



-5 ENE. 1979

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

(CASE 5-11276/-)

ES	(11) NÚMERO	472009	(10) A I
	(21)		
	(22) FECHA DE PRESENTACION	26-7-78	

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
9283/77	27 Julio 1977	Suiza

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

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPLEJOS DE COBRE DE N-PIRAZOL-, N-IMIDAZOL- Y N-TRIAZOL-ACETANILIDAS"

(71) SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Basilea (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)

Jürg Eberle - Jean Jacques de Wijs - Dr. Walter Kunz  
Dr. Adolf Hubele - Dr. Wolfgang Eckhardt

(73) TITULAR (ES)

Ciba-Geigy AG

(74) REPRESENTANTE

D. Jaime Isern Cuyas, Agente Oficial Propiedad Industrial

DESCRIPCION

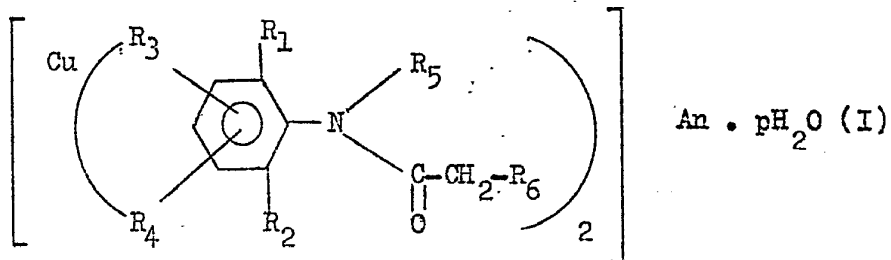
El presente invento se refiere a complejos de cobre de derivados de N-pirazol-, N-imidazol- y N-triazol, a un procedimiento para su preparación, las composiciones que los contienen y su empleo en combatir hongos fitopatógenicos.

Los derivados de anilina que forman la base de los complejos de cobre del invento se conocen en parte por la Offenlegungsschrift alemana nº 2.643.477 que describe también su actividad fungicida.

Se ha encontrado que los complejos del presente invento poseen una elevada actividad fungicida durante un prolongado periodo de tiempo.

Mas particularmente el presente invento proporciona complejos de la fórmula I

15.



20.

en donde

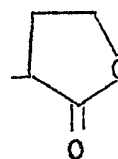
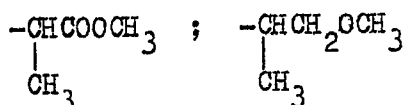
R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, independientemente entre sí,

metilo, etilo, metoxilo, etoxilo o halógeno,

R<sub>3</sub> representa hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,  
alcoxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno,

R<sub>4</sub> representa hidrógeno o metilo,

5. R<sub>5</sub> representa



10.

R<sub>6</sub> representa 1,2-pirazol, 1,3-imidazol, 1,2,4-triazol(1) o 1,2,4-triazol-(4),

A representa el anión de un ácido orgánico o inorgánico  
y

15. n tiene un valor de 1 o 2 y

p tiene un valor comprendido entre 1 y 12 inclusive.

Según el número de átomos de carbono  
presentes los siguientes deben entenderse como alquilo o

20. como una fracción alquílica de un grupo alcoxílico:

metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo,  
butilo secundario o butilo terciario.

Por halógeno se entiende flúor,  
cloro, bromo o yodo.

25.

A continuación se exponen ejemplos de ácidos de los que puede derivarse el anión A, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido metansulfónico, ácido acético, ácidos haloacéticos, ácido propiónico, ácidos halopropiónicos, ácido butírico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido maleico o ácido benzoico.

5.

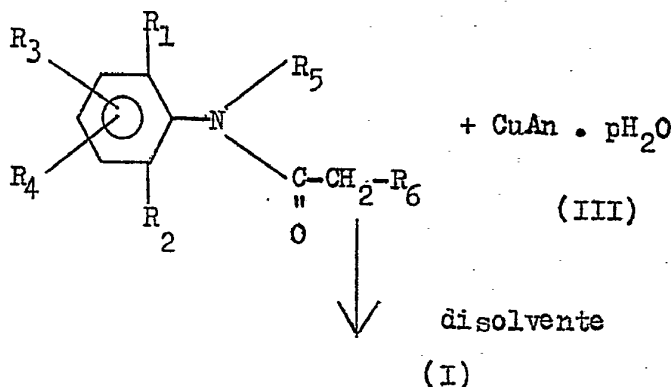
10.

El número p indica el grado de hidratación y no debe ser, necesariamente, un número entero.

Los complejos del invento son compuestos precisamente definidos de forma estequiométrica.

15.

Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse de modo análogo a métodos conocidos, por ejemplo como sigue



20.

los disolventes apropiados son, por ejemplo, alcoholes, tal como metanol y etanol; cetonas tal como acetona y

metiletilcetona; acetonitrilo, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, metilcellosolve y agua, así como sus mezclas.

5. El procedimiento se lleva a cabo, ventajosamente, en presencia de cloruro amónico. La temperatura de la reacción está comprendida entre 0° y 100°C, de preferencia 20°-50°C. El procedimiento se lleva a cabo bajo presión normal

10. El procedimiento anterior forma parte también del invento. Los complejos de la fórmula I contienen en el grupo  $R_5$  un átomo de carbono asimétrico adyacente al anilín-nitrógeno y pueden obtenerse como antipodas ópticas en forma convencional (por ejemplo utilizando materiales de partida ya separados).

15. Las dos configuraciones de un compuesto de esta índole de la fórmula I exhiben distintos grados de actividad microbica. El efecto de otros centros posibles de asimetría y el atropisomerismo entorno del eje fenilo  $\text{--- N} \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix}$  sobre la actividad microbica de toda la molécula es aparentemente inapreciable.

20. Cuando se lleva a cabo el procedimiento del invento sin intentar separar los isómeros puros del complejo produce una mezcla racémica de éstos.

En una modalidad ulterior del invento los complejos de la fórmula I se mezclan con vehículos apropiados y/o otros aditivos para proporcionar composiciones fungicidas.

5. Los vehículos y aditivos apropiados pueden ser sólidos o líquidos y son aquellos que se utilizan normalmente en el arte de la formulación, por ejemplo sustancias minerales naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, agentes humectantes, aglutinantes, espesantes, ligantes o fertilizantes. La preparación de las composiciones se efectúa en forma conocida mezclando íntimamente los constituyentes.
- 10.

- A continuación se exponen ejemplos de composiciones de conformidad con el invento (los porcentajes se refieren a cantidades ventajosas en peso de sustancia activa):
- 15.

Formulaciones sólidas:

- polvos, agentes de vehículo ( hasta el 10%), gránulos gránulos revestidos, gránulos impregnados y gránulos homogéneos); pellas (1 a 80%);
- 20.

Formulaciones líquidas:

- a) concentrados de sustancia activa que son dispersables en agua: polvos humectables, pastas;
- 25.

(25-90% en envases comerciales, 0,01 a 15% en soluciones listas para el uso); emulsiones; soluciones centradas (10 a 50%; 0,01 a 15% en soluciones listas para el uso.

5. b) Soluciones, aerosoles.

El contenido de sustancia activa en las composiciones antes descritas está comprendido entre 0,1% y 90% en peso.

10. Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse junto con otros pesticidas apropiados, por ejemplo fungicidas, insecticidas, acaricidas o sustancias activas que influyeran el crecimiento de las plantas, para ampliar el espectro de actividad de las formulaciones y para adaptarlas a las circunstancias del momento.
- 15.

- Los complejos de la fórmula I son apropiados para la protección de cosechas hortícolas y agrícolas y cultivos del ataque de hongos fitopatógenicos. Ejemplos de estas cosechas y cultivos son maíz, verduras, remolacha, soja, nogales, árboles frutales, ornamentales, vides, lúpulos, plantas cucurbitáceas (Pepinos, calabacines, melones, calabazas), solanáceas tal como patateras, plantas de tabaco y tomateras y también plantaneros, cocoteros y plantas de caucho.
- 20.

Con los compuestos activos de la fórmula

I es posible inhibir o destruir los hongos que se producen en plantas o partes de plantas (fruto, floraciones, hojas, tallos, tubérculos, raíces), en éstos y cultivos afines,

5. y también para proteger del ataque de estos hongos partes de las plantas que se desarrollan mas tarde. Ejemplos típicos de estos hongos son aquellos que pertenecen a las clases siguientes: Ascomycetes (por ejemplo Erysiphaceae); Basidimycetes, en particular roya; fungi imperfecti
10. (por ejemplo Cercospora); y especialmente Oomycetes pertenecientes a la clase de los Phycomycetes, tal como Phytophthora, Pythium o Plasmopara. En adición, los compuestos de la fórmula I poseen una actividad sistémica. Pueden utilizarse también como agentes preparadores de siembra
15. para proteger las siembras (frutos, tubérculos, granos) y esquejes de plantas de infecciones fúngicas y de hongos fitopatogénicos que se desarrollan en el terreno.

Por consiguiente otro aspecto del invento se refiere al empleo de los complejos de

20. la fórmula I para combatir hongos fitopagoténicos.

Los complejos preferidos son aquellos de la fórmula I en donde

R<sub>1</sub> representa metilo

R<sub>2</sub> representa metilo o cloro y

R<sub>3</sub> representa hidrógeno, cloro, bromo o metilo.

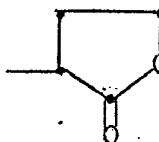
En calidad de sustituyente R<sub>6</sub> preferido

5. es el grupo 1,2,4-triazol.

En calidad de grupo A se prefieren

los aniones de ácidos inorgánicos. X es, de preferencia

el grupo  $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  o el grupo



10.

y especialmente el grupo  $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ .

Son de particular interés la combinación

de los diversos grupos de compuestos.

15.

El invento se ilustra por medio de los ejemplos siguientes. A menos que se indique de otro modo un compuesto de la fórmula I se obtiene siempre como una mezcla racémica de isómeros posibles.

Las temperaturas se expresan en grados

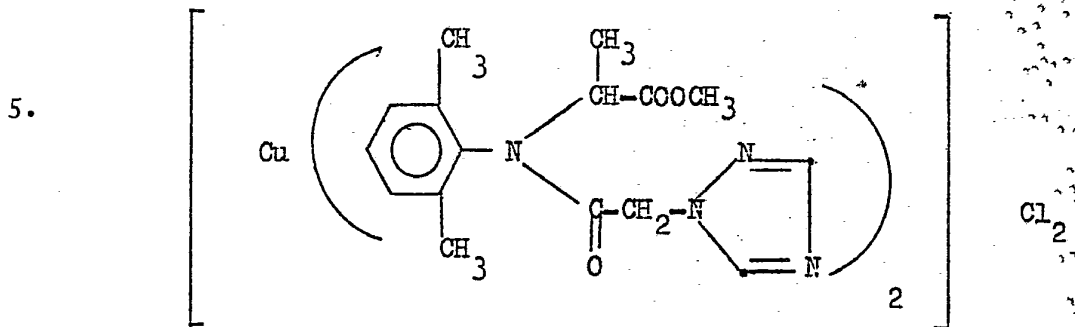
20.

centígrados, las presiones en milibares y las partes y porcentajes en peso.

A. Ejemplos de preparación

EJEMPLO 1

Preparación de



10. Complejo de cobre de N-(1'-metoxicarbonil-etil)-N-(1,2,4-triazol-1-il)-acetil-2,6-dimetilanilina (compuesto nº 2).

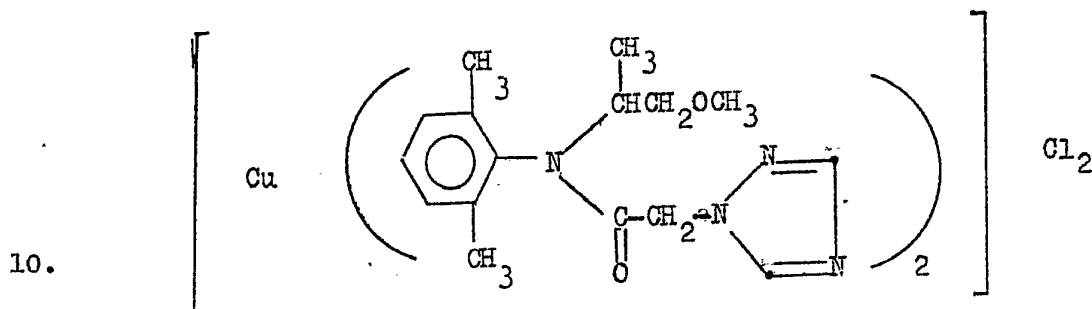
15. Se disuelven 9,3 g de N-(1'-metoxicarbonil-etil)-N-(1,2,4-triazol-1-il)-acetil-2,6-dimetilanilina en 75 cc de etanol caliente al 95% y se hace reaccionar con una solución constituida por 2,7 g de dihidrato de cobre-(II)-cloruro en 10 cc de agua y 5 g de cloruro amónico en 20 cc de agua. La precipitación de la solución límpida de los cristales color azul intenso se inicia después de unos pocos minutos mediante rascado con una varilla de vidrio. Después de reposar durante 30 minutos a 30° se enfria la mezcla reaccional, se filtra y se lava con agua fría.

20.

El complejo de cobre así obtenido  
funde a 193-194°.

EJEMPLO 2.

5. Preparación de



Complejo de cobre de N-(1'-metil-2'-metoxietil)-N-(1,2,4-triazol-1-il)-acetil-2,6-dimetil-anilina (compuesto nº 10)

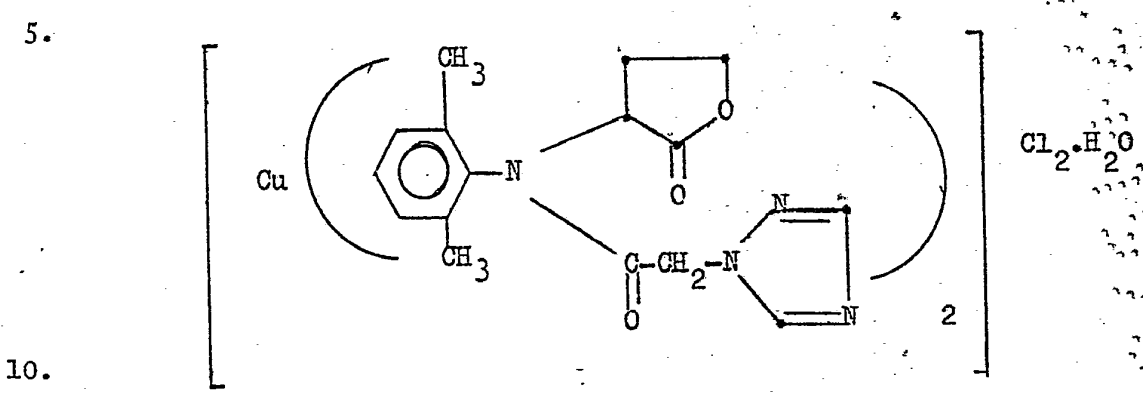
15. Se disuelven 9,1 g de N-(1'-metil-2'-metoxietil)-N-(1,2,4-triazol-1-il)-acetil-2,6-dimetil-anilina en 40 cc de etanol al 95% caliente y se hace reaccionar con una solución constituida por 2,7 g de cloruro de cobre-(II) dihidrato en 10 cc de agua y 5 g de cloruro amónico en 20 cc de agua. La suspensión azul rápidamente formada se diluye con 20 cc de agua, se agita durante otros 20 minutos y se filtra. Los cristales azules obtenidos se lavan con agua y éter dietílico y se secan.

20.

punto de fusión 138-139°.

EJEMPLO 3.

Preparación de



Complejo de cobre de 3-(N-(1,2,4-triazol-1-il-acetil)-N-(2,6-dimetilfenil)-amino-tetrahidro-2-furanona (compuesto nº 16).

15.

20.

Se disuelve, a 50°, 3,2 g de 3-(N-(1,2,4-triazol-1-il-acetil)-N-(2,6-dimetil-fenil)-amino-tetrahidro-2-furanona en 22,5 cc de etanol al 95% y se hace reaccionar durante 2 horas a 65° y 16 horas a la temperatura del ambiente con una solución constituida por 1 g de cloruro de cobre-(II) dihidrato en 3 cc de agua y 1,5 g de cloruro amónico en 6 cc de agua.

Luego se trata la mezcla reaccional enfriada con hielo con 20 cc de agua, se filtra, se lava con agua y se secan los cristales obtenidos bajo vacío, punto de fusión 190-195°.

Los complejos de la fórmula I que siguen pueden obtenerse de modo análogo.

Tabla I (R<sub>5</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHCOOCH}_3 \end{matrix}$ )

Comp. N <sup>o</sup>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>6</sub>	n	A	p	Datos físicos
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H		2	Cl	-	p.f. 175-177°
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H		2	Cl	-	p.f. 193-194°
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H		2	Cl	-	p.f. 199-205°
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>		2	Cl	-	
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H		1	SO <sub>4</sub>	-	
6	CH <sub>3</sub>	Cl	H	H		2	AcO	-	

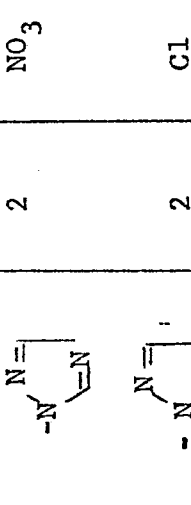
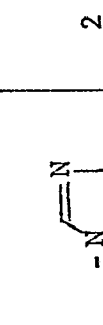

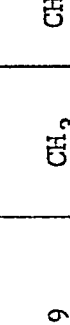
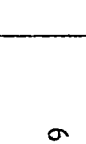
Comp. n°	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>6</sub>	n	A	P	Datos físicos
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H		2	NO <sub>3</sub>	-	
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H		2	Cl	-	
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H		2	Cl	-	

Tabla II  
 $\text{CH}_3$   
 $\text{(R}_5 = \text{CHCH}_2\text{OCH}_3\text{)}$

Comp. No	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>6</sub>	n	A	P	Datos físicos
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H		2	Cl	-	p.f. 138-139°
11	CH <sub>3</sub>	Cl	H	H		2	Cl	-	p.f. 147-150°

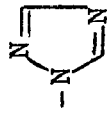
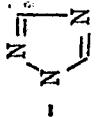
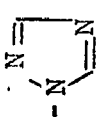

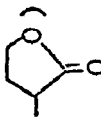
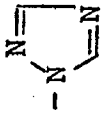
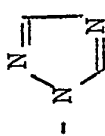
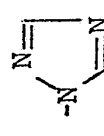
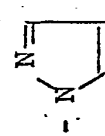
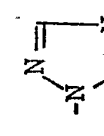
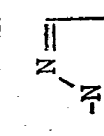
Comp. nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>6</sub>	n	A	P	Datos físicos
12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>		2	Cl	-	p.f. 67-70°
13	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H		2	Cl	-	p.f. 165-167°
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H		2	Cl	-	
15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Br	H		2	Cl	-	

Tabla III (R<sub>5</sub> = )

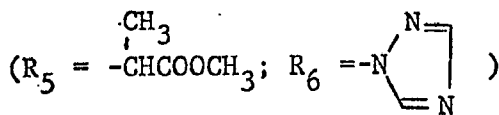
Comp. nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>6</sub>	n	A	P	Datos físicos
16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H		2	Cl	-	p.f. 190-195°

Comp. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>6</sub>	n	A	P	Datos físicos
17	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H		2	Cl	-	
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>		2	Cl	-	
19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H		2	Cl	-	
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H		2	Cl	-	
21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H		2	Cl	-	

A continuación se exponen ejemplos de compuestos de la fórmula II que pueden utilizarse en la formación de complejos

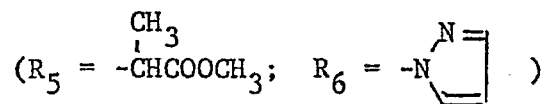
TABLA IV

5.



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	datos físicos
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	p.f. 131-132°
10.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	Harz
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	p.eb. 162°/0.01
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	p.f. 135-137°
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Br	H	p.f. 119-120°
	CH <sub>3</sub>	H	5-CH <sub>3</sub>	H	p.f. 130-132°
15.	CH <sub>3</sub>	Cl	H	H	p.f. 109-112°
	CH <sub>3</sub> <sup>0</sup>	CH <sub>3</sub>	H	H	p.f. 150-152°
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	p.f. 105-108°
	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	p.f. 95-98°
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	p.f. 118-119°
20.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Br	H	p.f. 146°

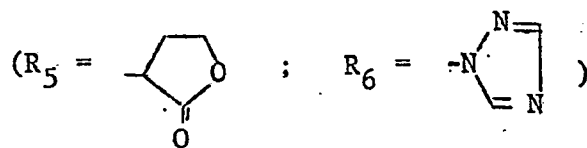
Tabla V



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
5 .	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	p.f. 102-104°
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	viscoso
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	p.eb. 162°/0.001
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	" 108°/0.03
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	" 132°/0.12
10.	CH <sub>3</sub>	Cl	H	H	" 115°/0.03
	CH <sub>3</sub>	Br	4-Cl	H	" 153°/0.011
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	H	" 124°/0.08
	CH <sub>3</sub> O	Cl	H	H	" 148°/0.04

15.

Tabla VI

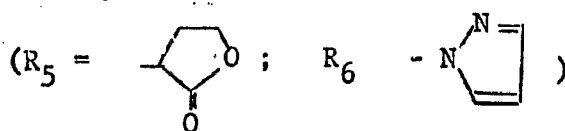


	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
20.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	p.f. 133-135°
	CH <sub>3</sub>	Cl	H	H	
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
	CH <sub>3</sub>	Cl	H	H	

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
5.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	descomposición a 70°
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	H	
10.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	
	CH <sub>3</sub>	Br	4-Cl	H	
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	H	
	CH <sub>3</sub> O	Cl	H	H	

15.

Tabla VII



20.

25.

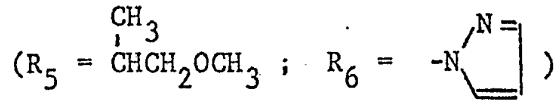
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
	CH <sub>3</sub>	Cl	H	H	
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
	CH <sub>3</sub>	Cl	H	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H	

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	H	p.f. 167-9°
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H	
5. CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	H	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	
CH <sub>3</sub>	Br	4-Cl	H	
CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	H	
10. CH <sub>3</sub> O	Cl	H	H	

Tabla VIII. (R<sub>5</sub> =  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{matrix}$ ; R<sub>6</sub> =  $-\text{N} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{N}$ )

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	datos físicos
15. CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	p.f. 91-93°
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	p.eb. 180-185° /0.05 Torr
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	aceite
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	aceite
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H	aceite
20. CH <sub>3</sub>	H	5-CH <sub>3</sub>	H	viscoso
CH <sub>3</sub>	Cl	H	H	p.f. 95-102°
CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	H	aceite
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	aceite
CH <sub>3</sub>	isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	aceite
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-secC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	H	aceite viscoso
25. CH <sub>3</sub>	Cl	4-Br	H	aceite

Tabla IX



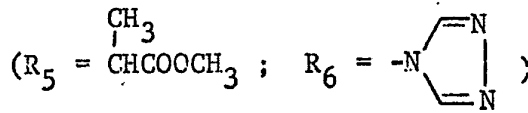
5.

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	aceite oscuro aceite aceite
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
CH <sub>3</sub>	Cl	H	H	
CH <sub>3</sub>	Cl	4-Cl	H	
CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	H	
CH <sub>3</sub> O	Cl	H	H	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	

10.

20.

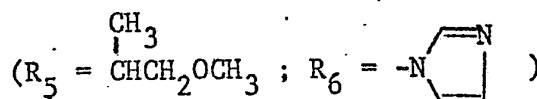
Tabla X



25.

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	
CH <sub>3</sub>	Cl	H	H	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	

TABLA XI



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
5.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Br	H
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	H
10.	CH <sub>3</sub> O	Cl	4-Cl	H
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-secC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-sec.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Br	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H

15.

B. Ejemplos de formulación

EJEMPLO 4.

Polvos: Se utilizan las sustancias siguientes para preparar

a) polvo al 5% y b) al 2%:

a) 5 partes de sustancia activa

95 partes de talco;

b) 2 partes de sustancia activa

1 parte de ácido silícico altamente dispersado

97 partes de talco.

5.

Se mezclan las sustancias activas con los vehículos y se molturan y en esta forma pueden elaborarse para obtener polvos para la aplicación.

10.

EJEMPLO 5.

Granulado: Para preparar un granulado al 5% se utilizan las sustancias siguientes:

5 partes de sustancias activas

0,25 parte de epiclorhidrina

15.

0,25 parte de cetil-poliglicol-éter

3,25 partes de polietilenglicol

91 partes de kaolin (granulometría 0,3 - 0,8 mm).

20.

Se mezcla la sustancia activa con epiclorhidrina y se disuelve la mezcla en 6 partes de acetona. Se adiciona el polietilenglicol y el cetil-poliglicol-éter. Se pulveriza la solución resultante sobre kaolin y se evapora la acetona en vacío. Un microgranulado

de este tipo puede utilizarse, por ejemplo, para combatir los hongos del terreno.

EJEMPLO 6.

5. Polvos humectables: Se utilizan los constituyentes siguientes para preparar a) un polvo humectable al 70%; b) al 40%; c) y d) al 25% y e) al 10%:
- a) 70 partes de sustancia activa
10. 5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico  
3 partes de ácido naftalensulfónico/ácido fenol-sulfónico/condensado de formaldehído (3:2:1)  
10 partes de kaolin  
12 partes de yeso de Champagne
15. b) 40 partes de sustancia activa  
5 partes de ligninsulfonato sódico  
1 parte de ácido dibutilnaftalensulfónico sódico  
54 partes de ácido silícico
20. c) 25 partes de sustancia activa  
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico  
1,9 partes de yeso de Champagne/hidroxietyl-celulosa  
en mezcla (1:1)

- 1,5 partes de dibutilnaftalensulfonato sódico  
19,5 partes de ácido silícico  
19,5 partes de yeso de Champagne  
28,1 partes de kaolin
- 5.
- d) 25 partes de sustancia activa  
2,5 partes de isooctilfenoxi-polietilen-etanol  
1,7 partes de yeso de Champagne/hidroxietyl-celulosa  
en mezcla (1:1)
- 10.
- 8,3 partes de silicato de aluminio sódico  
16,5 partes de kieselgur  
46 partes de kaolin
- e) 10 partes de sustancia activa
- 15.
- 3 partes de una mezcla de las sales sódicas de  
sulfatos de alcohol graso saturados  
5 partes de ácido naftalensulfónico/condensado de  
formaldehido  
82 partes de kaolin.

20.

Las sustancias activas se mezclan  
íntimamente en mezcladoras apropiadas con los aditivos  
y se molturan en molinos apropiados y rodillos apropiados.

Se obtienen polvos humectables se excelente humectabilidad y poder de suspensión. Estos polvos humectables pueden diluirse con agua para proporcionar suspensiones de la concentración deseada y pueden utilizarse en particular para aplicación foliar.

5.

EJEMPLO 7.

Concentrados emulsificables: Se utilizan las sustancias siguientes para preparar un concentrado emulsificable al 25%:

10.

25 partes de substancia activa

2,5 partes de aceite vegetal epoxidado

10 partes de una mezcla de alquilarilsulfonato/éter

15.

poliglicólico de alcohol graso

5 partes de dimetil-formamida

57,5 partes de xileno.

Con la dilución de un concentrado de este tipo con agua es posible preparar emulsiones de la concentración deseada, que son especialmente apropiadas para aplicación foliar.

20.

C. Ejemplos biológicos

EJEMPLO 8.

Actividad contra Plasmopara viticola de vides

5. Se rociaron tres sarmientos de vid criados en invernadero de la variedad "Chasselas" en la fase de 10 hojas con un caldo de pulverización (concentración de sustancia activa al 0,06%) preparado a partir de un polvo humectable conteniendo la sustancia activa que ha de probarse. Al cabo de 24 horas se infectó
10. la cara inferior de las hojas con una suspensión de esporas de los hongos. Luego se mantuvieron las plantas en una cámara húmeda durante 8 días, después de lo cual aparecieron visibles síntomas de enfermedad en las plantas testigo. La efectividad de las sustancias probadas se determinó según el número y tamaño de las áreas infectadas de las plantas tratadas en comparación con las plantas testigo sin tratar pero infectadas.
- 15.

EJEMPLO 9.

20. Actividad contra Cercospora arachidicola sobre nogales

Se rociaron nogales de tres años con un cultivo de pulverización (conteniendo 0,02% de sustancia activa) preparado a partir de un polvo humectable

- de la substancia activa. Después de aproximadamente 48 horas se infectaron las plantas tratadas mediante empolvamiento con una suspensión de conidios de los hongos. Las plantas infectadas se incubaron durante 3 días con una humedad relativa del 90% y luego se dispusieron en un invernadero a unos 22°. El ataque fúngico se evaluó al cabo de 12 días.

EJEMPLO 10.

10. Actividad contra Phytophthora infestans sobre tomateras

a) Actividad curativa

- Se rociaron tomateras con una vida de 3 semanas con suspensión de zoosporas de los hongos y se incubaron durante 24 horas a una temperatura entre 18° y 20°C y humedad al 100%. Después de secado se rociaron las plantas con un caldo (concentración de sustancia activa al 0,06%) preparado a partir de un polvo humectable conteniendo la sustancia activa. Después de secarse el recubrimiento pulverizado se devolvieron las plantas a la cámara húmeda durante otros 4 días. La efectividad de las substancias probadas se evaluó determinando el tamaño y número de las manchas típicas de las hojas que habían aparecido sobre las plantas tratadas en comparación con

las plantas testigo sin tratar pero infectadas.

b) Actividad preventivo-sistémica

5. Se aplicó la sustancia activa, formulada como un polvo humectable, en una concentración de 0,006% (referida al volumen del terreno) a la superficie de la tierra de tiestos conteniendo tomateras "Roter Gnom" de 3 semanas. Tres días después se roció la cara inferior de las hojas de las plantas con una suspensión de zoosporas de los hongos.
10. Luego se mantuvieron las plantas en una cámara de pulverización a una temperatura entre 18° y 20°C y con humedad del 100% durante 5 días, después de lo cual aparecieron las manchas típicas en las hojas.

15. EJEMPLO 11.

Actividad contra Pythium debaryanum sobre remolacha y maíz

20. Se cultivaron hongos sobre granos de avena estéril y se adicionaron a una mezcla de tierra y arena. Luego se sembraron las siembras de remolacha y maíz en tiestos para flores llenados con la tierra infectada. Inmediatamente después de la siembra se vertió la sustancia activa en forma de suspensión acuosa sobre la tierra (20 ppm de sustancia activa referido al

volumen de la tierra). Luego se dispusieron los tiestos durante 2-3 semanas en un invernadero a 20<sup>o</sup>-24<sup>o</sup>C.

El terreno se mantuvo uniformemente húmedo mediante suave rociado con agua. Se determinó la emergencia de las plantas así como el número relativo de plantas sanas y enfermas.

5.

#### Resultados

Los compuestos siguientes, entre otros,

10.

tuvieron éxito en la reducción del ataque fúngico a menos del 20% en comparación de las plantas testigo.

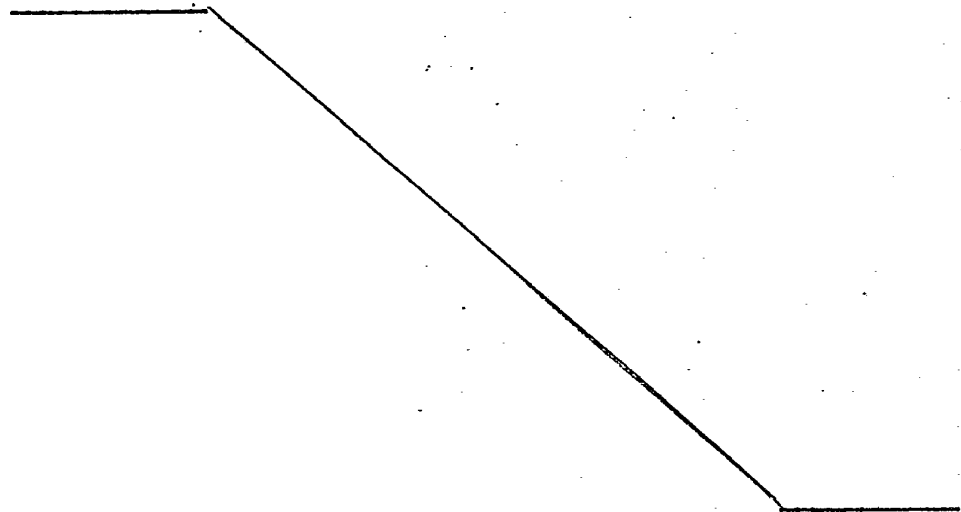
Plasmopara viticola: Compuestos N<sup>o</sup>s. 2, 3, 10, 11 y 16

Cercospora arachidicola: Compuesto: n<sup>o</sup> 10

Phytophthora infestans: Compuestos N<sup>o</sup>s 2, 3, 10, 11, 13 y 16

15.

Pythium debaryanum: Compuestos N<sup>o</sup>s. 2, 3, 10, 11 y 16.

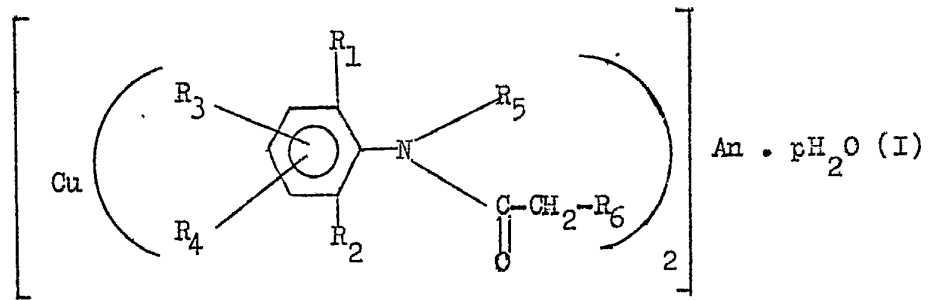


N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invencion las siguientes reivindicaciones:

1.- Un procedimiento para la preparaci3n de complejos de cobre de N-pirazol-, N-imidazol- y N-triazol-acetanilidas, de la f3rmula general I

5.



10.

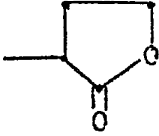
en donde

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, independientemente entre s3, metilo, etilo, metoxilo, etoxilo o hal3geno,

15.

R<sub>3</sub> representa hidr3geno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hal3geno,

R<sub>4</sub> representa hidr3geno o metilo

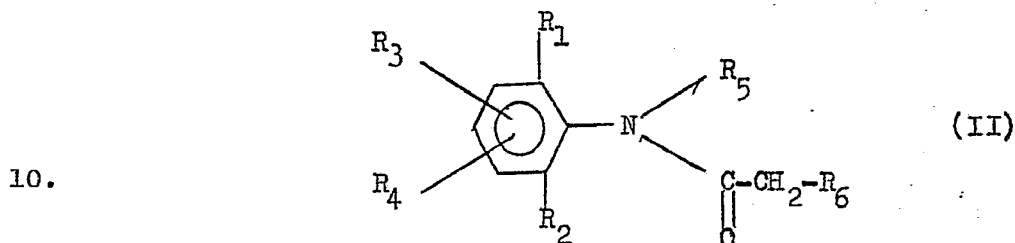
R<sub>5</sub> representa  $\begin{matrix} -\text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  ;  $\begin{matrix} -\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  o 

20.

R<sub>6</sub> representa 1,2-pirazol, 1,3-imidazol, 1,2,4-triazol (1) o 1,2,4-triazol (4)

A representa el anión de un ácido orgánico o inorgánico  
y  
n tiene un valor de 1 o 2  
p tiene un valor de 1 a 12 inclusive,

5. que comprende hacer reaccionar en presencia de un disolvente  
inerte un compuesto correspondiente de la fórmula II



con una sal de cobre de la fórmula III



en donde  $R_1$  a  $R_6$ , A, n y p tienen el significado antes  
indicado.

20. 2.- Un procedimiento para la preparación  
de complejos de cobre de N-pirazol-, N-imidazol- y N-tria-  
zol-acetanilidas.

Según se describe y reivindica en la presen-  
te memoria descriptiva que consta de 33 hojas foliadas

*WS*

y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de Julio de 1978

p.a.

JAIME ISERN  
p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

*hw*