

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedida el Brevete de acuerdo con las disposiciones de la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

NUMERO

468.381

12

A1

21

22

FECHA DE PRESENTACION

30.3.78

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
35236/1977	31.3.77	JAPON
89940/1977	27.7.77	JAPON

64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

67 TITULO DE LA INVENCION  
 "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DEL IMIDAZOL Y COMPLEJOS METALICOS DE LOS MISMOS"

68 SOLICITANTE (S)  
 NIPPON SODA COMPANY, LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
 No. 2-1. Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo - JAPON

69 INVENTOR (ES)  
 Tetsuyata Ikura; Kiyoshi Katsuura; Masaaki Takaoka; Akira Nakada y Masami Mizuno, todos de nacionalidad japonesa-

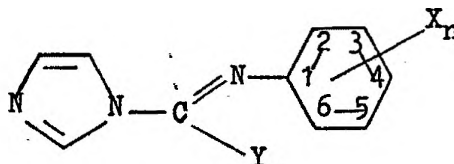
70 TITULAR (ES)

71 REPRESENTANTE  
 D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

POOR QUALITY

RESUMEN DE LA INVENCION

Compuestos de fórmula general



donde

X son sustituyentes iguales o diferentes y representan halógeno, alquilo inferior, nitro o haloalquilo inferior;

n es 1 ó 2;

Y es alcoxialquilo, alquenal(inferior)oxialquilo, fenoxialquilo, fenoxialquilo sustituido o bencilo;

con la condición de que  $X_n$  es trifluormetilo en la posición 2 y cloro en la posición 4 en el caso de que Y sea bencilo,

o complejos metálicos de los compuestos antes definidos.

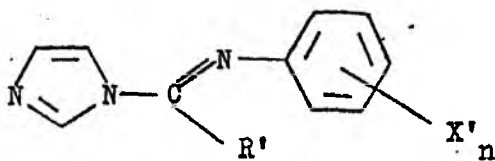
Estos compuestos son útiles como fungicidas.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a nuevos derivados de imidazol y a complejos metálicos de los mismos, a un procedimiento para su preparación y a su aplicación como fungicidas, en especial a una composición fungicidamente activa y a un método de control de los hongos.

En la solicitud de patente japonesa publicada y no examinada 39.674/77 se ha descubierto que algunos derivados de imidazol tienen actividad fungicida. Los derivados de imidazol vienen indicados por la fórmula general:

1

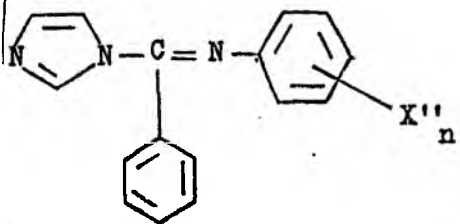


5

donde R' es alquilo, X' es halógeno, nitro, alquilo inferior o alcoxi inferior y n es 0, 1 ó 2.

10

También se describe en la solicitud de patente japonesa publicada y no examinada 46.071/77 que algunos otros derivados de imidazol poseen actividad fungicida. Estos son los derivados de imidazol de fórmula general



15

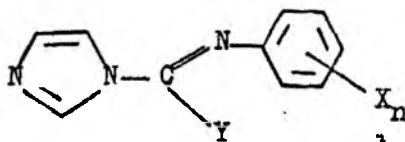
donde X'' es metilo, cloro, bromo, nitro o trifluorometilo y n es 1 ó 2.

20

Aunque estos derivados de imidazol conocidos poseen actividad fungicida, su actividad no es suficiente y son fitotóxicos para las plantas. Por lo tanto, estos compuestos conocidos no pueden utilizarse como fungicidas.

25

Se ha hallado que los derivados de imidazol de fórmula general



30

1

donde

X son sustituyentes iguales o diferentes y representan halógeno, alquilo inferior, nitro o haloalquilo inferior;

5

n es 1 ó 2 e

Y es alcoxialquilo, alquenal(inferior)oxialquilo, fenoxialquilo, fenoxialquilo sustituido o bencilo;

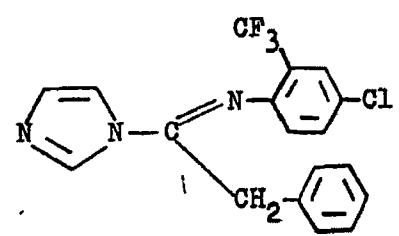
10

con la condición de que X<sub>n</sub> es trifluormetilo en la posición 2 y cloro en la posición 4 cuando Y es bencilo,

y los complejos metálicos de dichos derivados de imidazol, presentan notable actividad fungicida y no son fitotóxicos para las plantas.

15

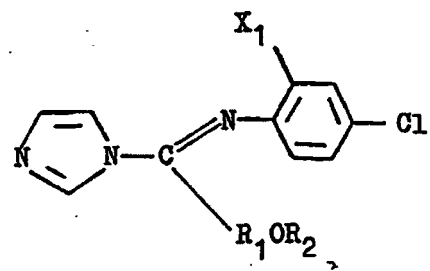
Los compuestos preferidos como fungicidas son los de fórmula



20

y sus complejos metálicos y los compuestos de fórmula general

25



30

1 donde

$X_1$  es cloro o trifluorometilo,

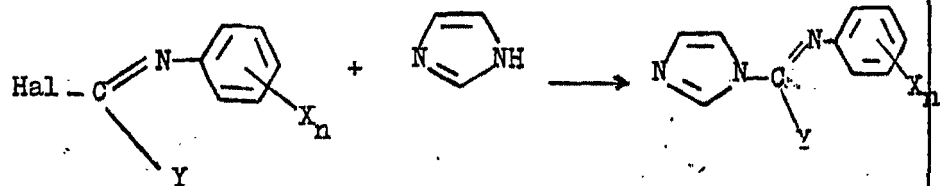
$R_1$  es alquileo inferior de 1 ó 2 átomos de carbono, como metileno, metilmetileno y etileno y

5  $R_2$  es alquilo inferior de 2 a 4 átomos de carbono o alilo

y sus complejos metálicos.

Los compuestos de esta invención pueden prepararse por la reacción indicada en lo que sigue:

10



15

("Hal" representa halógeno).

20

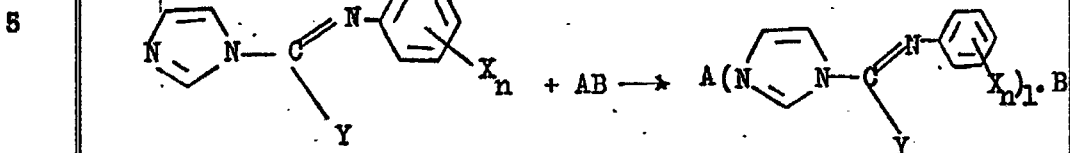
La reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte en presencia de un agente condensante alcalino, como carbonato sódico, carbonato potásico, hidróxido sódico, metóxido sódico, trimetilamina, trietilamina, piridina o piperidina. Como disolvente inerte puede utilizarse cloroformo, diclorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, acetonitrilo, acetona, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida o dioxano. Normalmente es satisfactoria una temperatura comprendida entre 0° y el punto de ebullición de la solución reaccionante y preferiblemente una temperatura comprendida entre 40° y el punto de ebullición. La reacción es habitualmente completa en 1 a 3 horas. Una vez completada la reacción, la solución reaccionante se lava con agua y se seca. El lavado y secado pueden efectuarse después de sustituir el disolvente, si es necesario. Después se destila el disolven-

25

30

1 te para obtener el compuesto deseado.

Los complejos metálicos de esta invención pueden prepararse mediante el siguiente esquema de reacción:



10 (AB es una sal metálica orgánica o inorgánica, A es un átomo metálico divalente o trivalente, B es el componente aniónico de la sal y l corresponde al número de valencia del átomo metálico "A" en la sal metálica "AB").

15 Como sal metálica pueden utilizarse los cloruros, sulfatos, nitratos o acetatos de cobre, cinc, níquel, cobalto, manganeso, hierro o plata. Se utiliza preferiblemente sulfato de cobre, cloruro de cobre, cloruro de cinc o acetato de cinc. Cuando se lleva a cabo la reacción para preparar complejos metálicos, el derivado de imidazol se disuelve en un disolvente inerte y se agrega al mismo una sal metálica, agitando la mezcla para que reaccione. La reacción se lleva a cabo normalmente a la temperatura ambiente durante algunos minutos. Como disolvente inerte puede utilizarse cualquier disolvente que disuelva al derivado de imidazol y que sea miscible con el agua.

25 Normalmente se utiliza acetato de etilo, metanol, acetonitrilo, dioxano o tetrahidrofuranó. Una vez completada la reacción, la mezcla se vierte en n-hexano o agua y los cristales precipitados se separan por filtración para obtener el complejo metálico de esta invención.

30

1 Los siguientes son ejemplos de preparación de los com-  
puestos de esta invención.

EJEMPLO 1

3 1-[N-(2-bromofenil)-2-etoxipropanimidol]-imidazol (Com-  
5 puesto nº 3)

Se hacen reaccionar 11 g de 2'-bromo-2-(etoxi)propiona-  
nilida con 8,4 g de pentacloruro de fósforo en 50 ml de clo-  
roformo calentando la solución a reflujo durante 30 minutos.  
Después se separan por destilación el cloroformo y el oxiclo-  
10 ruro de fósforo formado como subproducto y el residuo se di-  
suelve en 40 ml de acetonitrilo. A la solución se añaden  
2,8 g de imidazol y 4,1 g de trietilamina y después la mez-  
cla se calienta a reflujo durante 3 horas. Una vez completa-  
da la reacción, se separa el acetonitrilo por destilación y  
15 el residuo se disuelve en 30 ml de diclorometano. La solución  
se lava con agua varias veces y se seca sobre sulfato magné-  
sico anhidro. Después de destilar el diclorometano, el pro-  
ducto oleoso residual se purifica por cromatografía en gel  
de sílice con diclorometano para dar 4 g del compuesto desea-  
do ( $n_D^{25}$  1,5870).

EJEMPLO 2

20 1-[N-(2,4-diclorofenil)-2-propoxipropanimidol]-imidazol

(Compuesto nº 9)

Se hacen reaccionar 7,5 g de 2',4'-dicloro-2-(propoxi)-  
25 propionanilida con 5,6 g de pentacloruro de fósforo en 40 ml  
de cloroformo, calentando la solución a reflujo durante 30  
minutos. Después se separan por destilación a presión reduci-  
da el cloroformo y el oxicluro de fósforo formado como sub-  
producto y el residuo se disuelve en 40 ml de acetonitrilo.  
30 A la solución se añaden 1,9 g de imidazol y 2,7 g de trie-

1 tilamina y la mezcla se calienta a reflujo durante 3 horas.  
Una vez completada la reacción, la solución se trata como  
en el Ejemplo 1 y se obtienen 4 g del compuesto deseado  
( $n_D^{25}$  1,5690).

5

EJEMPLO 3

1-[N-(4-cloro-2-trifluormetilfenil)-2-aliloxipropanimidoil]-  
imidazol (Compuesto nº 11)

10

Se hacen reaccionar 9,3 g de 4'-cloro-2'-trifluormetil-  
2-(aliloxi)propionanilida con 6,3 g de pentacloruro de fós-  
foro en 40 ml de cloroformo, calentando la solución a reflu-  
jo durante 30 minutos. Después se separa el cloroformo y el  
oxicloruro de fósforo por destilación y el residuo se disuel-  
ve en 40 ml de acetonitrilo. A la solución se añaden 2,1 g  
de imidazol y 3 g de trietilamina y después la mezcla se ca-  
lienta a reflujo durante 3 horas. Una vez completada la  
reacción, la solución se trata como en el Ejemplo 1 y se ob-  
tienen 5 g del compuesto deseado ( $n_D^{22}$  1,5440).

15

EJEMPLO 4

1-[N-(2,4-diclorofenil)-2-butoxiopropanimidoil]-imidazol (Com-  
puesto nº 19)

20

25

Se hacen reaccionar 8,8 g de 2',4'-dicloro-2-(butoxi)-  
propionanilida con 6,4 g de pentacloruro de fósforo en 40 ml  
de cloroformo, calentando la solución a reflujo durante  
30 minutos. Después el cloroformo y el oxocloruro de fósforo  
se separan por destilación y el residuo se disuelve en 40 ml  
de acetonitrilo. A la solución se añaden 2,1 g de imidazol y  
3 g de trietilamina y después la mezcla se calienta a reflu-  
jo durante 3 horas. Una vez completada la reacción, se rea-  
liza el mismo tratamiento que en el Ejemplo 1 para dar 4,5 g  
del compuesto deseado ( $n_D^{25,5}$  1,5682).

30

EJEMPLO 5

1-[N-(2,4-diclorofenil)-3-propoxipropanimidoil]-imidazol

(Compuesto nº 36)

1  
5  
10  
15  
Se disuelven 6,9 g de 2',4'-dicloro-3-(propoxi)propio-  
nanilida y 8 g de trietilamina en 30 ml de cloroformo y se  
introducen 3,7 g de fosgeno a 0-10°C mientras se enfría con  
hielo. Después de elevar la temperatura de la solución hasta  
la temperatura ambiente, la solución se agita durante 2 ho-  
ras y después se añaden 2 g de imidazol. La mezcla se calien-  
ta a reflujo durante 2 horas. Una vez completada la reacción,  
la solución resultante se enfría a la temperatura ambiente,  
se lava con agua y se seca sobre sulfato magnésico anhidro.  
Se separa el cloroformo por destilación de la solución para  
dar 7,7 g del compuesto deseado ( $n_D^{29}$  1,5688).

EJEMPLO 6

1-[N-(4-cloro-2-trifluormetilfenil)-2-propoxiacetimidol]-  
imidazol (Compuesto nº 37)

20  
Se disuelven 12,6 g de 4'-cloro-2'-trifluormetil-2-  
(propoxi)acetanilida y 12,9 g de trietilamina en 80 ml de  
cloroformo y se añade una solución de 6,4 g de fosgeno en  
30 ml de cloroformo gota a gota.

25  
30  
La solución se agita durante 1 hora a la temperatura  
ambiente y después de añadir 4,4 g de imidazol, la mezcla se  
agita durante 15 horas a la temperatura ambiente. Una vez  
completada la reacción, se separa el cloroformo por destila-  
ción. El residuo resultante se disuelve en n-hexano y la so-  
lución se lava con agua y se seca sobre sulfato magnésico  
anhidro. Después de separar el n-hexano por destilación, el  
residuo se purifica por cromatografía en gel de sílice para  
dar 9,8 g del compuesto deseado ( $n_D^{23,5}$  1,5370).

EJEMPLO 7

1-[N-(4-cloro-2-trifluormetilfenil)-sec-butoxiacetimidol]-  
imidazol (Compuesto nº 39)

Se hacen reaccionar 7 g de 4'-cloro-2'-trifluormetil-sec-butoxiacetanilida con 5,2 g de pentacloruro de fósforo en 50 ml de benceno, calentando la solución a reflujo durante 1 hora. Después se separan por destilación a presión reducida el benceno y el oxiclорuro de fósforo y el producto oleoso residual se disuelve en 50 ml de cloroformo. A la solución se añaden 1,7 g de imidazol y trietilamina y después la mezcla se calienta durante 1 hora a 50°C con agitación.

Una vez completada la reacción, la solución se lava con agua y se seca y el cloroformo se separa por destilación. El residuo se purifica por cromatografía en gel de sílice para dar 1,85 g del compuesto deseado ( $n_D^{21}$  1,5378).

EJEMPLO 8

1-[N-(4-cloro-2-trifluormetilfenil)-2-etoxiacetimidol]-  
imidazol (Compuesto nº 40)

Se disuelven 10 g de 4'-cloro-2'-trifluormetil-2-(etoxi)acetanilida y 10,8 g de trietilamina en 80 ml de cloroformo y se añade gota a gota una solución de 5,3 g de fosgeno en 30 ml de cloroformo.

Después de agitar la solución durante 1 hora a la temperatura ambiente, se añaden 2,9 g de imidazol y la mezcla se agita durante 15 horas a la temperatura ambiente. Una vez completada la reacción, se separa el cloroformo por destilación y el residuo se disuelve en n-hexano. La solución se lava con agua y se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Por separación del n-hexano de la solución por destilación se obtienen 10,2 g del compuesto deseado (p.f. 49-

1 52°C).

EJEMPLO 9

1-[N-(2,4-diclorofenil)-4-cloro-2-metilfenoxiacetimidoil]-  
imidazol (Compuesto nº 43)

5 Se hacen reaccionar 3,4 g de 2',4'-dicloro-(4-cloro-  
2-metilfenoxi)acetanilida con 2,3 g de pentacloruro de fós-  
foro en 40 ml de benceno, calentando la solución a reflujo  
durante 1 hora. Después se separa por destilación a presión  
10 reducida el benceno y el oxiclорuro de fósforo y el producto  
oleoso residual se disuelve en 40 ml de cloroformo. A la so-  
lución se añaden 0,75 g de imidazol y 1,1 g de trietilamina  
y la mezcla se agita durante 1 hora a 50°C. Una vez completa-  
da la reacción, se realiza el mismo tratamiento que en el  
Ejemplo 7 para dar 1,1 g de cristales del compuesto deseado  
15 (p.f. 84-86°C).

EJEMPLO 10

1-[N-(4-cloro-2-trifluormetilfenil)-3-etoxipropanimidoil]-  
imidazol (Compuesto nº 46)

20 Se hacen reaccionar 6,5 g de 4'-cloro-2'-trifluormetil-  
2-(etoxi)propionanilida con 4,9 g de pentacloruro de fósfo-  
ro en 30 ml de cloroformo, a reflujo durante 1 hora. Después  
se separan por destilación a presión reducida el cloroformo  
y el oxiclорuro de fósforo. Al residuo se añaden 3,2 g de  
imidazol y 30 ml de acetonitrilo y la mezcla se calienta du-  
25 rante 30 minutos a reflujo. Una vez completada la reacción,  
el acetonitrilo se separa por destilación y el residuo se  
disuelve en diclorometano. La solución se lava con agua y  
se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Después de separar  
el disolvente de la solución por destilación, el residuo se  
30 purifica por cromatografía en columna de alúmina para dar

1 3,5 g del compuesto deseado (p.f. 61-62°C).

EJEMPLO 11

1-[N-(4-cloro-2-trifluormetilfenil)fenilacetimidoil]-imidazol (Compuesto nº 56)

5 Se hacen reaccionar 3,5 g de N-(4-cloro-2-trifluormetilfenil)fenilacetamida con 2,6 g de pentacloruro de fósforo en 40 ml de benceno calentando la mezcla a reflujo. Una vez completada la reacción, se evaporan el benceno y el oxiclورو de fósforo. El cloruro de N-(4-cloro-2-trifluormetilfenil)fenilacetimidoil resultante se disuelve en 50 ml de acetoni-  
10 nitrilo y se añaden 0,85 g de imidazol con agitación.

A la solución resultante se añaden gradualmente 1,3 g de trietilamina mientras se enfría y la solución se mantiene durante 30 minutos a 60°C. Después de separar el acetoni-  
15 lilo por destilación, el residuo se disuelve en 60 ml de diclorometano y la solución se lava con agua y después se seca. Un producto oleoso obtenido por destilación del diclorometano de la solución se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 2,1 g del compuesto deseado  
20 ( $n_D^{28}$  1,5818).

EJEMPLO 12

Cloruro de bis 1-[N-(2,4-diclorofenil)-2-propoxipropanimidoil]imidazol cobre (Compuesto nº 57)

25 Se disuelve 1 g de 1-[N-(2,4-diclorofenil)-2-propoxipropanimidoil]imidazol en 5 ml de metanol y se añaden 0,5 g de cloruro de cobre anhidro. La mezcla se agita durante 5 minutos a la temperatura ambiente y después se vierte en 100 ml de agua para precipitar cristales. Los cristales separados por filtración se lavan con agua y después con n-hexano. Los cristales se secan a presión reducida para dar  
30

1 1 g del complejo deseado (p.f. 165-169°C ).

EJEMPLO 13

Cloruro de bis[1-[N-(2,4-diclorofenil)-2-propoxipropanimidol]imidazol]cinc (Compuesto nº 58)

5 La reacción de 2 g de 1-[N-(2,4-diclorofenil)-2-propoxipropanimidol]imidazol con 0,5 g de cloruro de cinc anhidro se lleva a cabo como en el Ejemplo 12 para dar 2 g del complejo deseado (p.f. 157-158°C).

EJEMPLO 14

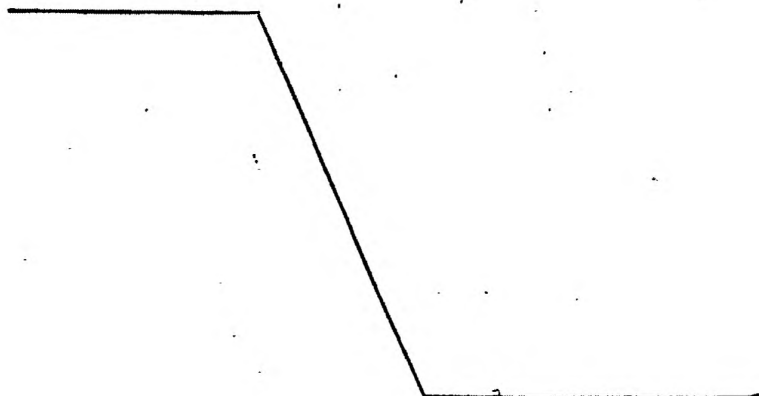
10 Cloruro de bis[1-[N-(4-cloro-2-trifluormetilfenil)fenilacetimidol]imidazol]cobre (Compuesto nº 82)

15 La reacción de 2 g de 1-[N-(4-cloro-2-trifluormetilfenil)fenilacetimidol]-imidazol con 0,5 g de cloruro de cobre anhidro se realiza como en el Ejemplo 12 a excepción de que se utiliza acetato de etilo en lugar de metanol como disolvente de reacción, para dar 2 g del complejo deseado (p.f. 105-108°C).

20 En las Tablas I y II se dan ejemplos de compuestos de esta invención.

25

30





1 TABLA I (continuación)

Compuesto nº	X <sub>n</sub>	Y	Constante física (p.f. °C)	
10	2,4-Cl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-CH}_2\text{CH=CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5705	
5				
11	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	"	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1,5440	
12	2-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1,5620	
10				
13	2-NO <sub>2</sub>	"	(73-76)	
14	2-CF <sub>3</sub>	"	n <sub>D</sub> <sup>23,5</sup> 1,5292	
15	2-Br-4-NO <sub>2</sub>	"	(160-161)	
16	2-Cl	"	n <sub>D</sub> <sup>25,5</sup> 1,5720	
17	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_3\text{H}_7^n \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>25,5</sup> 1,5300	
20				
18	2-Br	"	n <sub>D</sub> <sup>25,5</sup> 1,5820	
19	2,4-Cl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_4\text{H}_9^n \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>25,5</sup> 1,5682	
25				
20	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	"	n <sub>D</sub> <sup>25,5</sup> 1,5295	
21	2-Cl-5-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5668	
30	22	2,4-Cl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_3\text{H}_7^i \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>27,5</sup> 1,5700

TABLA I (continuación)

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30



Compuesto nº	X <sub>n</sub>	Y	Constante física (p.f. °C)
23	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_3\text{H}_7^i \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(86-87)
24	2,4-Cl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_4\text{H}_9^i \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>27,5</sup> 1,5684
25	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	"	n <sub>D</sub> <sup>27,5</sup> 1,5275
26	3,4-Cl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>28</sup> 1,5782
27	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5541
28	2-NO <sub>2</sub> -4-Cl	"	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5959
29	2-NO <sub>2</sub> -6-CH <sub>3</sub>	"	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5799
30	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_4\text{H}_9^n \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1,5690
31	2-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_3\text{H}_7^n \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>31,5</sup> 1,5650
32	2,4-Cl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1,6171
33	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	"	(90-93)
34	"	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-CH-C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5382

TABLA I (continuación)

1

Compuesto nº	X <sub>n</sub>	Y	Constante física (p.f. °C)	
35	2,4-Cl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-CH-C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> 1,5692	
5				
36	2,4-Cl <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	n <sub>D</sub> <sup>29</sup> 1,5688	
37	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	n <sub>D</sub> <sup>23,5</sup> 1,5370	
10	38	2,4-Cl <sub>2</sub>	" n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5765	
39	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-O-CH-C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>34</sup> 1,5292	
15	40	"	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (49-52)	
41	2,4-Cl <sub>2</sub>	"	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1,5962	
42	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-CH}_2\text{-O-} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{-Cl} \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5875	
20	43	2,4-Cl <sub>2</sub>	" (84-86)	
44	"	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5952	
45	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1,5463	
25	46	"	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (61-62)	
47	"	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>n</sup>	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1,5369	
30	48	"	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-O-CH-C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1,5295

1 TABLA I (continuación)

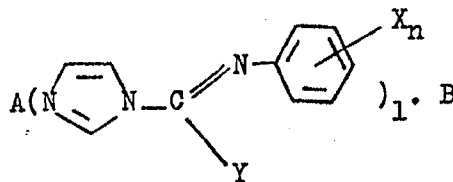
Compuesto nº	X <sub>n</sub>	Y	Constante física (p.f. °C)
49	2,4-Cl <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -O-CH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>   CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1,5705
50	"	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>n</sup>	n <sub>D</sub> <sup>22,5</sup> 1,5765
51	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>n</sup>	n <sub>D</sub> <sup>22,5</sup> 1,5300
52	2,4-Cl <sub>2</sub>	"	n <sub>D</sub> <sup>22,5</sup> 1,5717
53	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	n <sub>D</sub> <sup>22,5</sup> 1,5363
54	2,4-Cl <sub>2</sub>	"	(52-53)
55	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> <sup>n</sup>	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1,5225
56	"	-CH <sub>2</sub> - 	n <sub>D</sub> <sup>28</sup> 1,5818

20

25


30

TABLA II



Compues to nº	X <sub>n</sub>	Y	AB	Constante fi sica (p.f.°C)
10	57	2,4-Cl <sub>2</sub>	-CH-O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>   CH <sub>3</sub>	CuCl <sub>2</sub> (165-169)
	58	"	"	ZnCl <sub>2</sub> (157-158)
	59	"	"	CuSO <sub>4</sub> (90-94)
15	60	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	"	ZnCl <sub>2</sub> (42-53)
	61	"	-CH-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>3</sub>	" (71-75)
20	62	"	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	" (52-56)
	63	"	"	CuSO <sub>4</sub> (91-94)
	64	"	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	" (138-141)
25	65	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>n</sup>	ZnCl <sub>2</sub> (58-64)
	66	"	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	CuSO <sub>4</sub> (77-81)
30	67	"	"	ZnCl <sub>2</sub> (71-74)

1 TABLA II (continuación)

Compues to n°	X <sub>n</sub>	Y	AB	Constante física (D.F. °C)
5 68	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-CH-C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	CuSO <sub>4</sub>	(76-78)
69	"	"	ZnCl <sub>2</sub>	(64-66)
70	2,4-Cl <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>n</sup>	CuSO <sub>4</sub>	(117-120)
10 71	"	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>n</sup>	"	(103-108)
72	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	"	(81-86)
73	2,4-Cl <sub>2</sub>	"	"	(132-138)
74	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>n</sup>	"	(144-151)
15 75	"	"	ZnCl <sub>2</sub>	(55-64)
76	"	-CH <sub>2</sub> -O-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	"	(83-88)
20 77	2,4-Cl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-O-CH-C}_3\text{H}_7^{\text{n}} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CuSO <sub>4</sub>	(78-80)
78	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	"	"	(74-76)
79	2,4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_3\text{H}_7^{\text{n}} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	FeCl <sub>3</sub>	(50-56)
25 80	"	"	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	(138-141)
81	"	"	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	(128-130)
82	2-CF <sub>3</sub> -4-Cl	-CH <sub>2</sub> - 	CuCl <sub>2</sub>	(105-108)
83	"	"	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	(42-46)

"1" corresponde al número de valencia del átomo metálico "A" en la sal metálica "AB".

1 En las Tablas I y II, los compuestos preferidos como fungicidas son los números 9, 11, 17, 22, 23, 34, 36, 37, 38, 39, 40, 56 y los complejos metálicos de los mismos como los compuestos números 57, 58, 59, 62, 63, 82 y 83.

5 La mayoría de los complejos metálicos presentan una actividad fungicida y una actividad residual superiores a los correspondientes derivados de imidazol libres.

10 Como se ha mencionado anteriormente, se ha hallado que los compuestos de esta invención poseen actividad fungicida cuando se emplean para evitar los daños a las plantas.

Estos compuestos pueden controlar una amplia variedad de enfermedades fúngicas del follaje, frutos, tallos y raíces de las plantas en crecimiento sin daño para el huésped.

15 Los numerosos hongos contra los que son activos estos compuestos pueden ser representados, sin quedar limitados, por los siguientes:

20 moho gris, podredumbre esclerótica, marchitamiento húmedo y mildiú pulverulento de las plantas, podredumbre marrón del melocotón, podredumbre de las hojas del maíz, roña del manzano y del peral, roya del peral, mildiú pulverulento del manzano y roya de los cereales; y los compuestos son especialmente eficaces contra el mildiú pulverulento, la roña y la roya.

25 Otra ventaja de estos compuestos es que no son fitotóxicos.

El método de esta invención incluye el empleo de una composición líquida o sólida que contiene uno o más de los compuestos como componente activo.

30 El compuesto puede ser utilizado directamente sin mezclarlo con un vehículo adecuado.

1 El ingrediente activo de una composición fungicida ilustrativa de la invención puede ser formulado mezclando con vehículos adecuados en una de las formas generalmente empleadas en las composiciones pesticidas, como polvos mojables, concentrados emulsionables, polvos finos, formulaciones granuladas, 5 polvos solubles en agua y aerosoles. Como vehículos sólidos, puede utilizarse la bentonita, tierra de diatomeas, apatita, yeso, talco, pirofilita, vermiculita y arcilla, por ejemplo. Como vehículos líquidos, puede utilizarse por ejemplo queroseno, 10 aceite mineral, petróleo, nafta disolvente, xileno, ciclohexano, ciclohexanona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, alcohol, acetona, benceno y agua. Si se desea, puede agregarse un agente tensoactivo para conseguir una formulación homogénea y estable.

15 Además, cuando se utilizan los complejos metálicos de esta invención como ingredientes activos, puede utilizarse la mezcla del correspondiente derivado de imidazol libre y sal metálica en lugar del complejo metálico. Es decir, el derivado de imidazol libre y la sal metálica, como cloruro de cinc, 20 cloruro de cobre o sulfato de cobre, pueden mezclarse cuando se formula la composición fungicida o cuando se aplica a las plantas. Además, pueden mezclarse con los derivados de imidazol como sales metálicas antes mencionadas otros pesticidas que contienen metales como mancozeb, oxina-cobre o hidróxido de fentina. 25

La concentración del ingrediente activo en la composición fungicida puede variar con el tipo de formulación y, por ejemplo, es de 5 a 80 % en peso, preferiblemente de 20 a 80 % en peso, en los polvos mojables; de 5 a 70 % en peso, preferiblemente de 10 a 50 % en peso, en los concentrados emul- 30

1 sionables; y de 0,5 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, en los polvos finos.

5 Un polvo mojable o un concentrado emulsionable que contiene una cierta cantidad de compuesto activo puede suspenderse o emulsionarse en agua y después rociarse sobre el follaje de las plantas o sobre el lugar que ha de ser protegido.

Además, los compuestos pueden utilizarse en mezcla con otros fungicidas, insecticidas, acaricidas y herbicidas.

10 A continuación damos algunos ejemplos no limitativos de las composiciones fungicidas de acuerdo con la invención:

EJEMPLO 15

<u>Polvo mojable</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto nº 9	40
15 Tierra de diatomeas	53
Alquilsulfato superior	4
Acido alquilnaftalensulfónico	3

20 Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se reducen a partículas finas para formar un polvo mojable que contiene 40 % del ingrediente activo. En uso, el polvo se diluye hasta la concentración deseada con agua y se rocía en forma de suspensión.

EJEMPLO 16

<u>Concentrado emulsionable</u>	<u>Partes en peso</u>
25 Compuesto nº 56	30
Xileno	33
Dimetilformamida	30
Eter polioxietilenaalquilalílico	7

30 Estos ingredientes se mezclan y disuelven para formar un concentrado emulsionable que contiene 30 % del ingredien-

1 te activo. En uso, el concentrado se diluye hasta la concentración deseada con agua y después se rocía en forma de emulsión.

EJEMPLO 17

5

<u>Formulación en polvo fino</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto nº 62	10
Talco	89
Eter polioxietilentalquilalílico	1

10 Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se reducen a partículas finas para formar un polvo fino que contiene 10 % del ingrediente activo. En uso, la formulación se aplica directamente.

La actividad fungicida de los compuestos de esta invención es ilustrada mediante los siguientes ensayos:

15 Ensayo 1. Control del moho gris de la judía

Unas hojas arrancadas de judías (Phaseolus vulgaris) se sumergen durante unos 30 segundos en una suspensión acuosa preparada diluyendo un polvo mojable a una concentración de 200 ppm del compuesto de ensayo. Después de secar al aire, 20 las hojas frotadas se inoculan con micelios de Botrytis cinerea y se mantienen a 20°C en una cámara húmeda. El efecto de control se comprueba cuatro días después de la inoculación. Los resultados se encuentran en la Tabla III.

25 Ensayo 2. Control del mildiú pulverulento del pepino

Las hojas de unas plántulas de pepino en macetas (variedad Satsukimidori), en la fase de 1-2 hojas, se rocían con una suspensión acuosa (5 ml/maceta) preparada diluyendo un polvo mojable hasta una concentración de 100 ppm de un compuesto de ensayo. Después de secar al aire, las hojas

1 tratadas se inoculan con conidios de Sphaerotheca fuliginea y se mantienen durante 9 días a 25°C en un invernadero. Después se comprueba el efecto de control. Los resultados se encuentran en la Tabla III.

5 Ensayo 3. Control del marchitamiento húmedo por Rhizoctonia del pepino

10 Unas plantitas de pepino (variedad Suyo) en la fase cotiledónica se tratan por inyección de una suspensión acuosa que contiene un compuesto de ensayo a 10 ppm en la tierra (10 ml/maceta de 7 plantitas), después se inoculan con micelios de Rhizoctonia solani. El efecto de control se evalúa 4 días después de la inoculación. Los resultados se encuentran en la Tabla III.

18 TABLA III

Grado de control (%)

Compuesto n°	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
1	99		
2		93	84
20 3	100	97	100
4	100	100	
5	100	100	
6	100	100	
7	100	100	100
25 8	100	100	
9	100	100	100
10	100	95	
11	100	100	100
12	100	95	
30 13	100		89

TABLA III

Grado de control (%)

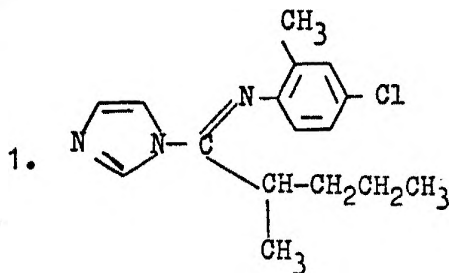
1	Compuesto nº	Grado de control (%)		
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
5	14	100	100	100
	15	100	95	
	16	100	95	100
	17	100	100	100
	18	100	100	100
10	19	100	95	100
	20	100	100	100
	21	100	100	86
	22	100	100	100
	23	100	100	100
15	24	100	100	86
	25	100	100	100
	26	100		
	27	100	100	95
	28	100		89
20	29	100		100
	30	100		87
	36		95	
	37	93	100	100
	38	95	100	100
25	39	100	100	100
	40	95	100	100
	41		100	79
	42		90	86
	43		95	100
30	45	100	100	

TABLA III (continuación)

Grado de control (%)

Compuesto nº	Grado de control (%)		
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
5	46	100	100
	56	100	100
	57	100	100
	58	100	100
	59	100	100
10	60	100	100
	61	100	100
	62	100	100
	63	100	100
	64	100	100
15	82	96	100
	83	100	
	Compuesto comparativo <sup>1</sup>		
	1	63	0 <sup>11</sup>
20	2	90	
	3	90	
	4		90
	Sin tratamiento	0	0

<sup>1</sup> Compuesto comparativo



Solicitud de patente japonesa publicada y no examinada nº 39.674/77

30

1

2. Euparen: N'-diclorofluormetiltio-N,N-dimetil-N'-fenilsulfamida,

3. Morestan: 6-metil-1,3-ditiolo[4,5-b]quinoxalin-2-ona,

5

4. PCNB: Pentacloronitrobenceno.

Se observa fitotoxicidad.

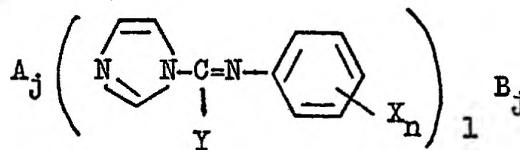
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10

1ª.- Un procedimiento para la preparación de derivados del imidazol y complejos metálicos de los mismos de fórmula general:

15



20

donde

X son sustituyentes iguales o diferentes, seleccionados entre el grupo formado por halógeno, alquilo inferior, nitro y haloalquilo inferior;

n es 1 ó 2 e

Y está seleccionado entre el grupo formado por alcoxi, alquilo inferior, alquenal (inferior) oxialquilo; fenoxialquilo inferior, fenoxialquilo inferior sustituido y bencilo;

25

con la condición de que X\_n es trifluormetilo en la posición 2 y cloro en la posición 4 cuando Y es bencilo;

A es un átomo metálico;

B es un anión;

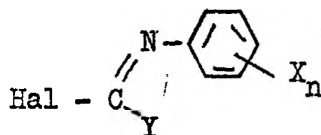
30

j es cero ó uno

1 l es un número de valencia del átomo metálico A en la sal metálica AB en el caso de que j sea uno, ó uno en el caso de que j sea cero;

cuyo procedimiento comprende:

5 a) hacer reaccionar imidazol con un compuesto de fórmula:

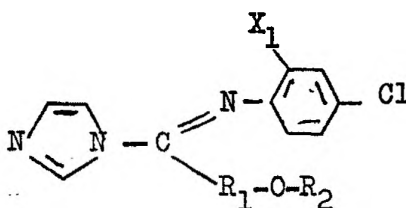


10 donde X, n e Y son los definidos anteriormente y Hal es halógeno;

b) si se desea, someter el producto de la etapa anterior a reacción con una sal metálica de fórmula AB, siendo A y B los definidos anteriormente, para obtener el correspondiente complejo metálico.

15 2<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, donde X son sustituyentes iguales o diferentes seleccionados entre el grupo formado por halógeno, metilo, nitro y trifluormetilo; Y está seleccionado entre el grupo formado por bencilo y el grupo de fórmula -R<sub>1</sub>OR<sub>2</sub>, donde R<sub>1</sub> es alquileo inferior de 1 a 4 átomos de carbono y R<sub>2</sub> es alquileo de 1 a 8 átomos de carbono, alilo, fenilo o fenilo sustituido con metilo y/o cloro.

25 3<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, donde de la fórmula del compuesto obtenido es:



30

1        donde  $X_1$  es trifluorometilo o cloro.

      4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>,  
donde  $R_1$  es alquileo inferior de 1 ó 2 átomos de carbono y  
 $R_2$  es alquilo inferior de 2 a 4 átomos de carbono o alilo.

5        5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>,  
donde Y es bencilo.

      6<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>,  
donde la sal metálica de fórmula AB está seleccionada en-  
tre el grupo formado por cloruro de cobre, cloruro de cinc,  
10        acetato de cinc, cloruro férrico, sulfato de cobre y aceta-  
to de cobre.

      7<sup>a</sup>.- Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita  
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DEL  
15        IMIDAZOL Y COMPLEJOS METALICOS DE LOS MISMOS".

      Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-  
sente Memoria descriptiva que consta de treinta páginas me-  
canografiadas.

Madrid, 30 de marzo de 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.P.



20

25

30