En la realización del procedimiento (a) según la invención, por lo general, se aplican cantidades equimo-

lares de los componentes de partida. Cantidades superiores o inferiores de la proporción estequiométrica son posibles, pero no aportan ningún mejoramiento esencial de los rendimientos.

5. Para el aislamiento de los compuestos de la fórmula (I) preparados según el procedimiento (a) de la invención, basta con separarlos de la mezcla de reacción por filtración, ya que se presentan en forma cristalina. Son purificados por recristalización.
10. Como diluyentes en el procedimiento (b), entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen preferiblemente hidrocarburos, tales como éter de petróleo, benceno, tolueno, xileno; éteres, tales como dioxano o tetrahydrofurano; nitrilos, tales como acetonitrilo, benzonitrilo; alcoholes, tales como alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, o hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo.
15. En el procedimiento (b), las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre -5°C y $+50^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre -5°C y $+40^{\circ}\text{C}$.
20. En la realización del procedimiento (b) según la invención, por lo general, para 1 mol de los compuestos de la fórmula (IV) se aplican entre 1,1 y 1,5 moles de los compuestos de las fórmulas (V), (VI) y (VII). Un exceso ulterior de la proporción estequiométrica no aporta ningún mejoramiento esencial de los rendimientos.
25. Para el aislamiento de los compuestos de la fórmula (I) que son obtenidos según el procedimiento (b) de la
- 30.

invención, se elimina el disolvente por destilación en vacío y se digiere el residuo con un disolvente orgánico, disolviéndose los compuestos de la fórmula (I), mientras que el cloruro de sodio formado concomitantemente queda en forma no disuelta.

5.

Las sustancias activas según el invento muestran un fuerte efecto fungicida. En las concentraciones necesarias para combatir hongos no dañan las plantas cultivadas y tienen una baja toxicidad para animales de sangre caliente. Por estas razones son apropiadas para el uso como agentes protectores de plantas al objeto de combatir hongos. Los agentes fungicidas en la tarea de la protección de plantas, son aplicados para combatir arquimicetos, hifomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y hongos imperfectos.

10.

15.

Las sustancias activas según el invento tienen un espectro de acción muy amplio y pueden ser aplicadas contra hongos parasitarios que atacan las partes de planta crecidas encima del suelo o que atacan las plantas desde el suelo, así como contra agentes provocadores de enfermedades que son transferibles por las semillas.

20.

Las sustancias activas según el invento comprobaron ser eficaces principalmente en la lucha contra enfermedades 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 estos dos hongos hasta ahora eran necesarios agentes de diferente constitución química. Sorprendentemente, las sustancias

25.

30.

activas muestran no solamente un efecto protector, sino también un efecto curativo.

- Las sustancias activas son también altamente eficaces y de especial importancia práctica, si son aplicadas como desinfectantes de semillas, o como agentes para el tratamiento del suelo contra hongos fitopatógenos que se adhieren a las semillas u ocurren en el suelo y provocan en las plantas cultivadas enfermedades de los gérmenes, podredumbre de las raíces, traqueomicosis, enfermedades de los tallos, cañas o pajas, de las hojas, flores, frutas o semillas, tales como *Tilletia caries*, *Helminthosporium gramineum*, *Fusarium nivale*, *Fusarium culmorum*, *Rhizoctonia solani*, *Phialophora cinerescens*, *Verticillium albo-atrum*, *Fusarium dianthi*, *Fusarium cubense*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium solani*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Thielaviopsis basicola* y *Phytophthora cactorum*.

- Las sustancias activas según el invento comprobaron ser eficaces, por ejemplo, también contra *Cochliobolus miyabeanus*, *Mycosphaerella musicola*, *Cercospora personata*, *Botrytis cinerea* y especies de *Alternaria*. También pueden combatirse bacterias fitopatógenas, tales como *Xanthomonas oryzae*.

- Además, las sustancias activas según el invento son eficaces como fungicidas contra agentes provocadores de enfermedades de las hojas y pueden ser aplicadas con buen resultado contra por ejemplo *Erysiphe* y especies de *Fusicladium*.

- Las sustancias activas según el invento pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y

- granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados sometidos a presión y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o naftalenos alquílicos; hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano; parafinas, por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como diluyentes o agentes portadores gaseosos licuados; líquidos que a la temperatura normal y bajo presión normal están en condición líquida, por ejemplo gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, por ejemplo freón; como sustancias sólidas de vehículo: minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; 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, sulfatos alquílicos y sulfonatos arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito, metilcelulosa.
- 5.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezola con otras sustancias activas conocidas.

10. Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente 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 soluciones 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, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.
- 15.
- 20.

- Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.
- 25.

- En el tratamiento 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/kg de semillas.
30. Para el tratamiento del suelo son necesarias cantidades de

sustancia activa de 1 a 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de tierra, preferiblemente 10 a 200 g/m^3 de tierra.

5. Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultra-bajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.

10. Ha de mencionarse que las sustancias según el invento, además del efecto fungicida y bactericida, muestran también un efecto microbicida, así como insecticida y bactericida.

Las múltiples posibilidades de aplicación surgen de los siguientes ejemplos:

Ejemplo A

Ensayo con placas de agar-agar.

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

Disolvente: acetona. Partes en peso: a) 1000

b) 100

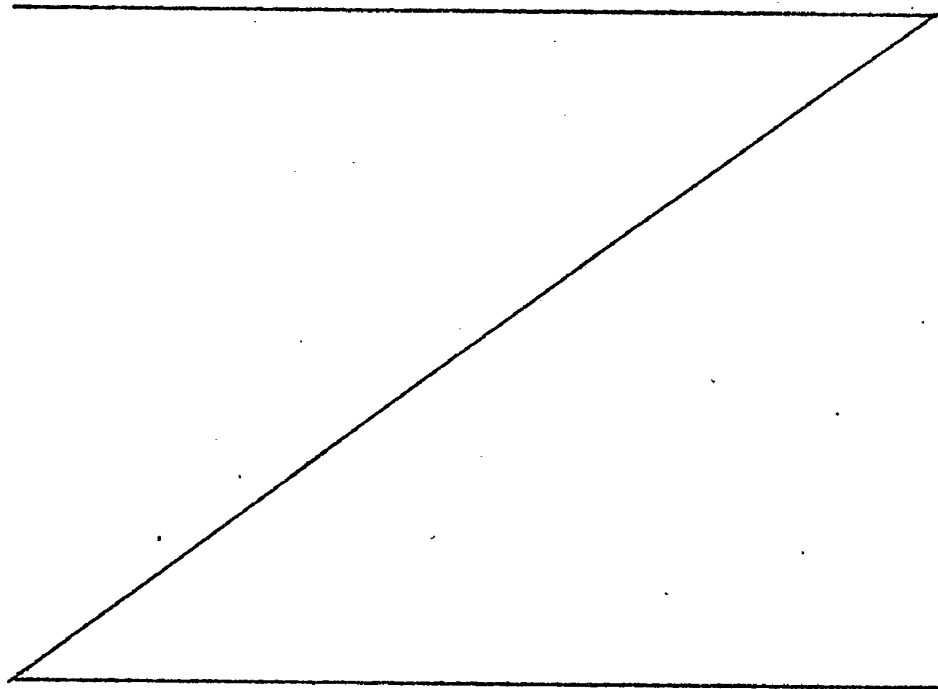
20. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se recoge 1 parte en peso de la sustancia activa en la cantidad indicada del disolvente.

25. 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. 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 sustrato y sustancia activa,
30. se la inocular con hongos de ensayo de culti

vo puro en forma de disquitos de 5 mm de diámetro. Para la incubación, se guardan las placas de Petri durante 3 días a 20°C.

- Al cabo de este tiempo, se determina el efecto inhibidor 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 sustrato tratado, ni sobre lo inoculado; "-" significa crecimiento de micelios solamente sobre lo inoculado, sin extensión sobre el sustrato tratado; y "+" significa crecimiento de micelios hasta sobre el sustrato tratado desde lo inoculado, en forma similar a la extensión sobre el sustrato no tratado en el caso del testigo.
- 5.
- 10.

- Las sustancias activas, sus concentraciones, los hongos de ensayo y los efectos de inhibición obtenidos, se encuentran en la siguiente tabla:
- 15.



T A B L A A

Ensayo con placas de agar

Sustancia activa (Ejemplo No.)	Concentración de la sustan- cia activa en el sustra- to en mg/litro	Corticium rolfsii	Sclero sclero
sin tratamiento	-	+	
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{"} \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \quad \diagup \quad \text{Zn} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \quad \diagdown \\ \text{"} \\ \text{S} \end{array} $ (conocida)	a) 10 b) 100	+ +	
$ \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ (conocida)	b) 100	0	
7	b) 100	0	
8	b) 100	+	
10	b) 100	+	
12	b) 100	0	
14	b) 100	0	
15	b) 100	0	
16	b) 100	-	

403903

- 15 bis -

de agar-agar

Sclerotinia sclerotiorum	Verticillium <u>albo</u> trum	Thielaviop sis basico la	Phytophtho ra cacterum	Fusarium culmorun	Fusa- rium oxyg porum	Fusa- rium so lanif. pisi
+	+	+	+	+	+	+
+	+	+	+	+	+	+
+	+	-	+	+	+	+
+	+	0	0	+	+	+
+	+	0	0	+	+	+
+	+	-	0	+	+	+
0	+	0	0	-	+	+
-	0	0	0	+	+	+
0	+	+	-	0	+	+
+	+	-	0	+	+	+

TABLA A (Continuación)

Sustancia activa (Ejemplo No.)	Concentración de la sustancia activa en el sustrato en mg/litro		Corticium rolfsii	Sclero-tinia sclerotium	Verticillium alboatrum	Thielaviopsis basicola	Phytophthora cactorum	Fusarium culmorum	Fusarium oxysporum	Fusarium solani f. pisi
	a)	b)								
18	a) 10	b) 100	0	+	+	+	+	+	+	+
19	b) 100		0	+	0	-	0	+	+	+
1	a) 10	b) 100	0	-	+	+	0	+	+	+
	b) 100		0	+	+	0	+	+	+	+
23	b) 100		0	+	+	-	0	+	+	+
26	b) 100		0	-	+	-	0	+	+	+
2	a) 10	b) 100	0	-	+	+	0	+	+	+
	b) 100		0	-	+	-	0	+	+	+
3	b) 100		-	0	+	-	0	+	+	+
45	b) 100		0	+	+	-	-	+	+	+
30	b) 100		0	0	-	+	0	+	-	+
31	a) 10	b) 100	0	+	+	+	0	+	+	+
	b) 100		0	0	+	+	0	+	+	+
32	b) 100		0	-	+	+	-	+	+	+
36	b) 100		0	-	+	+	0	+	0	+
37	b) 100		0	0	0	+	0	+	+	+
39	b) 100		0	0	+	+	0	+	0	+

403903

- 16 -

TABLA: A (Continuación)

Sustancia activa (Ejemplo No.)	Concentración de la sustancia activa en el sustrato en mg/litro	Corticium rolfsii	Sclerotinia sclerotiorum	Verticillium albo-atrum	Thielavia
18	a) 10 b) 100	0 0	+ 0	+ 0	
19	b) 100	0	+	0	
1	a) 10 b) 100	0 0	- 0	+ +	
23	b) 100	0	+	+	
26	b) 100	0	-	+	
2	a) 10 b) 100	0 0	- -	+ +	
3	b) 100	-	0	+	
45	b) 100	0	+	+	
30	b) 100	0	0	-	+
31	a) 10 b) 100	0 0	+ 0	+ +	+ +
32	b) 100	0	-	+	+
36	b) 100	0	-	+	+
37	b) 100	0	0	0	+
39	b) 100	0	0	+	+

Thielaviopsis basicola	Phytophthora cactorum	Fusarium culmorum	Fusarium oxysporum	Fusarium solani f. pisi
+	+	+	+	+
0	0	0	+	+
-	0	+	+	+
+	-	+	+	+
0	0	+	+	+
-	0	+	+	+
-	0	+	+	+
+	-	+	+	+
-	0	+	+	+
-	-	+	+	+
+	0	+	-	+
+	0	+	+	+
+	0	+	+	+
+	-	+	+	+
+	0	+	0	+
+	0	+	+	+
+	0	+	0	+

Ejemplo B

Ensayo de crecimiento de micelios.

Medio de cultivo utilizado:

- 20 partes en peso de agar-agar
- 5. 200 partes en peso de agua de cocimiento de patatas
- 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
- 10. 0,30 partes en peso de nitrato de calcio

Proporción de la mezcla de disolventes al medio de cultivo:

- 2 partes en peso de la mezcla de disolventes
- 100 partes en peso del medio de cultivo
- 15. Composición de la mezcla de disolventes:
- 0,19 partes en peso de dimetilformamida
- 0,01 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico
- 1,80 partes en peso de agua
- 2,00 partes en peso de mezcla de disolventes.

- 20. Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa 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 sustancia activa.
- 25.

- 30. 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 aproxi-

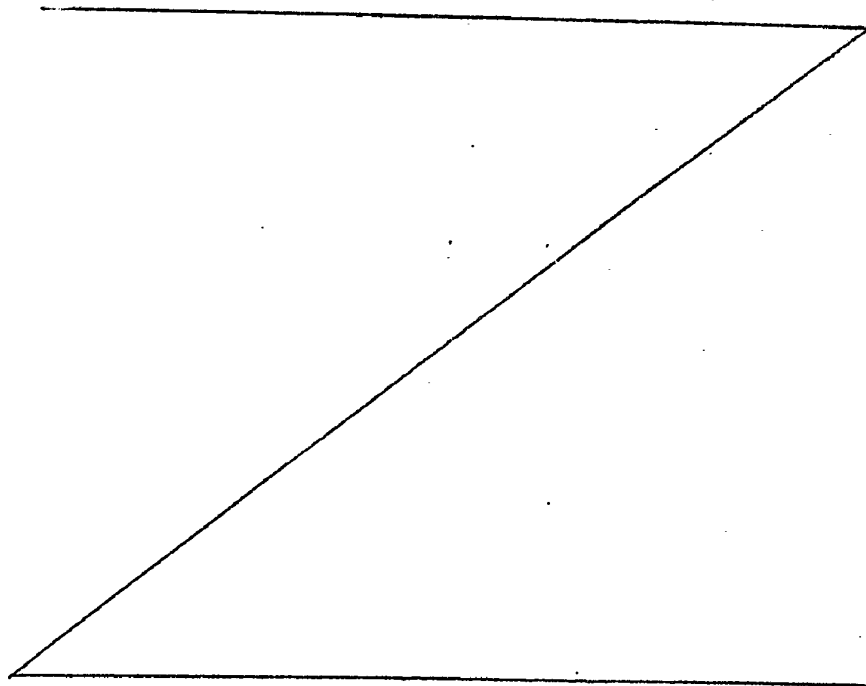
madamente 21°C.

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:

- 5.
- 0 = ningún crecimiento de los hongos
- 1 = inhibición muy fuerte del crecimiento
- 10.
- 2 = inhibición medio fuerte del crecimiento
- 3 = inhibición débil del crecimiento
- 4 = crecimiento igual a aquél del testigo no tratado.

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

15.



T A B L A B

Ensayo de crecimiento de micelios

Sustancia activa (Ejemplo No.)	Concentración de la sustan- cia activa. 10 ppm	Phialop- laria oryzae	Phialop- hora ci- herescens	Pellicu- laria sasakii	Mycosphae- rella musii cole	Cochliobo- lus miya- beanus	Colletotri- obum coffea	Xanthomo- nas cry- zae	Vertici- llium al- boatrum
CH ₃ -CH ₂ -NH-CS-S CH ₂ -NH-CS-S (conocida)									
7	0	4	3	1	4	4	4	4	4
14	0	2	2	2	3	1	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0	3
1	0	0	1	0	0	0	0	0	2
26	0	0	0	1	2	0	0	0	0
28	0	1	3	1	2	0	0	0	0
2	0	0	2	0	1	0	0	0	3
3	0	0	3	0	1	0	0	0	3
30	0	3	0	0	2	0	0	0	0
31	0	0	1	0	0	0	0	0	3
32	0	1	3	0	2	0	0	0	0
39	0	0	1	0	1	0	0	0	3
49	0	0	0	0	2	0	0	0	0

403903

T A B L A B

Ensayo de crecimiento de miceli

Sustancia activa (Ejemplo No.)	Concentración de la sustan- cia activa. 10 ppm	Piricu- laria cryzae	Phialop- hora ci- herascens	Pellicu- laria sasakii	Mycoc- rell colg
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CS-S} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \\ \text{(conocida)} \end{array} $		0	4	3	1
7		0	2	2	2
14		0	1	3	1
18		0	0	-	3
1		0	0	1	0
26		0	0	-	1
28		0	1	3	1
2		0	0	2	0
3		0	0	3	0
30		0	3	-	-
31		0	0	1	0
32		0	1	3	-
39		0	0	1	0
49		0	0	-	-

403903

- 19 bis -

micelios

<u>Mycosphae-</u> <u>rella musi</u> <u>cola</u>	<u>Cochliobo-</u> <u>lus miya-</u> <u>beanus</u>	<u>Colletotri-</u> <u>chum coffea</u> <u>num</u>	<u>Xanthomo-</u> <u>nas ory-</u> <u>zae</u>	<u>Vertici-</u> <u>llium al-</u> <u>boatrum</u>
1	4	4	4	4
2	3	1	-	-
1	2	0	-	-
0	0	0	-	3
0	0	0	0	2
1	2	0	-	-
1	2	0	-	-
0	1	0	-	3
0	1	0	-	3
-	2	0	-	-
0	0	0	-	3
-	2	0	-	-
0	1	0	-	3
-	2	0	-	-

Ejemplo C

Ensayo con *Piricularia* y *Pellicularia*.

Disolvente: 1,9 partes en peso de dimetilformamida

Agente dispersante: 0,1 parte en peso de éter alquilarilpo
liglicólico

5.

Agua: 98 partes en peso.

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 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.

30.

En las plantas infectadas con *Pellicularia sasakii*, al cabo

del mismo tiempo, en las vainas de las hojas se determina 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 aquel en las plantas testigos.

5.

Para determinar el efecto fungicida curativo, se repite el ensayo precedentemente descrito, aplicándose, sin embargo, la sustancia activa, no antes de la inoculación, sino recién al cabo de 16 horas a contar de la inoculación.

10.

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

T A B L A C

Ensayo con Piricularia (a) y Pellicularia (b)

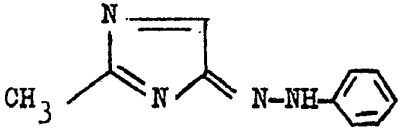
Sustancia activa (Ejemplo No.)	protectivo=pr. curativo =cur.	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa (en %) de			
		(a)		(b)	
		0,05	0,025	0,05	0,025
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CS-S} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \\ \text{(conocido)} \end{array} \quad \text{Zn}$	pr. cur.	25 100	100		
 (conocido)	pr.	25		50	
18	pr.	25		0	25
1	pr.	0	0	25	75

TABLA C (Continuación)

ataque en % de aquél en las plantas
testigos no tratadas a una concen-
tración de la sustancia activa (en
%) de

Sustancia acti- va (Ejemplo No)	protectivo=pr. curativo= cur.	(a)		(b)	
		0,05	0,025	0,05	0,025
26	pr.	0	0		
27	pr.	0	75		
28	pr.	0			
2	pr. cur.	0 13	0 75		
31	pr.	0	0		
36	pr.	25	25		
39	pr. cur.	0 25	0		
49	pr.	0	0		

Ejemplo D

Ensayo de desinfección de semillas/roya de trigo
(micosis nacida en las semillas)

Para la producción de un desinfectante seco adecua-
do, se diluye la sustancia activa con una mezcla consis-
5. tente en talco y tierra de infusorios por partes en peso
iguales, a formar una mezcla finamente pulverulenta con
la deseada concentración de la sustancia activa.

Se contaminan semillas de trigo con 5 g de clamidos
10. poros de *Tilletia caries* por kg de semillas. Para la desin-

fección, se agitan las semillas con el desinfectante en una botella cerrada de vidrio. Las semillas son expuestas sobre tierra arcillosa debajo de un recubrimiento consistente en una capa de gasa y una capa de 2 cm de espesor de tierra de mantillo húmeda, en un refrigerador eléctrico, a 10°C o sea a las condiciones óptimas para la germinación de los esporos.

5. germinación de los esporos.

Subsiguientemente, se determina microscópicamente la germinación de los esporos sobre los granos de trigo, sobre cada uno de los cuales se encuentran aproximadamente 100 000 esporos. La sustancia activa es tanto más eficaz, cuanto menor sea el número de esporos que germinaron.

- 10.

Las sustancias activas, sus concentraciones en el desinfectante, las cantidades de aplicación del desinfectante y los porcentos de gérmenes de los esporos se encuentran indicados en la siguiente tabla:

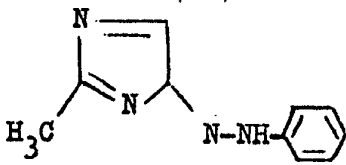
- 15.

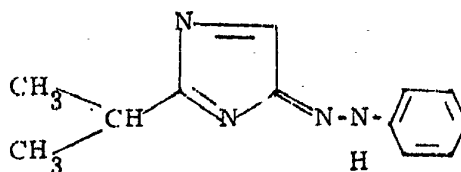
T A B L A D

Ensayo de desinfección de semillas/roya de trigo

Sustancia activa (Ejemplo No.)	concentración de la sustancia activa en el desinfectante en % en peso	cantidad de aplicación de desinfectante en g/ kg de semilla	germinación de esporos en %
sin desinfección	-	-	10
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Zn} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-NHCS} \\ \\ \text{S} \end{array}$	10	1	5
(conocida)			

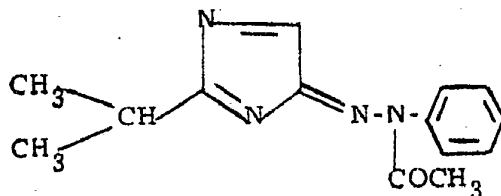
TABLA D (Continuación)

Sustancia activa (Ejemplo No.)	concentración de la sustancia activa en el des infectante en % en peso	cantidad de aplicación de desinfectante en g/kg de se milla	germinación de esporos en %
 (conocida)	10	1	
8	10	1	0,05
10	10	1	0,5
14	10	1	0,05
15	10	1	0,05
18	10	1	0,05
1	10	1	0,05
24	10	1	0,5
2	10	1	0,000
49	10	1	0,005

Ejemplos de PreparaciónEjemplo 1

5. 27,7 g (0,25 moles) de 2-isopropilimidazol y 100 g de carbonato de sodio son distribuidos bajo agitación en una mezcla de 1,5 kg de hielo y de 1,5 litros de agua, agregándose lentamente una solución acuosa de cloruro de fenildiazonio preparada previamente a 0°C a partir de 23,3 g (0,25 moles) de anilina, 17,2 g (0,25 moles) de nitrito de sodio y 250 ml de ácido clorhídrico al 2,5 %.
10. Se forma un precipitado de color amarillo anaranjado. Una vez terminada la adición de la solución de la sal de diazonio, se agita la mezcla todavía durante 15 minutos; entonces se recoge por succión el precipitado, se lo lava bien con agua, se lo seca y se lo recristaliza en benceno. Se obtienen 24 g (44 % de la teoría) de 2-isopropil-4-fenilhidrazono-imidazolenina del P.f. = 168°C.

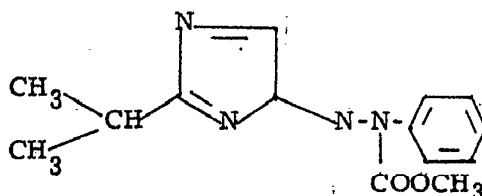
15. Ejemplo 2



20. 23,6 g (0,1 mol) de la sal sódica de 2-isopropil-4-fenilhidrazono-imidazolenina, preparada por mezolamiento con 0,1 mol de etilato de sodio, se disuelven en 200 ml de acetonitrilo anhidro. En esta solución se instilan bajo agitación a una temperatura de -5°C 8,6 g (0,11 moles) de cloruro de acetilo y se agita durante una hora a 40°C. Subsiguientemente se elimina el disolvente por destilación en vacío, se extrae el residuo dos veces por coción cada vez con 1 litro de ligroina. Se obtienen 17 g
25. (66 % de la teoría) de 2-isopropil-4-(N-β-fenil-β-ace-

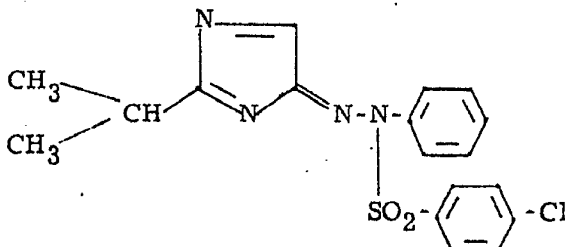
til)-hidrazono-imidazolenina en cristales amarillos del
P.f. = 129°C.

Ejemplo 3



- 23,6 g (0,1 mol) de la sal sódica de 2-isopropil-4-fenilhidrazono-imidazolenina se disuelven en 250 ml de acetónitrilo anhidro. A una temperatura de 0°C, se instlan 14,1 g (0,15 moles) de éster metílico de ácido clorocarbónico y se agita durante 17 horas a la temperatura ambiente. Después de la eliminación del disolvente por destilación en vacío, se digiere el residuo con cloruro de metileno, separándose el cloruro de sodio no disuelto por filtración. Se obtiene la 2-isopropil-4-(N-β-fenil-β-metilcarbonildioxi)-hidrazono-imidazolenina en agujas de color rojo anaranjado que, recristalizados otra vez en li groina, pesan 18,5 g (68 % de la teoría) y tienen un punto de fusión de 116°C.

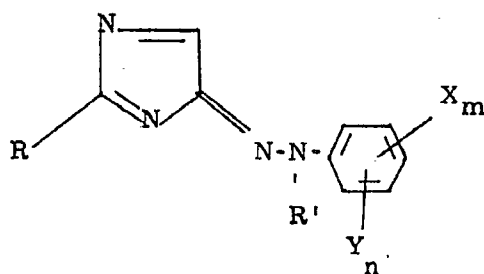
Ejemplo 4



- 23,6 g (0,1 mol) de la sal sódica de 2-isopropil-4-fenilhidrazono-imidazolenina se disuelven en 200 ml de acetonitrilo anhidro. A una temperatura de 0°C bajo agitación se instila una solución de 23,2 g (0,11 moles) de sulfocloruro de p-clorobenceno en 60 ml de acetonitrilo y se agita durante una hora a la temperatura ambiente. Después de la concentración del disolvente en el vacío, se recristaliza el residuo en 600 ml de ligroina, quedando no disuelto el cloruro de sodio formado. Se obtienen 28,8 g (74 % de la teoría) de 2-isopropil-4-(N-β-fenil-β-p-clorofenilsulfonil)-hidrazono-imidazolenina del P.f. = 137°C.

En forma análoga se prepara los compuestos de la siguiente tabla:

T A B L A



Ejemplo No.	R	R'	X	m	Y	n	Punto de fusión °C
5	CH ₃	H	3', 5'-CF ₃	2	H	1	199
6	CH ₃	H	5'-CF ₃	1	2'-Cl	1	205-212 desc.
7	CH ₃	H	4'-Cl	1	H	1	198
8	CH ₃	H	2'-Cl	1	H	1	181
9	CH ₃	H	3', 5'-Cl	2	H	1	188 desc.
10	CH ₃	H	H	1	4'-NO ₂	1	192-196 desc.

TABLA (Continuación)

Ejemplo No.	R	R'	X	m	Y	n	Punto de fusión °C
11	CH ₃	H	4'-OC ₂ H ₅	1	H	1	183-187
12	C ₂ H ₅	H	4'-CF ₃	1	3'-Cl	1	129-132 desc.
13	C ₂ H ₅	H	3', 5'-CF ₃	2	H	1	162 desc.
14	C ₂ H ₅	H	H	1	H	1	184-186
15	C ₂ H ₅	H	2'-Cl	1	H	1	179 desc.
16	C ₂ H ₅	H	H	1	4'-NO ₂	1	175-177
17	C ₂ H ₅	H	4'-OC ₂ H ₅	1	H	1	202-204
18	C ₃ H ₇	H	H	1	H	1	146
19	C ₃ H ₇	H	2'-Cl	1	H	1	151-156 desc.
20	C ₃ H ₇	H	H	1	4-NO ₂	1	146-148 desc.
21	C ₃ H ₇	H	4'-OC ₂ H ₅	1	H	1	132-134
22	CH(CH ₃) ₂	H	4'-C(CH ₃) ₃	1	H	1	186-188
23	CH(CH ₃) ₂	H	2'-Cl	1	H	1	178-180 desc.
24	CH(CH ₃) ₂	H	H	1	4'-NO ₂	1	188-189 desc.
25	CH(CH ₃) ₂	H	5'-CF ₃	1	2'-Cl	1	171-172 desc.
26	CH(CH ₃) ₂	H	4'-OC ₂ H ₅	1	H	1	187-189 desc.
27	CH(CH ₃) ₂	H	2'-OCH ₃	1	4', 5'-Cl	2	191-192 desc.
28	CH(CH ₃) ₂	H	3'-OC ₂ H ₅	1	H	1	194-195 desc.
29	CH(CH ₃) ₂	H	2'-OC ₂ H ₅	1	H	1	176-178
30	CH(CH ₃) ₂	H	3', 5'-CH ₃	2	H	1	188-190
31	CH(CH ₃) ₂	H	4'-OCH ₃	1	H	1	153-154
32	CH(CH ₃) ₂	H	3'-OCH ₃	1	H	1	192-193
33	CH(CH ₃) ₂	H	2'-OCH ₃	1	5'-CH ₃	1	197-198

TABLA (Continuación)





Ejemplo No.	R	R'	X	m	Y	n	Punto de fusión °C
34	CH(CH ₃) ₂	H	3', 5'-CF ₃	2	H	1	201-202
35	CH(CH ₃) ₂	H	2'-OC ₂ H ₅	1	5'-CH ₃	1	189-190
36	CH(CH ₃) ₂	H	3'-OCH ₃	1	4'-CH ₃	1	175-177
37	CH(CH ₃) ₂	H	2', 4'-CH ₃	2	H	1	177-178
38	CH(CH ₃) ₂	H	4'-CH ₃	1	5'-NO ₂	1	187-188
39	CH(CH ₃) ₂	H	4'-CH ₃	1	H	1	167-168
40	CH(CH ₃) ₂	H	4'-C ₂ H ₅	1	H	1	168-170
41	CH(CH ₃) ₂	H	2', 5'-OC ₂ H ₅	2	H	1	168-171
42	CH(CH ₃) ₂	H	2', 4'-Cl	2	H	1	183
43	CH(CH ₃) ₂	H	3', 5'-Cl	2	H	1	188
44	CH(CH ₃) ₂	H	2'-CH 	1	H	1	143-146
45	CH(CH ₃) ₂	COCH ₃	2'-Cl	1	H	1	139-143
46	CH(CH ₃) ₂	COOCH ₃	2'-Cl	1	H	1	159
47	CH(CH ₃) ₂	COCH ₃	5'-CF ₃	1	2'-Cl	1	159-161
48	CH(CH ₃) ₂	COOCH ₃	5'-CF ₃	1	2'-Cl	1	112-115
49	CH(CH ₃) ₂	COCH ₃	4'-OC ₂ H ₅	1	H	1	128
50	CH(CH ₃) ₂	COOCH ₃	4'-OC ₂ H ₅	1	H	1	140-142
51	CH(CH ₃) ₂	COCH ₃	3', 5'-CF ₃	2	H	1	120-124
52	CH(CH ₃) ₂	COOCH ₃	3', 5'-CF ₃	2	H	1	142
53	CH(CH ₃) ₂	COCH ₃	3', 5'-CF ₃	2	H	1	101
54	CH(CH ₃) ₂	COOCH ₃	3', 5'-CH ₃	2	H	1	128-131
55	CH(CH ₃) ₂	COOCH-(CH ₃) ₂	H	1	H	1	102-104
56	CH(CH ₃) ₂	CO- 	H	1	H	1	144-146

TABLA (Continuación)

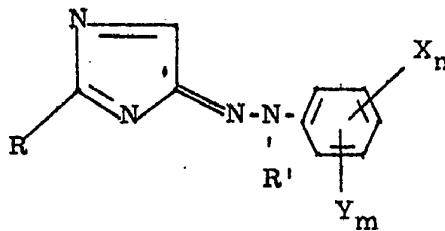
Ejemplo No.	R	R'	X	m	Y	n	Punto de fusión °C
57	CH(CH ₃) ₂	CO- 	4'-OC ₂ H ₅	1	H	1	114-116
58	CH(CH ₃) ₂	COOCH- (CH ₃) ₂	4'-OC ₂ H ₅	1	H	1	106-107
59	CH(CH ₃) ₂	COO- 	H	1	H	1	148
60	CH(CH ₃) ₂	COCH ₃	4'-C(CH ₃) ₃	1	H	1	136-139
61	CH(CH ₃) ₂	COOCH ₃	4'-C(CH ₃) ₃	1	H	1	121-123
62	CH(CH ₃) ₂	SO ₂ CH ₃	H	1	H	1	140-143
63	CH ₃	H	2'-Cl	1	6'-Cl	1	205-206
64	CH ₃	H	2'-Cl	1	6'-CH ₃	1	160-161
65	CH ₃	H	2'-CH ₃	1	6'-CH ₃	1	167-169

- N O T A -

- 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
5. en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 15 de junio de 1971, bajo el número P 21 29 524.9, acogiéndose
10. por lo tanto 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 Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDI-

MIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES FUNGICIDAS; caracte-
rizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para preparar composiciones
fungicidas, caracterizado porque comprende mezclar fenil
5. hidrazono-imidazoleninas 2-sustituidas de fórmula:



- en la que R es alquilo con hasta 16 átomos de carbono, R' es hidrógeno, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, arilcarbonylo, ariloxycarbonilo, alquilsulfonilo y arilsulfonilo, eventualmente sustituido, X es cloro, alquilo, halogenalquilo, alcoxi, alquiltio, alquilamino y dialquilamino;
10. además, hidrógeno siempre que R no signifique metilo, Y es cloro, nitro y alquilo; además, hidrógeno bajo la condición de que R no signifique metilo, y m y n son números enteros de 1 a 2; con materiales de carga y, en caso dado, con materiales tensioactivos, en una cantidad de 0,1 - 95 partes
15. en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales auxiliares.

- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como materiales auxiliares se emplean
20. disolventes líquidos, materiales de carga sólidos, agentes emulsionantes y agentes dispersantes; como disolventes se emplean disolventes aromáticos, aromáticos clorados, parafinas, alcoholes, aminas ó derivados amínicos; como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales ó molturaciones de minerales sintéticos;
25.

y como materiales tensioactivos, emulsionantes no ionógenos ó aniónicos, ó lignina, deslixiviaciones sulfúricas, ó metilcelulosa.

5. 3ª.- Procedimiento para preparar composiciones fungicidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

10. FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT