



ES	11	NUMERO	A1
	21	438939	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 24 31 407.6	29 de junio de 1974		ALEMANIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D//A01N		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR TRIAZOLIL-ALCANONAS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana.

77	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

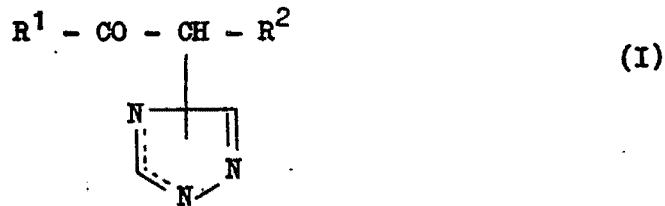
CONCEDIDA
21 ENE. 1977

**POOR
QUALITY**

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar triazolil-alcanonas con actividad fungicida.

Ya se dió a conocer que tritil-imidazoles y tritil-1,2,4-triazoles, tales como trifenilimidazol y trifenil-1,2,4-triazol, tienen una gran eficacia fungicida (compárese: Patente norteamericana No. 3.321.366 y Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana No. 1.795.249). Su efecto sin embargo, particularmente en bajas cantidades y concentraciones de aplicación, no siempre es del todo satisfactorio.

Se ha encontrado que las nuevas triazolil-alcanonas de la fórmula general



en la que R^1 es alquilo, cicloalquilo, arilo y arilo sustituido, R^2 es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo y arilo sustituido, y además R^1 y R^2 , en el caso dado, pueden estar ciclizados para formar un anillo alifático, y sus sales muestran fuertes propiedades fungicidas.

Además, se ha encontrado que se obtienen las triazolil-alcanonas, respectivamente sus sales, si cetonas halogenadas de la fórmula



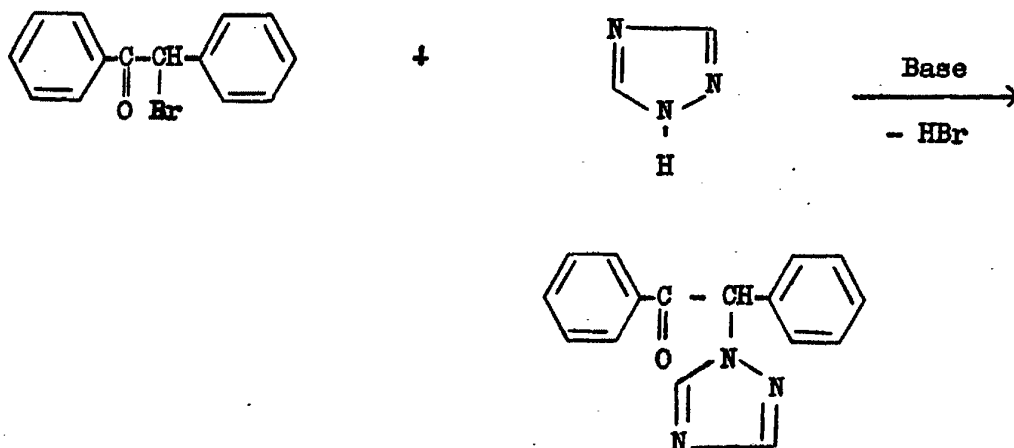
en donde R^1 y R^2 tienen los significados arriba indicados y Hal representa cloro y bromo, se hacen reaccionar con 1,2,4-triazo-

les, eventualmente en presencia de un agente ligador de ácidos y eventualmente en presencia de un diluyente.

5 Los derivados del 1,2,4-triazol, son aquellos en los cuales el radical azol puede estar enlazado en la posición 1 ó en la posición 4.

Sorprendentemente, las sustancias activas según el invento muestran un efecto fungicida considerablemente superior a aquél de los compuestos, a saber, trifenilimidazol y trifenil-1,2,4-triazol, conocidos del estado de la técnica. Por consiguiente, las sustancias activas según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

15 Si, como sustancias de partida, se emplean (*w*-bromo)-(*w*-fenil)-acetofenona y 1,2,4-triazol, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Las cetonas halogenadas a emplear como sustancias de partida para el procedimiento de la invención, están definidas en forma general por la fórmula (II). En esta fórmula, R¹ y R² representan preferiblemente alquilo lineal o ramificado con hasta 6, particularmente con hasta 4 átomos de carbono, mencionándose como ejemplos: metilo, etilo, isopropilo y ter-butilo; ad

más, cicloalquilo con preferiblemente 3 a 8, particularmente 5 y 6 átomos de carbono, mencionándose a título de ejemplo ciclohexilo; además, preferiblemente fenilo que, de preferencia, puede llevar los siguientes sustituyentes: alquilo y alcoxi, cada uno con hasta 4, particularmente con hasta 2 átomos de carbono, mencionándose como ejemplos el grupo metilo y el grupo metoxi; además, halogenoalquilo con hasta 4 átomos de carbono y con hasta 5 átomos de halógeno, particularmente con hasta 2 átomos de carbono y con hasta 3 átomos de halógeno iguales o diferentes, siendo los halógenos particularmente fluor y cloro, mencionándose a título de ejemplo trifluormetilo; además, halógeno, particularmente fluor y cloro; además, preferiblemente ciano y nitro; además, dialquilamino con hasta 4, particularmente con hasta 2 átomos de carbono por grupo alquilo; además, alcoxicarbonilo con 2 a 4, particularmente 2 a 3 átomos de átomos de carbono, tal como por ejemplo, metoxi- o etoxycarbonilo; además, preferiblemente alquilsulfonilo y halogenoalquilsulfonilo, cada uno con hasta 4, particularmente con hasta 2 átomos de carbono, y en el último caso con hasta 5, particularmente con hasta 3 átomos de halógeno iguales o diferentes, tales como particularmente átomos de fluor o cloro, mencionándose como ejemplos metilsulfonilo y trifluormetilsulfonilo; además, también fenilo y clorofenilo como sustituyentes en el fenilo y finalmente todavía preferiblemente bencilo, clorobencilo y feniletilo. De preferencia, R¹ y R² todavía representan conjuntamente el grupo -(CH₂)₃ y el grupo -(CH₂)₄. Además, el radical R² representa todavía solo preferiblemente hidrógeno.

Como sustancias de partida de la fórmula (II), a título de ejemplo, sean mencionadas:

1-bromo-1-fenil-3,3-dimetil-butan-2-ona,

- 1-bromo-1-(4'-clorofenil)-3,3-dimetil-butan-2-ona,
1-bromo-1-(3'-clorofenil)-3,3-dimetil-butan-2-ona,
1-bromo-1-(2',4'-diclorofenil)-3,3-dimetil-butan-2-ona,
1-bromo-1-(2',6'-diclorofenil)-3,3-dimetil-butan-2-ona,
5 1-bromo-1-(2',5'-diclorofenil)-3,3-dimetil-butan-2-ona,
1-bromo-1-(4'-metoxifenil)-3,3-dimetil-butan-2-ona,
1-bromo-1-fenil-propan-2-ona,
1-bromo-1-(2'-metilfenil)-propan-2-ona,
1-bromo-1-(2'-metil-4'-clorofenil)-propan-2-ona,
10 1-bromo-1-(4'-trifluormetilfenil)-propan-2-ona,
1-bromo-1-(4'-nitrofenil)-propan-2-ona,
ω-bromo-ω-metil-acetofenona,
ω-bromo-ω-fenil-acetofenona,
ω-bromo-acetofenona,
15 ω-bromo-ω-(4'-clorofenil)-acetofenona,
ω-cloro-ω-(3'-clorofenil)-acetofenona,
ω-bromo-ω-(2',4'-diclorofenil)-acetofenona,
ω-bromo-ω-(4'-metilfenil)-acetofenona,
ω-cloro-ω-(2'-cloro-4'-metil-fenil)-acetofenona,
20 ω-cloro-ω-(2'-metil-4'-cloro-fenil)-acetofenona,
ω-bromo-ω-(2'-metilfenil)-acetofenona,
ω-cloro-ω-(2',4'-diclorofenil)-4-cloroacetofenona,
ω-cloro-ω-metil-2,4-dicloroacetofenona,
ω-bromo-ω-(4'-clorofenil)-4-fluoroacetofenona,
25 ω-bromo-3-cloroacetofenona,
ω-bromo-3-trifluormetilacetofenona,
ω-cloro-3,4-dicloroacetofenona,
ω-cloro-4-metoxiacetofenona.

Las cetonas halogenadas de la fórmula (II) aplicables
30 según el invento son conocidas (compárese: Bulletin de la Socié-

té Chimique de France 1955, páginas 1363 a 1383). Las aún no conocidas pueden producirse según los procedimientos ahí descritos; compárese al respecto también las indicaciones en los ejemplos de preparación.

5 Como sales de los compuestos de la fórmula (I) entran en consideración sales con ácidos fisiológicamente tolerables. A éstos pertenecen preferiblemente los ácidos halogenhídricos, tales como por ejemplo, el ácido clorhídrico y el ácido bromhídrico, particularmente el ácido clorhídrico; los ácidos fosfórico, 10 nítrico, carboxílicos mono y bifuncionales e hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo, los ácidos acético, maléico, succínico, fumárico, tartárico, cítrico, salicílico, sórbico, láctico y 1,5-naftaleno-disulfónico.

15 Para la reacción según el invento, como diluyentes entran en consideración disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen preferiblemente cetonas, tales como dietilcetona, particularmente acetona y metiletilcetona; nitrilos, tales como propionitrilo, particularmente acetonitrilo; alcoholes, tales como etanol o isopropanol; éteres, tales como tetrahidrofurano o dioxano; 20 benceno; formamidas, tales como particularmente dimetilformamida; e hidrocarburos halogenados.

25 La reacción según el procedimiento de la invención es llevada a cabo en presencia de un agente ligador de ácidos. Pueden agregarse todos los agentes ligadores de ácidos usualmente aplicables tanto inorgánicos como orgánicos, tales como carbonatos de álcali, por ejemplo, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de sodio e hidrógeno, o tales como alquilaminas terciarias de bajo peso molecular, cicloalquilaminas o aralquilaminas, por ejemplo, trietilamina, dimetilbencilciclohexilamina; 30 o tales como piridina o diazabicyclooctano.

Las temperaturas de reacción en el procedimiento de la invención pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre unos 20 y unos 150^o C, preferiblemente entre 60 y 120^oC. En la presencia de un disolvente se trabaja convenientemente a la temperatura de ebullición del respectivo disolvente.

En la realización del procedimiento según la invención por 1 mol de los compuestos de la fórmula (II) se aplican preferiblemente 2 moles de triazol y 1 mol de agente ligador de ácidos; un déficit, respectivamente un exceso, de hasta un 20 % es admisible. Para el aislamiento de los compuestos de la fórmula (I), el disolvente es eliminado por destilación, el residuo es recogido con un disolvente orgánico y lavado con agua. La fase orgánica es secada con sulfato de sodio y librado del disolvente en vacío. El residuo es purificado por destilación o por recristalización.

Como sustancias particularmente eficaces sean mencionadas la ω -[1,2,4-triazolil-(1)]-2,4-dicloroacetofenona y el correspondiente nitrato.

Las sustancias activas según el invento muestran un fuerte efecto fungitóxico. No dañan las plantas cultivadas en las concentraciones necesarias para combatir hongos. Por estas razones son apropiadas para el empleo como agentes protectores de plantas para combatir hongos. Los agentes fungitóxicos en la tarea de la protección de plantas son aplicados para combatir arquimicetos, hifomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y hongos imperfectos.

Las sustancias activas según el invento tienen un amplio espectro de acción y pueden ser aplicadas contra hongos parasitarios que atacan las partes de plantas crecidas encima del

suelo o que atacan las plantas desde el suelo, así como contra agentes fitopatógenos transferibles por las semillas. Desarrollan una eficacia particularmente buena contra hongos parasitarios sobre partes de planta crecidas encima del suelo, tales como especies de *Erysiphe*, especies de *Podosphaera* y especies de *Venturia*, por ejemplo, contra agentes provocadores del añuble de manzanos (*Podosphaera leucotricha*), de la costra de manzanos (*Fusicladium dendriticum*) y del verdadero añuble de los pepinos (*Erysiphe cichoracearum*). Además muestran una alta eficacia contra enfermedades de cereales.

Ha de hacerse resaltar que las sustancias activas según el invento no solamente ejercen un efecto protector, sino que también pueden ser aplicadas con efecto sistemático. Así se logra proteger las plantas contra su ataque por hongos, de tal manera que se suministra la sustancia activa a las partes de planta crecidas encima del suelo, por vía del suelo, por vía de los plantones o por vía de las semillas. Como agentes protectores de plantas, las sustancias activas según el invento pueden ser empleadas para la desinfección de semillas y para el tratamiento de partes de planta crecidas encima del suelo.

Las sustancias según el invento son bien tolerables por las plantas. Tienen tan solo una baja toxicidad para animales de sangre caliente, y gracias a su olor insignificante y a su buena tolerabilidad por la piel humana, no son desagradables en su manejo.

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, por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale

decir, disolventes líquidos, gases licuados puestos bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo, también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: Hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; 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 o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; bajo diluyentes o vehículos gaseosos licuados se entienden tales líquidos que son gaseosos a la temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo, gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, por ejemplo, freón; como vehículos sólidos entran en consideración: minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita y tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; entran en consideración como emulsivos y/o agentes espumantes: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, éter alquilarilpoliglicólico, sulfonatos alquílicos, sulfatos alquílicos, sulfonatos arílicos, así como hidrolizados de albúmina, y como agentes dispersantes: por

ejemplo, lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

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

Las formulaciones contienen generalmente entre 0,1 y 95 %, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso de sustancia activa.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones y de las formas de aplicación preparadas de las últimas por dilución ulterior, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en estado listo para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo, por riego, rociada, pulverización, espolvoreo, desinfección en seco, en húmedo, en mojado o en pasta fangosa o por incrustación.

En la aplicación como fungicidas para el tratamiento de las hojas, las concentraciones de sustancia activa en las formas de aplicación, pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, están entre 0,1 y 0,00001 %, preferiblemente entre 0,05 y 0,0001 % en peso.

En el tratamiento de semillas, generalmente se necesitan cantidades de sustancia activa de 0,001 a 50 g/kg de semillas, preferiblemente de 0,01 a 10 g/kg.

Para el tratamiento del suelo son necesarias cantidades de sustancia activa de 1 a 1000 g, preferiblemente de 10 a 200 g/m³ de tierra.

Las sustancias activas tienen también una eficacia microbici-
da. A concentraciones un poco más elevadas existen tam-
bién propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas.

Las múltiples posibilidades de aplicación surgen de
los siguientes ejemplos.

Ejemplo A

Ensayo con Erysiphe / efecto sistemático

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

Ag. dispersante: 0,3 partes en peso de éter alquilaril-poligli-
cólico

Agua 95 partes en peso.

Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria
para la deseada concentración de la sustancia activa en el lí-
quido de riego, con la cantidad indicada del disolvente y se di-
luye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contie-
ne el aditivo mencionado.

Plantas de pepino cultivadas en tierra universal, en
su estado de desarrollo de 1 a 2 hojas, dentro de una semana
son regadas tres veces, cada vez con 10 cm³ del líquido de rie-
go en la concentración de sustancia activa indicada calculada
sobre 100 cm³ de tierra.

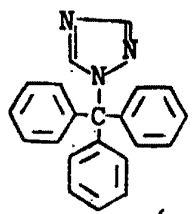
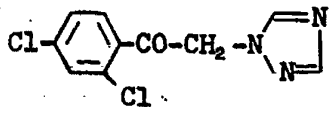
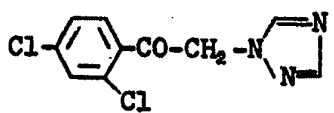
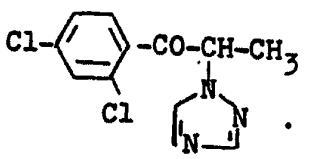
Las plantas así tratadas, después del tratamiento,
son inoculadas con conidias del hongo Erysiphe cichoracearum.
Subsiguientemente se colocan las plantas en el invernáculo a
23-24°C y una humedad relativa del aire de 70 %. Al cabo de
12 días se determina el ataque en las plantas de pepino en % de
aquél en las plantas testigos no tratadas, pero también inocu-
ladas, significando 0 % ningún ataque y 100 % un ataque exac-
tamente igual a aquél en las plantas testigos.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los re

sultados surgen de la siguiente tabla:

T A B L A A

Ensayo con Erysiphe / efecto sistemático

5	Sustancia activa	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de 25 ppm
10	 <p>(conocido)</p>	87
15	 <p>.. HNO₃</p>	1
20		1
25	 <p>. HCl . H₂O</p>	0

Ejemplo B Ensayo con Podosphaera / efecto sistemático

Disolvente : 4,7 partes en peso de acetona

Ag. dispersante: 0,3 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico

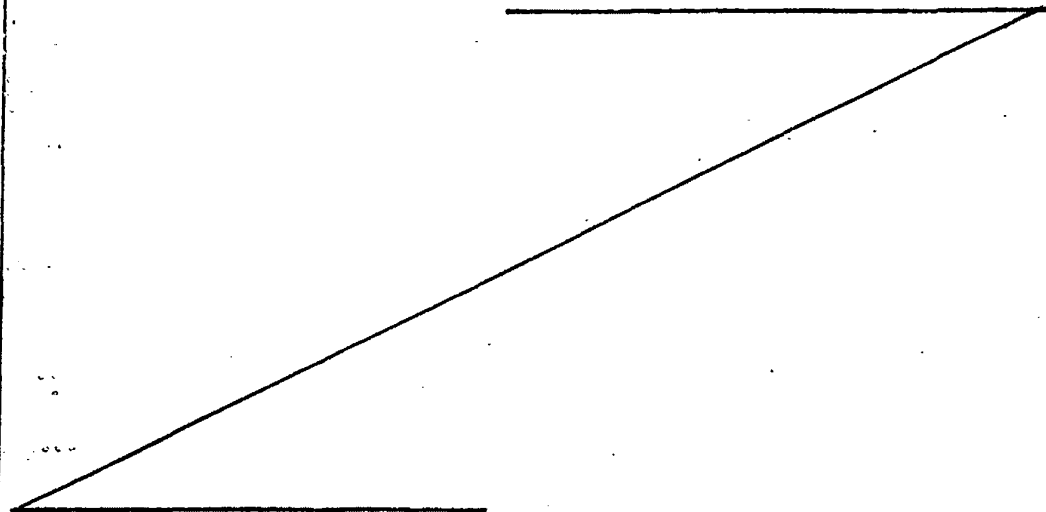
30 Agua : 95 partes en peso

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

Manzanos nacidos de semillas cultivados en tierra universal en el estado de desarrollo de 3 a 4 hojas, son regados dentro de una semana una vez con 20 cm³ del líquido de riego en la concentración indicada de la sustancia activa, calculada sobre 100 cm³ de tierra. Las plantas así tratadas, después del tratamiento, son inoculadas con conidias de *Podosphaera leucotricha*, y son colocadas en un invernáculo con una temperatura de 21-23°C y una humedad relativa de aire de aproximadamente 70 %. A los 10 días de la incubación, se determina el ataque en los manzanitos en % de aquél en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas.

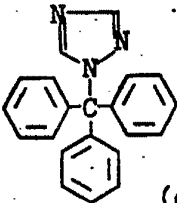
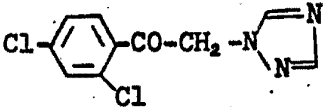
0 % significa ningún ataque, 100 % significa un ataque exactamente igual a aquél en las plantas testigos inoculadas.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:



T A B L A B

Ensayo con *Podosphaera* / efecto sistemático

Sustancia activa	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de 25 ppm
<div style="text-align: center;">  <p>(conocido)</p> </div>	100
<div style="text-align: center;">  </div>	1

Ejemplo C

Ensayo con *Podosphaera* (añublo de manzanos)/efecto protectorio

Disolvente : 4,7 partes en peso de acetona

Emulsivo : 0,3 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico

Agua : 95 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 el aditivo mencionado.

La preparación es rociada sobre manzanos jóvenes nacidos de semillas en su estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, hasta el grado de mojadura de formación de gotas. Las plantas permanecen por 24 horas a 20°C y una humedad relativa de aire en 70 % en el invernáculo. Subsiguientemente son inoculadas por

espolvoreo con conidias del agente provocador del añublo de manzanos (*Podosphaera leucotricha*) y colocadas en un invernáculo con una temperatura de 21-23^o C y una humedad relativa de aire de aproximadamente 70 %.

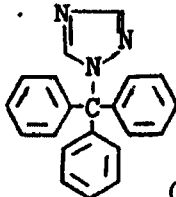
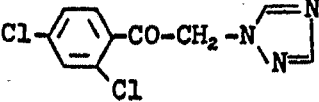
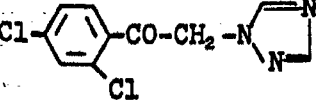
5 A los 10 días de la inoculación, se determina el ataque en los manzanitos en % de aquél en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas, significando 0 % ningún ataque y 100 % un ataque exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

10 Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:

T A B L A C

Ensayo con *Podosphaera* / efecto protectorio

15

Sustancia activa	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de 0,00125 %
 <p>(conocido)</p>	85
 <p>HNO_3</p>	39
	39

30

Ejemplo D

Ensayo con Erysiphe / efecto protectorio

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

Emulsivo : 0,3 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico

5 Agua : 95 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 el aditivo mencionado.

10

Esta preparación es rociada sobre plantas jóvenes de pepino en el estado de desarrollo de unas tres hojas hasta su madurez al grado de formación de gotas. Para secarse, las plantas de pepino permanecen por 24 horas en el invernáculo. Entonces, para su inoculación, se espolvorean conidias del hongo Erysiphe cichoracearum. Subsiguientemente se colocan las plantas en el invernáculo de 23-24°C y de una humedad relativa de aire de aproximadamente 70 %.

15

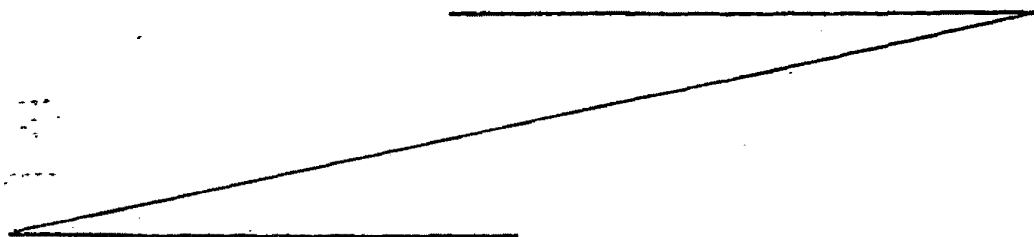
Al cabo de 12 días, se determina el ataque en las plantas de pepino en % de aquél en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas.

20

0 % significa ningún ataque, 100 % significa un ataque exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

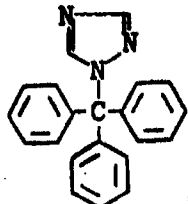
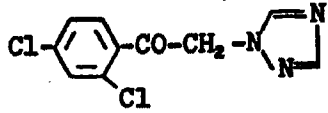
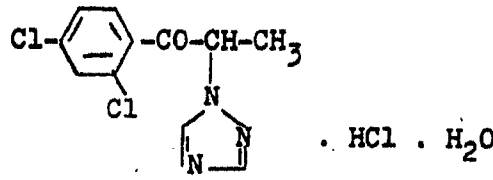
Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:

25



T A B L A D

Ensayo con Erysiphe / efecto protectorio

Sustancia activa	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de 0,00062 %
<p>10</p>  <p>(conocido)</p>	63
<p>15</p> 	46
<p>20</p>  <p>. HCl . H₂O</p>	21 -

Ejemplo E

Ensayo con Fusicladium (costra de manzano)/efecto protectorio

25 Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

Emulsivo : 0,3 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico

Agua : 95 partes en peso

30 Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de rociada con la cantidad indicada del disolvente y se

diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

Con esta preparación se hace la rociada sobre manzanos jóvenes nacidos de semillas en su estado de desarrollo de 4 a 6 hojas hasta su mojadura. Las plantas permanecen en el invernáculo por 24 horas a 20°C y una humedad relativa de aire de 70 %. Subsiguientemente son inoculadas con una suspensión acuosa de conidias del agente provocador de la costra de manzanos (*Fusicladium dendriticum*) y son sometidas a la incubación durante 18 horas en una cámara húmeda a 18-20°C y 100 % de humedad relativa del aire. Entonces las plantas son colocadas nuevamente en el invernáculo por 14 días.

A los 15 días de la inoculación, se determina el ataque en los manzanitos en % de aquél en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas, significando 0 % ningún ataque y 100 % un ataque igual a aquél en las plantas testigos.

Las sustancias activas, sub concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:

T A B L A E

Ensayo con *Fusicladium* /efecto protectorio

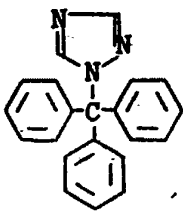
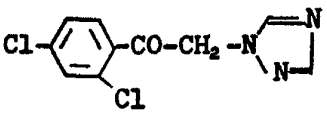
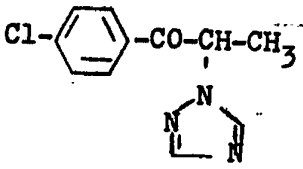
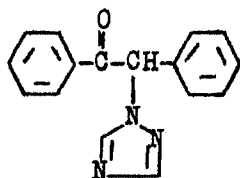
Sustancia activa	Ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de 0,0025 %
 <p>(conocido)</p>	76

TABLA E (Continuación)

Sustancia activa	Ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de 0,0025 %
<div style="text-align: center;">  </div>	22
<div style="text-align: center;">  </div>	71

Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1



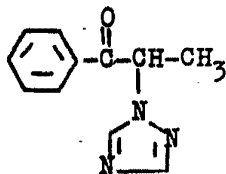
Se disuelven 138 g (0,5 moles) de *w*-bromo-*w*-fenilacetofenona (bromuro de desilo) en 200 ml de dimetilformamida. Se instila esta solución a la temperatura ambiente y bajo refrigeración con agua en una mezcla de 69 g (1 mol) de 1,2,4-triazol y de 51 g (0,5 moles) de trietilamina en 200 ml de dimetilformamida. Se agita todavía durante 15 horas a la temperatura ambiente. Subsiguientemente se vierte la mezcla de reacción en 2,5 litros de agua y se la extrae dos veces con 500 ml de cloroformo. Se lava la solución clorofórmica varias veces con agua y se la

deshidrata con sulfato de sodio. Entonces se elimina el disolvente por destilación en el vacío de un chorro de agua. Se calienta el residuo sólido en 500 ml de ligroina hasta la ebullición. Después de la adición de 500 ml de éster acético, se calienta durante aproximadamente una hora con reflujo. Subsiguientemente se filtra en caliente. En el filtrado que se enfría, se cristaliza el producto final deseado en forma de cristales incoloros. Se obtienen 85 g (65 % de la teoría) de ω -[1,2,4-triazol-(1)]- ω -fenil-acetofenona del P.f. = 110-117°C.

10 Preparación del producto previo:

Se suspenden 196 g (1 mol) de fenil-bencilcetona en un litro de tetracloruro de carbono. En la suspensión se instala una solución de 51 ml (1 mol) de bromo en 50 ml de tetracloruro de carbono bajo irradiación ultravioleta, de tal modo que ocurre un consumo constante. Subsiguientemente se elimina el disolvente por destilación en el vacío de un chorro de agua. Se obtienen 274 g (cuantitativamente) de ω -bromo- ω -fenilacetofenona del P.f. = 48-50°C.

20 Ejemplo 2

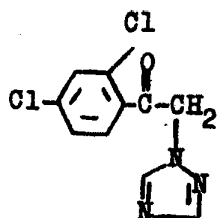


25 Se disuelven 42,6 g (0,2 moles) de ω -bromo-propiofenona en 50 ml de acetona. Se instala esta solución en una suspensión en ebullición con reflujo de 21 g (0,3 moles) de 1,2,4-triazol y de 60 g de carbonato de potasio en 200 ml de acetona. Después de un calentamiento durante 15 horas con reflujo, se filtra la suspensión enfriada; en el vacío de un chorro de agua se

30

libra el filtrado del disolvente y se recoge el residuo en 200 ml de cloruro de metileno, se lo lava dos veces, cada vez con 100 ml de agua, se lo deshidrata con sulfato de sodio y se lo libra del disolvente en el vacío de un chorro de agua. Se disuelve el residuo en 50 ml de éster acético y se mezcla la solución a la temperatura de ebullición con éter diisopropílico hasta el enturbiamiento. Se deja enfriar y se filtra aislando los cristales incoloros precipitados. Se obtienen 32,2 g (80 % de la teoría) de ω -[1,2,4-triazolil-(1)]-propiofenona del P.f. = 89 - 91°C.

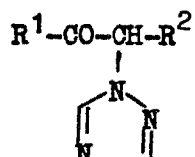
Ejemplo 3



Se disuelven 269 g (1 mol) de ω -bromo-2,4-dicloroacetofenona en 250 ml de acetonitrilo. Se instila esta solución en una suspensión en ebullición con reflujo de 69 g (1 mol) de 1,2,4-triazol y de 150 g de carbonato de potasio en 2 litros de acetonitrilo. Después de un calentamiento durante 18 a 24 horas con reflujo, se filtra la suspensión enfriada, se libra el filtrado del disolvente y se recoge el residuo con éster acético, se lo lava con agua, se lo deshidrata con sulfato de sodio y se elimina el disolvente. El residuo de éster acético se cristaliza al mezclárselo con isopropanol. Después de la recristalización en ligroina/isopropanol, se obtienen 154 g (60 % de la teoría) de ω -[1,2,4-triazolil-(1)]-2,4-dicloroacetofenona del P.f. = 117°C.

Análogamente a los ejemplos precedentes, se obtienen

los siguientes compuestos, citados a título de ejemplo, de la fórmula general



5

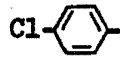
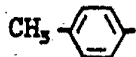


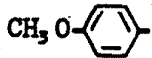
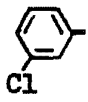
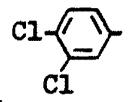

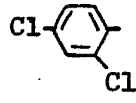
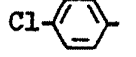
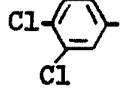
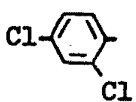
10




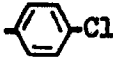
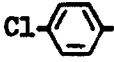

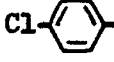
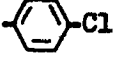

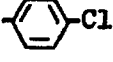
15

20

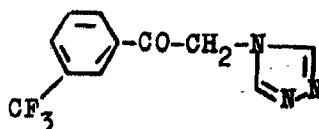
25

30

Ejem- plo No.	R ¹	R ²	P.f. °C
4		H	153
5		H	112
6		H	130
7		H	72
8		H	242 (sal de HCl)
9		H	106
10		H	170
11		H	119
12		H	138 (sal de HNO ₃)
13		CH ₃	76-78
14		CH ₃	166-170 (sal de HCl)
15		CH ₃	153-155

Ejem- plo No.	R ¹	R ²	P.f. °C
16	(CH ₃) ₃ C-		155-157
17	(CH ₃) ₃ C-	H	P.e. 90-95°C/0,02 mm
18	CH ₃		133-138 (sal de HCl)
19			112-122
20			133-134
21			172-180
22			176-177
23	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂		150 (sal de HCl)

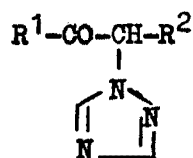
Ejemplo 24

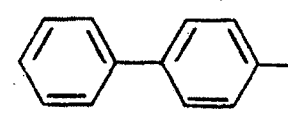
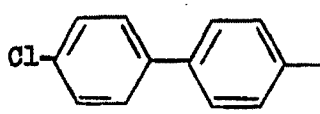


Se disuelven 14 g (0,2 moles) de 1,2,4-triazol y 10,2 g de trietilamina en 250 ml de dimetilformamida. A esta mezcla bien enfriada con agua se agregan gota a gota 26,7g(0,1 mol) de *W*-bromo-3-trifluorometilacetofenona, disueltos en 50 ml de dimetilformamida, bajo agitación. Luego se agita todavía durante varias horas a la temperatura ambiente. Entonces se vierte la mezcla de reacción en 750 ml de agua y subsiguientemente se la agita con cloruro de metileno. La fase orgánica es aislada. El aceite que queda después de la destilación del disolvente, es recogido en éster acético. Esta solución es saturada con ácido clor

hídrico gaseoso. La mezcla de sal no cristalizante que queda después de la destilación del disolvente, es digerida con 200 ml de agua. El componente insoluble en agua contiene el isómero 1,2,4-triazol-(1). El componente hidrosoluble que contiene el isómero 1,2,4-triazolil-(4), es alcalinizado con una solución de sosa y el aceite que se precipita, es recogido en éter. El residuo etéreo, al ser frotado con ligroina, se cristaliza. Después de la recristalización en ligroina/isopropanol, se obtienen 5 g (15 % de la teoría) de ω -[1,2,4-triazolil-(4)]-3-trifluorometilacetofenona del P.f. = 152°C.

Además fueron preparados los siguientes compuestos de la fórmula general

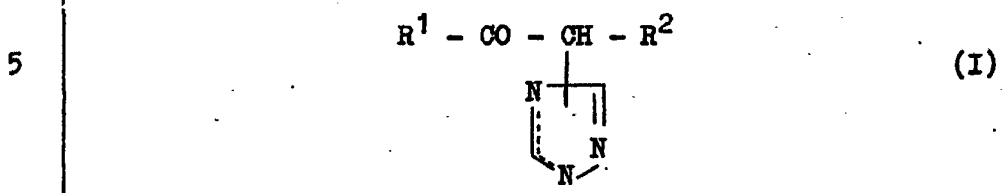


Ejemplo No	R ¹	R ²	P.f. °C
25		H	176
26		H	213

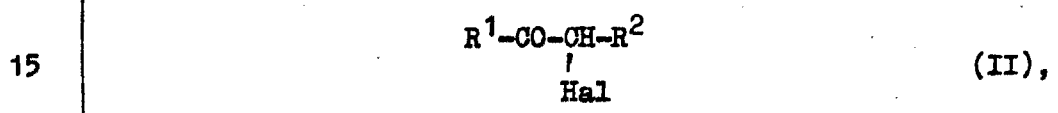
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para preparar triazolil-alcanonas,
de fórmula general



10 en la que R¹ es alquilo, cicloalquilo, arilo y arilo sustituido,
R² es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo y arilo sustitui-
do, y R¹ y R² pueden estar ciclizados para formar eventualmente
un anillo alifático, y sus sales; caracterizado porque cetonas
halogenadas de fórmula



20 en la cual R¹ y R² tienen los significados arriba definidos y
Hal representa cloro o bromo, se hacen reaccionar con 1,2,4-triaz-
oles, eventualmente en presencia de un agente ligador de ácidos
y eventualmente en presencia de un diluyente, a temperaturas en-
tre 20 y 150°C con preferencia entre 60 y 120°C.

2ª.- Procedimiento para preparar triazolil-alcanonas,
tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 24 hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid 14 ENE. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GONZÁLEZ ACEVEDO Y RIVERO
D. E. Espinosa, L. Goata Fernández
[Handwritten signature]