

419366



419366

P.- 55-629

46180/72

AJA/JA

MEMORIA DESCRIPTIVA

Cl.:	C07C//A01N
------	------------

F.E. 9-9-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de FISONS LIMITED

entidad británica

establecida en Fison House, 9 Grosvenor Street, Londres,  
Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO DE  
AMINOMETILENMALONONITRILO"

(Clase Internacional C07c)

20-11-73

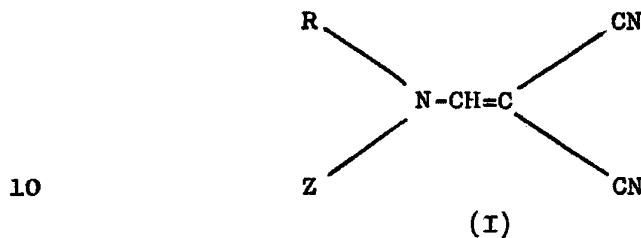
-1-

419366



La presente invención se refiere a compuestos fungicidas, su preparación, su uso y composiciones fungicidas que los contienen.

5 La invención proporciona un compuesto de aminomaltienmalononitrilo de fórmula general :



15 en la que R representa arilo (por ejemplo fenilo o naftilo), arilo sustituido (por ejemplo fenilo o naftilo sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre halógeno, alcoholo de 1-4 átomos de carbono y alcoxi de 1-4 átomos de carbono, tales como clorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo o metoxifenilo), alcoholo (por ejemplo de 1-16 átomos de carbono tal como metilo, isopropilo o tridecilo), alcoholo sustituido (por ejemplo el alcoholo sustituido por uno ó más sustituyentes seleccionados entre alcoxi de 1-4 átomos de carbono, nitro y halógeno, tales como metoxipropilo, nitroetilo o cloroetilo), aralcoholo (por ejemplo fenilalcoholo tal como bencilo o feniletilo), aralcoholo sustituido (por ejemplo bencilo o feniletilo cuyo grupo fenilo está sustituido por uno o más

20

25

419366



sustituyentes seleccionados entre halógeno y alcoholo de 1-4 átomos de carbono), un grupo heterocíclico (por ejemplo piridilo, benzotiazolilo o benzimidazolilo) unido por medio de un átomo de carbono en el grupo o un

5 grupo heterocíclico sustituido unido por medio de un átomo de carbono en el grupo (por ejemplo el grupo heterocíclico sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre halógeno y alcoholo de 1-4 átomos de carbono, tal como cloropiridilo o metilpiridilo); y Z representa

10  $\text{R}'-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}''$  ó  $\text{R}'-\text{S}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$ , en donde R' representa alcoholo (por ejemplo de 1-6 átomos de carbono tal como metilo, etilo o isopropilo), alcoholo sustituido (por ejemplo el alcoholo sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre

15 halógeno y alcoxi de 1-4 átomos de carbono, tal como cloroetilo o metoxipropilo), arilo (por ejemplo fenilo o naftilo), arilo sustituido (por ejemplo fenilo o naftilo sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre alcoholo de 1-4 átomos de carbono, alcoxi de 1-4

20 átomos de carbono y halógeno, tal como toliilo, xililo, metoxifenilo, clorofenilo o diclorofenilo), aralcoholo (por ejemplo fenilalcoholo tal como bencilo o feniletilo) o aralcoholo sustituido (por ejemplo bencilo o feniletilo cuyo grupo fenilo está sustituido por uno o más sustituyentes

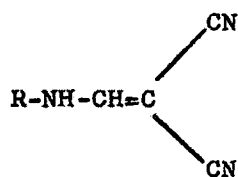
25 yentes seleccionados entre halógeno y alcoholo de 1-4 áto

419366



mos de carbono).

La invención proporciona también un procedimiento para preparar el compuesto, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un derivado de aminometilmalononitrilo de fórmula



(II)

con un haluro de fórmula ZX en presencia de una base, o una sal del derivado con el haluro, donde R y Z son como se han definido anteriormente y X representa un átomo de halógeno.

La invención proporciona también una composición fungicida que contiene el compuesto, en particular una composición fungicida sólida que comprende el compuesto junto con un excipiente sólido, una composición fungicida líquida que comprende el compuesto junto con un excipiente líquido que es un hidrocarburo que hierve dentro del intervalo comprendido entre 130-270°C, una composición fungicida que comprende el compuesto junto con un agente tensoactivo, y una composición fungicida que comprende el compuesto junto con otro pesticida.

Además, la invención proporciona un método de

419366



combatir hongos en un lugar infestado o susceptible de infestarse con ellos, cuyo método comprende aplicar al lugar cierta cantidad del compuesto que combate los hongos.

5                    En los compuestos de fórmula I, cuando R ó R' representa un grupo arilo sustituido, éste es habitualmente arilo mono- ó di-sustituido, y de modo semejante cuando R representa el grupo heterocíclico sustituido es habitualmente el grupo heterocíclico mono- ó di-sustituido y cuando R ó R' representa un grupo aralcoholo sustituido, éste es habitualmente el grupo aralcoholo mono- ó di-sustituido; cuando R ó R' representa un grupo alcoholo sustituido éste es habitualmente un grupo alcoholo mono- di- ó tri-sustituido. Cualquier sustituyente de halógeno (es decir cloro, flúor, bromo y yodo) puede ser, por ejemplo, cloro, cualquier sustituyente alcoholo puede ser, por ejemplo, metilo y cualquier sustituyente alcoxi puede ser, por ejemplo, metoxi. Cuando hay más de un sustituyente en cualquiera de los grupos que representan R ó R', los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes, por ejemplo, cloro o metilo.

15                    En una realización particular, R representa fenilo; naftilo; fenilo o naftilo sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre halógeno, alcoholo de 1-4 átomos de carbono y alcoxi de 1-4 átomos de carbono; alcoholi

419366



lo de 1-16 átomos de carbono; alcoholo de 1-16 átomos de  
carbono sustituido por uno o más sustituyentes seleccio-  
nados entre alcoxi de 1-4 átomos de carbono, nitro y ha-  
lógeno; fenilalcoholo; fenilalcoholo cuyo grupo fenilo es  
5 tá sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados  
entre halógeno y alcoholo de 1-4 átomos de carbono; un  
grupo heterocíclico unido mediante un átomo de carbono  
en el grupo, siendo el grupo un anillo pentagonal o hexa-  
gonal que contiene 1 ó 2 heteroátomos, cuyos heteroátomos  
10 se seleccionan entre nitrógeno, oxígeno y azufre, que tie-  
ne un anillo bencénico unido opcionalmente al anillo pen-  
tagonal o hexagonal; o un grupo heterocíclico tal susti-  
tuido por uno o más sustituyentes seleccionados entre ha-  
lógeno y alcoholo de 1-4 átomos de carbono; y R' represen-  
15 ta alcoholo de 1-6 átomos de carbono; alcoholo de 1-6 áto-  
mos de carbono sustituido por uno o más sustituyentes  
seleccionados entre halógeno y alcoxi de 1-4 átomos de car-  
bono; fenilo; naftilo; fenilo o naftilo sustituido por  
uno o más sustituyentes seleccionados entre alcoholo de  
20 1-4 átomos de carbono, alcoxi de 1-4 átomos de carbono  
y halógeno; fenilalcoholo; o fenilalcoholo cuyo grupo fe-  
nilo está sustituido por uno o más sustituyentes selec-  
cionados entre halógeno y alcoholo de 1-4 átomos de car-  
bono.

25 En una realización más particular, R representa

419366

29



fenilo; fenilo sustituido por halógeno, alcoholo de 1-4  
átomos de carbono o por alcoxi de 1-4 átomos de carbono;  
alcoholo de 1-16 átomos de carbono; un grupo heterocí-  
clico unido mediante un átomo de carbono en el grupo,  
5 siendo el grupo un anillo pentagonal o hexagonal que con-  
tiene 1 ó 2 heteroátomos, cuyos heteroátomos se seleccio-  
nan entre nitrógeno, oxígeno y azufre, que tiene un ani-  
llo bencénico unido opcionalmente al anillo pentagonal  
o hexagonal; o un grupo heterocíclico tal sustituido por  
15 halógeno; y Z representa triclorometiltio,  $R'-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-6$   
 $R'-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}-C-$  donde R' representa alcoholo de 1 a 6 átomos  
de carbono. En esta realización más particular, R repre-  
senta preferiblemente fenilo, 3-clorofenilo, 2-clorofeni-  
lo, 3,4-diclorofenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo,  
15 2-metoxifenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2-metilfenilo, 2,3-di-  
metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,5-dimetilfe-  
nilo, 3,4-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 4-etilfeni-  
lo, 2-etilfenilo, 2-piridilo, 3-piridilo, 2-benzotiazol-  
lilo ó 5-cloro-2-piridilo; y R' representa metilo o eti-  
20 lo.

En un grupo preferido de compuestos, R represen-  
ta fenilo; fenilo mono- ó di-sustituido por cloro, alcoholo  
de 1-4 átomos de carbono o por alcoxi de 1-4 átomos  
de carbono; alcoholo de 1-16 átomos de carbono; piridilo;  
25 o benzotiazolilo; y Z representa triclorometiltio.

419366



Son fungicidas particularmente buenos, por ejemplo, para usar en vides, el N-(triclorometiltio)-anilino metilenmalononitrilo, N-(triclorometiltio)-o-anisidinmetilenmalononitrilo, N-(triclorometiltio)-2,4-xilidinmetilenmalononitrilo, N-(triclorometiltio)-o-toluidinmetilenmalononitrilo y S-etil(2,2-dicianovinil)(m-clorofenil)tiocarbamato.

Los presentes compuestos pueden ser preparados haciendo reaccionar un derivado de aminometilenmalononitrilo de fórmula II con un haluro, habitualmente el cloruro, de fórmula ZX en presencia de una base, por ejemplo etóxido de sodio o etóxido de potasio, o haciendo reaccionar una sal del derivado con el haluro. La reacción se lleva a cabo preferiblemente formando en primer lugar una sal de metal alcalino, en especial la sal de sodio o potasio, del derivado de fórmula II, por ejemplo por tratamiento con un alcóxido de metal alcalino, y haciendo reaccionar la sal con el haluro.

La reacción se lleva a cabo habitualmente por calentamiento, por ejemplo a una temperatura por debajo de 100°C, en un disolvente orgánico inerte tal como tolueno.

Los compuestos presentes se emplean habitualmente en forma de composiciones, que pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende mezclar los ingre-

419366



dientes. Las composiciones se producen inicialmente en forma de concentrados, por ejemplo conteniendo de 5 a 80% de los presentes compuestos, y éstos se diluyen con agua o un hidrocarburo, habitualmente con agua, para su aplicación, en general de tal modo que la concentración de los compuestos presentes es de 0,05 a 5%. Las partes y los tantos por ciento en esta Memoria Descriptiva son en peso a menos que se indique de otro modo.

Las composiciones contienen habitualmente un agente tensoactivo y/o un excipiente.

El excipiente puede ser un líquido, por ejemplo agua (por ejemplo agua usada para diluir un concentrado para su aplicación). Si se emplea agua como excipiente en un concentrado, también puede encontrarse presente como excipiente un disolvente orgánico, aún cuando éste no se emplea habitualmente. Un concentrado que contenga agua como excipiente puede contener también ventajosamente, un agente tensoactivo.

El excipiente puede ser un líquido distinto de agua, por ejemplo un disolvente orgánico, habitualmente un disolvente inmiscible con agua, por ejemplo un hidrocarburo que hierve en el intervalo comprendido entre 130-270°C, en el que los presentes compuestos se disuelven o suspenden. Un concentrado que contiene un disolvente orgánico contiene también adecuadamente un agente tensoactivo

419366



de modo que el concentrado actúa como aceite auto-emulsio-  
nable al mezclar con agua.

El excipiente puede ser un sólido, que puede es-  
tar finamente dividido. Son ejemplos de sólidos adecuados,  
5 arcillas, arena, mica, tiza, atapulgita, diatomita, perli-  
ta y sepiolita, y excipientes sólidos sintéticos, por ejem-  
plo, sílices, silicatos y lignosulfonatos.

El excipiente puede ser un fertilizante.

Pueden formarse polvos humedecibles solubles o  
10 dispersables en agua mezclando los compuestos presentes  
con o sin un excipiente, con un agente tensoactivo.

La expresión "agente tensoactivo" se usa en senti-  
do amplio para incluir materiales denominados de diversos  
modos agentes emulsionantes, agentes dispersantes y agen-  
15 tes humectantes. Tales agentes son bien conocidos en la  
técnica de los pesticidas.

Los agentes tensoactivos usados pueden compren-  
der agentes tensoactivos aniónicos, por ejemplo jabones,  
ésteres sulfato grasos tales como dodecilsulfato sódico,  
20 octadecilsulfato sódico, y cetilsulfato sódico, sulfonatos  
aromáticos grasos, tales como alcohilbenceno sulfonatos ó  
butil-naftalensulfonatos, sulfonatos grasos más complejos  
tales como el producto de condensación amídico del ácido  
oleico y la N-metiltaurina o el sulfonato sódico del succi-  
25 nato de dioctilo.

419366



Los agentes tensoactivos pueden comprender también agentes tensoactivos no iónicos, por ejemplo productos de condensación de ácidos grasos, alcoholes grasos o fenoles sustituidos con radicales grasos con óxido de etileno, o ésteres y éteres grasos de azúcares o alcoholes polivalentes, o los productos obtenidos a partir de estos últimos por condensación con óxido de etileno, o los productos conocidos como copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno.

Los agentes tensoactivos pueden comprender también agentes tensoactivos catiónicos, por ejemplo bromuro de cetiltrimetilamonio.

Los agentes tensoactivos preferidos incluyen alcohol-sulfatos grasos, alcohol-aril-sulfonatos, alcohol-etoxilatos grasos, alcohol-etoxilatos grasos sulfatados, ésteres de dialcohol-sulfosuccinato, sales de ligninsulfonato, condensados de naftaleno sulfonado-formaldehído y condensados de urea sulfonada-formaldehído.

La composición puede ser una composición de aerosol, que contiene un propulsor que es, adecuadamente, un alcano polihalogenado tal como diclorodifluorometano y que contiene habitualmente también un disolvente.

Los compuestos de la presente invención pueden ser mezclados con otros pesticidas, por ejemplo un herbicida, insecticida u otro fungicida, en especial con otro

419366



fungicida. Otros fungicidas con los que pueden mezclarse los compuestos incluyen N-(triclorometiltio)ciclohex-4-en-1,2-dicarboximida, compuestos de cobre, por ejemplo oxiclورو de cobre o sulfato de cobre, etilenbis(ditiocarbamato) de manganeso, etilenbis(ditiocarbamato) de zinc, N-(triclorometiltio)-ftalimida, 2-benzimidazolcarbamatato de metilo, 1-(butilcarbamoil)-2-benzimidazolcarbamatato de metilo, ó N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)ciclohex-4-en-1,2-dicarboximida.

10 Los compuestos son fungicidas valiosos, y son particularmente útiles para combatir enfermedades de plantas ocasionadas por hongos. Los compuestos pueden aplicarse, por ejemplo, a plantas, al suelo o a la tierra. En una realización preferida, se aplica el compuesto a un  
15 lugar en el que está creciendo un cultivo, en particular un cultivo alimenticio, por ejemplo patatas, vides o judías de Francia, o inmediatamente después de la aplicación para crecer. Es especialmente importante el uso en viñedos. Los compuestos son activos contra una extensa  
20 variedad de enfermedades por hongos que incluyen Phytophthora infestans (roya de la patata), Plasmopara viticola (mildiu vellosa de la vid), Uromyces phaseoli (tizón de la judía) y Botrytis fabae (mancha del chocolate). Los compuestos se aplican habitualmente en una proporción comprendida entre 0,1-10, por ejemplo 0,3-3 kg del compuesto  
25



por hectárea.

La invención se ilustra mediante los Ejemplos que siguen, en los que las temperaturas se indican en grados Centígrados.

5 Ejemplo 1

Se añadió anilinetilmalononitrilo (64 partes) a una solución agitada de etóxido de potasio (32 partes) en etanol. El disolvente se evaporó después y la sal potásica de anilinetilmalononitrilo residual se suspendió en tolueno (1700 partes). Se añadió cloruro de triclorometilsulfenilo (65 partes) y se calentó la mezcla a 80° durante 30 minutos, se filtró en caliente y se evaporó el filtrado a presión reducida. El sólido que quedaba se recristalizó en etanol obteniéndose N-(triclorometiltio)anilinetilmalononitrilo (60 partes, rendimiento 54%) en forma de sólido blanquecino, punto de fusión 135°

15 Análisis

Encontrado: C, 41,50; H, 1,80; Cl, 33,20; N, 13,25;  
S, 9,90%

20  $C_{11}H_6Cl_3N_3S$  requiere: C, 41,46; H, 1,90; Cl, 33,39; N, 13,19;  
S, 10,06%

Ejemplos 2-17

Se prepararon por métodos análogos al descrito en el Ejemplo 1, los compuestos siguientes de Fórmula I, en que Z representa triclorometiltio.

419366



	<u>R</u>	<u>Punto de fusión</u>
	2-clorofenilo	143°
	2-metilfenilo	116°
	2-metoxifenilo	105°
5	2,3-dimetilfenilo	152°
	2,4-dimetilfenilo	112°
	2-piridilo	160°
	2-benzotiazolilo	150°
	3-metilfenilo	106°
10	4-metilfenilo	130°
	2,5-dimetilfenilo	165°
	3,4-dimetilfenilo	132°
	2,6-dimetilfenilo	122°
	4-etilfenilo	122°
15	<u>n</u> -tridecilo	43°
	2-etilfenilo	63°
	3-clorofenilo	103°

#### Ejemplo 18

20 Se añadió m-cloroanilinometilenmalononitrilo (70 partes) a una solución agitada de etóxido de potasio en etanol (preparada partiendo de 22 partes de hidróxido de potasio y 800 partes de etanol). El disolvente fué evaporado y la sal potásica de m-cloroanilinometilenmalononitri

25 lo residual se suspendió en tolueno (1.700 partes). Se aña-

419366



dió clorotioformiato de etilo (42 partes) y la mezcla se calentó a 80-90° durante 30 minutos. Se filtró en caliente. El filtrado se evaporó a presión reducida para eliminar el tolueno. El sólido que quedó se recristalizó en etanol obteniéndose S-etil (2,2-dicianovinil)(m-  
5 -clorofenil)tiocarbamato (63 partes, 63% de rendimiento), punto de fusión 68°

Análisis

Encontrado : C, 53,40 ; H, 3,65 ; N, 14,35%  
10 Calc. para  $C_{13}H_{10}ClN_3OS$  : C, 53,51 ; H, 3,45 ; N, 14,40%

Ejemplos 19-34

Se prepararon los compuestos siguientes de fórmula general I, mediante reacciones análogas a las descritas en el Ejemplo 18, indicando Y si Z es R'-O-C-  
15  $\overset{O}{\parallel}$  (representado por 'O') ó R'-S-C- $\overset{O}{\parallel}$  (representado por 'S').

419366



	<u>R</u>	<u>R'</u>	<u>Y</u>	<u>Punto de fusión</u>
	3,4-diclorofenilo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	145
	3-piridilo	CH <sub>3</sub>	O	150
	3-piridilo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	107
5	2-piridilo	CH <sub>3</sub>	O	185
	2-piridilo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	160
	5-cloro-2-piridilo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	157
	5-cloro-2-piridilo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	116
	5-cloro-2-piridilo	CH <sub>3</sub>	O	165
10	3-clorofenilo	CH <sub>3</sub>	O	154
	3-metoxifenilo	CH <sub>3</sub>	O	109
	3-metoxifenilo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	82
	4-metoxifenilo	CH <sub>3</sub>	O	130
	4-metoxifenilo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	94
15	2,4-dimetilfenilo	CH <sub>3</sub>	O	110
	2,4-dimetilfenilo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	112
	2,4-dimetilfenilo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	172

#### Ejemplo 35-51

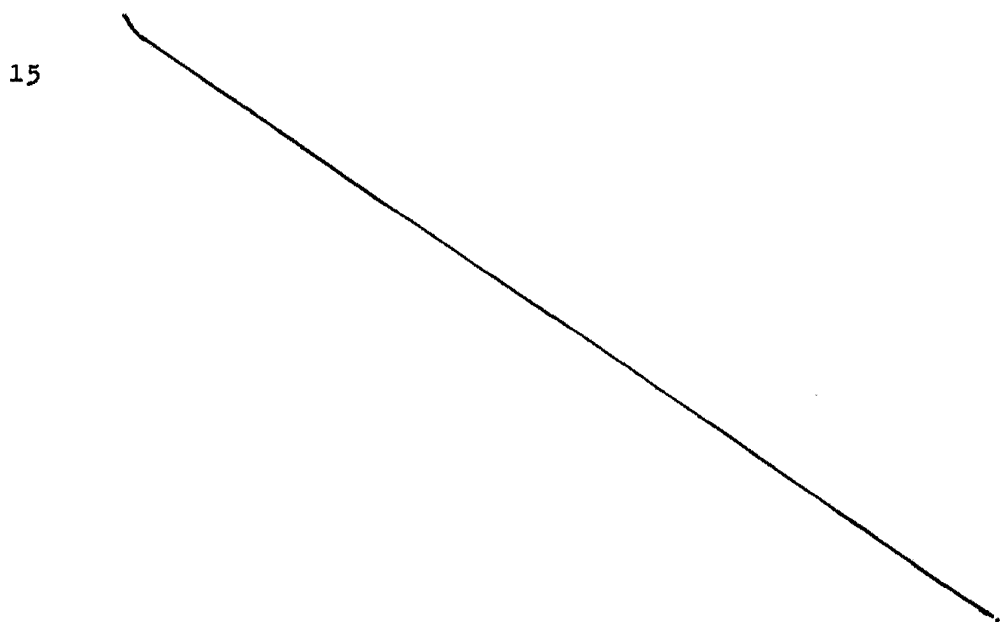
20                    Se rociaron sobre plantas de patata jóvenes que tenían siete hojas totalmente abiertas, hasta que el follaje estuvo completamente humedecido, suspensiones acuosas que contenían 500 y 125 partes por millón (ppm) de los compuestos enumerados más abajo y 125 ppm de condensado de nonilfenol/óxido de etileno como agente humec

25



419366

tante. Después de 24 horas las plantas tratadas fueron  
inoculadas con una suspensión acuosa de esporangios del  
organismo patógeno roya de la patata (Phytophthora in-  
festans). Las plantas fueron colocadas entonces durante  
5 24 horas en una atmósfera saturada de agua y después se  
mantuvieron en una habitación con condiciones ambien-  
tales controladas (temperatura 18°, humedad relativa 80-90%)  
durante cinco días, después de lo cual se midió la inci-  
dencia de enfermedad ocasionada por los hongos. El tanto  
10 por ciento de represión de la enfermedad en comparación  
con plantas tratadas idénticamente excepto que fueron ro-  
ciadas con una solución del agente humectante solo, está  
tabulado seguidamente.



419366



	<u>Compuesto</u>	<u>500 ppm</u>	<u>125 ppm</u>
	N-(triclorometiltio)anilinometi lenmalononitrilo	90	70
5	N-(triclorometiltio)- <u>o</u> -toluidinme tilenmalononitrilo	98	80
	(2,2-dicianovinil)(2-piridil)car bamato de metilo	90	80
	S-etil-(2,2-dicianovinil)( <u>m</u> -cloro fenil)tiocarbamato	98	93
10	S-etil-(2,2-dicianovinil)(3,4-diclo rofenil)tiocarbamato	80	75
	S-etil-(2,2-dicianovinil)(2-piridil) tiocarbamato	96	90
15	S-etil-(2,2-dicianovinil)(5-cloro-2- -piridil)tiocarbamato	85	50
	N-(triclorometiltio)-2-cloroanilino metilenmalononitrilo	80	
	N-(triclorometiltio)- <u>m</u> -toluidinmetilenma lononitrilo	93	85
20	N-(triclorometiltio)- <u>p</u> -toluidinme- tilenmalononitrilo	92	85
	N-(triclorometiltio)- <u>o</u> -anisidinme- tilenmalonitrilo	90	80
25	N-(triclorometiltio)-2,3-xilidinme- tilenmalononitrilo	88	70

419366



	N-(triclorometiltio)-2,4-xilidinme		
	tilenmalononitrilo	94	88
	N-(triclorometiltio)-2,5-xilidinme-		
	tilenmalononitrilo	90	70
5	N-(triclorometiltio)-3,4-xilidinme		
	tilenmalononitrilo	85	60
	N-(triclorometiltio)-2,6-xilidinme		
	tilenmalononitrilo	97	65
10	N-(triclorometiltio)-2-piridilamino-		
	metilenmalononitrilo	70	50

Ejemplos 52-60

Se rociaron suspensiones acuosas que contenían 125 y 31 ppm de los compuestos enumerados seguidamente y 125 ppm de condensado de nonilfenol/óxido de etileno como agente humectante, hasta que el follaje estuvo completamente humedecido, sobre plantas de vid jóvenes que tenían cinco hojas totalmente abiertas. Después de 24 horas, las plantas tratadas fueron inoculadas con una suspensión acuosa de esporangios del organismo patógeno milidiu vellosa de la vid (Plasmopora viticola). Las plantas fueron colocadas entonces en una atmósfera saturada de agua durante 12 días después de lo cual se midió la incidencia de la enfermedad ocasionada por los hongos. El tanto por ciento de represión de la enfermedad en compa

419366



ración con plantas tratadas idénticamente excepto que fueron rociadas con una solución del agente humectante solo, está tabulado seguidamente.

	<u>Compuesto</u>	<u>125 ppm</u>	<u>31 ppm</u>
5	N-(triclorometiltio)anilinometil enmalononitrilo	95	95
	N-(triclorometiltio)- <u>o</u> -toluidinme tilenmalononitrilo	90	70
10	S-etil-(2,2-dicianovinil)( <u>m</u> -cloro fenil)tiocarbamato	91	85
	S-etil-(2,2-dicianovinil)(2-piri- dil)tiocarbamato	75	
	N-(triclorometiltio)- <u>m</u> -toluidinme tilenmalononitrilo	95	30
15	N-(triclorometiltio)- <u>p</u> -toluidinme tilenmalononitrilo	80	30
	N-(triclorometiltio)-2-etilanilinometil enmalononitrilo	85	35
20	N-(triclorometiltio)- <u>o</u> -anisidinme tilenmalononitrilo	96	70
	N-(triclorometiltio)-2,6-xilidinme tilenmalononitrilo	97	75

Ejemplos 61-64

25 Se rociaron suspensiones acuosas que contenían

419366 29 113



500 y 125 ppm de los compuestos listados a continuación y 125 ppm de condensado de nonilfenol/óxido de etileno como agente humectante, hasta que el follaje estuvo completamente humedecido, sobre plantas jóvenes de habas (Vicia fabae) que tenían dos hojas totalmente abiertas. Después de 24 horas, las plantas tratadas fueron inoculadas con una suspensión acuosa de esporas del organismo patógeno de la mancha del chocolate (Botrytis fabae). Las plantas fueron colocadas entonces en una atmósfera saturada de agua durante cinco días después de lo cual se midió la incidencia de la enfermedad provocada por los hongos. El tanto por ciento de represión de la enfermedad en comparación con plantas tratadas idénticamente, excepto que fueron rociadas con una solución del agente humectante solo, está tabulado a continuación:

<u>Compuesto</u>	<u>500 ppm</u>	<u>125 ppm</u>
N-(triclorometiltio)anilino- tilenmalononitrilo	80	40
N-(triclorometiltio)-o-tolui- dinmetilenmalononitrilo	84	80
(2,2-dicianovinil)(5-cloro-2-piri- dil)carbamato de metilo	80	50
(2,2-dicianovinil)(5-cloro-2-piri- dil)carbamato de etilo	75	45

25



419366

Ejemplos 65-75

Se rociaron suspensiones acuosas que contenían las cantidades de los compuestos enumerados a continuación y 125 ppm de condensado de nonilfenol/óxido de etileno como agente humectante, hasta que el follaje estuvo completamente humedecido, sobre plantas jóvenes de judías de Francia (Phaseolus vulgaris) que tenían dos hojas totalmente abiertas. Después de 24 horas, las plantas tratadas fueron inoculadas con una suspensión acuosa de esporas del organismo patógeno tizón de la judía (Uromyces phaseoli). Las plantas se colocaron entonces en una atmósfera saturada de agua durante 24 horas y después se mantuvieron en una habitación con condiciones ambientales controladas (temperatura 18°, humedad relativa 80-90%) durante 14 días, después de lo cual se midió la incidencia de la enfermedad ocasionada por los hongos. El tanto por ciento de represión de la enfermedad en comparación con plantas tratadas idénticamente, excepto que fueron rociadas con una solución del agente humectante solo, está tabulado a continuación.



419366



	ble moliendo al aire en un molino de energía hidráulica:	
	N-(triclorometiltio)anilinometilenmalononitrilo	25%
	Sal sódica de lignina sulfonada ('Reax 45L')	5%
	Caolín	<u>70%</u>
5		<u>100%</u>
	N-(triclorometiltio)- <u>o</u> -toluidinometilenmalono	
	nitrilo	25%
	Sal sódica de lignina sulfonada ('Reax 45L')	5%
	Caolín	<u>70%</u>
10		<u>100%</u>
	N-(triclorometiltio)- <u>o</u> -anisidinmetilenmalono	
	nitrilo	25%
	Sal sódica de lignina sulfonada ('Reax 45L')	3%
	Sal sódica de condensado de formaldehído con	
15	una mezcla de ácido fenolsulfónico y ácido	
	cresolsulfónico	5%
	Tierra de diatomeas calcinada	<u>67%</u>
		<u>100%</u>
	N-(triclorometiltio)-2,4-xilidinmetilenmalono	
20	nitrilo	20%
	Sal sódica de lignina sulfonada ('Reax 45L')	5%
	Caolín	<u>75%</u>
		<u>100%</u>
25		

419366



S-etil( <u>m</u> -clorofenil)(2,2-dicianovinil)tiocarbamato	20%
Sal sódica de lignina sulfonada ('Reax 45L')	5%
Caolín	<u>75%</u>
	<u>100%</u>

5

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 6 de Octubre de 1.972, bajo el número 46180/72, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

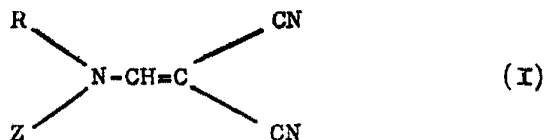
REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para preparar un compuesto de aminometilenmalononitrilo de fórmula



25

20-11-73

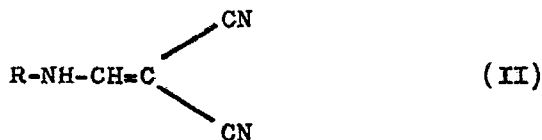
-25-

*207*

419366



en la que R representa arilo, arilo sustituido, alcoholo, alcoholo sustituido, aralcoholo, aralcoholo sustituido, un grupo heterocíclico unido por medio de un átomo de carbono en el grupo, o un grupo heterocíclico sustituido unido por medio de un átomo de carbono en el grupo; y Z representa triclorometiltio, diclorofluorometiltio,  $R'-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$  ó  $R'-S-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ , en donde R' representa alcoholo, alcoholo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralcoholo o aralcoholo sustituido, cuyo procedimiento se caracteriza por hacer reaccionar un derivado de aminometilenmalononitrilo de fórmula



15

con un haluro de fórmula ZX en presencia de una base, o una sal del derivado con el haluro, donde R y Z son como se ha definido anteriormente y X representa un átomo de halógeno.

20

2\*.- Un procedimiento para preparar un compuesto de aminometilenmalononitrilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

*Res*

419366



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

29 NOV. 1973

Madrid,

P.A. *Arbe*

20-11-73

-27-

LFG/09