



ESPAÑA

(14) ES	(15) NÚMERO 444.564	(16) A1
(22)	FECHA DE PRESENTACIÓN	

PATENTE DE INVENCION

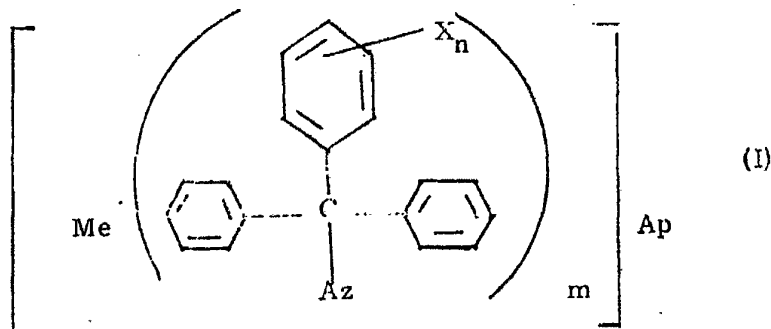
(20) PRIORIDADES: (31) NÚMERO P 25 02 932.7			(32) FECHA 24 de enero de 1.975	(33) PAIS ALEMANIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07 B//A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIÓNARIA		
(54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPLEJOS METALICOS DE N-TRITIL-AZOLES.				
(71) SOLICITANTE (ES) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.				
(72) INVENTOR (ES) Dr. Karl Heinz Büchel; Dr. Paul-Ernst Frohberger; Dr. Helmut Kaspers				
(73) TITULAR (ES)				
(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.				

POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos complejos metálicos de N-tritil-azoles, útiles como fungicidas.

Ya se dió a conocer que N-tritil-imidazoles, tales como N-trifenilmetil-imidazol y 1-(2-clorofenil-difenil-metil)imidazol, tienen una buena eficacia fungicida (compárese: Patente norteamericana No. 3.321.366 y Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.670.976). Además es conocido que sales de N-tritilimidazolio tienen efecto fungicida (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.670.977). Además ya se ha dado a conocer que 1-tritil-1,2,4-triazoles, tales como 1-trifenilmetil-1,2,4-triazol, muestran un buen efecto fungicida (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.795.249). Sin embargo, el efecto de todas esas substancias en bajas cantidades de aplicación no siempre es enteramente satisfactorio. Además, tampoco es siempre totalmente satisfactoria su tolerabilidad por las plantas, al aplicárselos a mayores concentraciones.

Se ha encontrado que los nuevos complejos metálicos de N-tritil-azoles de la fórmula general



1 en la cual representan

Me metal

X halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, alquilo, alcoxi, alquilo, alcoxycarbonilo, halógeno-alquilo y alquilsulfonilo,

5 A_z un radical imidazolilo o 1, 2, 4-triazolilo,

A un anión de un ácido inorgánico,

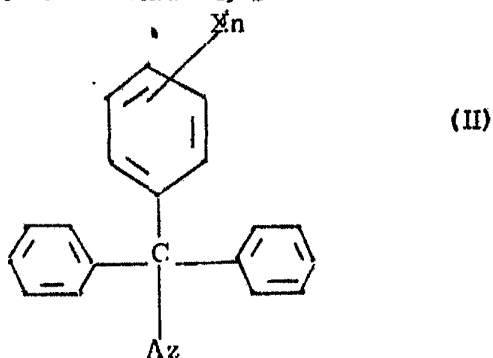
\underline{n} un número entero de 0 a 4,

\underline{m} un número entero de 1 a 4 y

p un número entero de 1 a 6,

10 muestran fuertes propiedades fungicidas.

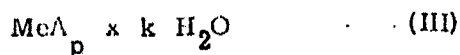
Además se ha encontrado que se obtienen complejos metálicos de la fórmula I, si N-tritil-azoles de la fórmula



en la cual

20 X, A_z y \underline{n} tienen los significados arriba definidos.

se hacen reaccionar en presencia de un disolvente, con sales metálicas de la fórmula



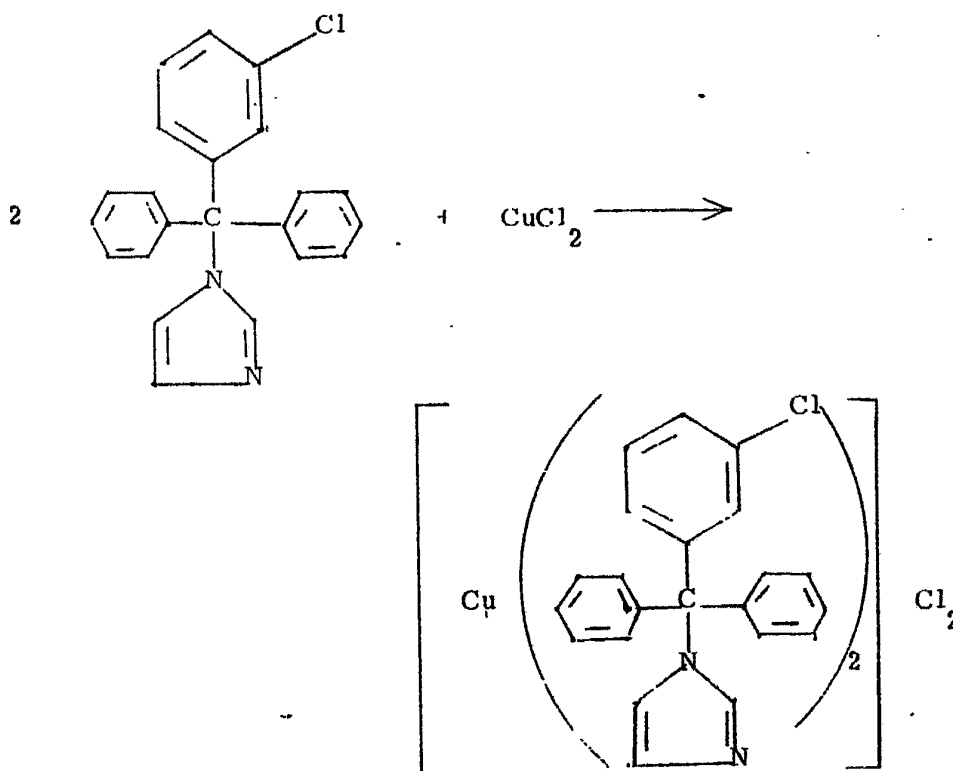
en la cual

k representa un número cualquiera de 1 a 12 y

Me, A y p tienen los significados arriba definidos.

Sorprendentemente, los complejos metálicos de N-tritil-azoles según la invención muestran una eficacia fungicida particularmente contra especies de añublo considerablemente superior a aquella de los 1-tritil-imidazoles y 1-tritil-1, 2, 4-triazoles que son conocidos del estado de la técnica y que son las sustancias activas más parecidas. Por consiguiente las sustancias activas según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

Si, como sustancias de partida, se emplean 1-(m-clorofenil-difenil-metil)-imidazol y cloruro de cobre bivalente, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas



Los N-trítíl-azoles a emplear como substancias de partida, están definidos generalmente por la fórmula (II). En esta fórmula, X representa preferiblemente halógeno, nitro, ciano, hidroxí, alquilo lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, halógeno-alquilo con hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno, tales como particularmente átomos de fluor y de cloro; además, preferiblemente alcoxicarbonilo con en total hasta 5 átomos de carbono; alcoxi y alquiltio, cada uno con hasta 2 átomos de carbono, y finalmente todavía preferiblemente alquilsulfonilo con hasta 2 átomos de carbono. El índice n representa preferiblemente los números de 0 a 3, y A_z tiene el significado indicado en la definición del invento.

Las substancias de partida de la fórmula (II) son conocidas (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1,670,976 o la correspondiente Patente británica No. 1,260,588, Patente norteamericana No. 3,321,366, Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1,795,249 o la correspondiente Patente británica No. 1,237,509, Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2,213,863 o la correspondiente Patente sud-africana No. 73-1981). Substancias de partida aún no conocidas de la fórmula (II) pueden ser obtenidas según los procedimientos ya descritos, haciéndose reaccionar los correspondientes halogenuros de trítilo en presencia de un agente ligador de ácidos y eventualmente en presencia de un diluyente o los correspondientes trítíl-carbinoles en presencia de un diluyente con 1,2,4-triazoles, respectivamente imidazoles.

Como ejemplos de los N-trítíl-azoles a em-

	Z	n	Y	X	n	Y
	2-CN	1	Cl	2-OCH ₃	1	CH
	4-OCH ₃	1	CH	2,6-OCH ₃	2	CH
	3-CO-OCH ₃	1	CH	2-Cl	1	N
	4-CO-OCH ₃	1	CH	3-Cl	1	N
	4-SCH ₃	1	CH	4-Cl	1	N
	3-NO ₂	1	CH	2-Br	1	N
	4-NO ₂	1	CH	3-Br	1	N
10	4-O ₂ S-CH ₃	1	CH	2-F	1	N
	2-OH	1	CH	4-F	1	N
	3-OH	1	CH	2-CF ₃	1	N
	4-OH	1	CH	3-CF ₃	1	N
	2,4-Cl	2	CH	4-CF ₃	1	N
	2,3-Cl	2	CH	2-CH ₃	1	N
	3,4-Cl	2	CH	3-CH ₃	1	N
	2,5-Cl	2	CH	2-CN	1	N
	3,5-Cl	2	CH	3-CN	1	N
	2,6-Cl	2	CH	4-CN	1	N
20	2-CH ₃ , 4-Cl	2	CH	3-NO ₂	1	N
	2-Cl, 4-SC ₂ H ₅	2	CH	3-CO-OCH ₃	1	N
	3-NO ₂ , 4-Cl	2	CH	4-CO-OCH ₃	1	N
	2,4-CH ₃	2	CH	2,4-Cl	2	N
	3,5-CH ₃	2	CH	3,4-Cl	2	N
25	2,3-CH ₃	2	CH	2,5-Cl	2	N
	2,5-CH ₃	2	CH	2-CH ₃ , 4-Cl	2	N

Las sales metálicas además necesarias para la producción de los complejos metálicos, están definidas generalmente por la fórmula (III). Aquí Mc representa preferiblemente metales de los grupos principales II a IV y de los grupos secundarios I, II y IV a VIII, particularmente cobre, zinc, manganeso, magnesio, estaño, hierro y níquel. A representa preferiblemente aniones de cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfato o fosfato. El índice p representa preferiblemente un número entero de 1 a 4 y k cualquiera de los números de 0 a 8.

Las requeridas sales metálicas de la fórmula (III) son compuestos generalmente conocidos hace mucho tiempo y fácilmente obtenibles.

Para la reacción según el invento, como diluyentes entran en consideración agua y todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen preferiblemente alcoholes, tales como metanol y etanol, cetonas tales como por ejemplo acetona, y éteres, tales como por ejemplo éter dietílico y dioxano.

Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y 40°C , preferiblemente entre 15° y 25°C .

En la realización del procedimiento según la invención por 1 mol de la sal metálica (III) se aplica la cantidad estequiométrica (según el grado de oxidación del metal) del compuesto de la fórmula (II). Excesos de esta relación hasta un 20% en moles son posibles sin reducción substancial del rendimiento. La elaboración es efe-

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

5 Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma en si conocida por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos vale decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilización de agua como diluyentes, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como 15 disolventes líquidos entran básicamente en consideración: 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 petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus 20 éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metil-isobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que 25 son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo

1 gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados
por ejemplo freon, como portadores sólidos entran en consideración
minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta,
5 cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minera-
les sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxi-
do de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/o espumantes
entran en consideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales
como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos
de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsul-
10 fonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; 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 subs-
tancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acarici-
15 das, nematocidas, herbicidas selectivos, agentes protectores contra da-
ños causados por aves y pájaros, agentes reguladores del crecimiento
de plantas, sustancias nutritivas para plantas y agentes mejoradores
de la estructura del suelo.

Por lo general, las formulaciones contie-
20 nen entre 0,1 y 95% preferiblemente entre 0,5 y 90% en peso de subs-
tancia activa.

Las sustancias activas pueden ser aplicados ;
como tales, en forma de sus formulaciones o como formas de aplicación
preparadas por dilución ulterior de las últimas, tales como soluciones,
25 emulsiones, suspensiones, polvos, pastas, granulados o preparaciones

1 similares listas para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por riego, rociada, pulverización, espolvoreo, esparcimiento, recubrimiento en seco, en húmedo, en mojado o con pasta fangosa o por incrustación.

En el empleo como fungicida para el tratamiento de hojas, las concentraciones de las sustancias activas en las formas de aplicación pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, están entre 0,1 y 0,00001% en peso, preferiblemente entre 0,05 y 0,001% en peso.

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

La buena eficacia fungicida de las sustancias activas según el invento surge de los siguientes ejemplos.

15 Ejemplo A

Ensayo de tratamiento de brotes/añublo de cereales/efecto protectorio (micosis destructora de hojas)

20 Para la producción de una preparación apropiada de sustancia activa, se incorporan 0,25 partes en peso de sustancia activa en 25 partes en peso de dimetilformamida y 0,06 partes en peso del emulsivo Emulvin W y se agregan 975 partes en peso de agua. Se diluye el concentrado con agua hasta la deseada concentración final del líquido de rociada.

25 Para ensayar la eficacia protectoria, se pulveriza la preparación de sustancia activa sobre plantas jóvenes de ceba-

1 da del tipo Amsel en el estado de desarrollo de una hoja, hasta su mo-
jadura al grado de formación de rocío. Después del secamiento, sobre
las plantas de cebada se espolvorean esporos de *Erysiphe graminis* var.
hordei.

5 Al cabo de un tiempo de espera de 6 días
de las plantas a una temperatura de 21-22°C y a una humedad del aire
de 80-90%, se evalúa la existencia de pústulas de añublo en las plantas.
El grado de ataque es expresado en % del ataque en las plantas testigos
no tratadas, significando 0% ningún ataque y 100% el mismo grado de ata-
10 que que en las plantas testigos no tratadas. La substancia activa es tanto
más eficaz, cuanto menor sea el ataque de herrumbre.

Las substancias activas, sus concentraciones en el líquido de rociada y los grados de ataque surgen de la siguiente
tabla:

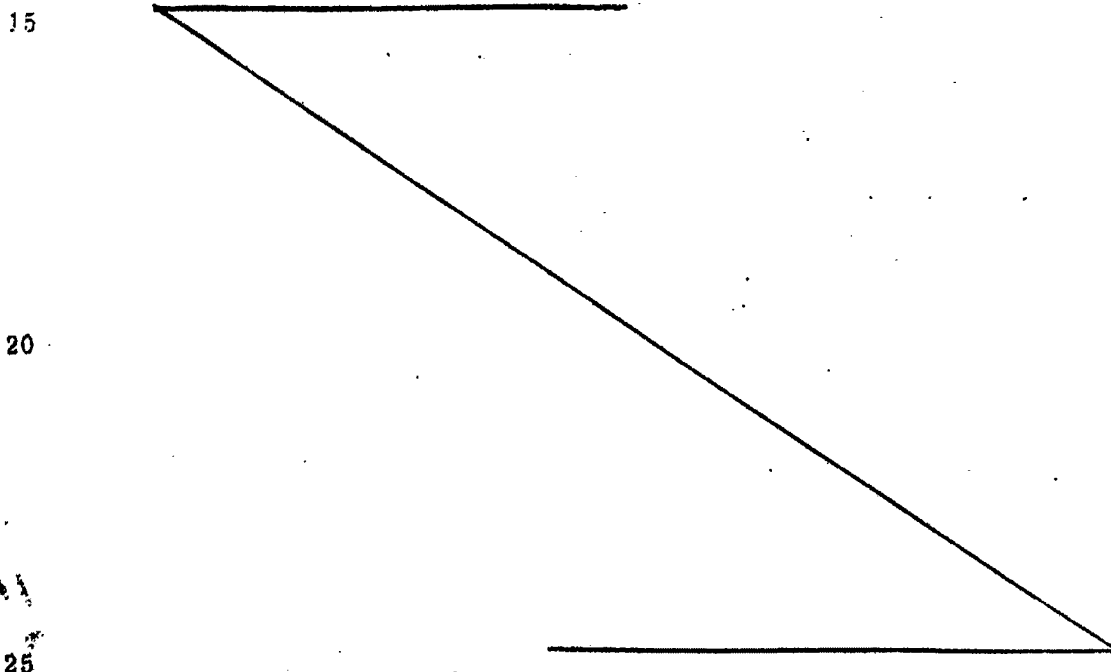


Tabla A

Tratamiento de brotes /añublo de cereales
(efecto protector)

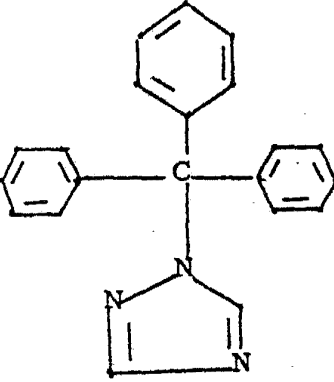
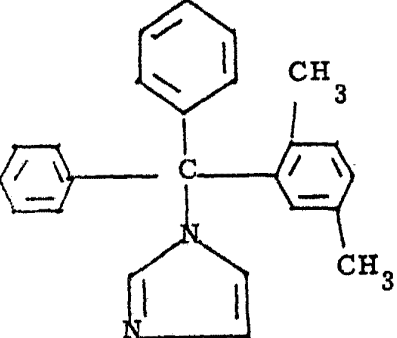
Substancias activas	concentración de la substancia activa en el líquido de rociada en % de peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
<p>sin tratamiento</p>  <p>(conocido)</p>  <p>(conocido)</p>	<p>---</p> <p>0,01 0,0025 0,001</p> <p>0,03 0,01</p>	<p>100</p> <p>50,0 68,8 68,8</p> <p>50,0 77,5</p>

Tabla A (continuación)

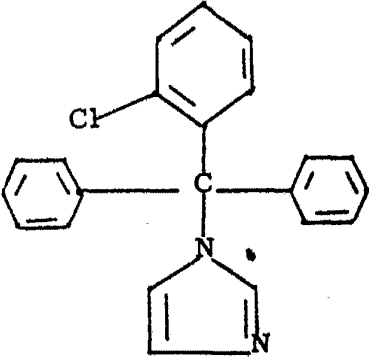
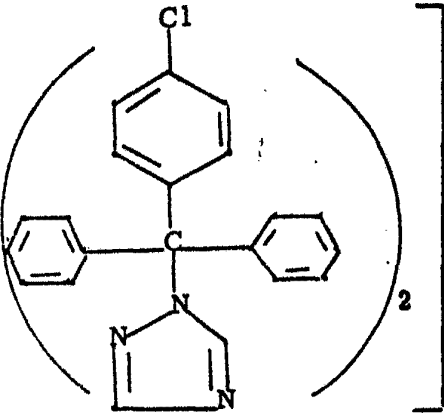
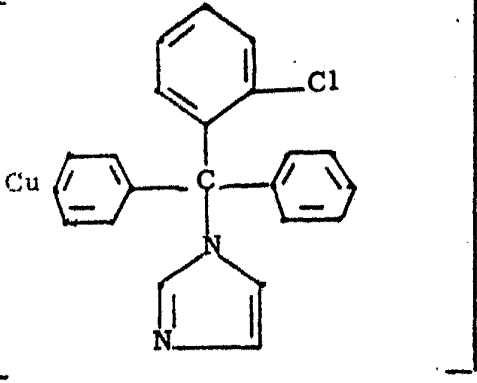
Substancias activas	concentración de la substancia activa en el líquido de rociada en % de peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
 <p>(conocido)</p>	<p>0,01 0,003 0,001</p>	<p>25,0 35,0 85,0</p>
	<p>0,01 0,0025 0,001</p>	<p>0,0 0,0 31,9</p>
	<p>0,0025 0,001</p>	<p>14,4 30,0</p>

Tabla A (continuación)

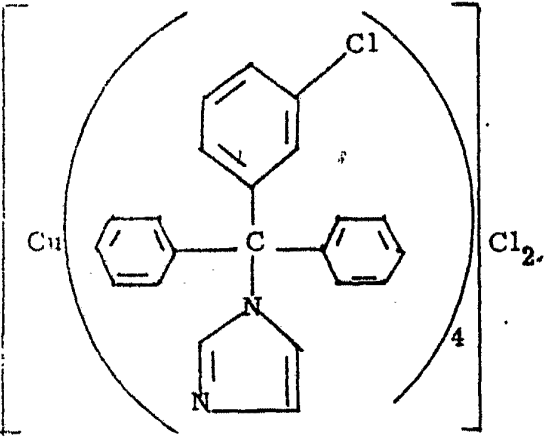
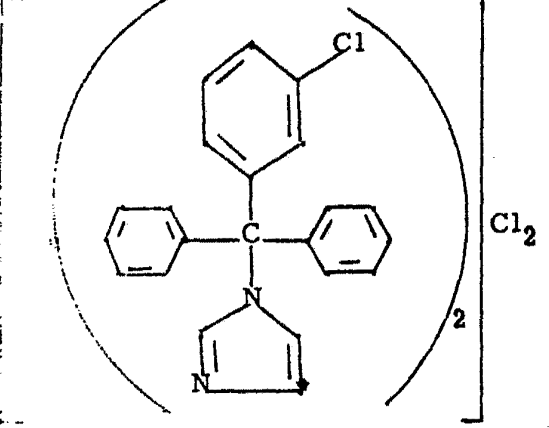
Substancias activas	concentración de la substancia activa en el líquido de rociada en % de peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
	<p>0,01 0,0025</p>	<p>0,0 12,5</p>
	<p>0,025 0,01 0,005 0,0025</p>	<p>0,0 0,0 12,5 31,3</p>

Tabla A (continuación)

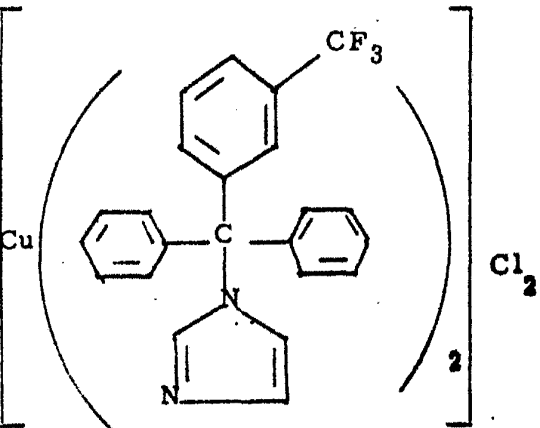
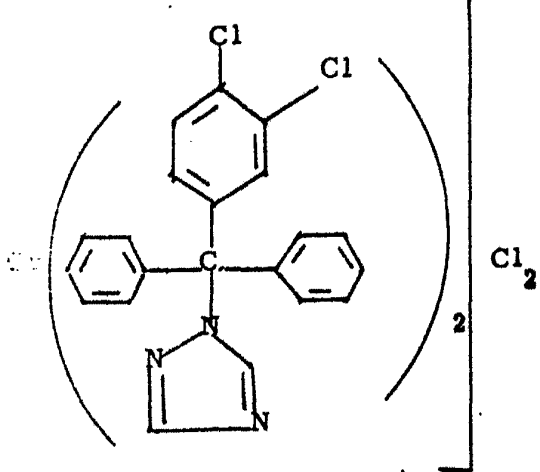
Substancias activas	concentración de la substancia activa en el líquido de rociada en % de peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
 <p>The structure shows a central carbon atom bonded to two phenyl rings and a nitrogen atom of a pyrrole ring. The nitrogen atom is also bonded to a trifluoromethyl group (CF₃). The entire complex is enclosed in large square brackets with a subscript '2' at the bottom right. To the left of the brackets is the label 'Cu' and to the right is 'Cl₂'.</p>	0,01 0,0025	0,0 21,3
 <p>The structure shows a central carbon atom bonded to two phenyl rings and a nitrogen atom of a pyrrole ring. The nitrogen atom is also bonded to a 2,6-dichlorophenyl group. The entire complex is enclosed in large square brackets with a subscript '2' at the bottom right. To the left of the brackets is the label 'Cu' and to the right is 'Cl₂'.</p>	0,01 0,0025	0,0 33,8

Tabla A (continuación)

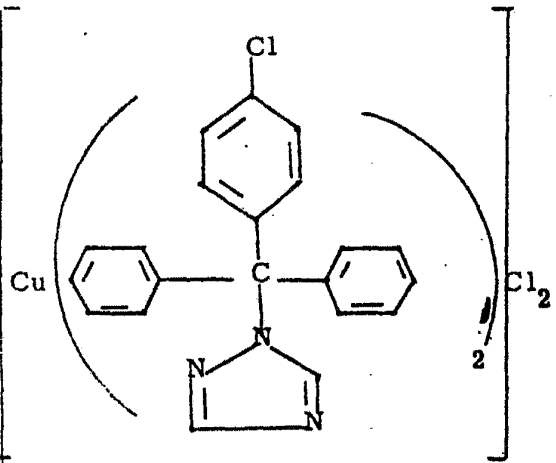
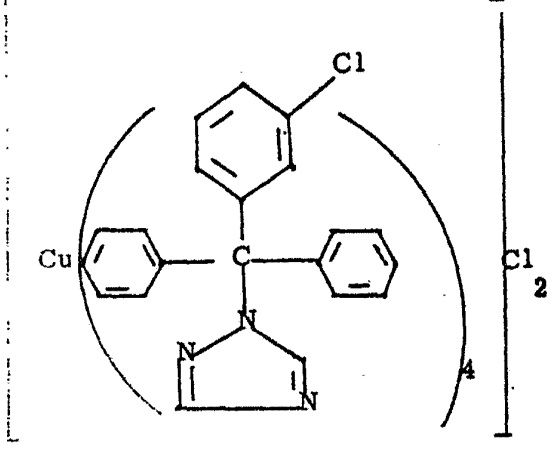
Substancias activas	concentración de la substancia activa en el líquido de rociada en % de peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
	<p>0,01 0,0025</p>	<p>5,0 33,8</p>
	<p>0,01 0,0025 0,001</p>	<p>0,0 0,0 21,3</p>

Tabla A (continuación)

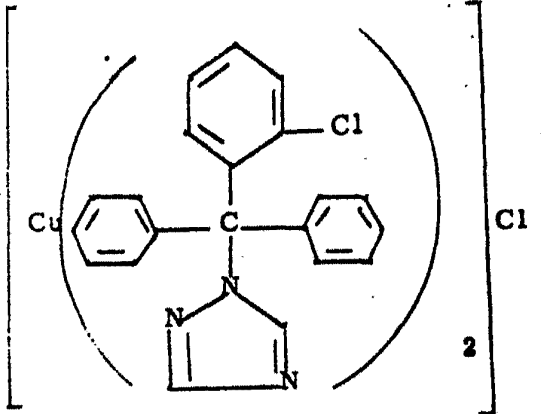
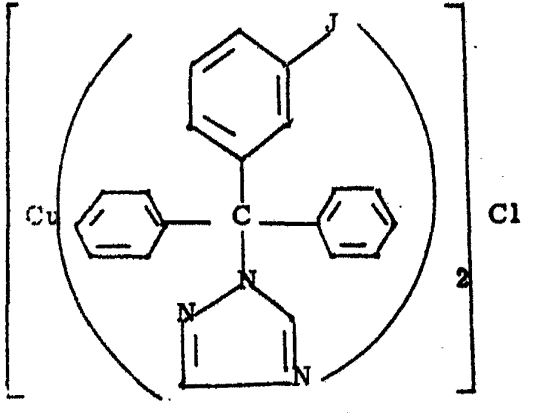
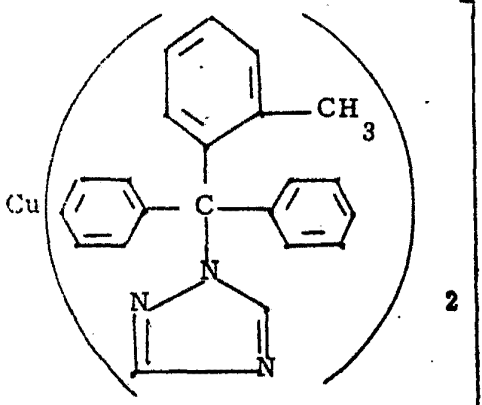
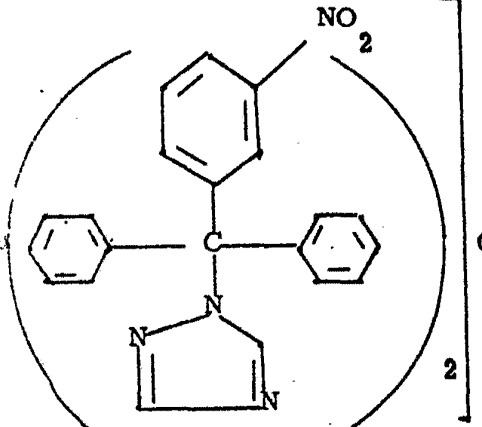
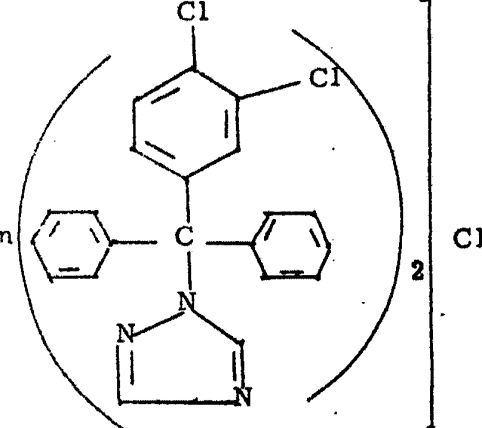
Substancias activas	concentración de la substancia activa en el líquido de rociada en % de peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
	<p>0,01 0,0025 0,001</p>	<p>0,0 5,0 25,0</p>
	<p>0,01 0,0025</p>	<p>0,0 16,3</p>

Tabla A (continuación)

Substancias activas	concentración de la substancia activa en el líquido de rociado en % de peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
	<p>0,01 0,0025 0,001</p>	<p>0,0 11,3 21,3</p>
	<p>0,01 0,0025 0,001</p>	<p>0,0 16,9 41,3</p>
	<p>0,01 0,0025</p>	<p>7,5 25,0</p>

1

Ejemplo B

Ensayo con *Podosphaera* (añublo del manzano)/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

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

15

20

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

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

25

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

Tabla B

Ensayo con Podosphaera/efecto protectorio

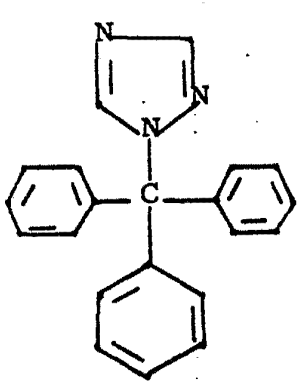
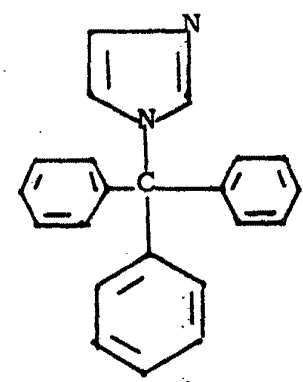
Substancia activa	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la substancia activa de	
	0,0008	0,0005%
 <p>(conocido)</p>	52	--
 <p>(conocido)</p>	a una concentración de la substancia activa de	
	0,00125	0,00062%
	26	41

Tabla B (continuación)

Substancia activa	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de 0,0005
<p data-bbox="231 862 263 907">Cu</p> <div data-bbox="231 638 726 1064"><p data-bbox="742 862 790 907">Cl_2</p></div>	<p data-bbox="1236 851 1284 896">10</p>
<p data-bbox="231 1400 263 1444">Zn</p> <div data-bbox="231 1153 726 1624"><p data-bbox="742 1400 790 1444">Cl_2</p></div>	<p data-bbox="1252 1377 1284 1422">4</p>

Tabla B (continuación)

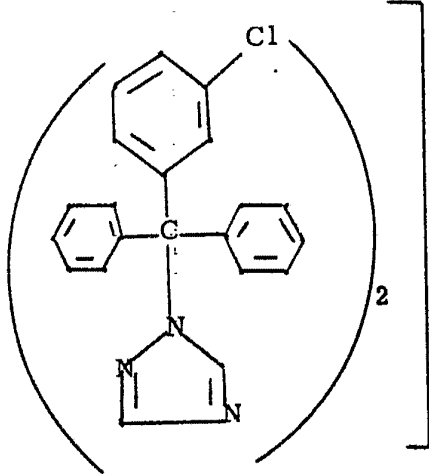
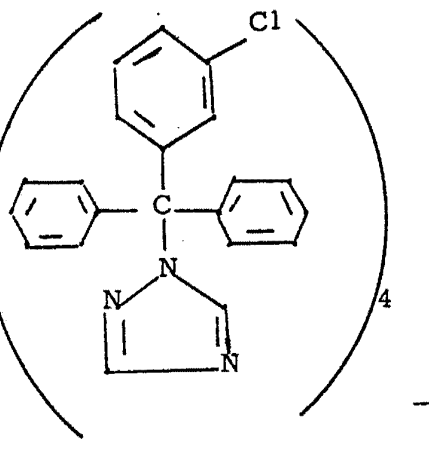
Substancia activa	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la substancia activa de 0,0005
<p data-bbox="263 918 311 952">Zn</p>  <p data-bbox="766 918 813 952">Cl₂</p> <p data-bbox="702 985 726 1019">2</p>	<p data-bbox="1268 907 1292 940">1</p>
<p data-bbox="263 1489 311 1523">Cu</p>  <p data-bbox="766 1545 813 1579">Cl₂</p> <p data-bbox="702 1579 726 1612">4</p>	<p data-bbox="1268 1489 1292 1523">1</p>

Tabla B (continuación)

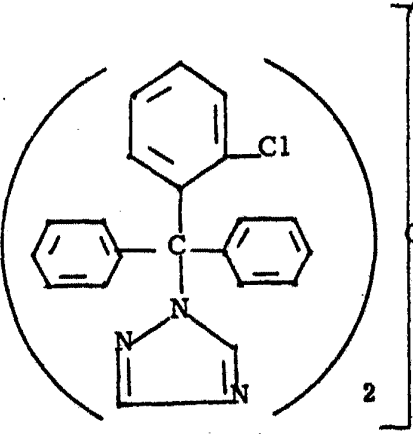
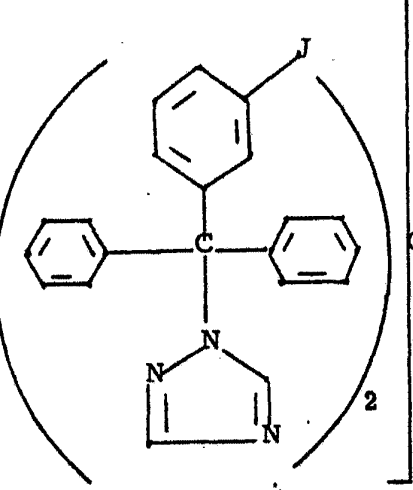
Substancia activa	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la substancia activa de 0,0005
<p data-bbox="276 837 316 869">Cu</p>  <p data-bbox="738 972 778 1003">2</p>	<p data-bbox="1251 824 1291 855">10</p>
<p data-bbox="260 1339 300 1370">Cu</p>  <p data-bbox="692 1496 732 1527">2</p>	<p data-bbox="1267 1326 1291 1357">4</p>

Tabla B (continuación)

Substancia activa	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la substancia activa de	
	0,00125	0,00062
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">Cu</div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="margin-left: 10px;">Cl₂</div> </div>	1	4
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">Cu</div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="margin-left: 10px;">Cl₂</div> </div>	0	1
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">Cu</div> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="margin-left: 10px;">Cl₂</div> </div>	1	--

1

Ejemplo C

Ensayo con Erysiphe

Disolvente : 4,7 partes en peso de acetona

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

5 Agua : 95 partes en peso

10

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

15

La preparación líquida es rociada sobre plantas jóvenes de pepino con aproximadamente tres hojas desarrolladas, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Para su secamiento, las plantas de pepino permanecen en un invernáculo durante 24 horas. Entonces, para su inoculación, sobre las plantas se espolvorean conidias del hongo Erysiphe cichoreacearum. Subsiguientemente se guardan las plantas en el invernáculo a 23-24°C y a una humedad relativa del aire de aproximadamente 75%.

20

Al cabo de 12 días, se determina en las plantas de pepino el ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas. 0% significa ningún ataque; 100% significa que el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

25

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

Tabla C
Ensayo con Erysiphe

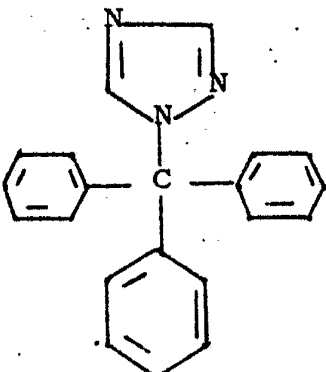
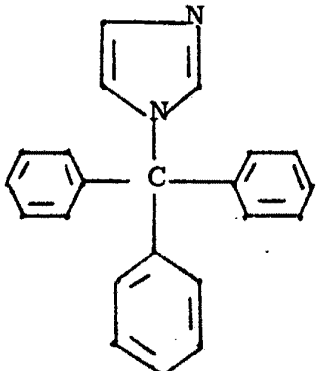
Substancia activa	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la substancia activa	
	0,0002	0,00025
 <p>(conocido)</p>	83	--
 <p>(conocido)</p>	--	34

Tabla C (continuación)

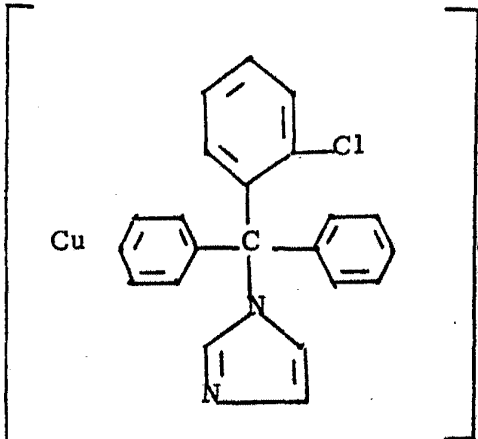
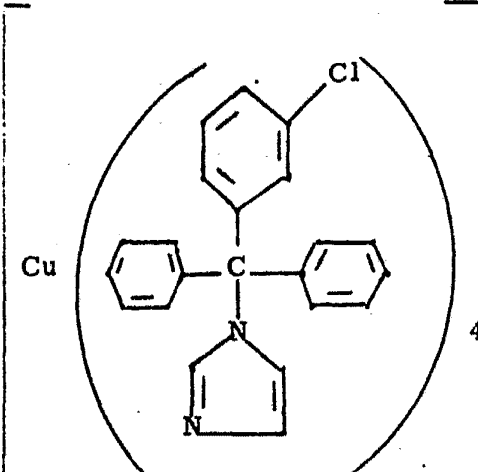
Substancia activa	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la substancia activa	
	0,0002	0,00025
<p>Cu</p>  <p>Cl₂</p>	--	9
<p>Cu</p>  <p>Cl₂ 4</p>	--	2

Tabla C (continuación)

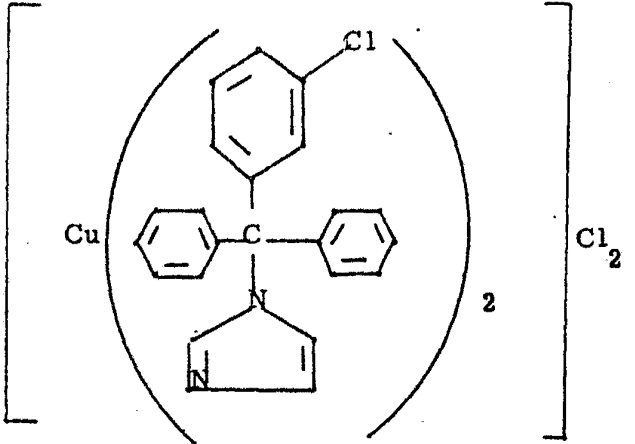
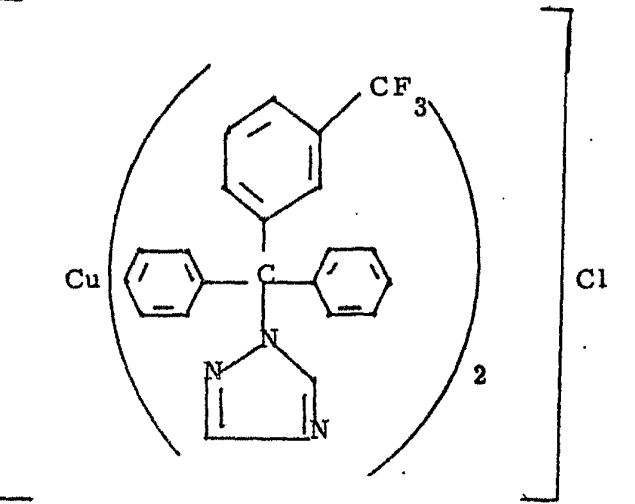
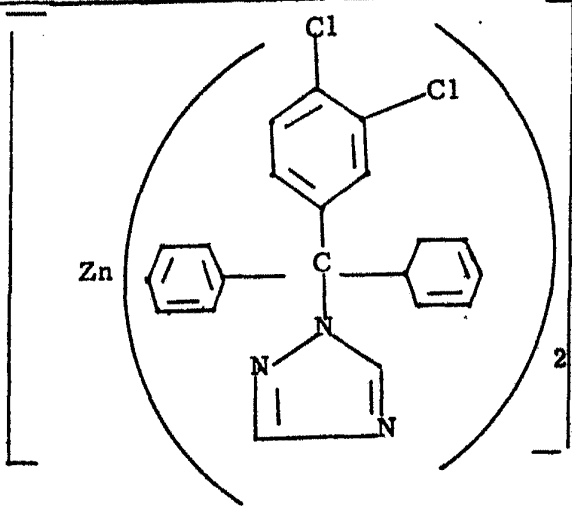
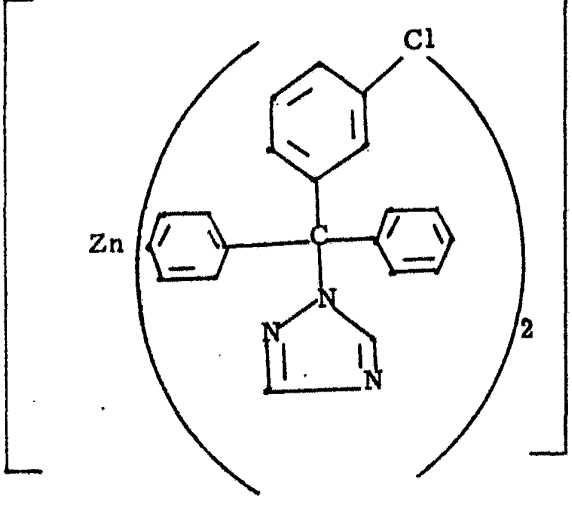
Substancia activa	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la substancia activa	
	0,0002	0,00025
	--	0
<p>a una concentración de la sustancia activa de</p>		0,0001
	2	

Tabla C (continuación)

Substancia activa	a una concentración de la substancia activa de 0,0001
 <p>The structure shows a central carbon atom bonded to two phenyl rings and two chlorine atoms. This carbon is also bonded to the nitrogen atom of an imidazole ring. A zinc atom (Zn) is coordinated to the two phenyl rings. The entire complex is enclosed in a large oval. To the left of the oval is the label 'Zn'. To the right of the oval is the label 'Cl₂'. Below the oval is the number '2'.</p>	19
 <p>The structure shows a central carbon atom bonded to one phenyl ring and one chlorine atom. This carbon is also bonded to the nitrogen atom of an imidazole ring. A zinc atom (Zn) is coordinated to the phenyl ring. The entire complex is enclosed in a large oval. To the left of the oval is the label 'Zn'. To the right of the oval is the label 'Cl'. Below the oval is the number '2'.</p>	1

1

Ejemplo D

Ensayo de crecimiento de micelios

Medio de cultivo empleado:

- 20 partes en peso de agar-agar
- 5 200 partes en peso de agua de cocimiento de papas (patatas)
- 5 partes en peso de malta
- 15 partes en peso de dextrosa
- 5 partes en peso de peptona
- 2 partes en peso de fosfato de sodio e hidrógeno
- 10 0, 3 partes en peso de nitrato de calcio

Proporción de la mezcla de disolvente al medio de cultivo

- 2 partes en peso de la mezcla de disolvente
- 100 partes en peso del medio de cultivo

Composición de la mezcla de disolvente

- 15 0, 19 partes en peso de dimetilformamida o acetona
- 0, 01 parte en peso de emulsivo (éter alquilaril-poliglicólico)
- 1, 80 partes en peso de agua
-

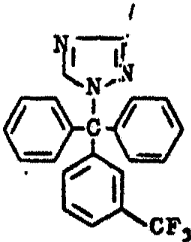
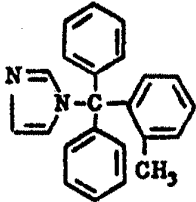
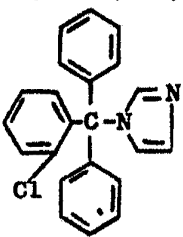
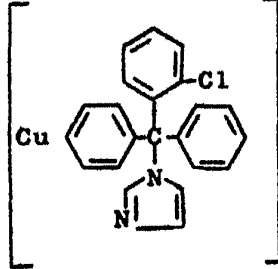
2 partes en peso de mezcla de disolvente:

- 1 = ningún crecimiento de los hongos
- 20 hasta 3 = inhibición muy fuerte del crecimiento
- " 5 = inhibición medio fuerte del crecimiento
- " 7 = inhibición débil del crecimiento
- 9 = crecimiento igual a aquél del testigo no tratado

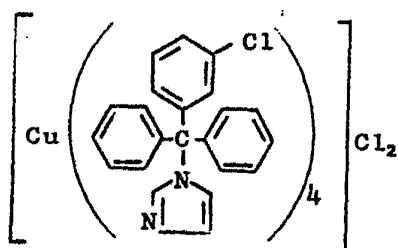
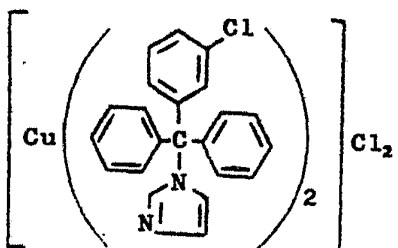
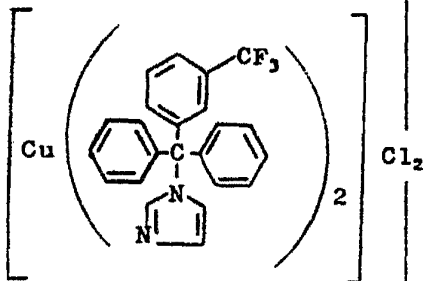
25

T A B L A D

Ensayo de crecimiento de micelios

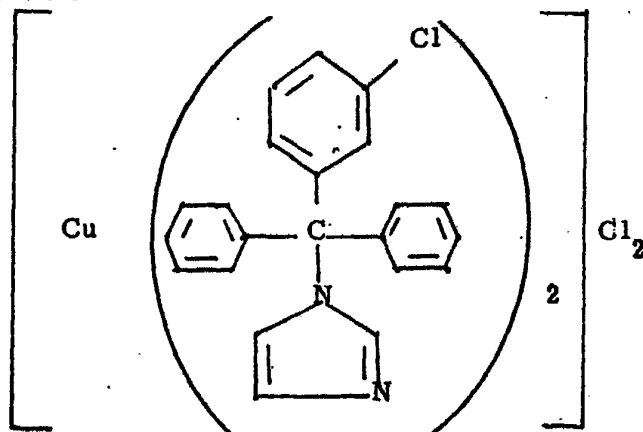
Sustancias activas	Concentración de la sustancia activa 10 ppm	Hongos					
		Colletotrichum coffeanum	Cochliobolus miyabeonus	Verticillium alboatrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinerescens	Mycosphaerella musicola
 (conocida)		9	9	9	5	9	5
 x HCl (conocida)		9	9	9	9	9	7
 x CH ₃ -CH=CH-CH=CH-COOH (conocida)		9	9	9	7	9	9
 Cl ₂		-	5	3	1	1	1

T A B L A D (continuación)
Ensayo de crecimiento de micelios

Sustancias activas	Concentración de la sustancia activa 10 ppm	Hongos					
		Colletotrichum coffeanum	Cochliobolus miyabeonus	Verticillium alboatrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinerescens	Mycosphaerella musicola
		-	1	5	1	1	1
		5	1	5	1	1	1
		5	1	5	1	3	1

Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1

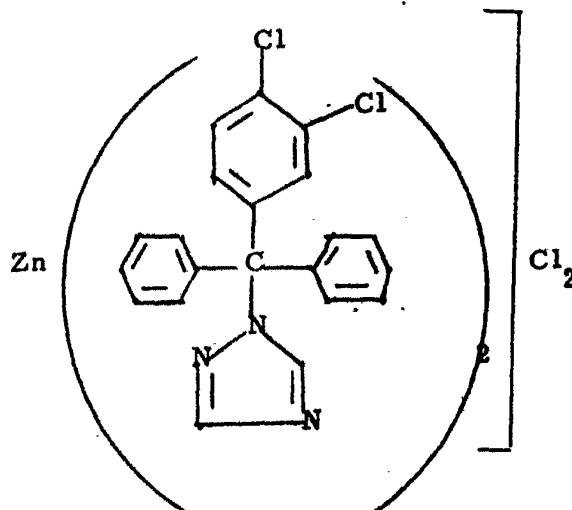


10

Se disuelven 4,25 gr (0,025 moles) de dicloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) en 10 ml de agua y se agrega esta solución bajo agitación gota a gota a 17 g (0,05 moles) de 1-(m-clorofenil-difenil-metil)-imidazol disueltos en 100 ml de etanol. Después de una agitación durante una hora a la temperatura ambiente, se recoge por succión la sustancia sólida formada se la lava con éter dietílico y se la recrystaliza en 150 ml de etanol. Se obtienen 13 g de cristales de color azul oscuro (64,3% de la teoría) de cloruro de cobre bivalente de bis-1-(m-clorofenil-difenil-metil)-imidazol del P. f. = 113-115°C (descomposición).

15

Ejemplo 2



20

25

1

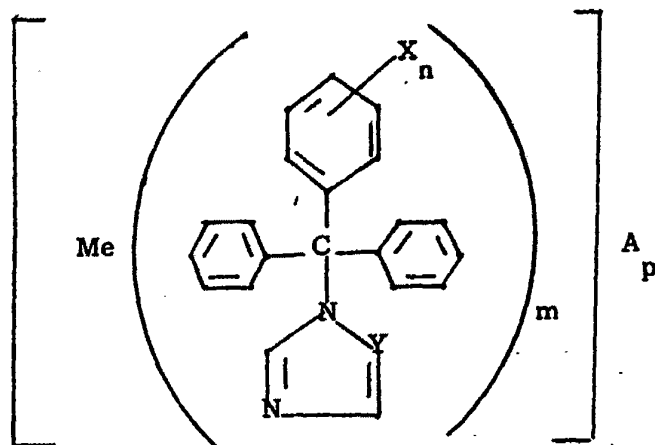
Se disuelven 3,4 g (0,025 moles) de $ZnCl_2$ en 15 ml de etanol y se agrega la solución gota a gota bajo agitación a 19,4 (0,05 moles) de 1-(3,4-diclorofenil-difenil-metil)-1,2,4-triazol disueltos en 400 ml de etanol. Después de una agitación durante una hora a la temperatura ambiente, se recoge por succión el precipitado formado y se lo lava con un poco de alcohol. Se obtienen 21 g de un sólido incoloro (93,8% de la teoría) de cloruro de zinc bivalenté de bis- $\left[1-(3,4\text{-dicloro= fenil-difenil-metil})-1,2,4\text{-triazol}\right]$ del P. f. = $136-138^\circ C$.

5

10

Análogamente a los Ejemplos 1 y 2, se preparan los siguientes compuestos de la fórmula general

15



20

25

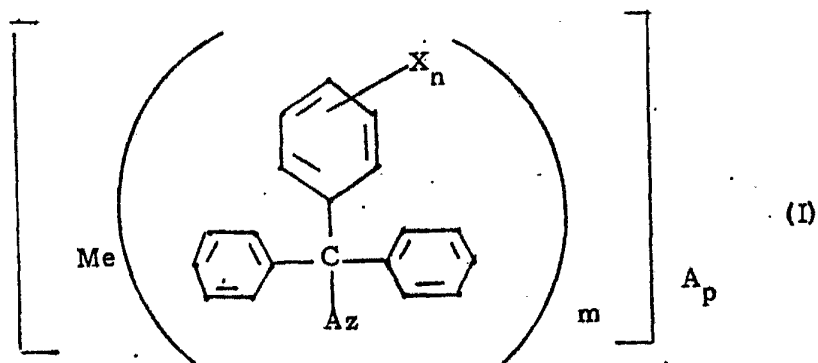
1	Ejemplo N ^o	Me	X	n	Y	m	A	1	Pf. (°C)
	3	Cu	2-Cl	1	CH	1	Cl	2	230
	4	Cu	3-Cl	1	CH	4	Cl	2	216-217
	5	Cu	3-CF ₃	1	N	2	Cl	2	157 (Desc.)
5	6	Cu	2-F	1	N	2	Cl	2	203-206
	7	Cu	3,4-Cl	2	N	2	Cl	2	172-176
	8	Cu	4-Cl	1	N	2	Cl	2	175-174
	9	Cu	3-Cl	1	N	4	Cl	2	161
	10	Cu	2-Cl	1	N	2	Cl	2	228-233
10	11	Cu	3-J	1	N	2	Cl	2	195-197
	12	Cu	2-CH ₃	1	N	2	Cl	2	208-210
	13	Cu	3-NO ₂	1	N	2	Cl	2	212-215
	14	Cu	3-CH ₃	1	N	2	Cl	2	89-91
	15	Cu	- -	0	N	2	Cl	2	209-214
15	16	Zn	3-Cl	1	N	2	Cl	2	93-95
	17	Zn	4-Cl	1	N	2	Cl	2	151

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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

25 1.- Procedimiento para preparar complejos metálicos de N-tritil-azoles, de fórmula general

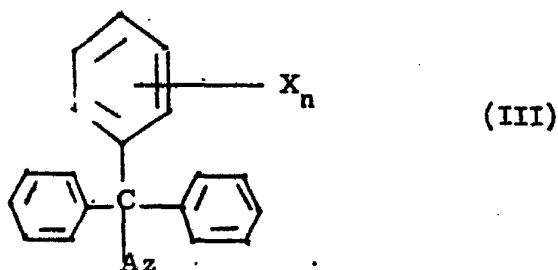
1



5

en la que Me es un metal; X es halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, alquilo, alcoxi, alquiltio, alcocarbonilo, halogenoalquilo y alquilsulfonilo; A_z es un radical imidazolilo ó 1,2,4-triazolilo; A es un anión de un ácido inorgánico; n es un número entero de 0 a 4; m es un número entero de 1 a 4 y p es un número entero de 1 a 6; caracterizado porque N-tritil-azoles de fórmula

10



15

en la cual X, A_z y n tienen los significados arriba definidos, se hacen reaccionar, en presencia de un disolvente, con sales metálicas de fórmula



20

en la cual k representa un número cualquiera de 1 a 12 y Me, A y p tienen los significados arriba definidos, en presencia de diluyentes o disolventes orgánicos inertes, a temperaturas entre 0 y 40°C, preferiblemente entre 15 y 25°C.

25

2.- Procedimiento para preparar complejos

1 metálicos de N-tritil-azoles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 39 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid :

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ AGUDO Y CUNDA
P.º Firmador L. Gesta Forcadell

