

412.682

REF: DAVIDSON B-8003/8003-2

Int. Cl.:	C07F
-----------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

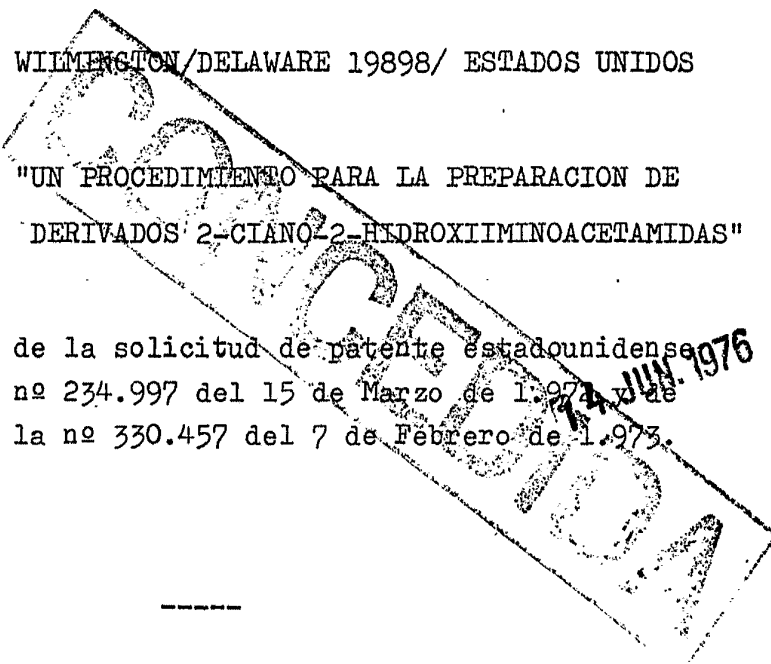
PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia: WILMINGTON/DELAWARE 19898/ ESTADOS UNIDOS

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
DERIVADOS 2-CIANO-2-HIDROXIIMINOACETAMIDAS"

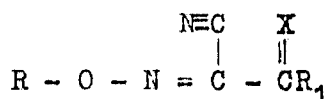
Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense
nº 234.997 del 15 de Marzo de 1.974 y de
la nº 330.457 del 7 de Febrero de 1.973.



1

RESUMEN DE LA INVENCION

Los compuestos de fórmula:



5

donde

10

15

20

25

R es hidrógeno; alquilo de 1 a 13 átomos de carbono; alquilo de 1 a 13 átomos de carbono sustituido con alcóxicarbonilo de 2 a 4 átomos de carbono, acilo de 2 a 4 átomos de carbono, aciloxi de 2 a 4 átomos de carbono o ciano; acilo de 1 a 4 átomos de carbono; alcóxicarbonilo de 2 a 4 átomos de carbono; carbamoilo; alquilcarbamoilo de 2 a 4 átomos de carbono; dialquilcarbamoilo de 3 a 6 átomos de carbono; fenil carbamoilo; p-clorofenilcarbamoilo; aralquilo de 7 a 10 átomos de carbono; o un metal seleccionado entre el grupo formado por sodio, potasio, calcio, manganeso, cobre y hierro;

R₁ es alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono o -NR₂R₃;

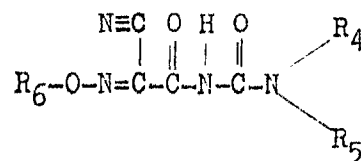
R₂ es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

alcóxicarbonilo de 2 a 4 átomos de carbono o $-\overset{O}{\parallel}{C}-\begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix}$;

R₃ es hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, con la condición de que R₃ es H cuando R₂ es alcóxicarbonilo o $-\overset{O}{\parallel}{C}-NR_4R_5$;

1 R_4 y R_5 pueden ser iguales o diferentes y representan
 hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y
 X es oxígeno o azufre
 son útiles en la prevención de las enfermedades fúngicas
 5 de las plantas.

 De los compuestos antes descritos, los compuestos



10 donde R_4 y R_5 son los definidos anteriormente y R_6 es al-
 quilo de 1 a 13 átomos de carbono; alquilo de 1 a 13 áto-
 mos de carbono sustituido con alcoxi-carbonilo de 2 a 4
 átomos de carbono, acilo de 2 a 4 átomos de carbono, acil-
 oxi de 2 a 4 átomos de carbono o ciano; acilo de 1 a 4 áto-
 15 mos de carbono; carbamoilo, alquilcarbamoilo de 2 a 4 áto-
 mos de carbono; dialquilcarbamoilo de 3 a 6 átomos de car-
 bono; fenilcarbamoilo; p-clorofenilcarbamoilo; o aralquilo
 de 7 a 10 átomos de carbono, son nuevos. De los nuevos com-
 puestos, se prefiere el compuesto donde R_4 y R_5 son hidró-
 20 geno y R_6 es metilo.

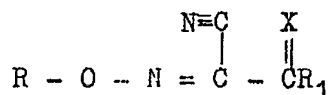
ANTECEDENTES DE LA INVENCION

 Esta invención se refiere a una clase de compues-
 tos que son útiles para controlar las enfermedades de las
 plantas. Los hongos y otros agentes patógenos producen
 25 grandes pérdidas anuales en las cosechas. Aunque existen

1 materiales comerciales eficaces en la prevención de mu-
 chas enfermedades de las plantas, todavía es necesario
 perfeccionar esta técnica si se desea conseguir una pro-
 5 ducción total de alimentos y fibras. Los compuestos de es-
 ta invención son especialmente eficaces para el control de
 las enfermedades fúngicas de las plantas como la gangrena
 de la patata y los mildiús vellosos. Además, los compues-
 tos de esta invención presentan propiedades sistémicas y
 curativas. Pueden utilizarse cantidades relativamente pe-
 10 queñas de material para erradicar o curar las enfermedades
 vegetales existentes causadas por los hongos. Esto contras-
 ta con la mayoría de los materiales protectores convencio-
 nales que deben ser aplicados antes del ataque.

COMPENDIO DE LA INVENCION

15 Los compuestos de fórmula



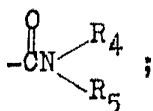
donde

R es hidrógeno; alquilo de 1 a 13 átomos de carbono;
 20 alquilo de 1 a 13 átomos de carbono sustituido con
 alcoxicarbonilo de 2 a 4 átomos de carbono, acilo
 de 2 a 4 átomos de carbono, aciloxi de 2 a 4 áto-
 mos de carbono o ciano; acilo de 1 a 4 átomos de
 carbono; alcoxicarbonilo de 2 a 4 átomos de carbo-
 25 no; carbamoilo; alquilcarbamoilo de 2 a 4 átomos de

1 carbono; dialquilarbamoilo de 3 a 6 átomos de car
bono; fenilcarbamoilo; p-clorofenilcarbamoilo; aral
quilo de 7 a 10 átomos de carbono; o un metal seleg
5 cionado entre el grupo formado por sodio, potasio,
calcio, manganeso, cobre y hierro;

R_1 es alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono o $-NR_2R_3$;

R_2 es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; al
coxicarbonilo de 2 a 4 átomos de carbono o



10

R_3 es hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,
con la condición de que R_3 es H cuando R_2 es alcoxi-
carbonilo o $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NR}_4\text{R}_5$;

15

R_4 y R_5 pueden ser iguales o diferentes y representan
hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y
 X es oxígeno o azufre

20

son útiles en el control de las enfermedades fúngicas de
las plantas. La aplicación de estos compuestos a la zona
que se desea proteger de la enfermedad impide eficazmente
esta debilidad. Estos compuestos también son sistémicos y
curativos en las plantas. Debido a que son curativos, los
compuestos pueden ser aplicados antes o después de que las
plantas a proteger estén infectadas por los hongos. Esta
actividad curativa hace que los compuestos útiles en esta
25 invención sean especialmente valiosos para la combinación

1 y aplicación con los fungicidas convencionales. Debido a
que los compuestos son sistémicos en las plantas, pueden
ser aplicados no solo directamente a las partes de la plan-
ta infectadas sino también a las partes no infectadas de la
5 planta, las semillas o el terreno. Todos estos centros de
aplicación están incluidos dentro del término "zona a pro-
teger".

De los compuestos antes descritos, los preferidos
para uso en esta invención son aquéllos donde X es oxígeno,
R es hidrógeno, alquilo de 1 a 13 átomos de carbono,
10 acilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxicarbonilo de 2 a
4 átomos de carbono, sodio, potasio, calcio, manganeso,
cinc, cobre o hierro y R₁ es -NH₂, -NHCH₃ o -NH-C(=O)-NH₂. To-
davía mejor se prefieren los compuestos donde R es hidró-
geno, alquilo de 1 a 13 átomos de carbono o aceto y R₁
15 es -NH₂, -NHCH₃ o -NH-C(=O)-NH₂. Los compuestos más preferidos
son 2-ciano-2-hidroxi-iminoacetamida, 2-ciano-2-metoxi-
iminoacetamida, N-carbamoil-2-ciano-2-metoxi-iminoacetami-
da y 2-acetoxi-imino-2-ciano-N-metilacetamida.

20 Las composiciones efectivas de los compuestos an-
tes descritos están constituidas esencialmente por uno de
los compuestos citados y un diluyente inerte. También pue-
den incluirse agentes tensoactivos así como otros ingre-
dientes que no interfieran con la eficacia del compuesto
25 activo.

1

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los compuestos útiles en esta invención son conocidos en parte y pueden prepararse en la forma descrita en la bibliografía o por métodos conocidos.

5

La 2-ciano-2-hidroxi-iminoacetamida ($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CN}$) pueden ser obtenidos por nitrosación de cianoacetamida con nitrito sódico y ácido acético, como describen M. Conrad y A. Schulze, Ber. 42, 738 (1909). Estos autores también describen la preparación de 2-ciano-2-hidroxi-imino-N-etoxi-carbonilacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CN}$) a partir de cianoacetiluretano por el mismo método [Ber. 42, 742 (1909)].

10

La 2-ciano-2-hidroxi-imino-N-carbamoilacetamida ($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CN}$) se prepara como describen Conrad y Schulze (véase la referencia anterior, pág. 740, 741) a partir de cianoacetilurea y nitrito sódico, seguido de acidulación.

15

Las sales de estas oximas pueden obtenerse suspendiendo la oxima libre en agua, agregando una solución acuosa de una cantidad equivalente de la base apropiada, como hidróxido sódico o potásico, calentando la mezcla hasta que se disuelve el sólido y concentrando la solución a vacío.

20

La 2-ciano-2-metoxi-iminoacetamida ($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CN}$) puede ser preparada por metilación de 2-ciano-2-hidroxi-iminoacetamida (ver más arriba) con sulfato de dimetilo e


25

1 hidróxido potásico acuoso, como describen O. Diels y E.
Borgwardt, Ber. 54, 1342 (1921). Los homólogos alcoxi-
imino superiores pueden ser preparados convenientemente
por alquilación de la sal sódica de 2-ciano-2-hidroxi-imino-
5 noacetamida con el haluro de alquilo apropiado en dimetil-
formamida. Por ejemplo, la 2-ciano-2-n-dodeciloxi-imino-
acetamida ($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CN}$), p.f. 84-86°, puede ser pre-
parada disolviendo la sal sódica de 2-ciano-2-hidroxi-imino-
10 noacetamida en dimetilformamida. Mientras se agita se añe
de 1-yodododecano y la solución se calienta en un baño de
vapor durante 6 horas. Después de enfriar a la temperatu-
ra ambiente, la solución se vierte en agua y el precipita-
do se recoge en un filtro, se lava con agua y se seca.

15 El correspondiente derivado n-octílico, 2-ciano-
2-n-octiloxi-iminoacetamida, p.f. 84-86°, se prepara a
partir de la sal sódica anterior y 1-bromooctano de la mis-
ma forma. Análogamente, el correspondiente derivado n-de-
ciloxi, 2-ciano-2-n-deciloxi-iminoacetamida, p.f. 86-87°,
se prepara a partir de la sal sódica anterior y 1-yodode-
20 cano. El derivado tridecílico también funde a 86-87°.

Los derivados alquílicos o alquenílicos se prepa-
ran de la misma forma. La siguiente tabla contiene algu-
nos de estos materiales a título de ejemplo: $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CN}$
O N-O-R

25

1	R =	p.f.
	-CH ₂ -CH ₂ - 	88-89°
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CN	77-80°
5	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	143,5-144°
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	120-121°
	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{CH}_3$	90-91°
10	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	146-147°
	-CH ₂ -CH=CH ₂	78-79°

15 La N-carbamoil-2-ciano-2-metoxi-iminoacetamida, p.f. 161-163°, se prepara análogamente a partir de la sal sódica de 2-ciano-2-hidroxi-imino-N-carbamoilacetamida y yoduro de metilo en dimetilformamida.

20 Otros nuevos compuestos de esta invención que se preparan por reacciones convencionales de alquilación, aralquilación, acilación, alcoxicarbonilación y carbamoila ción, son:

N-carbamoil-2-ciano-2-n-octiloxi-iminoacetamida, p.f. 75-77°

N-carbamoil-2-ciano-2-n-dodeciloxi-iminoacetamida, p.f.

25 81-84°

- 1 N-carbamoil-2-ciano-2-(3-fenilpropil)oxi-iminoacetamida,
p.f. 108-109°
- N-carbamoil-2-ciano-2-acetoxi-iminoacetamida, p.f. 182-183°
- N-carbamoil-2-ciano-2-metoxicarboniloxi-iminoacetamida,
5 p.f. 183-184°
- N-carbamoil-2-ciano-2-p-clorofenilcarbamoiloxi-iminoaceta-
mida, p.f. 197-200° (desc.).
- N-carbamoil-2-ciano-2-alilcarbamoiloxi-iminoacetamida,
p.f. 206-210° (desc.).
- 10 N-carbamoil-2-ciano-2-(dimetilcarbamoil)oxi-iminoacetamida
N-dimetilcarbamoil-2-ciano-2-metoxi-iminoacetamida.

El éster etílico del ácido 2-ciano-2-metoxi-imino-
acético ($C_2H_5-OOC-\overset{\text{O}}{\underset{\text{N-OCH}_3}{\parallel}}C-CN$) se prepara a partir de la sal de
15 oxima correspondiente por metilación, como describe Muller
(Bull. Soc. Chim. [3], 27, 105). Los homólogos superiores
de este material pueden ser preparados de la misma forma a
partir de los ésteres superiores del ácido cianoacético.
Por ejemplo, los ésteres sec-butílicos se preparan a par-
tir de cianoacetato de sec-butilo por oximación y reacción
20 de la sal sódica de la oxima con el haluro apropiado, por
ejemplo yoduro de n-decilo.

La 2-ciano-2-acetoxi-iminoacetamida ($H_2N-\overset{\text{O}}{\parallel}C-\overset{\text{O}}{\parallel}C-CN$)
25 descrita por Diels y Borgwardt (véase anteriormente) se pre-
para convenientemente introduciendo una cetena gaseosa en

1 una solución de 2-ciano-2-hidroxi-iminoacetamida en un di-
 solvente adecuado como acetonitrilo, seguido de evapora-
 ción del disolvente. Los análogos acíclicos superiores pue-
 den prepararse por reacción de la oxima con el anhídrido
 5 apropiado, por ejemplo anhídrido propiónico, o con el clo-
 ruro de acilo apropiado, por ejemplo cloruro de n-butirilo,
 en presencia de una base adecuada como piridina o trietil-
 amina.

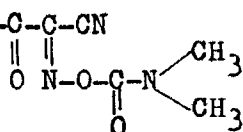
10 La 2-ciano-2-(metoxicarboniloxi-imino)acetamida,
 p.f. 156-158° (desc.) ($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CN}$) se prepara por
 $\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$

adición gota a gota de cloroformiato de metilo a una sus-
 pensión acuosa de la sal sódica de 2-ciano-2-hidroxi-imino-
 15 acetónitrilo, agitando y enfriando. Los homólogos alco-
 arbonílicos superiores, por ejemplo 2-ciano-2-(butoxi-
 carboniloxi-imino)acetamida, se preparan en la misma forma
 a partir de los correspondientes cloroformiatos de alquilo
 superiores, v.g. cloroformiato de butilo.

20 Los derivados O-carbamóilicos, como el éster del
 ácido metilcarbámico con 2-ciano-2-hidroxi-iminoacetamida
 ($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CN}$ H) (p.f. 172-173°, desc.) se preparan sus-
 $\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{CH}_3$
 O

pendiendo o disolviendo la oxima libre en un disolvente
 25 adecuado como benceno o acetonitrilo, agregando una canti-

1 dad catalítica de una base fuerte adecuada como trietilami
na, seguido de adición gota a gota del isocianato apropia
do, v.g. isocianato de metilo. El p-clorofenilcarbamato
funde a 190-192° (desc.). En el caso de los derivados di-
5 sustituídos de ácido carbámico, v.g. el compuesto dimetil-
carbamoílico ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CN}$) (p.f. 210-211°, desc.),



una sal adecuada de la oxima, por ejemplo una sal de me-
tal alcalino o la sal de plata, se hace reaccionar con clo-
10 ruro de dimetilcarbamoilo en un disolvente inerte como ace-
tonitrilo o cloroformo.

La N-(metilcarbamoil)-2-ciano-2-metoxi-iminoaceta-
15 mida ($\text{CH}_3-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CN}$) se prepara por nitrosación de la
correspondiente N-(metilcarbamoil)-2-cianoacetamida en áci-
do acético, como se describe en la patente alemana DRP
227.390 (Frdl 10, 177).

La 2-acetoxi-imino-2-ciano-N-metilacetamida
20 H
($\text{CH}_3-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CN}$), p.f. 101-103°, se prepara convenien-
temente por reacción de la oxima libre correspondiente con
cetena en acetonitrilo. Esta oxima libre (p.f. 210-211°)
se obtiene por nitrosación de N-metilacetamida.

25 La 2-ciano-2-hidroxi-iminotioacetamida ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CN}$),
S N-OH

1 p.f. 145° (desc.), puede ser preparada a partir de 2-ciano-
tioacetamida, nitrito sódico y ácido clorhídrico como des-
criben G. Shaw y D.N. Butler, J. Chem. Soc. 1959, 4042.
El éster metílico correspondiente de 2-ciano-2-metoxi-imi-
5 notioacetamida ($\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{S}}{\underset{\text{N}-\text{OCH}_3}{\text{C}}}-\text{C}-\text{CN}$), p.f. 163-165°, puede ser
preparado por metilación de la oxima con sulfato de dime-
tilo en KOH acuoso o por reacción de 2-ciano-2-metoxi-imi-
noacetamida con P_2S_5 de forma conocida.

10 Los compuestos útiles en esta invención son acti-
vos agentes de control de las enfermedades de las plantas.
Poseen propiedades de actividad sistémica y curativa cuan-
do se aplican al terreno, a las semillas o trozos de propa-
gación o al follaje. Las combinaciones con otros protecto-
15 res de las plantas, especialmente fungicidas, proporcionan
un control excepcional de las enfermedades. Las propieda-
des sistémicas y curativas de los agentes de control de las
enfermedades de esta invención hacen que su combinación con
los fungicidas den lugar habitualmente a un efecto superior
20 al aditivo. Por esta razón, se prefieren las composiciones
que contienen una combinación de un fungicida y un compues-
to de esta invención. La propiedad sistémica única de los
compuestos de esta invención es sorprendentemente evidente
por el control de la enfermedad gangrena de la patata so-
25 bre el follaje no tratado cuando los tratamientos con los

1 compuestos de esta invención se aplican exclusivamente al
sistema de raíces. Una evidencia adicional se obtiene en
la protección de los nuevos brotes no tratados de las plan-
tas que han sido pulverizadas previamente con los compues-
5 tos de esta invención. Otra nueva evidencia resulta de la
acción curativa contra las infecciones establecidas por
el agente causal de la enfermedad de la gangrena. La en-
fermedad puede ser detenida incluso cuando los tratamien-
tos se retrasan varias horas después de haber inoculado ar-
10 tificialmente las plantas.

De los hongos causantes de las enfermedades sobre
cultivos agrícolas, los clasificados como Phycomycetes se
encuentran entre los más virulentos. Los trastornos cau-
sados por este grupo de hongos comprenden la gangrena de
15 los tomates y patatas, el mildiú vellosa de las uvas y cu-
curbitáceas y las podredumbres de las raíces Pythium. Las
enfermedades causadas por los Phycomycetes son especialmen-
te susceptibles al control por los compuestos de esta in-
vención. También son controladas otras muchas enfermedades
20 de las plantas de importancia fundamental para el agricul-
tor.

Las numerosas enfermedades (junto con sus agentes
causales) contra las que son eficaces los compuestos y mé-
todos de esta invención pueden ser representadas, aunque
25 no limitadas, por las siguientes: Phytophthora infestans,

1 que produce la gangrena de la patata y el tomate; Phytoph-
thora cinnamomi, que produce la podredumbre de la raíz de
muchas plantas perennes y la podredumbre del corazón de la
piña; Alternaria solani que ataca a las plantas de las fa-
5 milias crucíferas, cucurbitáceas, umbelíferas y solanáceas
y Venturia inaequalis que produce la roña del manzano.

Los compuestos de esta invención proporcionan pro-
tección contra los daños causados por ciertos hongos cuan-
do se aplican en la zona adecuada por los métodos descri-
10 tos más adelante y en una proporción suficiente para ejer-
cer el efecto deseado. Son especialmente adecuados para la
protección de las plantas vivas por aplicación de los com-
puestos de esta invención al terreno en el que están de-
sarrollándose o en el que posteriormente pueden ser sem-
15 bradas o plantadas, a las semillas, tubérculos, bulbos u
otras partes reproductoras de la planta antes de su siem-
bra, así como al follaje, tallos y/o frutos. Las aplica-
ciones al terreno se realizan mediante polvos finos, grá-
nulos esféricos y cilíndricos, soluciones o suspensiones.

20 Las proporciones preferidas de aplicación de los
compuestos de esta invención al terreno en el que las plan-
tas se desarrollan o van a desarrollarse oscilan entre 1 y
500 partes por millón en peso del suelo en el que las raí-
ces están o estarán desarrollándose. Las proporciones de
25 uso más preferidas están comprendidas entre 5 y 200 partes

1 por millón. Las proporciones más preferidas entre todas
están comprendidas entre 10 y 100 partes por millón. Las
proporciones preferidas de aplicación a las semillas, tu-
bérculos, bulbos u otras partes reproductoras de la plan-
5 ta oscilan entre 0,5 y 100 g de compuesto activo de esta
invención por kilogramo de material de siembra tratado.
Las proporciones más preferidas están comprendidas entre
1 y 75 g de compuesto activo por kilogramo y todavía me-
10 jor entre 2 y 50 g por kilogramo. Las aplicaciones de es-
te tipo se realizan mediante polvos finos, suspensiones o
soluciones.

Las proporciones preferidas de aplicación para los
compuestos de esta invención al follaje, tallos y/o frutos
de las plantas vivas oscilan entre 0,1 y 20 kg de ingre-
15 diente activo por hectárea. Se prefieren mejor las propor-
ciones del orden de 0,2 a 10 kg por hectárea y todavía me-
jor de 0,5 a 5 kg/Ha. La cantidad óptima dentro de este
intervalo depende de diversas variables que son conocidas
por los expertos en la técnica de la protección de las
20 plantas. Las variables comprenden, aunque no se limitan a
éstas, la enfermedad que ha de ser controlada, las condi-
ciones atmosféricas esperadas, el tipo de cultivo, la fase
de desarrollo del mismo y el intervalo entre aplicaciones.
Puede ser necesario repetir una o más veces las aplicacio-
25 nes dentro de las proporciones dadas, a intervalos de 1 a

1 60 días. Las aplicaciones se realizan mediante polvos fi-
nos, suspensiones o soluciones.

5 Las composiciones de esta invención pueden conte-
ner, además del ingrediente activo de la misma, insectici-
das, acaricidas, bactericidas, nematocidas o fungicidas
convencionales u otros productos químicos agrícolas tales
como agentes para el cuajado del fruto, compuestos aclara-
dores del fruto, ingredientes fertilizantes y similares.
Los productos químicos agrícolas adicionales se emplean
en mezclas o combinaciones en cantidades que oscilan entre
10 0,1 y 20 veces la del compuesto o compuestos de esta in-
vención. La elección apropiada de las cantidades puede ser
fácilmente realizada por el experto en la técnica de pro-
tección de las plantas contra las depredaciones de las pes-
tes. Los siguientes son ilustrativos de los productos quí-
15 micos agrícolas que pueden ser incluídos en las composicio-
nes de los compuestos de esta invención o, además, que pue-
den ser agregados a las pulverizaciones que contienen uno
o más de los compuestos activos de esta invención:
20 disulfuro de bis-(dimetiltiocarbamoilo); o disulfuro de
tetrametiltiuram (thiram);
sales metálicas de ácido etilen-bis-ditiocarbámico o áci-
dos propilen-bis-ditiocarbámicos, v.g. sales de manga-
neso, cinc, hierro y sodio (maneb o zineb);
25 acetato de n-dodecilguanidina (dodine);

1 N-(triclorometiltio)ftalimida (folpet);
N-[(triclorometil)tio]-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida
(captan);
cis-N-[(1,1,2,2-tetracloroetil)tio]-4-ciclohexen-1,2-di-
5 carboximida (captopol);
2,4-dicloro-6-(o-cloroanilino)-a-triazina ("Dyrene");
3,3'-etilen-bis(tetrahidro-4,6-dimetil-2H-1,3,5-tiadiazin-
2-tiona) (milneb);
hidróxido de trifenilestaño (hidróxido de fentin);
10 acetato de trifenilestaño (acetato de fentin);
N'-diclorofluormetiltio-N,N-dimetil-N'-fenilsulfamida
(dichlofluanid);
tetracloroisoftalonitrilo (chlorothalonil);
sulfato de cobre tribásico;
15 cobre fijo;
azufre;
1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
(benomil);
2-bencimidazolcarbamato de metilo;
20 1,2-bis(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benceno (tiofanato
de metilo).

Los productos químicos agrícolas citados son simplemente ilustrativos de los compuestos que pueden ser mezclados con los compuestos activos de esta invención y de
25 ninguna forma se pretende que limiten la invención.

1 El uso de pesticidas en combinación con un compues
to de esta invención algunas veces parece aumentar consi-
derablemente la actividad del compuesto activo de la inven-
ción. Algunas veces se observa un grado inesperado de ac-
5 tividad cuando se utiliza otro pesticida junto con los mé-
todos de esta invención.

Los compuestos útiles pueden ser aplicados en una
diversidad de preparados, incluídos los polvos mojables,
polvos solubles en agua, suspensiones, concentrados emul-
sionables, polvos finos, soluciones, gránulos esféricos y
10 cilíndricos, etc. También pueden prepararse composiciones
de gran concentración para uso por los operarios locales
en una nueva transformación.

Estos preparados comprenden uno o más compuestos
útiles de esta invención y pueden contener agentes tenso-
15 activos, diluyentes sólidos o líquidos y otros materiales
en la medida necesaria para producir el preparado deseado.

Los agentes tensoactivos actúan como agentes humec-
tantes, dispersantes y emulsionantes que favorecen la dis-
persión del material activo en una pulverización y mejoran
20 el mojado del follaje céreo y similares por la rociada.
Así contribuyen a la comodidad, precisión y eficacia de
uso. Los agentes tensoactivos pueden ser agentes aniónicos,
no iónicos y catiónicos como los que han sido utilizados
antes de ahora en las composiciones pesticidas de tipo si-
25

1 milar. Una lista detallada de estos agentes puede encontrar-
trarse en la obra "Detergents and Emulsifiers Annual",
(John W. McCutcheon, Inc.). La adición de agentes tenso-
activos también impide la precipitación de grandes cris-
5 tales de los compuestos activos sobre las superficies de
las plantas y mejora la penetración de los compuestos ac-
tivos, aumentando así su actividad. Se prefieren los agen-
tes tensoactivos aniónicos y no iónicos. Estos agentes
tensoactivos preferidos son las sales alcalinas y alcalino-
10 térreas de los ácidos alquilarilsulfónicos, como los dode-
cilbenzosulfonatos y alquilnaftalensulfonatos, ésteres
dialquílicos de sulfosuccinato sódico, laurilsulfato só-
dico, N-metil-N-oleoiltaurato sódico, disulfonato sódico
de éter dodecildifenílico y el éster de ácido oleico del
15 isetionato sódico. Otros agentes tensoactivos preferidos
son los éteres alquílicos y alquilfenílicos de polietilen-
glicol y sus fosfatos, derivados polioxietilénicos de los
ésteres grasos de sorbitano y alcoholes y mercaptanos de
cadena larga, así como los ésteres polioxietilénicos de
20 los ácidos grasos. En lugar de los agentes tensoactivos
pueden utilizarse polímeros solubles en agua formadores
de película, para aumentar la actividad. Los humectantes
y aceites seleccionados por su baja fitotoxicidad también
contribuyen a aumentar la actividad de las composiciones
25 de esta invención. Se prefieren los aceites blancos con

1 una viscosidad de unos 150 SSU o mayor.

Puede encontrarse más información sobre la formulación de los compuestos activos antes descritos en las composiciones fungicidas de esta invención en J.B. Buchanan, patente estadounidense 3.576.834 (27/4/71), R.R. Schaffen, patente estadounidense 3.560.616 (2/2/71) y E. Somers, "Formulation", Capítulo 6 en Torgeson, "Fungicides" volumen I, Academic Press, New York, 1967.

10 Los siguientes ejemplos ilustran mejor la invención. Todas las partes y porcentajes se dan en peso.

EJEMPLO 1

Puede obtenerse un preparado en polvo mojable y aplicarse como sigue:

	<u>Porcentaje</u>
15 2-ciano-2-hidroxi-iminoacetamida	50
alquilnaftalensulfonato sódico	2
metilcelulosa de baja viscosidad	2
tierra de diatomeas	46

20 Los ingredientes se mezclan, se muelen groseramente a martillos y después se muelen neumáticamente para producir partículas de ingrediente activo, con un diámetro inferior a 20 micras prácticamente en su totalidad. El producto se vuelve a mezclar antes de envasarlo.

25 Todos los compuestos de esta invención pueden ser formulados análogamente.

1 Este preparado se dispersa en agua en cantidad su-
ficiente para proporcionar una concentración de 400 ppm
de compuesto activo de esta invención. Una parte de esta
dispersión se diluye hasta una concentración de 80 ppm.
5 Las dispersiones se pulverizan hasta chorrear sobre unas
plantas de tomate en macetas y se dejan secar. Tanto las
plantas tratadas como las no tratadas se inoculan con una
suspensión de esporas de Phytophthora infestans y se incu-
ban durante 1 día en una cámara saturada de humedad. Al ca-
10 bo de 5 días de incubación adicional en el invernadero, to-
todos los tomates no tratados han muerto debido a la en-
fermedad de la gangrena. Las plantas tratadas con la con-
centración de 80 ppm presentan solamente una lesión confi-
nada ocasional, mientras que las tratadas con la concen-
15 tración de 400 ppm están completamente sanas sin ningún in-
dicio de enfermedad. Los otros compuestos de esta inven-
ción pueden sustituir a la 2-ciano-2-hidroxi-iminoacetami-
da con resultados similares. Por ejemplo, son especialmen-
te efectivas la N-carbamoil-2-ciano-2-metoxi-iminoacetami-
20 da y la 2-acetoxi-imino-2-ciano-N-metilacetamida.

EJEMPLO 2

 El preparado del Ejemplo 1 puede mezclarse en un
tanque para pulverización con el fungicida benomyl. Este
preparado se diluye hasta una concentración de 500 ppm
25 de ingrediente activo. El benomyl en la mezcla se encuen-

1 tra a una concentración de 100 ppm. Las pulverizaciones
se aplican semanalmente hasta chorrear durante la tempo-
rada de crecimiento a un campo de pepinos expuesto a la
infección por el hongo del mildiú vellosa, Pseudoperonos-
5 pora cubensis, el hongo del mildiú pulverulento, Erysiphe
chichoracearum y el hongo de la podredumbre gomosa del tallo,
Mycosphaerella citrullina. Las plantas que se pulverizan
con esta mezcla son sanas y dan una cosecha normal.

EJEMPLO 3

10 Unas plantas de tomate cultivadas en invernadero
en macetas se inoculan pulverizándolas con una suspensión
de esporas de P. infestans. Se incuban en una cámara satu-
rada de humedad durante 8 horas. Las plantas de tomate in-
fectadas se sacan de la cámara de incubación durante un
15 tiempo suficiente para pulverizarlas con diversos agentes
de control de la enfermedad y combinaciones de estos agen-
tes. El preparado del Ejemplo 1 se dispersa a una concen-
tración de 400 ppm de ingrediente activo. Se preparan dis-
persiones similares de los fungicidas comerciales maneb,
20 captafol, metiram y chlorothalonil. Se realizan tratamien-
tos adicionales mezclando cada una de estas dispersiones
de fungicidas comerciales con una cantidad igual del pre-
parado de este ejemplo. Esto da lugar a 200 ppm de cada uno
de los dos ingredientes activos. Seis plantas infectadas
25 se pulverizan con dispersión suficiente para que las plan-

1 tas secas chorreen. Después del tratamiento, las plantas
se devuelven a la cámara húmeda durante un total de 24 ho-
ras. Después de 5 días de incubación adicional en el in-
vernadero, las plantas no tratadas han muerto debido a la
5 gangrena. Las plantas tratadas con los fungicidas comer-
ciales están completamente desfoliadas. Las plantas trata-
das con el preparado de esta invención solamente presentan
unas pocas lesiones restringidas. La mayor parte del fo-
llaje es sano. Esto es debido a la acción curativa única
10 de los compuestos de esta invención. El mejor control es
el proporcionado por las mezclas de fungicidas comerciales
y 2-ciano-2-hidroxi-iminoacetamida.

EJEMPLO 4

15 Unas plantas de tomate sanas, no inoculadas, se
tratan por pulverización con las suspensiones y mezclas
preparadas para el ensayo curativo descrito en el Ejemplo 3.
Las plantas tratadas se cultivan durante 5 días en el in-
vernadero antes de ser inoculadas con una suspensión de eg-
poras de P. infestans. Desde el momento en que fueron tra-
20 tadas, las plantas han crecido suficientemente para presen-
tar follaje no tratado. Después de la incubación, las plan-
tas no tratadas mueren debido a las infecciones de gangre-
na. Los fungicidas comerciales proporcionan un buen con-
trol sobre la mayoría del follaje pero el follaje recién
25 expandido no está protegido y resulta intensamente gangre-

1 nado. Las plantas pulverizadas con el preparado de esta
invención solamente presentan unas pocas lesiones de gan-
grena. La característica más sorprendente es la reducción
5 Esto es debido a la propiedad sistémica de protección
de las partes no tratadas de la planta comunicada por los
compuestos de esta invención. Las plantas que son tratadas
con mezclas de 2-ciano-2-hidroxi-iminoacetamida y fungici-
das comerciales a la mitad de la proporción de cada uno de
10 ellos son las más sanas de todas.

EJEMPLO 5

Se obtiene un preparado en polvo mojable como si-
gue:

	<u>Porcentaje</u>
15 N-carbamoil-2-ciano-2-metoxi-iminoacetamida	80
alquilnaftalensulfonato sódico	2
ligninsulfonato sódico	2
sílice sintética amorfa	3
caolinita	13

20 Los ingredientes se mezclan íntimamente, se pasan
por un molino de martillos para producir un tamaño medio
de partícula inferior a 40 micras, se mezclan de nuevo y
se tamizan por un tamiz del nº 50 de las normas estadouni-
denses (aperturas de 0,3 mm) antes de su embalaje.

25 Este preparado puede ser aplicado como sigue: se

1 selecciona un campo de patatas en el que se ha producido
una infección uniforme pero ligera de la enfermedad gan-
grena. El follaje más viejo de cada planta contiene una
o dos lesiones de Phytophthora infestans esporulante. El
5 daño causado a la planta en este momento es ligero, pero
las posibilidades de expansión de la enfermedad son altas.
Se establecen unas parcelas de cinco surcos de anchura y
20 metros de longitud. A las diversas parcelas se asignan
tratamientos al azar a lo largo de todo el campo, dejando
10 gran parte del campo sin tratar como amortiguadores entre
las parcelas tratadas. Se selecciona una serie de trata-
mientos para su aplicación inmediatamente después de las
condiciones atmosféricas que conducen a la expansión de la
enfermedad. Entre estos tratamientos se encuentra el pre-
15 parado de este ejemplo dispersado en agua a una concentra-
ción de 1000 ppm de ingrediente activo. Otros tratamientos
son una representación de los fungicidas comerciales como
maneb, captofol y chlorothalonil, aplicados en la propor-
ción de uso recomendada. Además de estas aplicaciones de
20 un solo compuesto, se aplican combinaciones del preparado
de este ejemplo con cada uno de los fungicidas comercia-
les, a la mitad de la dosis utilizada cuando se emplean so-
los. Las aplicaciones por pulverización se realizan inme-
diatamente después de una lluvia nocturna con posibilida-
des de extender la enfermedad. Al cabo de una semana, el
25

1 follaje no tratado en este campo está completamente des-
 truido por la enfermedad de la gangrena. Las parcelas
 que han recibido los tratamientos de fungicidas comercia-
 les están gravemente enfermas y desfoliadas en más del
 5 80 %. Las parcelas que han recibido el preparado de este
 ejemplo están protegidas contra la enfermedad de la gan-
 grena. Las parcelas que han recibido los tratamientos de
 fungicidas comerciales están gravemente enfermas y desfo-
 liadas en más del 80 %. Las parcelas que han recibido el
 10 preparado de este ejemplo están protegidas contra la en-
 fermedad de la gangrena y solo ligeramente desfoliadas.
 Las parcelas que han recibido la combinación del prepa-
 rado de esta invención más un fungicida comercial son sa-
 nas y están verdes y exentas de enfermedad. También pue-
 15 den utilizarse con resultados similares otros fungicidas
 comerciales como el metiram, "Daconil 2787" y zineb. Los
 otros compuestos de esta invención pueden sustituir a la
 2-ciano-2-hidroxi-iminoacetamida con resultados similares.

EJEMPLO 6

20 Puede prepararse una suspensión acuosa y aplicar-
 se como sigue:

	<u>Porcentaje</u>
2-ciano-2-dodeciloxi-iminoacetamida	25
atapulgita hidratada	3
ligninsulfonato cálcico crudo	10
25 fosfato hidrógeno disódico	0,5
agua	61,5

1

Los ingredientes se muelen juntos en un molino de bolas o rodillos hasta que las partículas sólidas se han reducido a diámetros inferiores a 10 micras.

5

Esta suspensión se dispersa en agua en cantidad suficiente para proporcionar una concentración de 400 ppm de compuesto activo de esta invención. Una parte de esta dispersión se diluye hasta una concentración de 80 ppm. Las dispersiones se pulverizan hasta chorrear sobre unos manzanos en macetas y se dejan secar. Tanto las plantas tratadas como las no tratadas se inoculan con una suspensión de esporas de Venturia inaequalis y se incuban durante 1 día en una cámara saturada de humedad. Al cabo de 10 días de incubación adicional en el invernadero, todos los manzanos no tratados presentan hojas jóvenes susceptibles completamente cubiertas de lesiones de la roña esporulante del manzano. Las plantas tratadas con la concentración de 80 ppm presentan solamente una lesión ocasional confinada mientras que las tratadas con la concentración de 400 ppm están completamente sanas sin ningún indicio de enfermedad.

10

15

20

EJEMPLO 7

Puede prepararse una suspensión oleosa como sigue:

25

-
-

1		<u>Porcentaje</u>
	2-ciano-2-hidroxi-iminoacetamida	25
	hexaoleato de polioxietilensorbitol	5
	aceite hidrocarbonado altamente alifático	70

5 Los ingredientes se muelen juntos en un molino de arena hasta que las partículas sólidas se han reducido a un tamaño inferior a unas 5 micras. La suspensión bastante espesa resultante puede ser aplicada directamente, diluída con aceite o emulsionada en agua.

10 Este preparado puede ser aplicado de la misma forma que el preparado en polvo mojable del Ejemplo 5, con resultados similares.

EJEMPLO 8

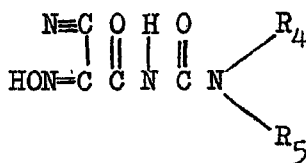
15 Puede prepararse y aplicarse un concentrado emulsionable como sigue:

		<u>Porcentaje</u>
	2-ciano-2-dodeciloxi-iminoacetamida	30
	isoforona	65
	mezcla de sulfonatos solubles en aceite y	
20	éteres polioxietilénicos	5

Los ingredientes se combinan y agitan calentando suavemente para acelerar la disolución. En la línea de embalaje se incluye un filtro fino para garantizar la ausencia de materia no disuelta en el producto final.

25 El preparado anterior se dispersa en agua para dar

1 R_4 es hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;
 R_5 es hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;
 R_6 es alquilo de 1 a 13 átomos de carbono; alquilo de
 1 a 13 átomos de carbono sustituido con alcoxicar-
 5 bonilo de 2 a 4 átomos de carbono, acilo de 2 a 4
 átomos de carbono, aciloxi de 2 a 4 átomos de car-
 bono o ciano; acilo de 1 a 4 átomos de carbono;
 carbamoilo; alquilcarbamoilo de 2 a 4 átomos de car-
 10 bono; dialquilcarbamoílico de 3 a 6 átomos de carbo-
 no; fenilcarbamoilo; p-clorofenilcarbamoilo; o aral-
 quilo de 7 a 10 átomos de carbono, cuyo procedimien-
 to consiste en alquilar un compuesto de fórmula:



15

donde R_4 y R_5 tienen el significado dado anteriormente, con un haluro de alquilo de fórmula

20

R_6X , donde X es un átomo de halógeno y R_6 tiene el significado dado anteriormente.

25

2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS 2-CIANO-2-HIDROXIIMINOACETAMIDAS.

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y dos páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 15 de Marzo de 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25