

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

10 ES

11

21

NUMERO

444.920

10 A1

FECHA DE PRESENTACION

5 FEB. 1976

12) NUMERO 547.290	13) FECHA 5 Febrero 1975	14) PAIS U.S.A.
-----------------------	-----------------------------	--------------------

10 MAYO 1977

15) FECHA DE PUBLICIDAD	16) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F;A01N	17) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA ---
-------------------------	--	--

18) TITULO DE LA INVENCION
"Método de preparar productos fungicidas imidazólicos"

19) SOLICITANTE (S)
ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A.

20) INVENTOR (ES)
George Allen Miller y Harold Edwin Carley

21) TITULAR (ES)

22) REPRESENTANTE
M. Curail Suñol

U.S. Serial No. 547.290 - Case No. 74-24-SPA
EX-GB-III

UNE A-4 MOD. 217

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

POOR
QUALITY

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.. por "Método de preparar productos fungicidas imidazólicos", con prioridad de la solicitud norteamericana 547.290 de fecha 5 febrero 1975. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

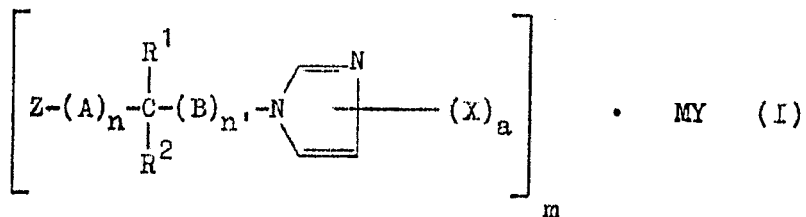
Esta invención se refiere a la preparación de complejos de sal metálica con imidazoles 1-substituidos. - - -

- Se ha demostrado recientemente que ciertos imidazoles substituidos poseen actividad fungicida pero son de utilidad limitada dado que son fitotóxicos con respecto a muchas especies de plantas agrícolas. La utilidad limitada de estos imidazoles substituidos es debida a su fitotoxicidad inherente y a su indeseable respuesta regulatoria del crecimiento.
5. Así, existe la necesidad de un fungicida a base de imidazol que sea eficaz tanto con monocotiledóneas como con dicotiledóneas pero que no tenga la indeseable fitotoxicidad que poseen los fungicidas presentes a base de imidazol. Los productos preparados y utilizados según esta invención satisfacen esta necesidad y son excelentes agentes fungicidas sistémicos
- 10.
- 15.

contra hongos fitopatógenos. Tienen también la ventaja de que resultan más inocuos tanto para las monocotiledóneas como para las dicotiledóneas. - - - - -

- Esta inocuidad resulta de la capacidad de reducir la fitotoxicidad de la base libre de imidazol al tiempo que se mantiene su actividad fungicida sistémica. Como base libre, estos imidazoles 1-substituidos pueden provocar graves daños al follaje y a las flores de ciertas plantas, en particular de plantas dicotiledóneas. A las dosis de uso prescritas, estas bases libres pueden utilizarse sólo sobre ciertas plantas monocotiledóneas, dado que como se ha indicado anteriormente producen respuestas de regulación de crecimiento fitotóxicas e indeseables en plantas dicotiledóneas. Aunque estos compuestos como base libre presentan actividad fungicida sobre plantas monocotiledóneas sus efectos perjudiciales las hacen indeseables para el control de los hongos fitopatógenos en plantas dicotiledóneas. Los productos preparados y utilizados según esta invención son fungicidas sistémicos más inocuos y eficaces tanto para plantas monocotiledóneas como dicotiledóneas. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Esta invención proporciona complejos de sal metálica e imidazol de la fórmula: - - - - -



- en que Z es un grupo fenilo o un grupo fenilo substituido de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo naftilo o un grupo naftilo substituido de 10 a 14 átomos de carbono, un grupo furanilo, un grupo benzofuranilo, un grupo tienilo, un grupo halotienilo, un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono que puede ser de cadena ramificada o recta o un grupo cicloalquilo de 6 a 8 átomos de carbono. R^1 (cuando no está unido a R^2) es un átomo de hidrógeno y R^2 (cuando no está unido a R^1) es un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquenoxi de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquinoxí de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquiltío, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo hidróxi, un grupo acetoxi, un grupo benzoloxi, un grupo alquilamino de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilhidracino de 6 a 10 átomos de carbono; ó R^1 y R^2 pueden estar unidos conjuntamente, en el cual caso tomados conjuntamente con el átomo de carbono fijado, forman un grupo cetona, un grupo acetal cíclico, un grupo tioacetal cíclico, un grupo alquilimino de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenilhidrazona de 6 a 10 átomos de carbono. A y B son grupos alquilenos de 1 a 4 átomos de carbono que pueden ser de cadena ramificada o recta. X es un grupo metilo o un átomo de halógeno que substituye a un átomo de hidrógeno del anillo y puede representar el mismo o diferente substituyente; a es un entero de 0 a 3; y n y n' son 0, 1 ó 2. M es un catión de metal elegido de los Grupos IIA, IVA, IB, IIB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica. Y es un contraión anión y m es un entero de 1 a 4. - - - - -

Los complejos de sal metálica preferidos, preparados

- según esta invención, son aquéllos en que Z es fenilo o fenilo substituido de 6 a 10 átomos de carbono, más preferentemente fenilo substituido con hasta 2 substituyentes tales como fluo-, cloro-, bromo-, yodo-, nitro, trihalometilo, metilo, etilo, metoxi y etoxi y similares. - - - - -
- 5.

- Los productos más preferidos preparados según esta invención son aquéllos en que Z es como se ha definido anteriormente y R^1 y R^2 , cuando están unidos conjuntamente, forman una cetona o un cetal o, cuando R^1 es un átomo de hidrógeno y R^2 es un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi, un grupo alquenoxi o un grupo alquinoxí. - - - - -
- 10.

- Los complejos de sales metálicas de estos imidazoles 1-substituidos se preparan haciendo reaccionar una sal metálica apropiada y un imidazol substituido apropiado. Así, por ejemplo, los complejos de sales metálicas pueden formarse por adición de una cantidad estequiométrica de una sal metálica disuelta en un disolvente apropiado al imidazol 1-substituido disuelto en un disolvente similarmente apropiado. La mezcla de reacción puede entonces agitarse brevemente y el disolvente eliminarse bajo presión reducida para dar un complejo sólido de sal metálica del respectivo imidazol 1-substituido. - - - - -
- 15.
- 20.

- Pueden también proporcionarse y utilizarse mezclas de una sal metálicas apropiada y de un imidazol substituido apropiado por medio de la adición a un medio líquido adecuado para formar in situ un complejo de sal metálica. Así pue-
- 25.

de prepararse un complejo de sal metálica por mezclado, en un depósito de pulverización, de cantidades estequiométricas o en exceso de la sal metálica y de imidazol 1-substituido en un vehículos agrícolamente aceptable que contenga los

- 5. coadyuvantes adecuados inmediatamente antes de la pulverización o rociado de las plantas. Los coadyuvantes que pueden incluirse en esta preparación "in situ" pueden ser detergentes, emulsionantes, agentes humectantes, agentes de esparcido, agentes dispersantes, adhesivos y similares que se utilizan en aplicaciones agrícolas. - - - - -
- 10.

Los disolventes que pueden utilizarse en estos procesos incluyen disolventes polares, por ejemplo agua, metanol, etanol, isopropanol o etilenglicol, y disolventes dipolares apróticos, por ejemplo dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetilformamida, nitrometano o acetona. - - - - -

- 15.

Los cationes de sales metálicas que pueden utilizarse en la preparación de estos complejos incluyen calcio, magnesio, manganeso, cobre, níquel, zinc, hierro, cobalto, estaño, cadmio, mercurio, cromo, plomo, bario y similares. -

- 20.

Puede utilizarse como contraión en la sal metálica cualquier anión apropiado, por ejemplo cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, bisulfato, fosfato, nitrato, perclorato, carbonato, bicarbonato, hidrosulfuro, hidróxido, acetato, oxalato, malato, citrato, etilen-bis-ditiocarbamato y similares. - - - - -

- 25.

Se ha hallado que los fungicidas que contienen metal pueden actuar como agentes que proporcionan inocuidad cuando se utilizan en vez de sales metálicas. Los fungicidas típicos que contienen metal y que pueden utilizarse en estos procesos son: - - - - -

- 5. a. ditiocarbamatos y derivados (particularmente sales metálicas de ácido etilenbisditiocarbámico), tales como: - - - - -
 - 10. dimetilditiocarbamato férrico (ferbam), - - - - -
 - dimetilditiocarbamato de zinc (ziram). - - - - -
 - etilenbisditiocarbamato de manganeso (maneb), - - - - -
 - su producto de coordinación con ión zinc (mancozeb) y - - - - -
 - etilenbisditiocarbamato de zinc (zineb); - - - - -
- 15. b. fungicidas a base de cobre, tales como: - - - - -
 - óxido cuproso, - - - - -
 - naftenato de cobre y - - - - -
 - mezcla de Burdeos; - - - - -
- 20. c. fungicidas varios, tales como: - - - - -
 - acetato fenilmercúrico, - - - - -
 - N-etilmercuri-1,2,3,6-tetrahidro-3,6-endometano-3,4,5,6,7-hexacloroftalimida, - - - - -

lactato fenilmercurimonoetanolamónico, - - - -
compuestos que contienen níquel - - - - -
y cianuro cálcico. - - - - -

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar el método de preparación de las sales metálicas complejas según esta invención y no deben considerarse como limitaciones de su alcance. - - - - -

EJEMPLO I

10. Preparación de bis-1-(beta-aliloxi-2',4'-diclorofenetil)imidazol cloruro de zinc

15. A una disolución de 1 g (0,0036 mol) de 1-(beta-aliloxi-2',4'-diclorofenetil)imidazol en 10 ml de metanol anhidro se le añadió gota a gota una disolución de 0,23 g (0,00168 mol) de ZnCl₂ disuelto en 20 ml de metanol. La disolución clara se concentró bajo presión reducida para dar un sólido higroscópico amarillento, p.f. 49-54º. - - - - -

Análisis

20. Calculado para C₂₈H₂₈Cl₆N₄O₂Zn:
C, 46,03; H, 3,86; Cl, 29,11; N, 7,67; O, 4,38; Zn, 8,95
Hallado:
C, 45,90; H, 3,88; Cl, 28,59; N, 8,02; O, 5,48; Zn, 7,57

EJEMPLO II

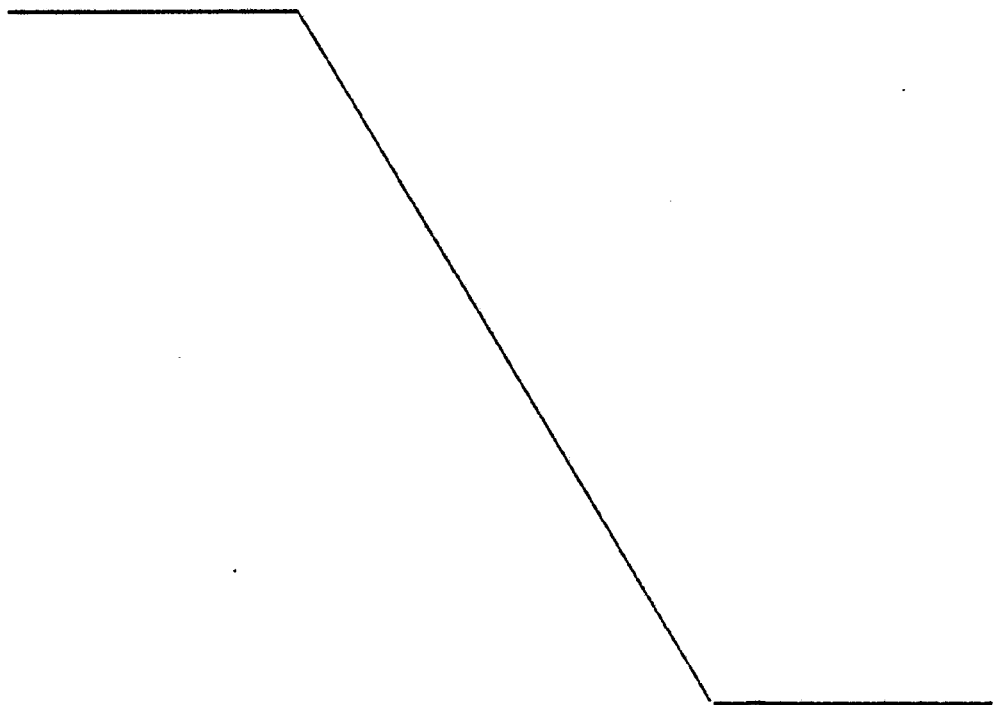
1-(beta-aliloxi-2',4'-diclorofenetil)-imidazol cloruro de zinc

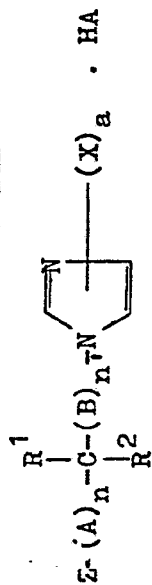
Se mezclan 2,4 g (0,008 mol) de 1-(beta-aliloxi-2',4'-diclorofenetil)imidazol y 1,1 g (0,008 mol) de $ZnCl_2$ en un disolvente a base de acetona:metanol:agua (1:1:2) (40 ml). Esta preparación se aplica inmediatamente al follaje de las plantas. - - - - -

5.

Además, se prepararon complejos de cloruro de zinc por medio del proceso del Ejemplo II pero utilizando los precursores de imidazol substituido tabulados posteriormente. En el caso de los precursores que se indican como sales de adición de ácido, las sales se convierten primero en las correspondientes bases libres por medio de un método convencional, tal como tratamiento con una base acuosa, como NaOH, a lo que sigue la extracción de la base libre con un disolvente orgánico, tal como dietiléter. - - - - -

10.






[precursor]

Ejemplo nº	Z	(A) _n	(B) _n	R ¹	R ²	(X) _a	HA
III	2-clorofenilo	-	CH ₂	H	-OC ₂ H ₅	-	HNO ₃
IV	2,5-diclorofenilo	"	"	"	-OC ₄ H ₉	"	"
V	2,4-diclorofenilo	"	"	"	-OC ₈ H ₁₇	"	"
VI	"	CH ₂	"	"	-OCH ₂ CH=CH ₂	"	HCL
VII	"	CH ₂ CH ₂	"	"	"	"	HNO ₃
VIII	"	-	CHCH ₃	"	"	"	"
IX	"	"	CH ₂	"	"	"	-
X	"	"	"	=O		"	"
XI	"	"	"	"	"	"	HNO ₃
XII	"	"	"	"	"	4-NO ₂	-
XIII	"	"	"	"	"	4,5 di-Cl	"
XIV	fenilo	"	"	-OCH ₂ CH ₂ O-		-	HNO ₃

Ejemplo nº	Z	(A) ⁿ	(B) ⁿ	R ¹	R ²	(X) ^a	HA
XV	4-clorofenilo	-	CH ₂	$\underbrace{-\text{CH}_2}_{\text{CH}_2\text{O}-}$		-	-
XVI	4,5-diclorofenilo	"	"	"		"	HNO ₃
XVII	4-nitrofenilo	"	"	"		"	"
XVIII	2-furanilo	"	"	"		"	"
XIX	2-tienilo	"	"	"		"	"
XX	3-(2,5-diclorotienilo)	"	"	"		-	HNO ₃
XXI	ciclohexilo	"	"	"		"	"
XXII	hexilo	"	"	"		"	"
XXIII	2,4-diclorofenilo	"	"	"		2-CH ₃	-
XXIV	"	"	"	H	OH	-	HNO ₃
XXV	"	"	"	"	Cl	"	HCL
XXVI	"	"	"	"	OCOCH ₃	"	HNO ₃
XXVII	"	"	"	"	$\underbrace{\text{OCOC}_6\text{H}_5}_{=\text{NC}_4\text{H}_9}$	"	HCL
XXVIII	"	"	"	"	$\underbrace{\text{NHC}_4\text{H}_9}_{=\text{NHC}_6\text{H}_5}$	"	-
XXIX	"	"	"	H	$\underbrace{\text{NHC}_4\text{H}_9}_{=\text{NHC}_6\text{H}_5}$	"	HCL
XXX	"	"	"	"	$\underbrace{\text{NHC}_4\text{H}_9}_{=\text{NHC}_6\text{H}_5}$	"	-
XXXI	"	"	"	H	NHNHC ₆ H ₅	"	"

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Z</u>	<u>(A)_n</u>	<u>(B)_n</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>(X)_a</u>	<u>HA</u>
XXXII	2,4-diclorofenilo	-	CH ₂	H	SC ₄ H ₉	-	-
XXXIII	"	"	"	"	H	"	"
XXXIV		"	"	-OCH ₂ CH ₂ O-		"	"

En los anteriores ejemplos de I a XXXIV puede utilizarse cualquier sal metálica o fungicida que contenga metal, tal como cloruro de zinc, sulfato de manganeso, bromuro cúprico, nitrato cobaltoso, cloruro crómico, sulfato férrico, nitrato cádmico, cloruro mercuríco, oxalato cálcico, carbonato cálcico, acetato de níquel, yoduro estannoso, hidróxido bórico, citrato magnésico, perclorato magnésico, nitrato de plomo, mancozeb, mezcla de Burdeos, acetato fenilmercuríco y similares. - - - - -

10. Los complejos de sales metálicas de estos derivados de imidazol son excelentes fungicidas más inocuos, sistémicos y erradicantes y poseen un alto grado de actividad contra una amplia variedad de hongos fitopatógenos. Los compuestos son especialmente eficaces para el control del Botrytis cinerea
15. en las habas, del Piricularia oryzae en las plantas de arroz, del Phytophthora infestans en los plantales de tomate, del Erysiphe polygoni de las habichuelas, del Helminthosporium teres de las plantas de cebada, del Plasmopora viticola de los plantales de uva, del Penicillium digitatum de las frutas cítricas, del Venturia inequalis de los plantales de manzanos, del Erysiphe graminis de las plantas de trigo y del Sphaerothecia fuliginosa de las plantas de pepino. - - - - -
- 20.

En general la invención incluye un método de mejorar el valor de un producto comercial infestado o susceptible de infestación con hongos, por aplicación a dicho producto de una cantidad fungicidamente eficaz de uno o más de los productos fungicidas proporcionados por esta invención. Los produc-

25.

tos comerciales incluyen materia vegetal vendible, tal como semillas, o una cosecha en crecimiento o suelo u otro medio preparado, por ejemplo por arado, para el crecimiento de la materia vegetal vendible. - - - - -

5. Al valorar estos compuestos se realiza una valoración fungicida preliminar utilizando los compuestos a una dosis de aplicación de 2400 ppm, basado en la base libre, en un vehículo adecuado y pulverizando las plantas hasta que rezuman. La capacidad de estos complejos de sales metálicas de proporcionar a los imidazoles inocuidad respecto al follaje y a las flores de las plantas al tiempo que de mantener su eficacia fungicida sistémica viene demostrada en la siguiente serie de Tablas I a VII. - - - - -
- 10.

15. La Tabla I demuestra la inocuidad de los complejos de sales metálicas de 1-(beta-aliloxi-2',4'-diclorofenetil)imidazol tal como se preparan por medio del Ejemplo II, utilizando cloruro de zinc, sulfato de manganeso y sulfato cúprico como sales metálicas. Las distintas concentraciones de los complejos de sales metálicas dadas se basan en la base libre. Se utiliza una relación molar equivalente de sal metálica en el proceso para su preparación. En la Tabla se da una comparación de los efectos de las sales metálicas por sí mismas junto con el efecto de la base libre del imidazol a las distintas concentraciones utilizadas en los complejos de sales metálicas.
- 20.
25. En este ensayo se utilizan plántulas de tomate en la etapa de desarrollo de 3-4 hojas. - - - - -

Tabla I

<u>Tratamiento</u>	<u>Concentración en ppm basada en base libre</u>	<u>Indice^a de fitotoxicidad (x 2 repeticiones)</u>
Base libre de imidazol (CE ^b al 90%)	600	2,0
Base libre de imidazol (CE ^b al 90%)	1200	3,0
Base libre de imidazol (CE ^b al 90%)	2400	4,5
ZnCl ₂	280	0
ZnCl ₂	560	0
ZnCl ₂	1120	1,0
MnSO ₄	340	0
MnSO ₄	680	0
MnSO ₄	1360	0
CuSO ₄	320	0
CuSO ₄	640	0
CuSO ₄	1280	0
Complejo de ZnCl ₂	600	0
Complejo de ZnCl ₂	1200	0
Complejo de ZnCl ₂	2400	0,3
Complejo de MnSO ₄	600	2,0
Complejo de MnSO ₄	1200	3,0
Complejo de MnSO ₄	2400	4,5
Complejo de CuSO ₄	600	0
Complejo de CuSO ₄	1200	1,0
Complejo de CuSO ₄	2400	2,0

^a0 = No puede observarse daño; 5 = muerte de los plántulos de tomate

^bCE= Concentrado emulsionable

En la Tabla II se dan datos de ensayo que demuestran que la eficacia del 1-(beta-aliloxi-2',4'-diclorofenetil)imidazol contra el Venturia inaequalis del manzano no disminuye al proporcionarle inocuidad como se describe en el Ejemplo II. La concentración dada se basa en la base libre del imidazol. - - - - -

Tabla II

<u>Tratamiento</u>	<u>Concentración ppm</u>	<u>Indice^a de fitotoxicidad, plántulas de manzano (x 3 repeticiones)</u>	<u>% del control del Venturia inaequalis del manzano (x 3 repeticiones)</u>
Base libre de imidazol	2400	5,0	-
	1200	3,0	-
	600	2,2	100
	300	0,8	100
Complejo	2400	0	100
	1200	0	100
	600	0	100
	300	0	100

^a0 = No puede observarse daño; 5 = muerte de los plántulas de manzano

La fitotoxicidad de 1-(beta-aliloxi-2',4'-diclorofenetil)imidazol y el efecto de proporcionarle inocuidad del complejo de cloruro de zinc del Ejemplo II sobre el pepino se dan en la siguiente Tabla III. Las concentraciones se basan en la base libre de los imidazoles. - - - - -

Tabla III

<u>Tratamiento</u>	<u>ppm</u>	<u>Indice^a de fitotoxicidad (x 3 repeticiones)</u>
Base libre de imidazol (CE al 90%)	600	2,0
Base libre de imidazol (CE al 90%)	1200	3,3
Base libre de imidazol (CE al 90%)	2400	5,0
Complejo	600	0
Complejo	1200	0,13
Complejo	2400	0,2
Control no tratado		0

^a0 = No puede observarse daño; 5 = muerte de las plantas so
metidas a ensayo

La duración y la eficacia fungicida del 1-(beta-ali
loxi-2',4'-diclorofenetil)imidazol y su complejo de sal metá-
lica del Ejemplo II se dan en la Tabla IV. Estos datos se ob-
tuvieron contra el Helminthosporum teres de la cebada y la
5. concentración dada se basa en la base libre del imidazol. - -

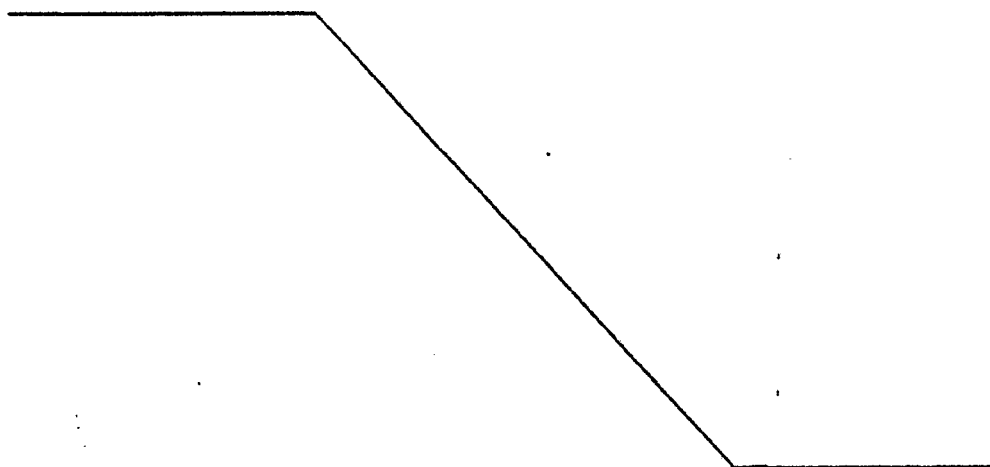


Tabla IV

<u>Tratamiento</u>	<u>Concentra ción ppm</u>	<u>Días de inoculación después de la apli- cación del producto químico</u>	<u>Nivel^a de con trol de la en fermedad</u>
Base libre de imidazol (CE al 90%)	150	3 6	A B
Base libre de imidazol (CE al 90%)	75	3	A
Base libre de imidazol (CE al 90%)	37,5	3 6	A D
Complejo	150	3 6	A B
Complejo	75	3 6	A B
Complejo	37,5	3 6	A D
ZnCl ₂	80	3 6	E E
Complejo	40	3 6	E E
Complejo	20	3 6	E E

^aA = 97-100%; B = 90-96%; C = 70-89%; D = 50-69%; E = <50% Control de la enfermedad.

En las Tablas V y VI se demuestra el efecto de proporcionar inocuidad del mancozeb (un complejo de zinc de etil enbisditiocarbamato de manganeso) sobre el 1-(beta-aliloxi-2',4'-diclorofenetil)imidazol. Estos complejos se prepararon por medio del proceso del Ejemplo II pero utilizando las relaciones de peso indicadas en vez de la relación molar utilizada en el Ejemplo II. - - - - -

Tabla V

<u>Tratamiento</u>	<u>Relación mancozeb:imidazol (libras/100 galones U.S.)^b</u>	<u>Indice^a de fitotoxi- cidad (x 3 repeti- ciones)</u>
Mancozeb	1:0	0
Mancozeb	2:0	0
Imidazol (CE al 90%)	0:1/2	4,0
Imidazol (CE al 90%)	0:1	4,7
Imidazol (CE al 90%)	0:2	5,0
Complejo con mancozeb	1:1/2	0,2
Complejo con mancozeb	1:1	3,0
Complejo con mancozeb	1:2	4,3
Complejo con mancozeb	2:1/2	0,5
Complejo con mancozeb	2:1	2,7
Complejo con mancozeb	2:2	3,0

^a0 = No puede observarse daño; 5 = muerte de los planteles de tomate

^b1 libra equivale, aprox., a 0,453 g; 1 galón U.S. equivale, aprox., a 4,4l.

Los datos de la Tabla VI dan la eficacia fungicida del complejo de mancozeb y de 1-(beta-aliloxi-2',4'-dicloro-fenil)imidazol contra el Erysiphe polygoni de las habichuelas. Las concentraciones se basan en la base libre y el complejo se prepara por medio del proceso del Ejemplo II pero utilizando una relación 1:1 peso/peso de mancozeb a imidazol.



Tabla VI

<u>Tratamiento</u>	<u>Concentración en ppm</u>	<u>% Control^a del Erysiphe polygoni de las habichuelas^a</u>
Imidazol (CE al 90%)	50	100
Imidazol (CE al 90%)	25	100
Imidazol (CE al 90%)	12,5	100
Imidazol (CE al 90%)	6,3	100
Mancozeb	50	83
Mancozeb	25	82
Mancozeb	12,5	73
Ejemplo II (mancozeb)	6,3	70
(Mancozeb) Ejemplo II	50	100
(Mancozeb) Ejemplo II	25	100
(Mancozeb) Ejemplo II	12,5	100
(Mancozeb) Ejemplo II	6,3	100

$$^a \% \text{ Control} = \frac{\bar{x} \text{ Lesiones de control} - x \text{ lesiones de tratamiento}}{\bar{x} \text{ Lesiones de control}} \times 100$$

5. En la Tabla VII se da una comparación de los efectos de proporcionar inocuidad de los complejos de $ZnCl_2$ de varios análogos de 1-(beta-aliloxi-2',4'-diclorofenetil)imidazol contra sus bases libres. Los compuestos se aplicaron al follaje de las plantas a una dosis de 2400 ppm basada en la base libre del imidazol. Los complejos se prepararon según el Ejemplo II utilizando una relación molar 1:1 de sal metálica a imidazol. Los números de Ejemplos no seguidos por la palabra "complejo" indican que se utilizó la base libre apropiada.

Tabla VII

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Indice^a de fitotoxicidad (x 3 repeticiones)</u>	
	<u>Tomate</u>	<u>Pepino</u>
III	5,0	4,0
III Complejo	2,3	2,3
IV	5,0	5,0
IV Complejo	4,7	4,7
V	5,0	4,3
V Complejo	2,6	1,0
VI	5,0	5,0
VI Complejo	2,3	2,6
VII	5,0	5,0
VII Complejo	3,6	2,0
VIII	5,0	5,0
VIII Complejo	0	2,0
IX	5,0	5,0
IX Complejo	2,6	0,3
X	0	3,3
X Complejo	1,0	1,0
XI	0	1,3
XI Complejo	0	1,0
XII	0	3,0
XII Complejo	0	0,3
XIII	0	1,3
XIII Complejo	0	1,0
XIV	1,0	3,0
XIV Complejo	0	1,6

Tabla VII (cont.)

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Indice^a de fitotoxicidad</u> <u>(\bar{x} 3 repeticiones)</u>	
	<u>Tomate</u>	<u>Pepino</u>
XV	2,6	3,3
XV Complejo	1,0	1,6
XVI	4,0	4,0
XVI Complejo	0	1,0
XVII	0	1,0
XVII Complejo	0	1,0
XVIII	0	1,6
XVIII Complejo	0	1,0
XIX	2,0	3,0
XIX Complejo	1,0	2,0
XX	4,6	4,3
XX Complejo	1,3	3,0
XXI	3,6	4,0
XXI Complejo	1,0	3,3
XXII	4,6	4,0
XXII Complejo	0,3	2,0
XXIII	3,0	4,0
XXIII Complejo	2,0	2,0
XXIV	0	1,3
XXIV Complejo	0	1,0
XXV	5,0	5,0
XXV Complejo	3,6	3,3
XXVI	3,0	3,6
XXVI Complejo	0	1,0
XXVII	1,0	1,0

Tabla VII (cont.)

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Indice^a de fitotoxicidad (x 3 repeticiones)</u>	
	<u>Tomate</u>	<u>Pepino</u>
XXVII Complejo	0	0
XXVIII	0	1,0
XXVIII Complejo	0	0
XXIX	5,0	5,0
XXIX Complejo	0	1,0
XXX	0	1,0
XXX Complejo	0	0
XXXI	0	2,0
XXXI Complejo	0	0,3
XXXII	5,0	5,0
XXXII Complejo	5,0	5,0
XXXIII	4,0	4,0
XXXIII Complejo	3,6	3,0
XXXIV	2,6	3,0
XXXIV Complejo	2,0	2,0

^a0 = No puede observarse daño en la planta ensayada; 5 = muerte de la planta ensayada

Los productos fungicidas preparados y utilizados según esta invención son útiles como fungicidas sistémicos agrícolas inocuos y pueden aplicarse como a tales en varios puntos, como las semillas, el suelo o el follaje. Para tales fines los productos fungicidas pueden utilizarse en la forma

5. técnica o pura en que se preparen, como disoluciones o como

5. formulaciones. Los productos se disponen usualmente en un vehículo o se formulan de modo que resulten adecuados para la subsiguiente diseminación como fungicidas. Por ejemplo, los productos pueden formularse como polvos humectables, concentrados emulsionables, polvos finos, formulaciones granulares, aerosoles o concentrados de emulsiones fluyentes. En tales formulaciones, los productos fungicidas se extienden con un vehículo líquido o sólido y, cuando se desea, se incorporan surfactantes adecuados. - - - - -

10. Es usualmente deseable, particularmente en el caso de las formulaciones de pulverización foliar, incluir coadyuvantes, tales como agentes humectantes, agentes de esparcido, agentes dispersantes, adhesivos y similares, según las prácticas agrícolas. Tales coadyuvantes utilizados comunmente en la técnica pueden hallarse en la publicación de John W. McCutcheon, Inc.: "Detergents and Emulsifiers, Annual". - - -

20. En general, los productos preparados y utilizados según esta invención son de solubilidad algo limitada pero pueden disolverse en ciertos disolventes tales como acetona, metanol, etanol, dimetilformamida, piridina o dimetilsulfóxido y tales disoluciones pueden extenderse con agua. La concentración de la disolución puede variar de 2% a 50% en peso siendo la gama preferida de 5% a 25% en peso. - - - - -

25. Para la preparación de concentrados emulsionables, los productos fungicidas pueden disolverse en disolventes orgánicos adecuados o en una mezcla de disolventes, junto con

un agente emulsionante que permita la dispersión del fungici-
da en agua. La concentración del ingrediente activo en con-
centrados emulsionables es usualmente de 10% a 25% en peso
y en concentrados de emulsión fluyente puede ser tan alta
5. como de 75% en peso. - - - - -

Los polvos humectables adecuados para la pulveri-
zación pueden prepararse mezclando los productos fungicidas
con un sólido finamente dividido, tal como arcillas, silica-
tos y carbonatos inorgánicos y sílices e incorporando agentes
10. humectantes y/o agentes dispersantes en tales mezclas. La
concentración de ingredientes activos en tales formulaciones
se halla usualmente dentro de la gama de 20% a 98% en peso y
preferentemente de 40% a 75% en peso. Un polvo humectable tí-
pico se prepara mezclando 50 partes en peso de 1-(beta-alilo-
15. xi-2',4'-diclorofenetil)imidazol cloruro de zinc, 45 partes
en peso de un dióxido de silicio hidratado precipitado sinté-
tico, vendido bajo la marca Hi-Sil, y 5 partes en peso de lig-
nosulfonato sódico, vendido bajo la marca Marasperse N-22. En
otra preparación se utiliza una arcilla de tipo caolín
20. (Barden) en vez del Hi-Sil en el anterior polvo humectable y
en otra de tales preparaciones se substituye el 25% del Hi-Sil
por un silicoaluminato sódico sintético, vendido bajo la mar-
ca Zeolex 7. - - - - -

Se preparan polvos finos mezclando los productos
25. fungicidas con sólidos inertes finamente divididos que pueden
ser de naturaleza orgánica. Los materiales útiles para este
fin incluyen harinas botánicas, sílices, silicatos, carbona-

tos y arcillas. Un método conveniente de preparar un polvo fino es diluir un polvo humectable con un vehículo finamente dividido. Se preparan comúnmente concentrados de polvos finos que contienen de 20% a 80% en peso del ingrediente activo y subsiguientemente se diluyen a una concentración de uso de 1% a 10% en peso. - - - - -

Los productos fungicidas pueden aplicarse como pulverizaciones fungicidas por métodos comúnmente empleados, tales como por pulverizaciones convencionales hidráulicas con alto contenido de líquido, pulverizaciones con bajo contenido de líquido, pulverizaciones por chorro de aire, pulverizaciones aéreas y polvos finos. La dilución y la dosis de aplicación dependerán del tipo de equipo empleado, del método de aplicación y de las enfermedades a controlar, pero la cantidad eficaz preferida es usualmente de unas 0,1 libra a 25 libras (1 libra equivale, aprox., a 0,453 kg) por acre (1 acre equivale, aprox., 0,4 Ha) del ingrediente activo. - - - - -

Como protector de las semillas, la cantidad de producto fungicida sobre las semillas se halla usualmente a una dosis de unas 0,1 a 20 onzas (1 onza equivale, aprox., 28 g) por 100 libras de semilla. Como fungicida para el suelo, el producto puede incorporarse en el suelo o aplicarse a la superficie, usualmente, a una dosis de 0,1 a 50 libras por acre y preferentemente a una dosis de 50 libras por acre para aplicación al suelo. Como fungicida foliar, el producto fungicida se aplica usualmente a las plantas en crecimiento a un régimen de 0,1 a 10 libras por acre. - - - - -

Los fungicidas que pueden combinarse con los productos fungicidas preparados y utilizados según esta invención incluyen: - - - - -

a) Ditiocarbamatos y derivados tales como: - - - -

5. dimetilditiocarbamato férrico (ferbam), - - - -

dimetilditiocarbamato de zinc (ziram), - - - -

etilenbisditiocarbamato de manganeso (maneb) y

su producto de coordinación con ión zinc (mancozeb), - - - - -

10. etilenbisditiocarbamato de zinc (zineb), - - -

propilenditiocarbamato de zinc (propineb), - -

metilditiocarbamato de sodio (metham), - - - -

disulfuro de tetrametiltiuramo (thiram) y - -

15. 3,5-dimetil-1,3,5,2H-tetrahidrotiadiazina-2-tiona (dazomet); - - - - -

b) Derivados de nitrofenol, tales como: - - - -

dinitro-(1-metilheptil)fenilcrotonato (dinocap),

2-sec-butil-4,6-dinitrofenil-3,3-dimetilacrilato (binapacryl) y - - - - -

20. 2-sec-butil-4,6-dinitrofenilisopropilcarbonato; - - - - -

c) Estructuras heterocíclicas, tales como: - - - -

N-triclorometiltiotetrahidroftalimida (captan),

N-triclorometiltioftalimida (folpet), - - - - -

acetato de 2-heptadecil-2-imidazolina (glyodine),

5. 2-octilisotiazolona-3, - - - - -

2,4-dicloro-6-(o-cloroanilino)-s-triacina, - -

ftalimidofosforotioato de dietilo, - - - - -

4-butil-1,3,4-triazol, - - - - -

5-amino-1-/bis(dimetilamino)fosfonil/7-3-fenil-

10. 1,2,4-triazol, - - - - -

5-etoxi-3-triclorometil-1,2,4-tiadiazol, - - -

2,3-diciano-1,4-ditiaantraquinona (dithianon),-

2-tio-1,3-ditio-(4,5-b)quinoxalina (thioquinox),

metil-1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbama

15. to (benomil), - - - - -

2-(4-tiazolil)bencimidazol (thiabendazol), - -

4-(2-clorofenilhidrazono)-3-metil-5-isoxazolo-

na, - - - - -

piridina-2-tiol-1-óxido, - - - - -

20. sulfato de 8-hidroxiquinolina, - - - - -

- 2,3-dihidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxa-
tiin-4,4-dióxido, - - - - -
- 2,3-dihidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxa-
tiina, alfa-(fenil)-alfa-(2,4-diclorofenil)-5-pi-
rimidinilmetanol (triarimol), - - - - -
5. cis-N-(1,1,2,2-tetracloroetil)tio7-4-ciclohexe-
no-1,2-dicarboximida, - - - - -
- 3-2-(3,5-dimetil-2-oxiciclohexil-2-hidroxi7glu-
tarimida (ciclohexilida), - - - - -
10. ácido dehidroacético, - - - - -
- N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-3a,4,7,7a-tetra-
hidroftalimida (captafol), - - - - -
- 5-butil-2-etilamino-4-hidroxi-6-metilpirimidi-
na (ethirimol), - - - - -
15. acetato de 4-ciclododecil-2,6-dimetilmorfolina
(dodemorph) y - - - - -
- 6-metil-2-oxo-1,3-ditiolo(4,5-b)quinoxalina
(quinomethionate); - - - - -
- d) Fungicidas halogenados varios, tales como: - -
20. tetracloro-p-benzoquinona (chloranil), - - - - -
- 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (dichlone), - - - - -
- 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno (chloroneb), - - - - -

ácido 3,5,6-tricloro-o-anisico (tricamba), - -

2,4,5,6-tetracloroisofталонitrilo (TCPN), - -

2,6-dicloro-4-nitroanilina (dicloran), - - - -

2-cloro-1-nitropropano, - - - - - - - - - -

5. policloronitrobencenos tales como: pentacloro-
nitrobenceno (PCNB) y tetrafluodicloroacetona;

e) Antibióticos fungicidas, tales como: - - - - -

griseofulvina, - - - - - - - - - - - - - - - -

kasugamicina y - - - - - - - - - - - - - - - -

10. estreptomycin; - - - - - - - - - - - - - - - -

f) Fungicidas basados en cobre, tales como: - - -

óxido cuproso, - - - - - - - - - - - - - - - -

cloruro cúprico básico, - - - - - - - - - - - -

carbonato de cobre básico, - - - - - - - - - - -

15. naftenato de cobre y - - - - - - - - - - - - - - - -

mezcla de Burdeos; y - - - - - - - - - - - - - - - -

g) Fungicidas varios, tales como: - - - - - - - - - -

difenilo, - - - - - - - - - - - - - - - -

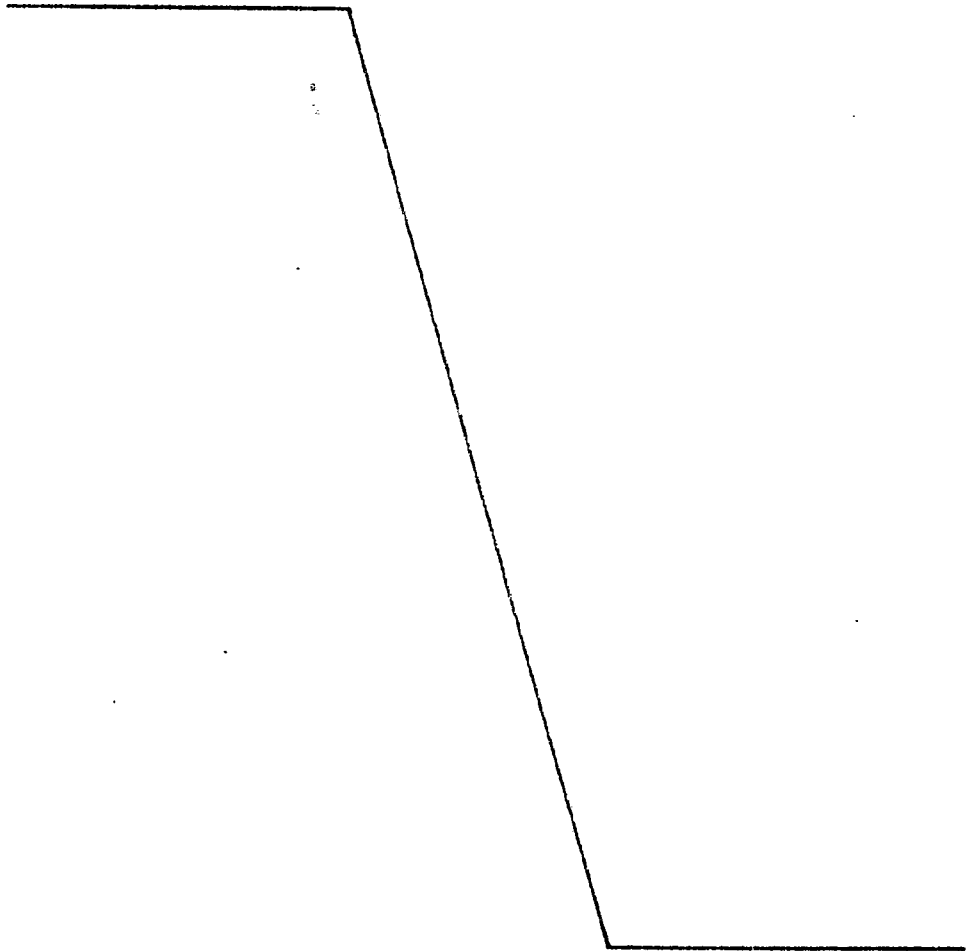
acetato de dodecilguanidina (dodine), - - - - -

- acetato fenilmercurico, - - - - -
- N-etilmercuri-1,2,3,6-tetrahidro-3,6-endometano-
3,4,5,6,7,7-hexacloroftalimida, - - - - -
- lactato fenilmercurico monoetanolanónico, - - -
- 5. sulfonato p-dimetilaminobencendiazo-sódico, - -
- metilisotiocianato, - - - - -
- 1-tiociano-2,4-dinitrobenceno, - - - - -
- 1-feniltiosemicarbazuro, - - - - -
- compuestos que contienen níquel, - - - - -
- 10. cianuro cálcico, - - - - -
- cal azufre, - - - - -
- azufre y - - - - -
- 1,2-bis(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benceno
(thiophanate-metyl). - - - - -
- 15. Los productos fungicidas preparados y utilizados se
gún esta invención pueden emplearse ventajosamente de varias
formas. Dado que estos productos fungicidas poseen una siste
mia inherente y una actividad fungicida de espectro amplio
pueden emplearse en almacenaje de granos de cereales. Los pro
20. ductos pueden también emplearse como fungicidas en aplicacio
nes de jardinería y horticultura. - - - - -

De manera general, esta invención abarca la prepara

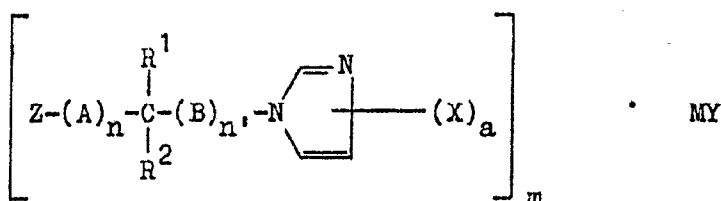
- ción y uso de los productos fungicidas que contienen cualquier imidazol 1-substituido fungicida tanto si se ha definido previamente como si no o cualquier sal de adición de ácido del mismo, estando dicho compuesto de imidazol completado o en mezcla con una sal metálica o con un fungicida que contiene metal. - - - - -
- 5.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



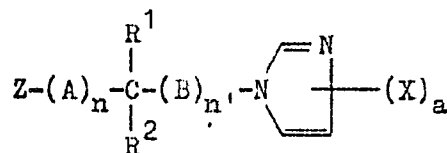
REIVINDICACIONES

1.- Método de preparar productos fungicidas imidazólicos y, más particularmente, para la preparación de un complejo de sal metálica de la fórmula: - - - - -



5. en que Z es fenilo, fenilo sustituido de 6 a 10 átomos de carbono, naftilo, naftilo sustituido de 10 a 14 átomos de carbono, furilo, benzofurilo, tienilo, halotienilo, alquilo de C₁-C₈ ó cicloalquilo de C₆-C₈; R¹ (cuando no está unido a R²) es hidrógeno y R² (cuando no está unido a R¹) es hidrógeno, alcoxi de C₁-C₈, alquenoxi de C₂-C₈, alquinoxí de C₂-C₈, alquiltío, halo, hidroxí, acetoxi, benzoiloxi, alquilamino de C₁-C₄, fenilhidracino de C₆-C₁₀; ó R¹ y R² están unidos conjuntamente, en el cual caso tomados conjuntamente con el átomo de carbono fijado, forman un grupo cetona, acetal cíclico, tioacetal cíclico, alquilimino de C₁-C₄ o fenilhidracino de C₆-C₁₀; A y B son grupos alquilenos de C₁-C₄; X es metilo o halógeno y puede representar iguales o diferentes sustituyentes; a es un entero de 0 a 3; n y n' son 0, 1 ó 2; M es un catión de metal elegido de los Grupos IIA, IVA, IB, IIB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica; Y es un anión contraión; y m es un entero de 1 a 4, caracteriza-

do porque comprende hacer reaccionar una sal metálica de la fórmula MY con un imidazol 1-substituido de la fórmula: - -



siendo los símbolos de las dos últimas fórmulas como se ha definido anteriormente. - - - - -

5. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque n es 0 y n' es 1. - - - - -

 3.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque Z es fenilo o fenilo substituido de 6 a 10 átomos de carbono y a es cero. - - - - -

10. 4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque R¹ es hidrógeno y R² es alcoxi de C₁-C₃, alquenoxi de C₂-C₈ o alquinoxí de C₂-C₈. - - -

 5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque R¹ y R² están unidos conjuntamente y forman un grupo cetal cíclico. - - - - -

 6.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque MY representa una sal metálica de ácido etilenbisditiocarbámico. - - - - -

 7.- Método según cualquiera de las reivindicaciones

nes 1-6, caracterizado porque dicho imidazol o dicha sal de adición de ácido del mismo se hace reaccionar en disolución con dicha sal metálica. - - - - -

5. 8.- "METODO DE PREPARAR PRODUCTOS FUNGICIDAS IMIDAZOLICOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y cinco hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 5 FEB. 1976

P.A. M. CURELL SUNOL