

20 NOV. 1978

19 ES	11	NUMERO	469615	10 AI
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	9 MAYO 1978	



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

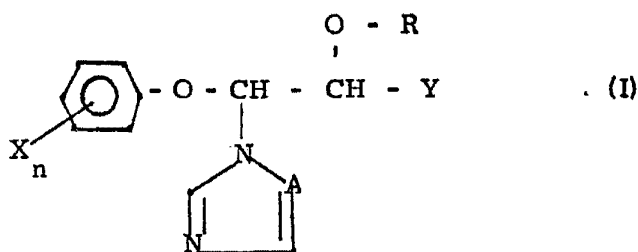
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 20 949.0	10 de mayo de 1.977	Rep. Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D 233/64, 249/08 // A01N 9/22	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar derivados de azolil-éter.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Wolfgang Krämer, Karl Heinz Büchel, Wilhelm Brandes, Paul-Ernst Frohberger, Volker Paul.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos derivados de azolil-éter, útiles como fungicidas.

5 Ya se ha dado a conocer que determinados derivados de azoles, particularmente los 3,3-dimetil-1-fenoxi-1-(1,2,4-triazol-1-il- ó -imidazol-1-il)-butan-2-oles sustituidos en la parte fenilo, y las 3,3-dimetil-1-(imidazol-1-il)-1-fenoxi-butan-2-onas sustituidas en la parte fenilo, así como las  $\omega$ -(imidazol-1-il)- $\omega$ -fenoxi-acetofenonas sustituidas en la parte fenoxi, presentaban buenas propiedades fungicidas (véanse las patentes publicadas no  
10 examinadas de la República Federal de Alemania DT-OS No. 23 24 010 [Le A 14971], DT-OS No. 23 33 354 [Le A 15 148] y DT-OS No. 23 25 156 [Le A 14999]. Sin embargo, su eficacia no siempre es del todo satisfactoria, particularmente si se aplican en  
15 bajas cantidades y concentraciones.

Ahora se han encontrado, como nuevos compuestos, los derivados de azolil-éter de fórmula



en la cual representan:

- 20 A, el grupo CH o un átomo de nitrógeno;  
R, alquilo, alqueno, alquino, fenilo eventualmente sustituido

o bencilo eventualmente sustituido;

X, halógeno, alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfonilo, halo-  
alquilo, alcoxycarbonilo, nitro, ciano; fenilo eventualmente  
sustituido, fenoxi eventualmente sustituido o feniltio even-  
tualmente sustituido;

5

Y, alquilo eventualmente sustituido o fenilo eventualmente subs-  
tituido, y

n, los números enteros de 0 a 5,  
y sus sales y complejos metálicos fisiológicamente compatibles.

10

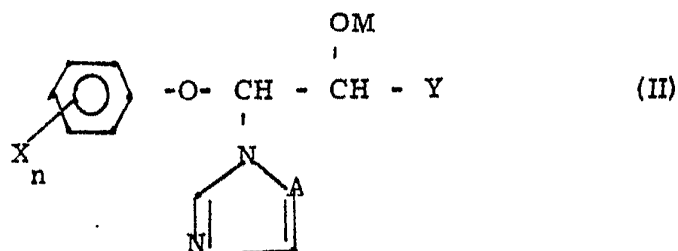
Estos compuestos presentan fuertes propiedades fungidas.

Los compuestos de fórmula (I) tienen dos áto-  
mos de carbono asimétricos y por lo tanto pueden existir los dos isó-  
meros geométricos (las formas eritro y treo) que pueden formarse en  
diferentes relaciones cuantitativas. En ambos casos, se presentan  
como isómeros ópticos. Todos los isómeros se reivindican para la  
invención.

15

Además se ha encontrado que se obtienen los  
derivados de azolil-éter de fórmula (I), cuando se hacen reaccionar  
los alcoholatos de derivados de 1-azolil-2-hidroxi-1-fenoxi-alcano de  
fórmula

20



en la cual

A, X, Y y n tienen los significados arriba indicados y

M representa un metal alcalino o un grupo de amonio de fosfonio cuaternarios,

con un halogenuro de fórmula

5 R - Hal (III),

en la cual

R, tiene el significado arriba indicado y

Hal, representa cloro o bromo,

en presencia de un diluyente.

10 Además, los derivados de azolil-éter de fórmula (I) que se obtienen según la invención pueden ser transformados en sus sales por reacción con ácidos y en los complejos metálicos por reacción con las sales metálicas correspondientes.

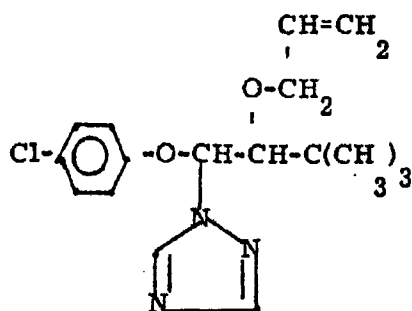
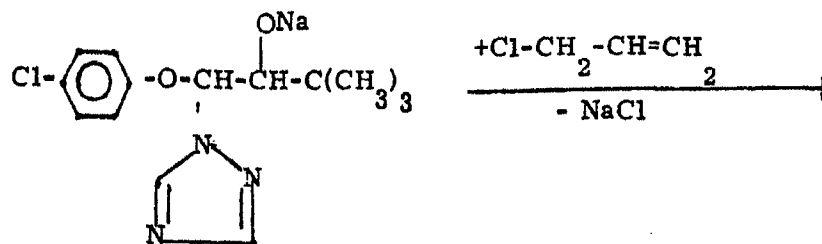
15 Sorprendentemente, los derivados de azolil-éter según la invención presentan una eficacia fungicida considerablemente superior a la de las 1-azolil-3,3-dimetil-1-fenoxi-butan-2-onas u -oles, así como de las  $\omega$ -(imidazol-1-il)- $\omega$ -fenoxi-acetofenonas conocidas del estado de la técnica, que son las sustancias más próximas desde el punto de vista químico y de su actividad, particularmente

20 frente a diversas variedades del añublo verdadero. Por consiguiente las sustancias activas según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

Si se emplean como sustancias de partida el alcanolato sódico del 1-(4-clorofenoxi)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ol y el cloruro de alilo, el desarrollo de la reacción puede ser represen-

25

tado por el siguiente esquema de fórmulas:



Los alcoholatos de derivados de 1-azolil-

- 5 2-hidroxi-1-fenoxi-alcano a emplear como sustancias de partida están definidos por la fórmula general (II). En esta fórmula, M representa preferiblemente los metales alcalinos litio, sodio y potasio. M representa además preferiblemente los siguientes grupos de amonio
- 10 cuaternario: tetrabutilamonio, N-bencil-N,N,N-trimetilamonio, hexadecil-trimetilamonio, 2-hidroxietil-trimetilamonio, tetraetil-
- 15 amonio, tetrametilamonio, tetra-n-propil-amonio, (ciclopropilmetil)-trime tilamonio, metil-trioctil-amonio, N-fenil-N,N,N-trime til-amonio, N-(4-metilbencil)-N,N,N-trime tilamonio, N-bencil-N,N-dimetil-N-dodecil-amonio, N,N-dibencil-N,N-dime til-amonio, bencil-dimetil-
- n-hexadecil-amonio, bencil-dimetil-tetradecilamonio, bencil-

tributil-amonio, bencil-trietil-amonio, butil-tripropil-amonio, octadecil-trimetil-amonio, tetrahexil-amonio, tetra-octil-amonio, tetra-pentil-amonio, tricaprilmetil-amonio y hexadecilpiridinio; así como preferiblemente los siguientes grupos de fosfonio: 5 tetrafenilfosfonio, hexadeciltributil-fosfonio, etil-trifenil-fosfonio o metil-trifenil-fosfonio.

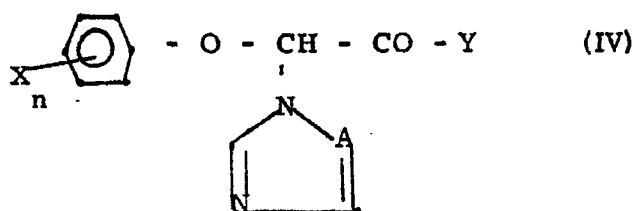
El resto X representa preferiblemente: halógeno, particularmente fluor, cloro y bromo; nitro y ciano; además preferiblemente alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfonilo 10 y alcoxi carbonilo con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo en cada caso así como haloalquilo con hasta 4 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno particularmente con hasta 2 átomos de carbono y hasta 3 átomos de halógeno iguales o diferentes, siendo los halógenos particularmente fluor y cloro y pudiendo mencionarse 15 por ejemplo el trifluometilo. X representa además preferiblemente fenilo, fenoxi o feniltio eventualmente sustituidos, que pueden llevar preferiblemente los siguientes sustituyentes: halógeno, particularmente fluor, cloro y bromo; ciano, nitro así como haloalquilo con hasta 2 átomos de carbono y hasta 3 átomos de halógeno iguales o 20 diferentes, siendo los halógenos particularmente fluor y cloro pudiendo mencionarse a título de ejemplo el trifluometilo. El sub-índice n representa preferiblemente números enteros de 0 a 3. El resto Y representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 9 átomos de carbono eventualmente sustituido una o varias veces con haló- 25 geno, particularmente cloro o bromo; hidroxí; ciano; así como las

agrupaciones  $-\text{CO}-\text{OR}^1$  representando  $\text{R}^1$  alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;  $-\text{CO}-\text{NR}^2\text{R}^3$ , siendo  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  iguales o diferentes y representando hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo eventualmente sustituido con halógeno;  $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^4$  representando  $\text{R}^4$  alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, haloalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y 1 a 3 átomos de halógeno tales como particularmente fluor y cloro; fenilo o bencilo sustituidos eventualmente una o varias veces con halógeno, en particular fluor o cloro, y cicloalquilo con 5 ó 6 átomos de carbono.

Y representa además preferiblemente fenilo eventualmente sustituido una o varias veces, entrando en consideración como sustituyentes preferiblemente halógeno, particularmente fluor, cloro o bromo. Y representa particularmente el grupo tert-butilo, 2,4-diclorofenilo, 1,1-dimetil-2-cloro (ó bromo)-etilo, así como 2-etoxi (ó metoxi)-carbonil-but-2-ilo;

Los alcoholatos de fórmula (II) aún no son conocidos. Se los obtienen haciendo reaccionar los correspondientes derivados de 1-azolil-2-hidroxi-1-fenoxi-alcano con bases fuertes apropiadas, tales como amidas o hidruros de metales alcalinos, hidróxidos de amonio cuaternario o hidróxidos de fosfonio cuaternario en un disolvente indiferente. Los mencionados derivados de 1-azolil-2-hidroxi-1-fenoxi-alcano son en parte conocidos (véanse las patentes publicadas no examinadas de la Rep. Fed. de Alemania DT-OS No. 23. 24 010 [Le A 14971] y No. DT-OS 23 33 354 [Le A 15 148] y en parte constituyen el objeto de solicitudes propias anteriores que aún

no pertenecen al estado de la técnica (Solicitudes de patente alemana P 26 32 603 del 20.7.1976 [Le A 17273], P 26 32 602 del 20.7.1976 [Le A 17 274], P 26 35 663 del 7.8.1976 [Le A 17 323], P 26 35 666 del 7.8.1976 [Le A 17 324] P 27.05 677 del 11.2.1977 [Le A 17 830] y P 27 05 678 del 11.2.1977 [Le A 17 831]. Se  
5 los obtiene por reducción de los correspondientes derivados de azolio alcanona de fórmula

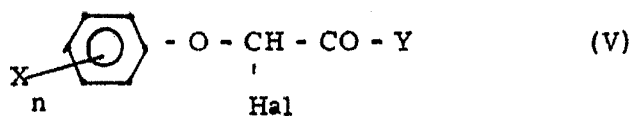


en la cual

10 Z, X, Y y n tienen los significados arriba indicados, mediante hidruros complejos, tales como el borohidruro de sodio, por medio de isopropilato de aluminio o con ácido formamidinsulfónico e hidróxido alcalino en forma general-  
mente conocida (véanse también los ejemplos de preparación).

15 Los compuestos de fórmula (IV) son también en parte conocidos (véanse las patentes publicadas no examinadas de la República Federal de Alemania DTOS No. 22 01 063 [Le A 14 118] y DT-OS No. 23 25 156 [Le A 14 999] y en parte  
20 constituyen el objeto de las solicitudes de patentes propias arriba indicadas que aún no pertenecen al estado de la técnica. Se los ob-

tiene por reacción de haloacetonas de fórmula



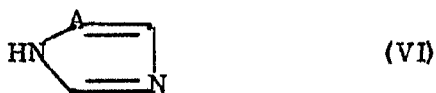
en la cual

X, Y y n tienen los significados arriba indicados y

5

Hal representa cloro o bromo,

con azoles conocidos de fórmula



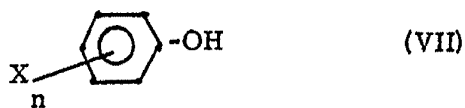
en la cual

A tiene el significado arriba indicado,

10

en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácido (véanse también los ejemplos de preparación).

Las haloacetonas de fórmula (V) son conocidos (véanse las patentes publicadas no examinadas arriba citadas) o bien constituyen el objeto de las solicitudes de patentes alemanas  
15 arriba citadas. Pueden prepararse por ejemplo, haciendo reaccionar fenoles conocidos de fórmula

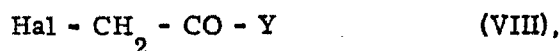


en la cual,

X y n tienen los significados arriba indicados,

20

con haloacetonas conocidas de fórmula



en la cual

Y tiene el significado arriba indicado y

Hal representa cloro o bromo.

5 El átomo de hidrógeno activo restante se reemplaza subsiguientemente por un halógeno en forma conocida (véanse también los ejemplos de preparación).

Como ejemplos de los derivados de 1-azolil-2-hidroxi-1-fenoxialcano-en los cuales se basan los alcoholatos de fórmula (II) a emplear según el invento como sustancias de partida, pueden mencionarse (azolilo representa tanto el resto 1, 2, 4-triazol, 1-ilo, como también el resto imidazol-1-ilo):

- 1-azolil-1-fenoxi-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano,  
1-azolil-1-(4-clorofenoxi)-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano,  
15 1-azolil-1-(2, 4-diclorofenoxi)-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano,  
1-azolil-1-(4-bromofenoxi)-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano,  
1-azolil-1-(4-bifeniloxi)-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano,  
1-azolil-1-(4'-cloro-4-bifeniloxi)-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano,  
1-azolil-1-(4-fenoxifenoxi)-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano,  
20 1-azolil-1-(4-feniltiofenoxi)-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano  
1-azolil-1-(4'-cloro-4-fenoxifenoxi)-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano,  
1-azolil-1-(4'-cloro-4-feniltiofenoxi)-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano,  
1-azolil-1-(4-nitrofenoxi)-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano,  
1-azolil-1-(4-metoxicarbonilfenoxi)-2-hidroxi-3, 3-dimetil-butano,  
25 1-azolil-1-(4-fluorofenoxi)-2hidroxi-3, 3-dimetil-butano,

- 1-azolil-1-(4-clorofenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-4-clorobutano,  
1-azolil-1-(2,4-diclorofenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-4-clorobutano,  
1-azolil-1-(4-bifenililoxi)-2, hidroxi-3,3-dimetil-4-clorobutano,  
1-azolil-1-(4'-cloro-4-bifenililoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-4-clorobutano,  
5 1-azolil-1-(4'-cloro-4-fenoxifenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-4-clorobutano,  
1-azolil-1-(4-nitrofenoxi)-2-hidroxi-3,3-dimetil-4-clorobutano,  
1-azolil-1-(4-clorofenoxi)-2-hidroxi-3,3-metil-4-acetil-4-cloro-butano,  
1-azolil-1-(2,4-diclorofenoxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-clorobutano,  
1-azolil-1-(4-bifenililoxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-clorobutano,  
10 1-azolil-1-(4'-cloro-4-bifenililoxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-butano,  
1-azolil-1-(4'-cloro-4-fenoxifenoxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-butano,  
1-azolil-1-(4-nitrofenoxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-butano,  
1-azolil-1-(4-clorofenoxi)-2-hidroxi-3-metil-3-etoxicarbonilbutano,  
1-azolil-1-(2,4-diclorofenoxi)-2-hidroxi-3-metil-3-etoxicarbonil-  
15 butano,  
1-azolil-1-(2,4-diclorofenoxi)-2-hidroxi-3-metil-3-etoxicarbonilbutano,  
1-azolil-1-(4-bifenililoxi)-2-hidroxi-3-metil-3-etoxicarbonil-butano,  
1-azolil-1-(4'-cloro-4-bifenililoxi)-2-hidroxi-3-metil-3-etoxicarbonil-  
butano,  
20 1-azolil-1-(4'-cloro-4-fenoxifenoxi)-2-hidroxi-3-metil-4-acetil-3-  
etoxicarbonil-butano,  
1-azolil-1-(4-nitrofenoxi)-2-hidroxi-3-metil-3-etoxicarbonil-butano,  
1-azolil-1-(4-clorofenoxi)-2-hidroxi-3-etoxicarbonil-3-metil-pentano,  
1-azolil-1-(2,4-diclorofenoxi)-2-hidroxi-3-etoxicarbonil-3-metil-  
25 pentano,  
1-azolil-1-(4-bifenililoxi)-2-hidroxi-3-etoxicarbonil-3-metil-pentano.

- 1-azolil-1-(4'-cloro-4-bifenililoxi)-2-hidroxi-3-etoxicarbonil-  
3-metil-pentano,  
1-azolil-1-(4'-cloro-4-fenoxifenoxi)-2-hidroxi-3-etoxicarbonil-  
3-metil-pentano.  
5 1-azolil-1-(4-nitrofenoxi)-2-hidroxi-3-etoxicarbonil-3-metil-  
pentano,  
1-azolil-1-(4-clorofenoxi)-2-hidroxi-3-butil-3-metoxicarbonil-  
heptano,  
1-azolil-1-(2,4-diclorofenoxi)-2-hidroxi-3--butil-3-metoxicarbonil-  
10 heptano,  
1-azolil-1-(4-bifenililoxi)-2-hidroxi-3-butil-3-metoxicarbonil-heptano,  
1-azolil-1-(4'-cloro-4-fenililoxi)-2-hidroxi-3-butil-3-metoxicarbonil-  
heptano,  
1-azolil-1-(4'-cloro-4-fenoxifenoxi)-2-hidroxi-3-butil-3-metoxicar-  
15 bonil-heptano,  
1-azolil-1-(4-nitrofenoxi)-2-hidroxi-3-butil-3-metoxicarbonil-heptano,  
1-azolil-1-(4-clorofenoxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diclorofenil)-etano,  
1-azolil-1-(2,4-diclorofenoxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diclorofenil)-etano,  
1-azolil-1-(4-bifenililoxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diclorofenil) etano,  
20 1-azolil-1-(4'-cloro-4-bifenililoxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diclorofenil)-etano,  
1-azolil-1-(4'-cloro-4-fenoxifenoxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diclorofenil)-  
etano,  
1-azolil-1-(4-nitrofenoxi)-2-hidroxi-2-(2,4-diclorofenil)-etano.

Los halogenuros a emplear además como  
25 substancias de partida están definidos en forma general por la fórmula

(III), En esta fórmula, R representa preferiblemente alquilo ,  
alquenilo y alquinilo con hasta 4 átomos de carbono en cada caso  
asi como bencilo eventualmente substituído una o varias veces,  
entrando en consideración como substituyentes preferiblemente  
5 halógeno, particularmente fluor, cloro o bromo; ciano, nitro,  
alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcóxicarbonilo con 1 a 4 átomos  
de carbono en la parte alquilo o haloalquilo con hasta 2 átomos de car-  
bono y hasta 3 átomos de halógeno, siendo los halogenos particular-  
mente fluor y cloro, pudiendo mencionarse, por ejemplo el trifluo-  
10 metilo. R representa además preferiblemente fenilo eventualmente  
substituído con nitro, ciano o alcóxicarbonilo con 1 a 4 átomos de  
carbono en la parte alquilo, mencionándose como substituyentes  
adicionales preferiblemente halógeno, particularmente fluor, cloro  
o bromo; alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y haloalquilo con hasta  
15 2 átomos de carbono y hasta 3 átomos de halógeno, siendo los haló-  
genos particularmente fluor y cloro, mencionándose a título de ejem-  
plo el trifluometilo.

Las sustancias de partida de fórmula (III)  
son compuestos generalmente conocidos. Como ejemplos pueden  
20 mencionarse;  
Cloruro de metileno, cloruro de etileno, bromuro de n-propilo,  
bromuro de n-butilo, bromuro de ter-butilo, bromuro de alilo, clo-  
ruro de alilo, bromuro de vinilo, cloruro de buten-2-ilo, cloruro  
de propinilo, p.-ciano-o-nitro-clorobenceno, p-nitroclorobenceno,  
25 p-nitrobromobenceno, cloruro de bencilo, cloruro de p-clorobencilo,

bromuro de 2,4-diclorobencilo, cloruro de 4-nitrobencilo, cloruro de 4-cianobencilo.

Como sales de los compuestos de fórmula (I) entran en consideración las sales con ácidos fisiológicamente compatibles. A éstos pertenecen preferiblemente los ácidos halogenhídricos, tales como por ejemplo el ácido clorhídrico y el ácido bromhídrico, particularmente el ácido clorhídrico, los ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico, los ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos, mono y bifuncionales, tales como los ácidos acético, maleico, succínico, fuínárico, tartárico, cítrico, salicílico, sórbico, láctico, así como los ácidos sulfónicos, por ejemplo ácido p-tolueno sulfónico y ácido 1,5-naftalenodisulfónico.

Las sales de los compuestos de fórmula (I) pueden ser obtenidos en forma sencilla según los usuales métodos de formación de sales, por ejemplo por disolución de la base en éter, por ejemplo éter dietílico, y por adición del ácido, por ejemplo ácido nítrico, y pueden aislarse en forma conocida, por ejemplo por filtración, y eventualmente purificarse también en forma conocida.

Para la producción de complejos de sales metálicas de los compuestos de fórmula (I), entran en consideración preferiblemente las sales de los metales de los grupos principales segundo o cuarto, y de los grupos secundarios primero y segundo, así como cuarto a octavo, mencionándose a título de ejemplo : cobre, zinc, manganeso, magnesio, estaño, hierro y níquel. Como aniones de las sales, entran en consideración aquellos derivados de ácidos fisiológi-

camente compatibles. A éstos pertenecen preferiblemente los ácidos halogenhídricos, por ejemplo el ácido clorhídrico, además los ácidos fosfórico, nítrico y sulfúrico.

Los complejos metálicos de los compuestos de fórmula (I) pueden obtenerse en forma sencilla según métodos usuales, por ejemplo disolviendo la sal metálica en alcohol por ejemplo etanol, y agregándolo al compuesto de fórmula (I). Los complejos de sales metálicas pueden aislarse en forma conocida, por ejemplo por filtración y purificados eventualmente recristalización.

Para la reacción según el invento entran en consideración como diluyentes, los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen preferiblemente los éteres, tales como el éter dietílico y el dioxano, el benceno, en ciertos casos también los hidrocarburos clorados, tales como el cloroformo, el cloruro de metileno, o el tetracloruro de carbono, así como la hexametiltriámina del ácido fosfórico.

Las temperaturas de reacción pueden ser variadas dentro de un intervalo amplio. Por lo general, se trabaja entre 20 y 150°C, preferiblemente a la temperatura de ebullición del disolvente, por ejemplo entre 60 y 100°C.

Llevando a cabo el procedimiento según la invención, por cada mol de alcoholato de fórmula (II), se aplican preferiblemente 1 a 2 moles del halogenuro de fórmula (III). Para aislar los productos finales, la mezcla de la reacción se libera del disolvente y el residuo se mezcla con agua y un disolvente orgánico. La

fase orgánica se separa y se procesa en la forma usual y se purifica, preparándose eventualmente la sal.

En una forma de realización preferida se parte convenientemente de un derivado de 1-azolil-2-hidroxi-1-fenoxi-alcano, se lo transforma, en un disolvente orgánico inerte apropiado y mediante un hidruro de metal alcalino o una amida de metal alcalino, en el alcoholato de metal alcalino de fórmula II y se hace reaccionar éste inmediatamente sin aislarlo, con un halogenuro de fórmula (III), obteniéndose por eliminación del halogenuro alcalino los compuestos según la invención de fórmula(I), en una sola etapa de trabajo.

Según otra forma de realización preferida la preparación de los alcoholatos de fórmula (II), así como la reacción según el invento en un sistema de dos fases, tal como por ejemplo hidróxido de sodio o de potasio acuoso y tolueno o cloruro de metileno se realiza convenientemente agregando de 0,01 a 1 mol de un catalizador de transferencia de fase, tal como por ejemplo los compuestos de amonio o de fosforo, formándose los alcoholatos en la fase orgánica o en la superficie límite, que reaccionan con los halogenuros que se encuentran en la fase orgánica.

Como ejemplos de representantes particularmente eficaces de las sustancias activas según el invento pueden mencionarse los siguientes además de los compuestos de los ejemplos de preparación y de los ejemplos de la tabla 1:

1-(4-clorofenoxi)-2-(2,4-dinitrofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-

- 1-il)-butano,
- 2-propargiloxi-1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano,
- 2-propargiloxi-1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-imidazol-1-il)-butano,
- 5 2-metoxi-1-(4-cianofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano,
- 2-metoxi-1-(4-metoxicarbonilfenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano
- 2-metoxi-1-(3-trifluometilfenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano,
- 10 2-etoxi-1-(4-nitrofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-pentano,
- 2-metoxi-1-(2,4-diclorofenoxi)-3,3-dimetil-1-imidazol-1-il)-butano,
- 2-etoxi-1-(4-cloro-2-metil-fenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano,
- 2-etoxi-1-(4-clorofenoxi)-3-metil-3-etoxicarbonil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-pentano,
- 15 2-aliloxi-1-(4-clorofenoxi)-3-metil-3-etoxicarbonil-1-imidazol-1-il)-pentano,
- 2-metoxi-1-(4-clorofenoxi)-3-butil-3-metoxicarbonil-1-imidazol-1-il)-heptano,
- 20 2-(2,4-diclorobenciloxi)-1-(4-clorofenoxi)-3-metil-3-metoxicarbonil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-hexano
- 2-(4-clorobenciloxi)-1-(4-clorofenoxi)-3-bencil-3-metoxicarbonil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-heptano,
- 2-metoxi-1-(4-clorofenoxi)-3-metil-3-clorometilen-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano,
- 25

- 1-il)-butano,
- 2-etoxi-1-(4-clorofenoxi)-3-metil-3-clorometilen-1-(imidazol-1-il)-butano,
- 2-etoxi-1-(4-clorofenoxi)-3-metil-3-bromometilen-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-butano,
- 5 2-alcoxi-1-(4-clorofenoxi)-3, 3-diclorometilen)-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-butano,
- 2-etoxi-1-(4-clorofenoxi)-3, 3-dimetil-4-acetoxi-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-butano,
- 10 2-aliloxi-1-(4-clorofenoxi)-3, 3-dimetil-4-hidroxi-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-butano.

Las sustancias activas según el invento presentan un fuerte efecto fungitóxico y bacteriotóxico. No dañan las plantas cultivadas en las concentraciones necesarias para combatir hongos y bacterias. Por estas razones son apropiadas para usar como hongos protectores de las plantas, para combatir hongos y bacterias. Los agentes fungitóxicos se aplican en el sector de la protección de plantas para la lucha contra Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

15

20

Las sustancias activas según el invento tienen un amplio espectro de actividad y pueden aplicarse contra hongos parasitarios que atacan las partes aéreas de las plantas o que las atacan desde el suelo, así como contra agentes patógenos transmisibles por las semillas.

25

Ejercen una eficacia particularmente

buena frente a los hongos que parasitan las partes aéreas de las plantas, tales como variedades de Erysiphe, de Podosphaera y de Venturia, además frente a variedades de Pyricularia y Pellicularia.

5 Se obtienen buenos efectos contra los agentes de la costra del manzano (Fusicladium dentriticum), del añublo del manzano (Podosphaera Leucotricha), del añublo del pepino del cohombro (Erysiphe cichoracearum), así como contra los hongos Pyricularia oryzae y Pellicularia sasakii. Además muestran una elevada eficacia contra las enfermedades de los ce-  
10 reales, por ejemplo contra el añublo de los cereales, la roya de los cereales y el añublo de la cebada. Ha de destacarse que las sustancias activas no solamente ejercen un efecto protector, sino que también tienen eficacia sistémica. Así se logra proteger las plantas contra el ataque por hongos suministrando la sustancia activa a través de  
15 suelo y de las raíces o por intermedio de las semillas a las partes aéreas de las plantas.

Como agentes protectores de plantas, las sustancias activas según el invento pueden utilizarse para el tratamiento del suelo, y de las semillas y de las partes aéreas de las plantas.  
20

Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma conocida, por ejemplo por mezclado de las  
25 sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos,

gases licuados que se encuentran bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente utilizando agentes tensioactivos, vale decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de usarse agua como diluyente, también pueden utilizarse como disolventes auxiliares, por ejemplo, solventes orgánicos. Como disolventes líquidos entran básicamente en consideración los hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, los hidrocarburos aromáticos clorados o los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metilenos, los hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, los alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, la cetona tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, los solventes fuertemente polares tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como el agua. Por diluyentes o vehículos gaseosos licuados se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura y presión normales, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como dicloro-difluorometano o tricloro-fluorometano; como portadores sólidos entran en consideración las harinas minerales naturales tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita, o tierra de diatomeas y las harinas minerales sintéticas, tales como sílice altamente disperso, alúmina y silicatos, como agentes emulsionantes entran en consideración los emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietilen con ácidos grasos, éteres de polioxietilen y alcoholes grasos, por ejemplo éter alquil-

arilpoliglicólico, los alquilsulfonatos, sulfatos de alquilo, aril-sulfonatos así como productos de la hidrólisis de proteínas; como agentes dispersantes; por ejemplo leñas de desecho de lignina-sulfito y metilcelulosa.

5 Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, herbicidas, agentes protectores contra daños causados por aves, agentes reguladores del crecimiento de  
10 las plantas, sustancias nutritivas para las plantas y acondicionadores del suelo.

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

15 Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales formulaciones o como formas de aplicación preparadas de aquellas por dilución ulterior, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados, listos para el uso. La aplicación se efectúa en la forma usual, por ejemplo por riego,  
20 aspersión, pulverización, espolvoreo, esparcido, desinfección en seco, en húmedo, en mojado, en suspensión o por incrustación.

Cuando se emplean como fungicidas para el tratamiento de hojas, las concentraciones de la sustancia activa pueden ser variadas en las formas de aplicación dentro de un intervalo  
25 amplio. Por lo general las concentraciones están entre 0,1 y 0,00001%

en peso preferiblemente entre 0,5 y 0,0001%.

Para el tratamiento de las semillas se necesitan generalmente cantidades de substancia activa de 0,001 a 50 g por kg de semillas, preferiblemente de 0,01 a 10 g.

5 Para el tratamiento del suelo se necesitan cantidades de substancia activa de 1 a 1000 g por metro cúbico de tierra particularmente 10 a 200 g.

Las múltiples posibilidades de aplicación surgen de los siguientes ejemplos:

10 Ejemplo A

Ensayo con Podosphaera (añublo del manzano) / efecto protector

Disolvente : 4,7 partes en peso de acetona

Emulgente : 0,3 partes en peso de éter alquil-aril-poliglicólico

Agua : 95,0 partes en peso.

15 Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la concentración de substancia activa deseada en el líquido para rociar, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene los aditivos mencionados.

20 La formulación líquida es rociada sobre manzanos jóvenes, nacidos de semillas, que han desarrollado de 4 a 6 hojas, hasta que se forman gotas. Las plantas permanecen en un invernáculo durante 24 horas a 20°C y a una humedad relativa del aire del 70%.  
Subsiguientemente se inoculan espolvoreándolas con conidias del agente  
25 te que provoca el añublo del manzano (Podosphaera leucotricha), y se elevan a un invernáculo a una temperatura de 21 a 23°C y una humedad relativa del aire aproximadamente el 70%.

A los 10 días de la inoculación se determina el ataque producido en las plantillas nacidas de semillas. Las calificaciones halladas se expresan en % de ataque, 0% significa ausencia de ataque y 100% que las plantas se encuentran totalmente atacadas.

5

T A B L A A

Ensayo con *Podosphaera* (manzano) / efecto protector

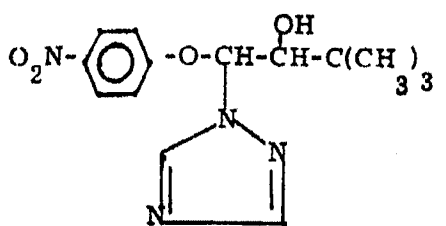
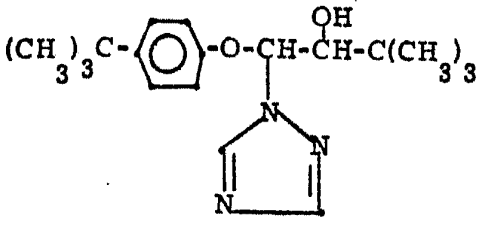
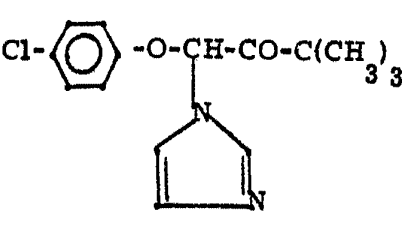
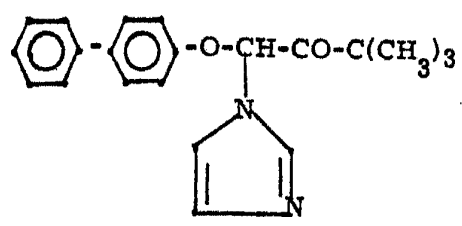
Substancia activa	ataque en % a una concentración de la substancia activa de		
	0,00125%	0,001%	0,00062%
 <p>(conocida)</p>	100		
 <p>(conocida)</p>	100		
 <p>(conocida)</p>		100	
 <p>(conocida)</p>		100	

TABLA A (continuación)

Ensayo con *Podospaera* (manzano) / efecto protector

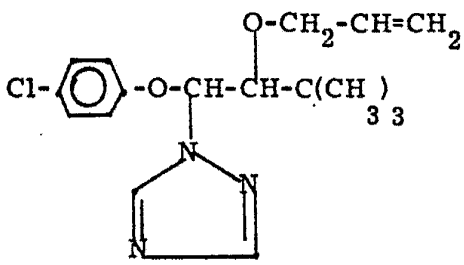
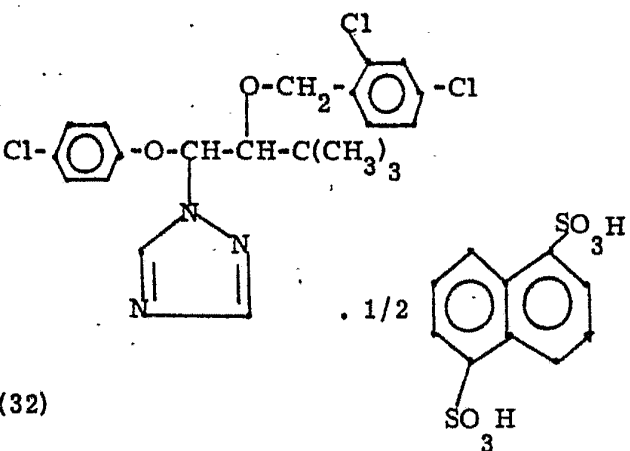
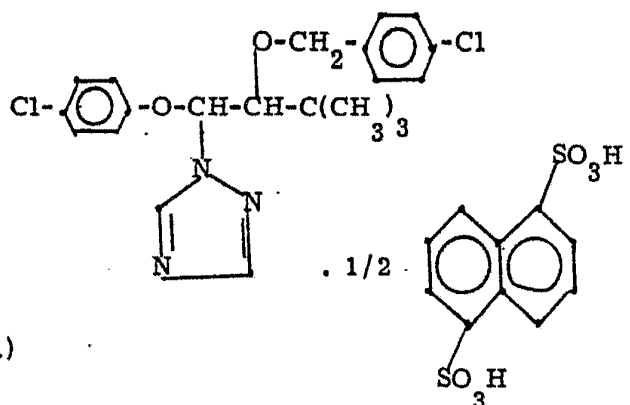
Substancia activa	ataque en % a una concentración de la substancia activa de		
	0,00125%	0,001%	0,00062%
<p>(5)</p>  <p>. HCl</p>			29
<p>(32)</p>  <p>. 1/2</p>			0
<p>(1)</p>  <p>. 1/2</p>			0

TABLA A (continuación)

Ensayo con *Podosphaera* (manzano) / efecto protector

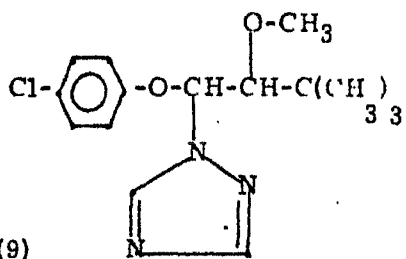
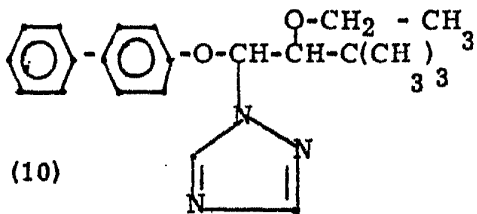
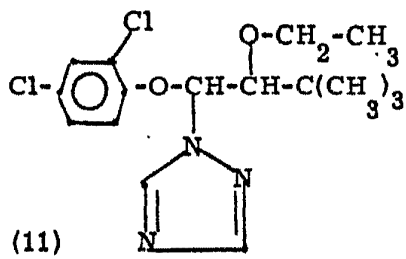
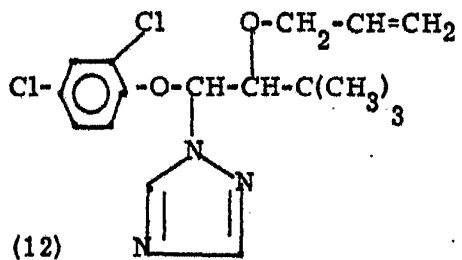
Substancia activa	ataque en % a una concentración de la substancia activa de		
	0,00125%	0,001%	0,00062%
<p>(9)</p> 			0
<p>(10)</p> 			0
<p>(11)</p> 			7
<p>(12)</p> 			4

TABLA A (continuación)

Ensayo con *Podospaera* (manzano) / efecto protector

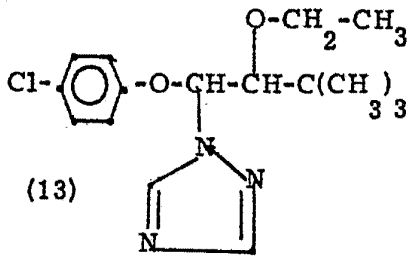
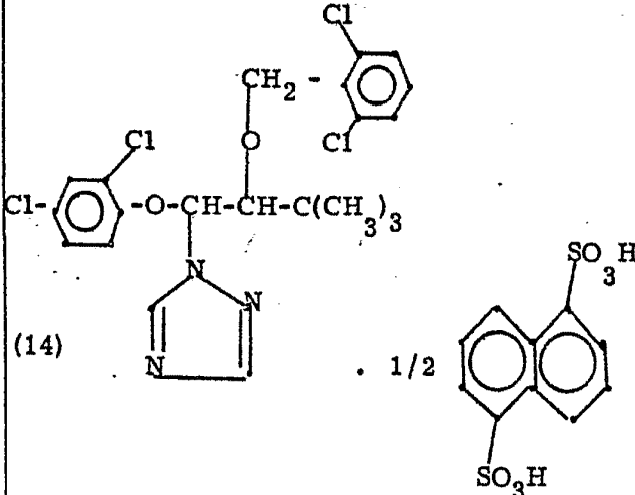
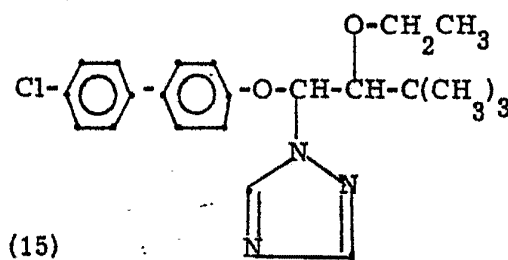
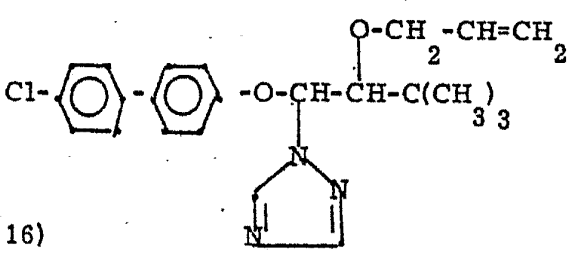
Substancia activa	ataque en % a una concentración de la substancia activa de		
	0,00125%	0,001%	0,00062%
<p>(13)</p> 			1
<p>(14)</p> 			2
<p>(15)</p> 			2
<p>(16)</p> 			4

TABLA A (continuación)

Ensayo con *Podospaera* (manzano) / efecto protector

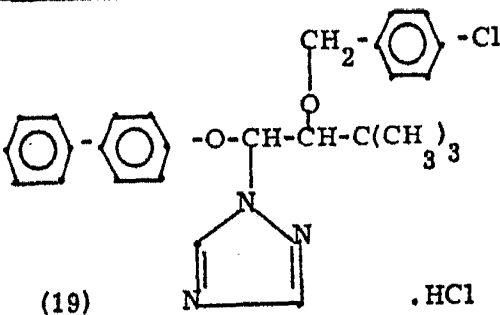
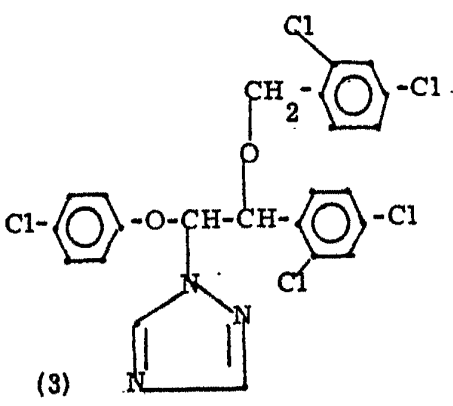
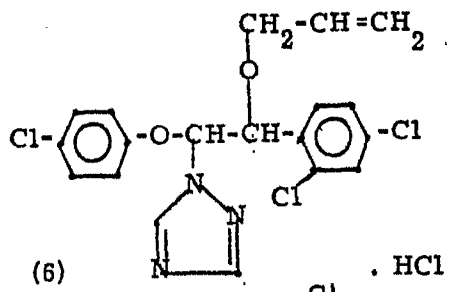
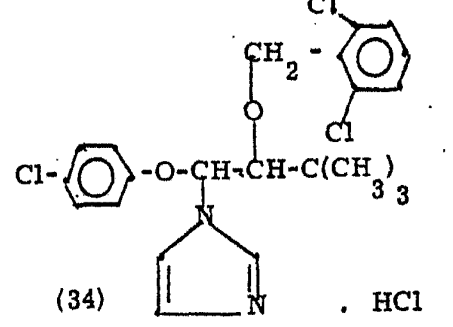
Substancia activa	ataque en % a una concentración de la substancia activa de		
	0,00125%	0,001%	0,00062%
<p>(19)</p>  <p>.HCl</p>			55
<p>(3)</p>  <p>.HCl</p>			7
<p>(6)</p>  <p>.HCl</p>			0
<p>(34)</p>  <p>.HCl</p>		50	

TABLA A (continuación)

Ensayo con *Podosphaera* (manzano / efecto protector

Substancia activa	ataque en % a una concentración de la substancia activa de		
	0,00125%	0,001%	0,00062%
<p>(36)</p>		30	
<p>(37)</p>		57	
<p>(38)</p>		57	

Ejemplo B

Ensayo con *Fusicladium* (manzanos) / efecto protector

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona,

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

5 Agua: 95,0 partes en peso.

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

Se rocían manzanitos jóvenes nacidos de semillas en el estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, con el líquido para rociar hasta que comiencen a gotear. Las plantas permanecen durante 24 horas en un invernáculo a 20°C y humedad relativa del aire del 70%. Subsiguientemente son inoculadas con una suspensión acuosa de conidios del agente de la costra del manzano (*Fusicladium dentriticum*), y sometidos a incubación durante 18 horas a 18-20°C en una cámara húmeda con una humedad relativa del aire del 100%.

Entonces las plantas se llevan nuevamente al invernáculo por 14 días.

A los 15 días de la inoculación, se determina el ataque en las plantitas nacidas de semillas. Las calificaciones obtenidas se expresan en % de ataque. 0% significa ningún ataque; 100% que la plantas están totalmente atacadas.

25 Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados constan en la siguiente tabla:

TABLA B

Ensayo con Fusicladium (manzano) / efecto protector

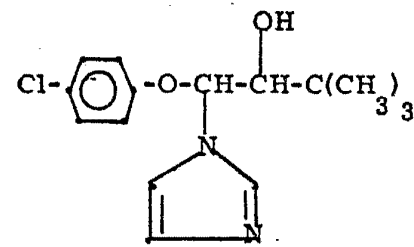
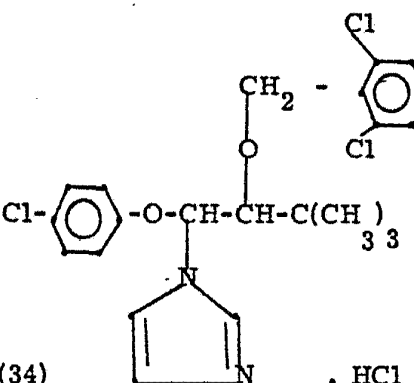
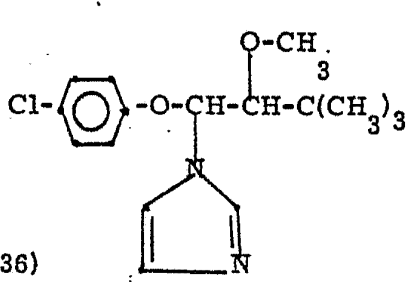
Substancia activa	ataque en % a una concentración de la substancia activa de 0,0025%
 <p>(conocida)</p>	83
 <p>(34) . HCl</p>	54
 <p>(36)</p>	40

TABLA B (continuación)

Ensayo con Fusicladium (manzano) / efecto protector

Substancia activa	ataque en % a una concentración de la substancia activa de 0,0025%
<p>(37)</p>	51
<p>(38)</p>	40
<p>(40)</p>	67
<p>(42)</p>	65

Ejemplo C

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

5 Para la preparación de una formulación adecuada de sustancia activa, se recogen 0,25 partes en peso de sustancia activa en 25 partes en peso de dimetilformamida y 0,06 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico y se agregan 975 partes en peso de agua. Se diluye el concentrado con agua hasta la concentración final deseada del líquido para rociar.

10 Para ensayar la eficacia protectora se pulveriza la preparación de sustancia activa sobre plantas jóvenes de cebada de la variedad Amsel en el estado de desarrollo de una hoja hasta la formación de gotas. Después del secado superficial de las plantas de cebada, sobre éstas se espolvorean esporos de *Erysiphe graminis* var. *hordei*.

15 Al cabo de 6 días de mantener las plantas a una temperatura de 21 a 22°C y a una humedad del aire de 80 a 90%, se evalúa la existencia de pástulas de añublo en las plantas. El grado de ataque se expresa en por ciento con respecto al ataque de las plantas testigo no tratadas, significando 0% ningún ataque y 100% el mismo grado de ataque que en las plantas testigo no tratadas. La sustancia activa es tanto más eficaz cuanto menor sea el ataque por añublo.

25 Las sustancias activas, sus concentraciones en el caldo para rociar y los grados de ataque constan en la siguiente tabla:

TABLA C

Ensayo de tratamiento de brotes / añublo de cereales /  
efecto protector

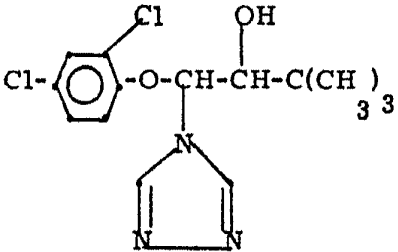
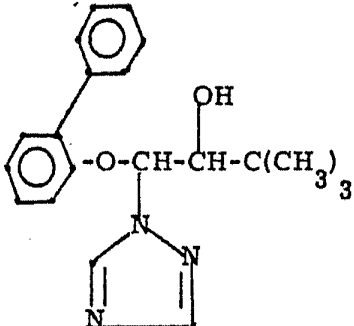
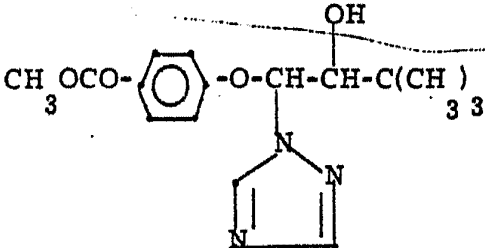
Substancias activas	concentración de la substancia activa en el caldo rociable en % en peso	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas
sin tratamiento	-	100
	0,01	26,3
(conocida)		
	0,01	21,3
(conocida)		
	0,01	37,5
(conocida)		

TABLA C (continuación)

Ensayo de tratamiento de brotes / aflujo de cereales /  
efecto protector

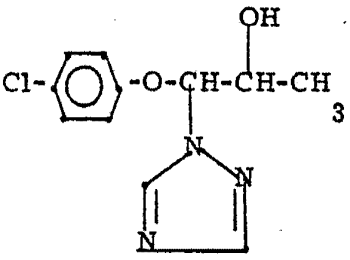
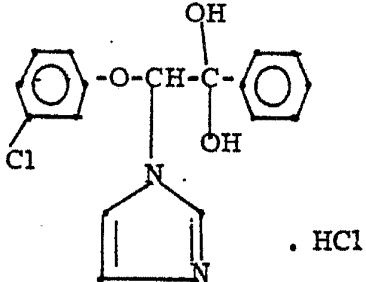
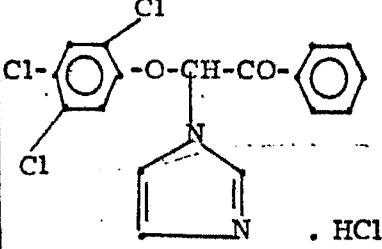
Substancias activas	concentración de la substancia activa en el caldo rociable en % en peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
 <p>(conocida)</p>	0,01	78,8
 <p>(conocida)</p>	0,01	66,3
 <p>(conocida)</p>	0,01	46,3

TABLA C (continuación)

Ensayo de tratamiento de brotes / añublo de cereales /  
efecto protector

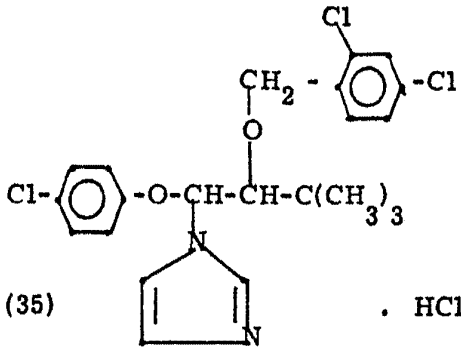
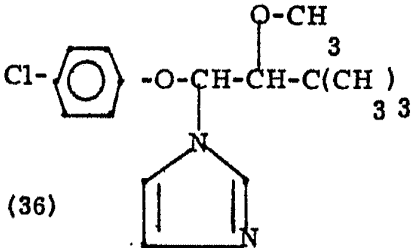
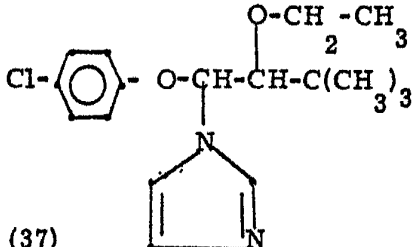
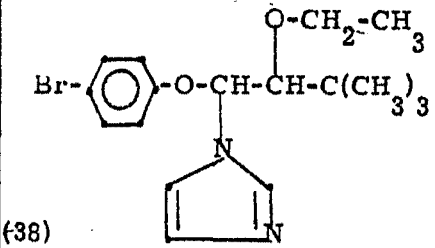
Substancias activas	concentración de la sustancia activa en el caldo rociable en % en peso	ataque en % de aquel en las plan- tas testigos no tra- tadas
<p>(35)</p>  <p style="text-align: center;">. HCl</p>	0,0025	25,0
<p>(36)</p> 	0,0025	0,0
<p>(37)</p> 	0,0025	0,0
<p>(38)</p> 	0,0025	0,0

TABLA C (continuación)

Ensayo de tratamiento de brotes / añublo de cereales /  
efecto protector

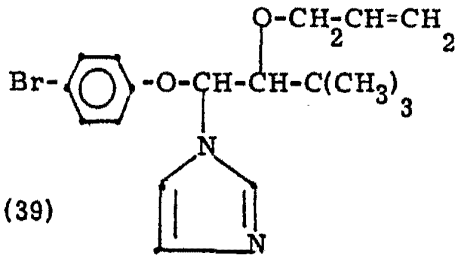
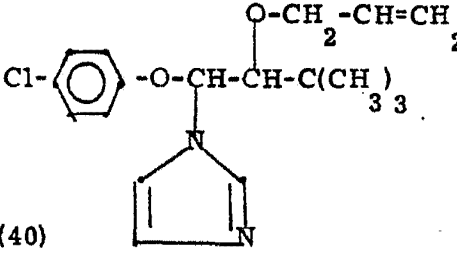
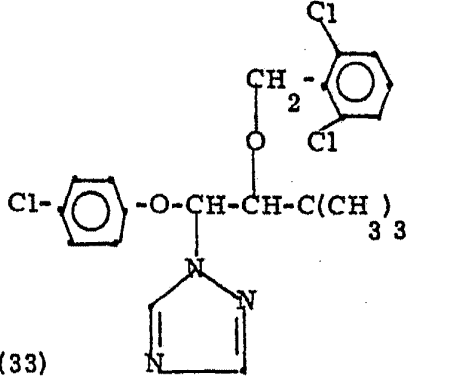
Substancias activas	concentración de la substancia activa en el caldo rociable en % en peso	ataque en % de aquel en las plan- tas testigos no tratadas.
<p>(39)</p> 	0,0025	36,3
<p>(40)</p> 	0,0025	0,0
<p>(33)</p> 	0,0025	12,5

TABLA C (continuación)

Ensayo de tratamiento de brotes / añublo de cereales /  
efecto protector

Substancias activas	concentración de la substancia activa en el caldo rociable en % en peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
<p>(32)</p>	0,0025	0,0
<p>(1)</p>	0,0025	0,0
<p>(9)</p>	0,0025	0,0

TABLA C (continuación)

Ensayo de tratamiento de brotes / añublo de cereales /  
efecto protector

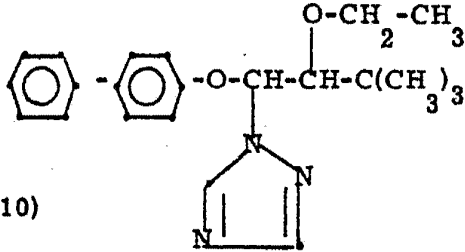
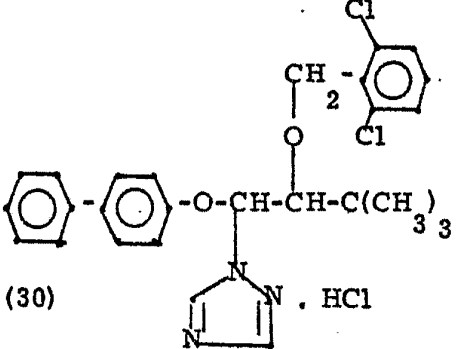
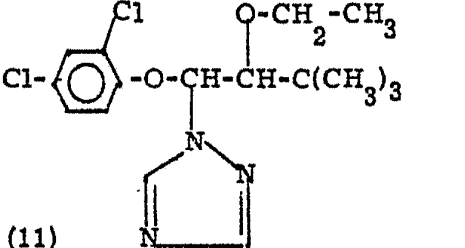
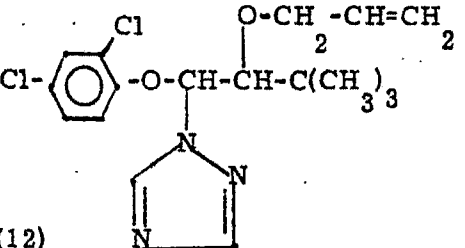
Substancias activas	concentración de la substancia activa en el caldo rociable en % en peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
<p>(10)</p> 	0,0025	0,0
<p>(30)</p>  <p>. HCl</p>	0,0025	0,0
<p>(11)</p> 	0,0025	0,0
<p>(12)</p> 	0,0025	0,0

TABLA C (continuación)

Ensayo de tratamiento de brotes / añublo de cereales /  
efecto protector

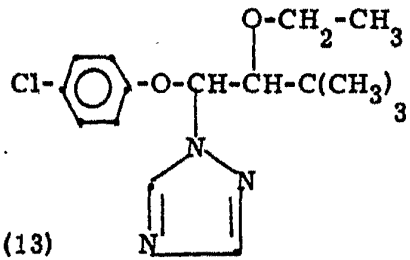
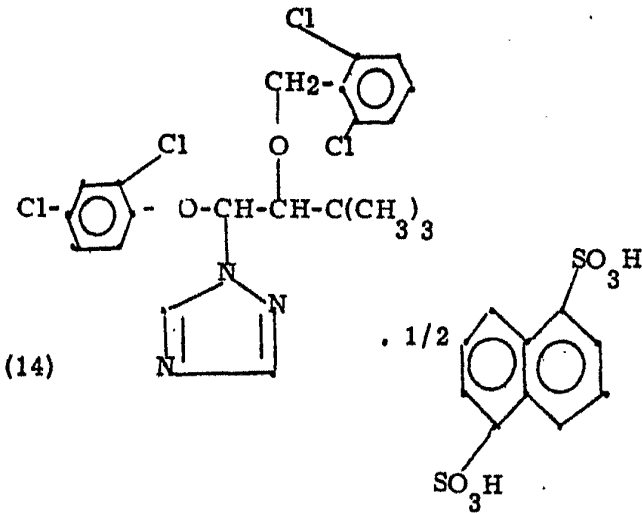
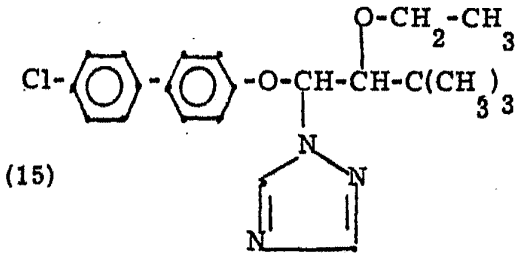
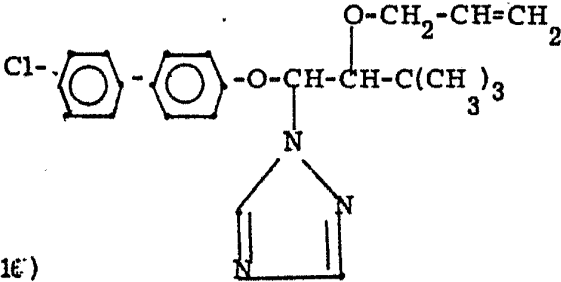
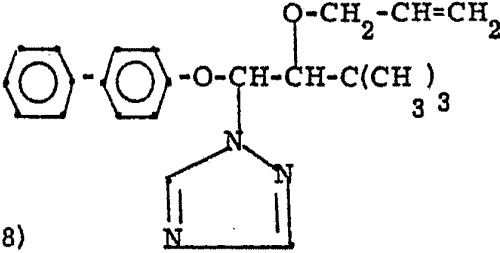
Substancias activas	concentración de la substancia activa en el caldo rociable en % en peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
<p>(13)</p> 	0,0025	0,0
<p>(14)</p> 	0,0025	0,0
<p>(15)</p> 	0,0025	0,0

TABLA C (continuación)

Ensayo de tratamiento de brotes / añublo de cereales /  
efecto protector

Substancias activas	concentración de la sustancia activa en el caldo rociable en % en peso	ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas
<p>(16)</p> 	<p>0,0025</p>	<p>0,0</p>
<p>(18)</p> 	<p>0,0025</p>	<p>0,0</p>

Ejemplo D

Ensayo con añublo de cebada (*Erysiphe graminis* var. *hordei*)  
efecto sistémico (enfermedad de brotes de cereales provocada  
por hongos)

5

La aplicación de las sustancias activas  
procede en forma de polvo desinfectante de semillas. Este es pro-  
ducido por dilución de la respectiva sustancia activa con una mez-  
cla de partes en peso iguales de talco y de tierra de infusorios for-  
mando un polvo fino con la concentración deseada de la sustancia ac-  
tiva.

10

Para el tratamiento de las semillas se agitan  
las semillas de cebada con la sustancia activa diluída en una botella  
cerrada de vidrio. Se siembran 3 x 12 semillas en macetas, a una  
profundidad de 2 cm, en una mezcla de una parte en volumen de tierra  
universal de Fruhstorfer y de una parte en volumen de arena de cuar-  
zo. La germinación y la brotadura proceden en invernáculo en condicio-  
nes favorables. A los 7 días de la siembra, cuando las plantas de ce-  
bada desarrollan su primera hoja, se espolvorean con esporos fres-  
cos de *Erysiphe graminis* var. *hordei* y se continúan cultivando a la  
temperatura de 21 a 22° C, a una humedad relativa del aire de 80 a  
90 % y con iluminación durante 16 horas por día. Dentro de los 6  
días se forman sobre las hojas las pústulas típicas del añublo.

15

20

25

El grado de ataque se expresa en porciento  
del ataque en las plantas testigo no tratadas, significando 0 % nin-  
gún ataque y 100 % el mismo grado de ataque que en las plantas tes-  
tigo no tratadas. La sustancia es tanto más eficaz, cuanto menor

sea el ataque por el añublo.

Las sustancias activas, sus concentraciones en la composición de tratamiento de las semillas, así como la cantidad aplicada y el ataque porcentual del añublo constan en la siguiente tabla.

5

Continúa la tabla D en la hoja número cuarenta y cuatro

**TABLA D**

Ensayo con añublo de cebada (*Erysiphe graminis* var. *hordel*) / sistémico

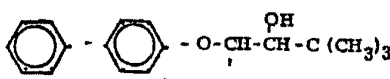

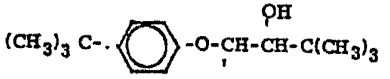

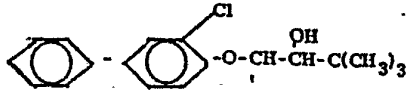

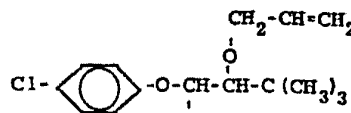

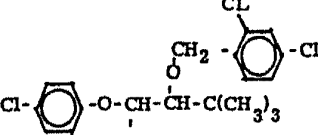
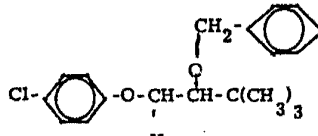
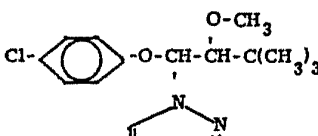
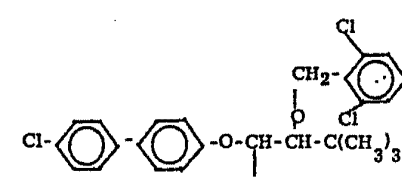
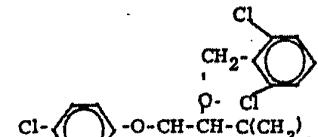
Substancias activas	concentración de la sustancia activa en el desinfectante en % en peso	cantidad de sustancia desinfectante en g/kg de semillas	ataque en % de aquel en las plantas testigo no tratadas
sin desinfección	-	-	100
  (conocida)	25	10	100
  (conocida)	25	10	100
sin desinfección	-	-	100
  (conocida)	25	10	100
  (5) .HCl	25	10	10,0

TABLA D (continuación)

Ensayo con anublo de cebada (*Erysiphe graminis* var. *hordei*)/sistémico

Substancias activas	concentración de la substancia activa en el desinfectante en % en peso	cantidad de substancia desinfectante en g/kg de semillas	ataque en % de aquel en las plantas testigo no tratadas
 <p>(32)</p>	25	10	0,0
 <p>(1)</p>	25	10	0,0
 <p>(9)</p>	25	10	0,0
 <p>(7)</p>	25	10	55,0
 <p>(33)</p>	25	10	33,8

Ejemplo E

Ensayo con Pellicularia.

Disolvente: 11,75 partes en peso de acetona

Agente dispersante: 0,75 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico

5 Agua: 987,50 partes en peso

Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la concentración deseada de la substancia activa en el caldo rociable, con la cantidad indicada de disolvente y de agente dispersante y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua.

10 Se rocía el caldo rociable sobre 30 plantas de arroz, de unas 2 a 4 semanas de edad, hasta que goteen. Las plantas permanecen hasta su secado superficial en un invernáculo a temperaturas de 22 a 24° C y a una humedad relativa del aire de aproximadamente 70 %. Las plantas son infectadas con un cultivo de Pellicularia sasakii cultiva-  
15 do sobre agar malteado y guardadas a una temperatura de 28 a 30 °C y a una humedad relativa del aire del 100 %.

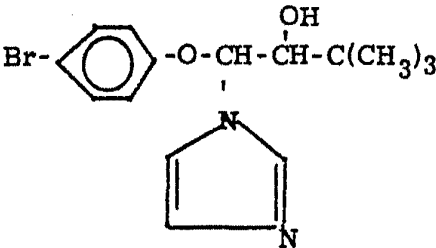
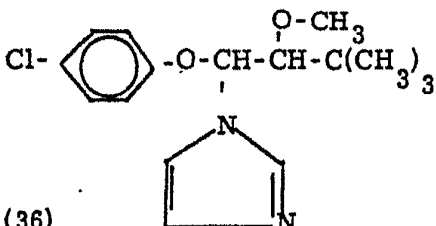
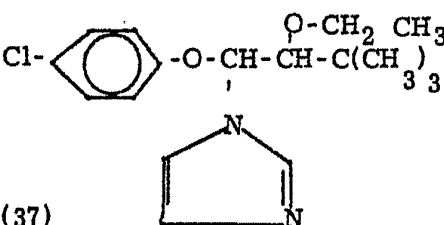
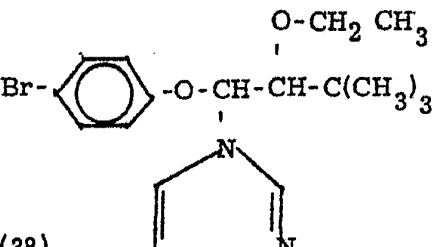
En las plantas infectadas con Pellicularia sasakii el ataque en las vainas de las hojas se determina al cabo de 5 a 8 días en relación con las plantas testigo infectadas no tratadas. La eva-  
20 luación se efectúa con índices de 1 a 9. 1 significa un efecto del 100 %, 3 un efecto bueno, 5, un efecto moderado y 9, ningún efecto.

Las substancias activas, sus concentraciones y los resultados constan en la siguiente tabla.

Continúa la tabla E en la hoja número cincuenta

TABLA E

Ensayo con Pellicuária

Substancia activa	Índice de ataque (1=efecto al 100%, 9=ningún efecto) a una concentración de la substancia activa de 0,025%
$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\underset{\text{N}}{\underset{\text{  }}{\text{CH}}}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  <p>(conocida)</p>	9
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\underset{\text{N}}{\underset{\text{  }}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  <p>(36)</p>	3
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\underset{\text{N}}{\underset{\text{  }}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  <p>(37)</p>	1
$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\underset{\text{N}}{\underset{\text{  }}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  <p>(38)</p>	5

Ejemplo F

Ensayo de crecimiento de micelios

Medio de cultivo empleado

	20 partes en peso de agar-agar
5	200 " " " de agua de cocimiento de patatas (papas)
	5 " " " de malta
	15 " " " de dextrosa
	5 " " " de peptona
	2 " " " de $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$
10	0,3 " " " de $\text{Ca} (\text{NO}_3)_2$

Relación mezcla de disolvente a medio de cultivo:

2 partes en peso de la mezcla de disolvente

100 partes en peso del medio de cultivo de agar-agar

Composición de la mezcla de disolvente:

15	0,19 partes en peso de dimetilformamida ó acetona
	0,01 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico, emulgente
	<u>1,80 partes en peso de agua</u>
	2,00 partes en peso de mezcla de disolventes

Se mezcla la cantidad de substancia activa

20 necesaria para la concentración deseada de la substancia activa en el medio de cultivo con la cantidad indicada de la mezcla disolvente. Se mezcla bien el concentrado, en la relación cunitativa indicada, con el medio de cultivo líquido enfriado a 42 ° C, y la mezcla se vierte en cajas de Petri de 9 cm de diámetro, además se preparan las cajas testigo sin la adición

25 de la substancia activa.

Una vez enfriado y sólido el medio de cultivo, las cajas son inoculadas con las especies de hongos indicados en la tabla y sometidas a incubación a aproximadamente 21 °C.

La calificación del crecimiento de los hongos se efectúa con los siguientes índices:

	1	ningún crecimiento de los hongos			
hasta	3	inhibición muy fuerte del crecimiento			
"	5	"	mediana	"	"
"	7	"	débil	"	"
10	9	crecimiento igual al del testigo no tratado			

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados constan en la siguiente tabla.

Continúa la tabla F en la hoja número cincuenta y tres

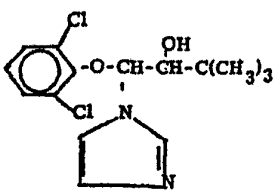
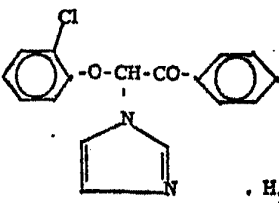
TABLA F		Hongos									
Ensayo de crecimiento de micelios											
Substancias activas	concentración de la sustancia activa 10 ppm	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Pyricularia oryzae	Helminthosporium gramineum	Pellicularia sasakii	
 (conocida)		9	9	9	9	9	-	3	3	5	
 (conocida)	. H <sub>2</sub> O . HCl	9	9	9	9	9	9	3	5	-	

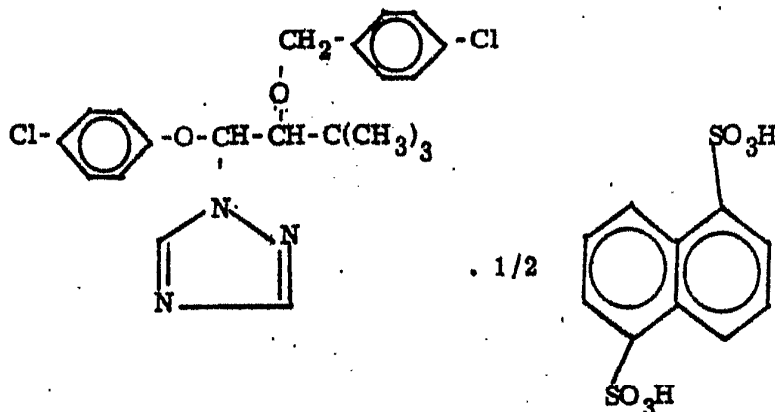
TABLA F

Ensayo de crecimiento de micelios

Substancias activas	concentración de la sustancia activa 10 ppm	Hongos								
		Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Pyricularia oryzae	Helminthosporium gramineum	Puccinia sadakii
<p>(36)</p>		1	1	3	3	5	3	1	1	1
<p>(37)</p>		3	3	5	-	5	5	1	3	1
<p>(38)</p>		2	3	5	3	2	3	1	3	1
<p>(39)</p>		3	3	5	5	3	5	1	3	1
<p>(40)</p>		3	3	3	5	3	5	1	2	1

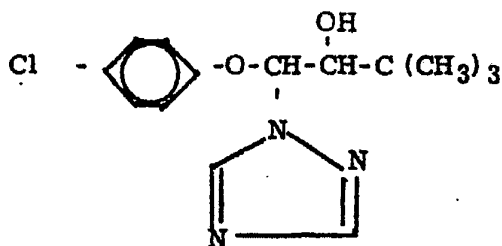
Ejemplos de preparación

Ejemplo 1



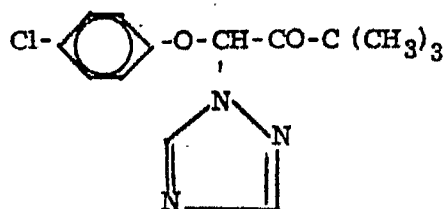
A 222 g (0,75 moles) de 1-(4-clorofenoxi)-  
 5 3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ol en 700 ml de tolueno se  
 agrega gota a gota una mezcla de 900 ml de lejía de soda cáustica al 33 % ,  
 de 75 ml de una solución al 50 % de una sal de butil-dimetil-dodecil-amonio  
 y de 242 g (1,5 moles) de cloruro de p-clorobencilo. Se agita durante 16  
 horas a 80 ° C. Después de enfriar se separa la fase orgánica y se la la-  
 10 va con 2 litros de ácido clorhídrico al 5 %, se la deshidrata con sulfato de  
 sodio y se la concentra en vacío por destilación del disolvente. El aceite  
 remante se recoge en 1,2 litro de acetona se mezcla con una solución  
 de 100 g de ácido 1,5-naftaleno disulfónico en 500 ml de acetona. El  
 precipitado cristalino se separa por succión, se lava con 1000 ml de ace-  
 15 tona y se seca en vacío a 50 ° C sobre pentóxido de fósforo. Se obtienen  
 280 g ( 66 % de la teoría) de 1,5 naftaleno-disulfonato de 2-(4-clorobenci-  
 loxi)-1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano de punto  
 de fusión 190 ° C.

Preparación de los productos previos



587 g (2 moles) de 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona se disuelven en 3 litros de metanol. A la solución se agregan a 0-10° C, bajo agitación y refrigeración con hielo, porciones de 5 g, en total 80 g (2 moles) de borohidruro de sodio y se agita durante 2 horas a 5-10° C y luego durante 12 horas a la temperatura ambiente. Subsiguientemente se enfría hasta 10° C y, a la temperatura de 10 a 20° C, se agregan 300 g (3 moles) de ácido clorhídrico acuoso concentrado.

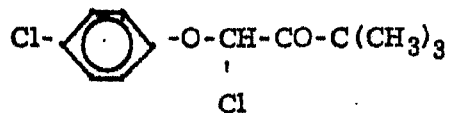
Después de agitar durante 6 horas a la temperatura ambiente, la suspensión obtenida se diluye con 3,8 litros de agua que contienen 400 g (4,8 moles) de carbonato de sodio e hidrógeno. El precipitado así obtenido es separado por filtración. Se obtienen 502 g (85 % de la teoría) de 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ol de punto de fusión 112-117° C.



Se disuelven 418 g (6,6 moles) de

1, 2, 4-triazol en 3000 ml de acetona. A la solución se agregan 934 g (7, 2 moles) de carbonato de potasio pulverizado anhidro, la suspensión se calienta a ebullición y se le agrega de a gotas una solución de 1565 g (6 moles) de 1-(4-clorofenoxi)-1-cloro-3, 3-dimetil-butan-2-ona en 1500 ml de acetona en forma tal que se mantenga el reflujo de la mezcla sin calentamiento.

Terminada la instilación se calienta durante 15 horas con reflujo para completar la reacción, subsiguientemente se separa por filtración el precipitado obtenido, se lo lava con acetona y se lo desecha. El filtrado se libera del disolvente en el vacío de una trompa de agua, el residuo se recoge en 3000 ml de tolueno y se lava una vez con una solución de 100 g de ácido clorhídrico al 37 % en 2000 ml de agua. Se separa la fase acuosa y se desecha; la fase orgánica se lava con 5000 ml de agua y, después de agregar otros 4000 ml de tolueno, se agita con una solución de 145 g de hidróxido de sodio en 3500 ml de agua durante 6 horas a la temperatura ambiente. Luego se separa la fase orgánica, se lava con agua hasta reacción neutra y se libera del disolvente en el vacío de una trompa de agua. Se obtienen 1535 g (87 % de la teoría) de 1-(4-clorofenoxi)-3, 3-dimetil-1(1, 2, 4-triazol-1-il)-butan-2-ona de punto de fusión 75-76 °C.

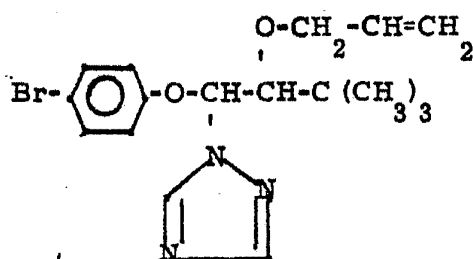


Se disuelven 771 g (6 moles) de 4-clorofenol en 3600 ml de acetona. Se introducen 3 g de yoduro de sodio anhidro así como 910 g (6, 6 moles) de carbonato de potasio anhidro pulverizado y,

bajo reflujo, se instilan 895 g (6,3 moles) de monocloropinacolína al 94,6%. Después de agitar durante 20 horas a la temperatura de reflujo se separa el precipitado por filtración, se lava con acetona y se deseca. El filtrado se libera del disolvente en el vacío de una trompa de agua. El residuo blanco resultante se recoge con 3.000 ml de tetracloruro de carbono y se calienta hasta 60°C. En esta solución se instilan 891 g (6,6 moles) de cloruro del sulfurilo sin más calentamiento, de tal modo que se produzca un desarrollo continuo de gas. Terminado el agregado, se calienta durante 15 horas con reflujo. Con rendimiento cuantitativo, se obtienen 1565 g de 1-(4-clorofenoxi)-1-cloro-3,3-dimetil-butan-2-ona, que puede emplearse sin otra purificación para la reacción arriba descrita.

Ejemplo 2

15



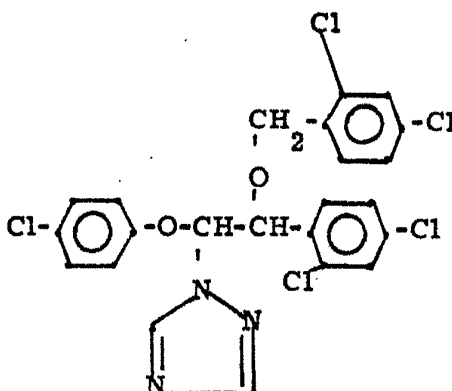
20

34 g (0,1 mol) de 1-(4-bromofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ol se suspenden en 175 ml de dioxano y la suspensión se agrega de a gotas y agitando a una mezcla de 3,5 g de hidruro de sodio al 80% y 125 ml de dioxano. Luego se calienta durante una hora con reflujo. Después de enfriar la temperatura ambiente se agregan a la sal sódica así obtenida 14,5 g (0,12 moles) de bromuro de alilo. Subsiguientemente se calienta durante 15 horas con

reflujo, se deja enfriar y se concentra por destilación del disolvente. El residuo aceitoso se recoge en 600 ml de cloruro de metileno, se lava dos veces con 1000 ml de agua cada vez, se deshidrata con sulfato de sodio y se concentra. El residuo se destila en alto vacío. Se obtienen 30 g (79% de la teoría) de 2-allyloxi-1-(4-bromofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano de punto de fusión de ebullición 152-154°C/0,2 mm.

5

Ejemplo 3



10

Se disuelven 19,2 g (0,05 moles) de 1-(4-clorofenoxi)-2-(2,4-diclorofenil)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-etano-2-ol en 100 ml de dioxano y la solución se agrega de a gotas a una mezcla de 2 g de hidruro de sodio al 88% en 100 ml de dioxano, a 80°C. Después de calmado el desarrollo de hidrógeno, se agregan de a gotas 10 g (0,05 moles) de cloruro de 2,4-diclorobencilo y se calienta durante 15 horas con reflujo. Después de enfriar, se destila el disolvente en vacío y se recoge el residuo en 100 ml de agua y 100 ml de cloruro de metileno. Se separa la fase orgánica se lava dos veces con 100 ml de agua cada vez, se deshidrata con sulfato de sodio y se concentra en vacío por destilación del disolvente. El residuo sólido se recristaliza

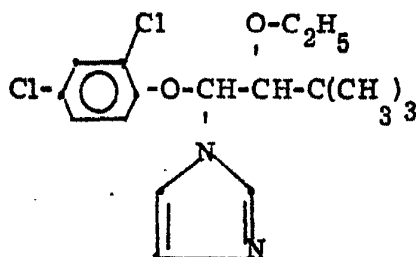
15

20

en éter. Se obtienen 9 g (31% de la teoría) de 1-(4-clorofenoxi)-2-(2,4-diclorobenciloxi)-2-(2,4-diclorofenil)-1-(1,2,4-triazol-1-il)-etano del punto de fusión 132-135°C.

Ejemplo 4

5



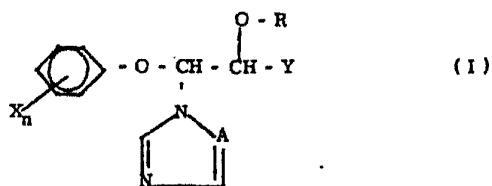
10

15

Se disuelven 53 g (0,1 mol) de 1-(2,4-diclorofenoxi)-3,3-dimetil-1-imidazol-1-il-butano-2-ol en 150 ml de dioxano y se agregan de a gotas a 3,5 g de hidruro de sodio al 80% en 150 ml de dioxano, se agita la mezcla durante 3 horas a temperatura ambiente. Entonces se agregan 13,1 g (0,1 mol) de bromuro de etilo y se agita durante 17 horas bajo reflujo. Después de enfriar, se destila el disolvente en vacío y se recoge el residuo en 600 ml de cloruro de metileno, se lo lava dos veces con 1000 ml de agua, se lo deshidrata con sulfato de sodio y se lo destila en alto vacío. Se obtienen 10 g (28% de la teoría) de 2-etoxi-1-(2,4-diclorofenoxi)-3,3-dimetil-1-imidazol-1-il-butano de punto de ebullición 170-175°C/0,2 mm.














Análogamente se obtienen los compuestos de los siguientes ejemplos de la Tabla 1.

T A B L A 1





















Ejemplo N°	A	R	X <sub>n</sub>	Y	punto de fusión en °C 6 punto de ebullición en °C / mm. Hg
5	N	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	140-45 (.HCl)
6	N	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4-Cl	-Cl	164-66 (.HCl)
7	N	-CH <sub>2</sub> -	4-	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	137-45
8	N	-CH <sub>2</sub> -	4-	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	96
9	N	CH <sub>3</sub>	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	aceite viscoso
10	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	" "
11	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	145-58/0, 2
12	N	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	169-74/0, 2
13	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	aceite viscoso
14	N	-CH <sub>2</sub> -	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	285(.1/2 ANDS)
15	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	aceite viscoso
16	N	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	4-	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	89-91
17	N	-CH <sub>2</sub> -	4-	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	152(.HCl)
18	N	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4-	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	197/0, 2
19	N	-CH <sub>2</sub> -	4-	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	134-38 (.HCl)
20	N	-CH <sub>2</sub> -	4-	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	154-57

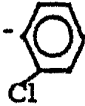
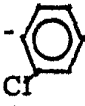




T A B L A 1 (continuación)

Ejemplo N°	A	R	X <sub>n</sub>	Y	pun to de fusión en °C ó punto de ebullición en °C /mm Hg
21	N	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	aceite viscoso
22	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	154-58/0,2
23	N	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	175-77 (.1/2 ANDS)
24	N	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	176-79(1/2 ANDS)
25	N	CH <sub>3</sub>	4- 	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	119-21( forma A)
26	N	CH <sub>3</sub>	4- 	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	96
27	N	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	192-98 (1/2 ANDS)
28	N	CH <sub>3</sub>	4-  -Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	180-86 (1/2 ANDS)
29	N	CH <sub>3</sub>	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	155-58/0,2
30	N	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4- 	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	132-42 (.HCl)
31	N	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	2,4-Cl <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	194-96 (1/2 ANDS)
32	N	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	190 (1/2 ANDS)
33	N	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	116
34	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	197-205 (.HCl)
35	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	213-15 (.HCl)
36	CH	CH <sub>3</sub>	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	aceite viscoso
37	CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	" "
38	CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	166-68/0,2
39	CH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4-Br	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	170-73/0,2
40	CH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	164-66/0,2

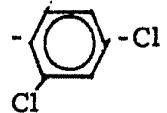
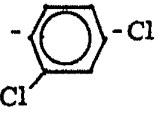
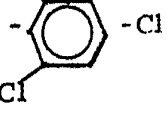
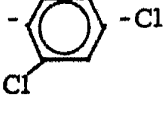
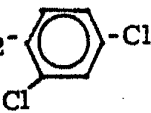
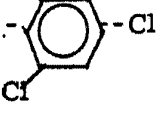
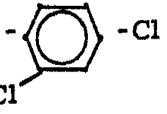
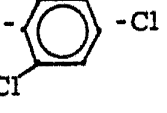
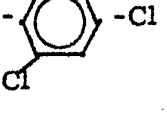
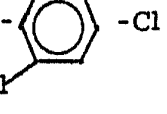
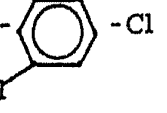
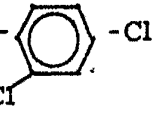
T A B L A 1 (continuación)

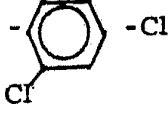
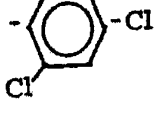
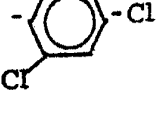
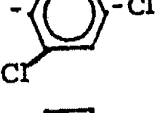
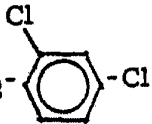
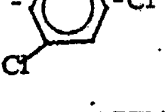
Ejemplo N°	A	R	X <sub>n</sub>	Y	punto de fusión en ° C ó punto de ebullición en ° C /mm Hg
41	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Cl	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	211-16 (1/2 ANDS)
42	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Br	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	227-30 (1/2 ANDS)
43	CH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	181-85
44	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	2,4-Cl <sub>2</sub>	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	210-20 (1/2 ANDS)
45	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	2,4-Cl <sub>2</sub>	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	250 (1/2 ANDS)
46	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	2,4-Cl <sub>2</sub>	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	238-42 (1/2 ANDS)
47	CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-  -Cl	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	240 (1/2 ANDS) (forma A)
48	CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-  -Cl	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	246 (1/2 ANDS) (forma B)
49	CH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4-  -Cl	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	247 (1/2 ANDS)
50	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-  -Cl	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	174-76 (1/2 ANDS)
51	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-  -Cl	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	228-32 (1/2 ANDS) (forma A)
52	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-  -Cl	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	170-73 (1/2 ANDS) (forma B)
53	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Br	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	249-50 (1/2 ANDS)
54	CH	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Br	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	212 (.HCl)
55	CH	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	165-68 /0, 2
56	CH	CH <sub>3</sub>	4-  -Cl	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	230-32 (1/2 ANDS)
57	CH	CH <sub>3</sub>	4-Br	C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	169-74/0, 35
58	N	CH <sub>3</sub>	4-Cl	-  -Cl	200-12 (1/2 ANDS)

Notas: ANDS = ácido 1,5-naftaleno-disulfónico Formas A y B: en cada caso uno de los dos posibles isómeros geométricos.

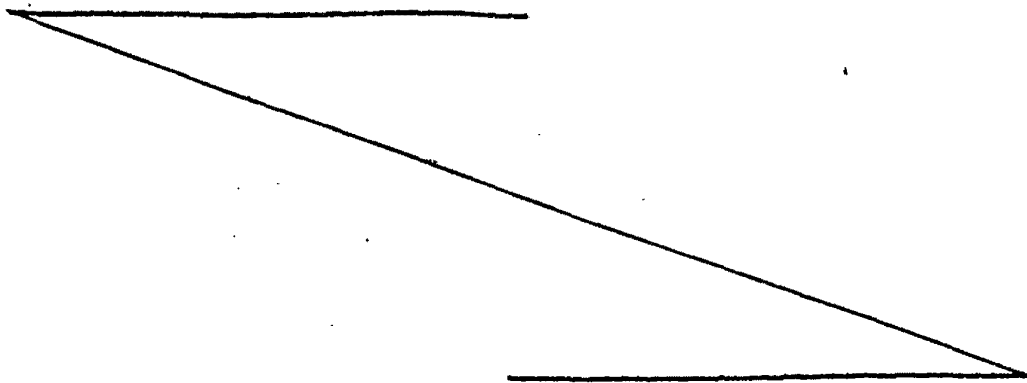
Ejemplo N°	A	R	X <sub>n</sub>	Y	P.f.(° C)
59	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	 -Cl	162-65(.HCl)
60	N	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	 -Cl	140-48(.HCl)
61	CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-  -Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	211(.HCl) (forma A)
62	CH	-CH <sub>2</sub>   CH=CH <sub>2</sub>	4-  -Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	200(.HCl) (forma A)
63	N	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	75-77(forma A)
64	N	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	4-Cl	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	84-86 (forma A)

En forma correspondiente pueden prepararse los siguientes compuestos de fórmula general (I)

A	R	X <sub>n</sub>	Y
CH	CH <sub>3</sub>	4-Cl	
CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	
CH	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4-Cl	
CH	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	4-Cl	
CH		4-Cl	
CH	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	
CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	
CH	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	
N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	
N	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	4-Cl	
N	CH <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	

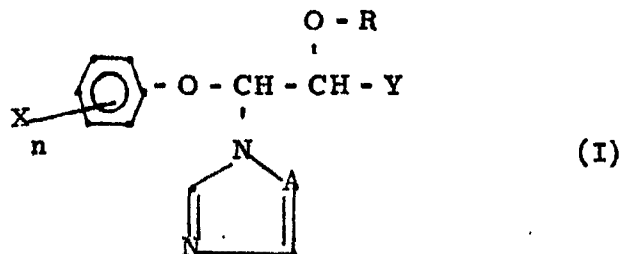
A	R	X <sub>n</sub>	Y
N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	
N	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub>	
N	CH <sub>3</sub>	4-F	
N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-F	
N		4-F	

5 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.

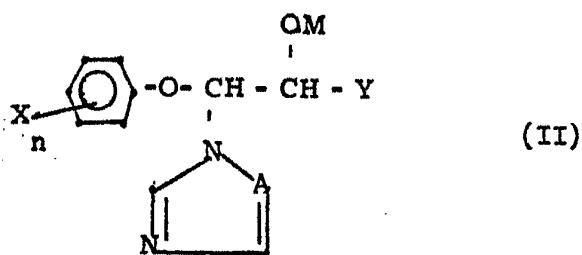


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar derivados de azolil-éter, de fórmula:



5 en la que A es el grupo CH ó un átomo de nitrógeno; R es al-  
 quilo, alqueno, alquino, fenilo eventualmente sustituido  
 o bencilo eventualmente sustituido; X es halógeno, alquilo,  
 alcoxi, alquiltio, alquilsulfonilo, halóalquilo, alcoxicarbo-  
 10 eventualmente sustituido, o feniltio eventualmente sustituido;  
 Y es alquilo eventualmente o fenilo eventualmente sustituido;  
 y n es un número entero de 0 a 5; y sus sales y complejos  
 metálicos fisiológicamente compatibles; caracterizado porque  
 se hacen reaccionar alcoholatos de derivados de 1-azolil-2-hi-  
 15 droxi-1-fenoxi-alcano de fórmula



en la cual A, X, Y y n tienen los significados arriba indicados  
 y M representa un metal alcalino o un grupo de amonio o de fos-  
 fonio cuaternarios, con un halogenuro de fórmula:

20



5 en la cual R tiene el significado arriba indicado y Hal re-  
presenta cloro o bromo, en presencia de un diluyente, a tempe-  
raturas entre 20 y 150°C, con preferencia entre 60 y 100°C,  
transformándose eventualmente los derivados de azolil-éter ob-  
tenidos por reacción con ácidos en sus sales o por reacción con  
sales metálicas en los correspondientes complejos metálicos.

2.- Procedimiento para preparar derivados de  
azolil-éter, tal y como queda sustancialmente descrito en la  
presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 61 hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

- 9 MAYO 1978

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACELLO Y CA.  
P. de Elencados, 1. Suarez C/1.

