

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		5-9-1978

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

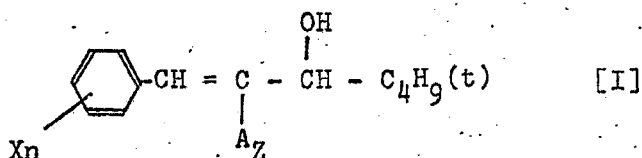
30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
52/108166/77	7-9-1977	Japón
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COXD;AGAK	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 1-FENIL-2-AZOLIL-4,4-DIMETIL-1-PENTEN-3-OLEN"		
71 SOLICITANTE (S)		
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED		(A2789-12 SUMITOMO)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka, Japón		
72 INVENTOR (ES)		
Yuji FUNAKI, Hirofumi OSHITA, Shizuya TANAKA, Shigeo YAMAMOTO y Toshiro KATO		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.-69.877)

jga

1

La presente invención se refiere a 1-fenil-2-azolil-4,4-dimetil-1-penten-3-oles de fórmula:

5

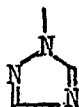


10

en la que X, que puede ser igual o diferente, es un grupo alcoholilo de (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>), ciano, alcoxi de (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>), fenoxi o fenilo, o un átomo de halógeno, n es cero o un número entero de 1 a 2, A<sub>Z</sub> es un grupo imidazol de fórmula



o un grupo triazol de fórmula



(1,2,4-triazol-1-ilo),

y sus sales, y su preparación y uso.

15

Es ya conocido que algunos derivados de  $\alpha$ -azolil-pinacolona o derivados de  $\alpha$ -azolil-acetofenona tienen actividad antimicrobiana sobre ciertos microorganismos (Patente Belga Nos. 830733, 845433 y 847001, y Patentes de Alemania Occidental Nos. 2610022 y 2654890). Como resultado de estudios extensos, se ha encontrado ahora que dichos compuestos [I] que poseen grupo bencilideno y grupo hidroxiponen de manifiesto una actividad antimicrobiana que es marcadamente superior y extensamente aplicable en comparación con sus homólogos, y además no muestran fitotoxicidad material respecto a plantas y exhiben una baja toxicidad para los mamíferos.

25

30

Hasta la fecha se han encontrado y desarrollado gran número de compuestos orgánicos sintéticos y sustancias antibióticas que poseen actividad antimicrobiana, como fungicidas para fines agrícolas que han protegido cultivos agrí

1 colas y hortícolas de microorganismos patógenos, habiendo  
hecho de este modo una gran contribución al suministro es-  
table de productos agrícolas. Recientemente, se ha hecho  
posible mediante la aplicación de fungicidas adecuados com-  
5 batir enfermedades transmitidas por la tierra y casi todas  
las enfermedades excepto aquellas debidas a bacterias o ví-  
rus.

Pero la denominada resistencia a pesticidas de  
gérmenes patógenos de plantas ha llegado a ser considerada  
10 como un problema práctico grave durante los pasados últimos  
años. En los campos en que han aparecido gérmenes patógenos  
resistentes a los pesticidas, se ha podido comprobar fre-  
cuentemente que incluso la aplicación de pesticidas tiene  
poco o no tiene efecto de represión sobre tales gérmenes pa-  
15 tógenos. Asimismo ha aumentado el número de comunicaciones  
de que aparecían gérmenes patógenos resistentes a cada uno  
de muchos pesticidas.

La aparición de tales gérmenes patógenos resisten-  
tes puede ser inhibida ciertamente mediante la aplicación  
20 alternada o mixta de pesticidas que actúan sobre los gérme-  
nes patógenos en un mecanismo antimicrobiano diferente.

Por consiguiente es necesario desarrollar fungi-  
cidas agrícolas que sean diferentes de los convencionales  
en el mecanismo antimicrobiano y sean superiores en el efec-  
25 to de combatir enfermedades.

Desde los puntos de vista descritos, los inventores  
buscaron nuevos compuestos con acción antimicrobiana. Como  
resultado de ello, se encontró que los nuevos compuestos  
azólicos de fórmula [I] y sus sales tienen un efecto repre-  
30 sor extremadamente enérgico sobre enfermedades ocasionadas

1 por hongos parásitos de importantes cultivos agrícolas, y  
al mismo tiempo tienen una fuerte acción antimicrobiana so-  
bre los denominados gérmenes patógenos resistentes a los  
pesticidas. Además, se encontró que estos compuestos tienen  
5 un alto grado de seguridad para mamíferos y peces, y al mis-  
mo tiempo tienen la propiedad superior como productos quími-  
cos agrícolas de que pueden ser aplicados para fines prác-  
ticos sin ocasionar daño alguno a importantes cultivos agrí-  
colas.

10 Como enfermedades sobre las que los compuestos de  
la presente invención pueden ejercer un fuerte efecto con-  
trolador pueden citarse: Añublo del arroz (Pyricularia ory-  
zae), roya envainada del arroz (Rhizoctonia solani), roya flo-  
ral de la manzana (Sclerotinia mali), mildew pulverulento  
15 de la manzana (Podosphaera leucotricha), roña de la manzana  
(Venturia inaequalis), mancha frutal de la manzana (Mycos-  
phaerella pomi), mancha foliar de la manzana (Alternaria ma-  
li), mancha negra de la pera (Alternaria kikuchiana), mil-  
dew pulverulento de la pera (Phyllactinia pyri), roya de la  
20 pera (Gymnosporangium haraeaeum), tizón de la pera (Ventu-  
ria nashicola), melanosa de los cítricos (Diaporthe citri),  
roña de los cítricos (Elsinoe fawcetti), hongo verde comun  
de los frutos cítricos (Penicillium digitatum), hongo azul  
de la naranja (Penicillium italicum), úlcera parda del melo-  
25 cón (Sclerotinia cinerea), antracnosis de la uva (Elsinoe  
ampelina), úlcera rosada de la uva (Glomerella cingulata),  
hongo gris de la uva (Botrytis cinerea), mildew pulverulen-  
to de la uva (Uncinula necator), roya de la uva (Phakopsora  
ampelopsidis), roya en corona de la avena (Puccinia corona-  
ta), mildew polvoriento de la cebada (Erysiphe graminis),

1 tizón suelto de la cebada (Ustilago nuda), tizón cubierto  
de la cebada (Ustilago hordei), roya del tallo de la ceba-  
da (Puccinia graminis), roya de la hoja del trigo (Puccinia  
recondita), tizón suelto del trigo (Ustilago tritici), añu-  
5 blo del trigo (Tilletia caries), roya amarilla del trigo  
(Puccinia striiformis), roya del tallo del trigo (Puccinia  
graminis), mildew pulverulento del trigo (Erysiphe graminis),  
mildew pulverulento del pepino (Sphaerotheca fuliginea), hong  
go gris del pepino (Botrytis cinerea), úlcera del pepino  
10 (Sclerotinia sclerotiorum), antracnosis del pepino (Colle-  
totrichum lagenarium), hongo de la hoja del tomate (Clados-  
porium fulvum), mildew pulverulento del tomate (Erysiphe ci-  
choracearum), roña temprana del tomate (Alternaria solani),  
hongo gris de la berenjena (Botrytis cinerea), mildew pul-  
15 verulento de la berenjena (Erysiphe cichoracearum), mildew  
pulverulento del pimiento (Leveillula taurica), hongo gris  
de la fresa (Botrytis cinerea), mildew pulverulento de la  
fresa (Sphaerotheca humuli), mancha parda del tabaco (Alter-  
naria longipes), mildew pulverulento del tabaco (Erysiphe  
20 cichoracearum) y semejantes.

Los compuestos de la presente invención ejercían  
la misma fuerte actividad antimicrobiana sobre el hongo del  
mildew pulverulento del pepino y el hongo gris de la uva que  
ya habían adquirido resistencia al 1,2-bis(3-metoxicarbonil-  
25 -2-tioureido)benceno y metil-N-benzimidazol-2-il-N-(butil-  
carbamoil)carbamato que sobre cepas silvestres (cepas sus-  
ceptibles). Estudiando además la actividad antimicrobiana  
de los presentes compuestos, quedó claro que algunos de ellos  
ejercen actividad antimicrobiana sobre Trichopyton rubrum y  
30 Candida albicans, que causan candidiasis. Así, se encontró



1 bases usadas para el catalizador de la reacción pueden in-  
dicarse hidróxidos de metal alcalino o metal alcalino-té-  
rreo (por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de pota-  
sio, hidróxido de calcio), alcoholatos de metal alcalino  
5 (por ejemplo, metilato de sodio, etilato de sodio, metila-  
to de potasio), carbonatos (por ejemplo, carbonato de so-  
dio, carbonato de potasio) y aminas secundarias (por ejem-  
plo, dietilamina, dipropilamina, pirrolidina, piperidina,  
morfolina). Los compuestos bencilidencetónicos de fórmula  
10  $[IV]$  pueden ser obtenidos llevando a cabo la reacción a 0° -  
120°C en un disolvente usando de 0,5 a 10,0 moles del ca-  
talizador básico. Como disolvente, pueden indicarse alcho-  
les (por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol o  
n-butanol), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo benceno,  
15 tolueno, xileno), éteres (por ejemplo éter dietílico, te-  
trahidrofurano, dioxano), agua y mezclas de los mismos. Cuan-  
do se usan como bases, acetatos tales como acetato de sodio  
y acetato de potasio, o carbonatos tales como carbonato de  
sodio y carbonato de potasio, la reacción puede ser llevada  
20 a cabo a una temperatura comprendida entre 15° y 120°C en  
un disolvente de reacción tal como ácido acético glacial o  
anhídrido acético usando de 0,5 a 10 moles de la base.

La  $\alpha$ -azolilpinacolona  $[II]$  de partida puede ob-  
tenerse, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en  
25 las Patentes Belgas Nos. 830733 y 845433.

#### Procedimiento B

Los 1-fenil-2-azolil-4,4-dimetil-1-penten-3-oles-  
30  $[I]$  son producidos reduciendo compuestos bencilidencetóni-  
cos  $[IV]$  con un hidruro metálico complejo (por ejemplo hi-  
druro de litio y aluminio, borohidruro de sodio) o un alcó-

1 xido de aluminio (por ejemplo isopropóxido de aluminio) en  
un disolvente adecuado.

5 Cuando se usa el hidruro metálico complejo, el di-  
solvente usado incluye éteres (por ejemplo éter dietílico,  
tetrahidrofurano, dioxano) y alcoholes (por ejemplo metanol,  
etanol, n-propanol, isopropanol).

10 Cuando se usa borohidruro de sodio como hidruro  
metálico complejo, la reacción se consigue mezclando 1 mol  
del compuesto de fórmula  $\text{IV}$  y 0,25 a 1 mol de borohidru-  
ro de sodio en un disolvente adecuado. La temperatura de  
reacción se encuentra preferiblemente comprendida entre 0°C  
y temperatura ambiente, y el disolvente usado incluye éte-  
res (por ejemplo éter dietílico, tetrahidrofurano, dioxa-  
no) y alcoholes (por ejemplo metanol, etanol, propanol, iso-  
15 propanol).

20 Cuando se usa hidruro de litio y aluminio como hi-  
druro metálico complejo, la reacción se consigue añadiendo  
gota a gota una solución de hidruro de litio y aluminio en  
un disolvente adecuado, a una solución del compuesto  $\text{IV}$   
en el mismo disolvente. En este caso, la cantidad de hidru-  
ro de litio y aluminio que se usa es 0,25 veces por mol ba-  
sado en el compuesto  $\text{IV}$ . La temperatura de reacción se  
encuentra preferiblemente dentro del intervalo de -10°C y  
-60°C, y el disolvente usado incluye éteres tales como éter  
25 dietílico, tetrahidrofurano y semejantes. Una vez terminada  
la reacción, se añade agua o una solución ácida acuosa di-  
luida a la solución de reacción, seguido de neutralización  
con un álcali si es necesario y extracción con un disolven-  
te orgánico insoluble en agua. El tratamiento después de  
30 ésto se lleva a cabo del modo habitual.

1

Quando se usa isopropóxido de aluminio como agente reductor, son disolventes preferidos los alcoholes tales como isopropanol, o hidrocarburos aromáticos tales como benceno. La reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 100°C usando 1 mol del compuesto [IV] y 1 a 2 moles de isopropóxido de aluminio. El compuesto de aluminio obtenido se descompone con ácido sulfúrico diluido o una solución de hidróxido de sodio, seguido de extracción con un disolvente orgánico. El tratamiento después de esto se lleva a cabo del modo habitual.

5

10

15

20

La sal de los compuestos de fórmula [I] es la sal de ácidos fisiológicamente aceptables tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, hidrácidos halogenados (por ejemplo ácido bromhídrico, ácido clorhídrico, ácido yodhídrico), ácidos carboxílicos (por ejemplo, ácido acético, ácido tricloroacético, ácido maleico, ácido succínico), ácidos sulfónicos (por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico) y ácido fosfórico. La sal de los compuestos de la presente invención se produce del modo habitual si es necesario.

25

En la aplicación práctica de los presentes compuestos así obtenidos, éstos pueden ser aplicados en forma pura sin otros compuestos, o en formas comunes de preparación (por ejemplo, polvos, polvos humectables, pulverizaciones oleosas, concentrados emulsificables, tabletas, gránulos, gránulas finos, o aerosoles) mezclándolos con un excipiente para facilitar el uso como fungicidas.

30

Las preparaciones anteriores contienen por lo general de 0,1 a 95,0% en peso, preferiblemente de 0,2 a 90,0%

1 en peso de ingrediente activo (incluyendo otros ingredien-  
tes mezclados). Una cantidad adecuada de ingrediente acti-  
vo aplicada está comprendida por lo general entre 2 y 500  
g por 10 áreas, y la concentración de ingrediente activo  
5 aplicada está comprendida preferiblemente entre 0,001 y  
1,0%. Ya que, no obstante, la cantidad y concentración de-  
pende de las formas de preparación, tiempos de aplicación,  
técnicas de aplicación, lugares de aplicación, enfermeda-  
des y cultivos, aquellas pueden ser aumentadas o disminu-  
10 das apropiadamente con independencia de los intervalos an-  
teriores.

Además, los compuestos de la presente invención  
pueden ser aplicados en mezclas con otros fungicidas sin  
hacer descender el efecto controlador de cada ingrediente  
15 activo de la mezcla. Como fungicidas pueden citarse N-(3,5-  
-diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboximida,  
S-n-butyl-S-p-terc-butyl-bencil-N-3-piridilditiocarbonimida  
to, O,O-dimetil-O-2,6-dicloro-4-metilfenilfosforotioato,  
metil-N-benzimidazol-2-il-N-(butilcarbamoil)carbamato, N-  
20 -triclorometil-tio-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida, cis-  
-N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-4-ciclohexeno-1,2-dicarbo-  
ximida, Polioxin, Estreptomycina, etilen-bis(ditiocarbama-  
to) de zinc, dimetiltiocarbamato de zinc, etilen-bis(ditio-  
carbamato) de manganeso, disulfuro de bis(dimetiltiocarba-  
25 moilo), tetracloroisofalocitrilo, 8-hidroxiquinolefina,  
acetato de dodecilguanidina, 5,6-dihidro-2-metil-1,4-oxa-  
tiina-3-carboxanilida, N'-dicloro-fluorometiltio-N,N-dimetil-  
-N'-fenilsulfamida, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-  
-triazol-1-il)-2-butanona, 1,2-bis(3-metoxicarbonil-2-tiourea  
30 do)-benceno y semejantes. Además, los compuestos de la pre-

1     sente invención pueden ser aplicados en mezclas con insecticidas sin disminuir el efecto controlador de cada ingrediente activo en la mezcla. Como insecticidas pueden indicarse 0,0-dimetil-0-(4-nitro-m-tolil)fosforotioato, 0-p-cia  
5     nofenil-0,0-dimetilfosforotioato, 0-p-cianofenil-0-etilfenilfosfonotioato, 0,0-dimetil-S-(N-metilcarbamoilmetil)fosforoditioato, 2-metoxi-4H-1,3,2-benzodioxafosforina-2-sulfuro, 0,0-dimetil-S-(1-etoxicarbonil-1-fenilmetil)fosforoditioato,  $\alpha$ -ciano-3-fenoxibencil-2-(4-clorofenil)-isovalerato, 3-fenoxibencil-2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)ciclopropanocarboxilato, crisantemato de 3-fenoxibencilo y semejantes.

15     Por consiguiente, pueden controlarse a la vez dos tipos o más de enfermedades y plagas y además es de esperar, asimismo, un efecto sinérgico debido a la mezcla.

La presente invención será ilustrada con mayor detalle con referencia a los ejemplos de producción siguientes.

#### Ejemplo 1

20     1-p-Clorofenil-2-imidazol-1-il-4,4-dimetil-1-penten-3-ol (compuesto número 2)

#### Procedimiento A :

25     Se mantuvo a 50°C durante 3 horas una mezcla de 1,0 g (0,006 moles) de  $\alpha$ -imidazol-1-il-pinacolona, 0,84 g (0,006 moles) de p-clorobenzaldehido, 10 ml de anhídrido acético y 0,4 g (0,003 moles) de carbonato de potasio. La solución de reacción se vertió en 100 ml de agua caliente (50°C) para descomponer el anhídrido acético. Después se añadió carbonato de potasio hasta que la solución acuosa se hizo alcalina, seguido de extracción con 100 ml de acetato de etilo. La capa de acetato de etilo separada se lavó con

30

270978

1 agua y se secó sobre sulfato sódico anhidro. El disolvente  
 se separó después a presión reducida obteniéndose 1,1 g de  
 un producto oleoso de color pardo. El producto se purificó  
 mediante cromatografía en columna sobre 50 g de gel de sí-  
 5 lize (el producto se eluyó del gel de sílice con un disol-  
 vente mixto de n-hexano/acetona(3:1)). Así, se obtuvieron  
 con un rendimiento de 40% 0,7 g de  $\alpha$ -p-clorobenciliden- $\alpha$ -  
 -imidazol-1-il-pinacolona. Punto de fusión 99°C.

## Análisis elemental:

10		% de C	% de H	% de N	% de Cl
	Encontrado	66,51	5,96	9,77	12,66
	Calculado				
	(como $C_{16}H_{17}N_2ClO$ )	66,54	5,95	9,70	12,27

## Procedimiento B:

15 Cuatro gramos (0,014 moles) de  $\alpha$ -p-clorobencilidi-  
 den- $\alpha$ -imidazol-1-il-pinacolona se disolvieron en 30 ml de  
 metanol, y se añadieron 150 mg (0,004 moles) de borohidru-  
 ro de sodio, seguido de agitación durante 2 horas. Después se  
 añadió a la solución de reacción una solución acuosa al 10%  
 20 de ácido acético, seguido de agitación durante 1 hora, se  
 neutralizó la solución de reacción con carbonato de potasio  
 y se extrajo con 100 ml de cloroformo. El extracto cloro fór-  
 mico se lavó con agua, se secó sobre sulfato sódico anhidro  
 y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo  
 25 cristalino obtenido se recristalizó en tetracloruro de car-  
 bono obteniéndose 3,8 g del compuesto del epígrafe con un  
 rendimiento de 94%. Punto de fusión 123° - 124°C.

## Análisis elemental

30		% de C	% de H	% de N	% de Cl
	Encontrado	66,13	6,50	9,57	12,07

	% de C	% de H	% de N	% de Cl
1				
	Calculado			
	(como $C_{16}H_{19}N_2ClO$ )	66,09	6,59	9,63
				12,19

Ejemplo 2

5 1-(2',4'-diclorofenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-  
-4,4-dimetil-1-penten-3-ol (compuesto número 14)

## Procedimiento A:

Una mezcla de 2,0 g (0,012 moles) de  $\alpha$ -(1,2,4-  
-triazol-1-il)pinacolona, 2,1 g (0,012 moles) de 2,4-diclo-  
10 robenzaldehído, 1,66 g (0,012 moles) de carbonato de pota-  
sio y 30 cc de anhídrido acético se calentó a 70° - 80°C du-  
rante 5 horas con agitación. La solución de reacción se ver-  
tió en agua caliente (50°C) y se añadió carbonato de pota-  
sio para alcalinizar la solución acuosa, seguido de extrac-  
15 ción con 100 cc de acetato de etilo. La capa de acetato de  
etilo separada se lavó con agua y se secó sobre sulfato só-  
dico anhidro. El disolvente se eliminó después a presión re-  
ducida y el residuo oleoso obtenido se purificó mediante  
20 cromatografía en columna sobre gel de sílice (n-hexano:ace-  
tona = 10:1), seguido de recristalización en tetracloruro  
de carbono. Así, se obtuvo con un rendimiento de 26% 1,0 g  
de  $\alpha$ -2',4'-diclorobenciliden- $\alpha$ -(1,2,4-triazol-1-il)-pi-  
nacolona. Punto de fusión 119° - 120°C.

## Análisis elemental:

	% de C	% de H	% de N	% de Cl
25				
	Encontrado	55,71	4,74	12,88
				21,73
	Calculado			
	(como $C_{15}H_{15}N_3Cl_2O$ )	55,57	4,66	12,96
				21,87

## Procedimiento B:

30 3,2 g (0,01 moles) de  $\alpha$ -2',4'-diclorobenciliden-

- 1 -  $\alpha$ -(1,2,4-triazol-1-il)pinacolona se disolvió en 30 ml  
de metanol y se añadieron 150 mg (0,004 moles) de borohi-  
druro de sodio. Después de ésto, se llevó a cabo el proce-  
5 dimiento del modo indicado en el Ejemplo 1 (procedimiento  
B) obteniéndose 3,0 g del compuesto del epígrafe con un  
rendimiento del 91%. Punto de fusión 146° - 147°C.

Análisis elemental:

	% de C	% de H	% de N	% de Cl
Encontrado	55,20	5,22	12,90	21,75
10 Calculado				
(como $C_{15}H_{17}N_3Cl_2O$ )	55,23	5,25	12,88	21,73

Según el procedimiento anterior, se preparan los  
1-fenil-2-azolil-4,4-dimetil-1-penten-3-oles [1] indicados  
en la Tabla I

15

TABLA 1

20

Compues- to Nº	Estructura química	Constante física
1		P.F. 201-203°C

25

(continúa)

30

270978

1

TABLA 1 (continuación)

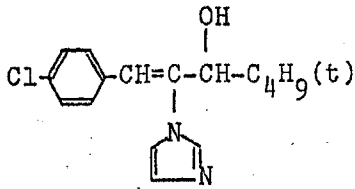
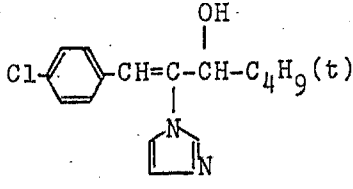
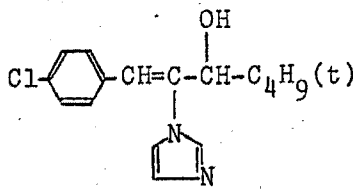
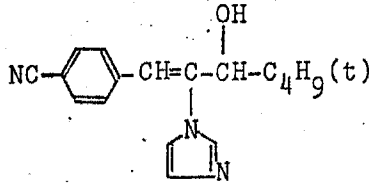
5

10

15

20

25

2		P.F. 123-124°C
3	 Clorhidrato	$n_D^{27,0}$ 1,5550
4	 nitrato	$n_D^{27,0}$ 1,5540
5		P.F. 193-194°C

(continúa)

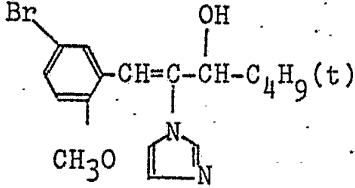
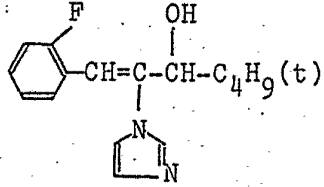
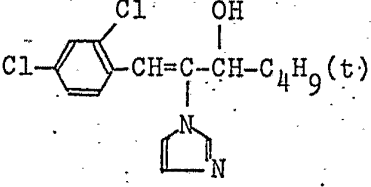
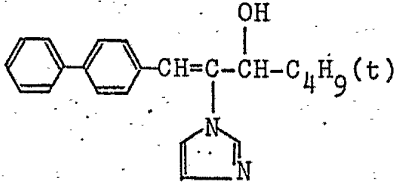
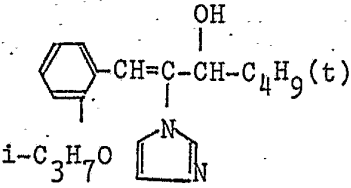
30

270978

1

TABLA 1 (continuación)

5

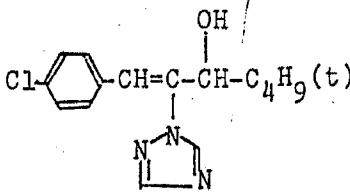
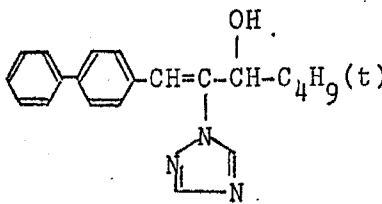
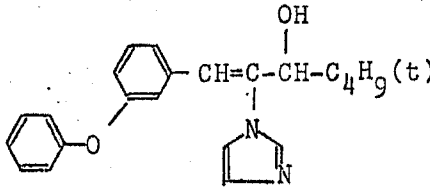
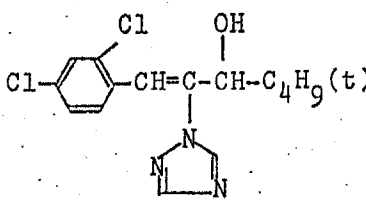
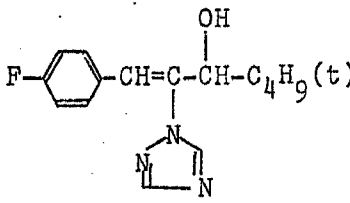
6		P.F. 203-204°C
7		P.F. 190-191°C
8		P.F. 148-149°C
9		$n_D^{27,0}$ 1,5854
10		P.F. 172-173°C

30

(continúa)

1

TABLA 1 (continuación)

5	11		P.F. 88-90°C
10	12		P.F. 172-173°C
15	13		$n_D^{29,0}$ 1,5780
20	14		P.F. 146-147°C
25	15		P.F. 82-85°C

30

270978

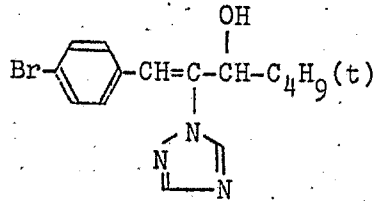
(continúa)

1

TABLA 1 (continuación)

5

16

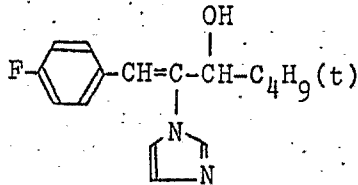


P.F.

127-128°C

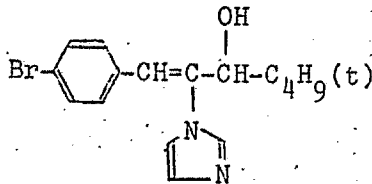
10

17

 $n_D^{21,0}$  1,5137

15

18

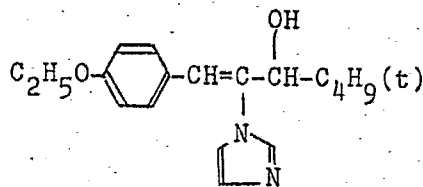


P.F.

117-119°C

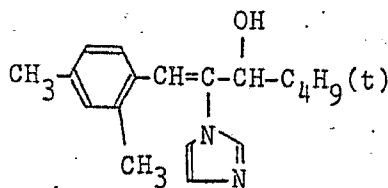
20

19

sustancia  
resinosa

25

20



P.F.

97-98°C

(continúa)

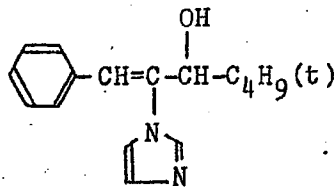
30

270978

1

TABLA 1 (continuación)

5

21		sustancia resinosa
----	---	--------------------

10

A continuación se explican con detalle procedimientos de preparación de las composiciones fungicidas de los presentes compuestos con referencia a ejemplos de preparación, pero los tipos y proporciones de aditivos para los presentes compuestos son variables dentro de amplios intervalos, sin limitarse a los mostrados en los ejemplos. En los ejemplos, todas las partes son en peso.

15

Ejemplo de preparación nº 1 - Polvo

Dos partes del presente compuesto nº 5, 88 partes de arcilla y 10 partes de talco se pulverizan bien. De este modo se obtiene un polvo que contiene 2% de ingrediente activo.

20

Ejemplo de preparación nº 2 - Polvo

Tres partes del presente compuesto nº 4, 67 partes de arcilla y 30 partes de talco se pulverizan bien. De este modo se obtiene un polvo que contiene 3% de ingrediente activo.

25

Ejemplo de preparación nº 3 - Polvo humectable

Treinta partes del presente compuesto nº 2, 30 partes de tierra de diatomeas, 35 partes de carbón blanco, 3 partes de un agente humectante (laurilsulfato de sodio) y 2 partes de un agente dispersante (lignosulfonato de cal

30

270978

1      cio) se pulverizan bien. Así se obtiene un polvo humectable que contiene 30% de ingrediente activo.

Ejemplo de preparación nº 4 - Polvo humectable

5      Cincuenta partes del presente compuesto nº 7, 45 partes de tierra de diatomeas, 2,5 partes de un agente humectante (alcoholbencenosulfonato de calcio) y 2,5 partes de un agente dispersante (lignosulfonato de calcio) se pulverizan bien. De este modo se obtiene un polvo humectable que contiene 50% de ingrediente activo.

10     Ejemplo de preparación nº 5 - Concentrado emulsificable

15     Diez partes del presente compuesto nº 8, 80 partes de xileno y 10 partes de un agente emulsificante (éter polioxietilen-alcoholalílico) se mezclan para obtener un concentrado emulsificable que contiene 10% de ingrediente activo.

Ejemplo de preparación nº 6 - Concentrado emulsificable

20     Treinta partes del compuesto presente nº 14, 60 partes de xileno y 10 partes de un agente emulsificante (éter polioxietilen alcoholalílico) se mezclan obteniendo un concentrado emulsificable que contiene 30% de ingrediente activo.

Ejemplo de preparación nº 7 - Gránulos

25     Diez partes del compuesto presente nº 11, 85 partes de polvo de sílice, 4,95 partes de lignín-sulfato de calcio y 0,05 partes de alcoholbencenosulfonato de sodio, se pulverizaron bien, se amasó con agua se granuló y después se secó obteniéndose un gránulo que contenía 10% de ingrediente activo.

30     Con objeto de comprobar los excelentes efectos fungicidas de los presentes compuestos se describen seguida-

1 mente resultados experimentales típicos con referencia a  
 ejemplos experimentales, pero los ejemplos experimentales  
 son parte de experimentos típicos, y es innecesario decir  
 que los presentes compuestos tienen campos de aplicación  
 5 extremadamente amplios como fungicidas.

Ejemplo experimental 1

Ensayo de actividad protectora de la mancha fu-  
 liginosa de Alternaria de la col. China (Alternaria brassi-  
cicola).

10 Una solución acuosa diluida del compuesto de en-  
 sayo en forma de un concentrado emulsificable se pulverizó  
 sobre col China (var. Nozaki nº 2), cultivada en tiestos  
 de 9 cm de diámetro y casi crecida hasta la etapa de la se-  
 gunda hoja, en la proporción de 7 ml por tiesto. Después de  
 15 un día, una suspensión de esporas de Alternaria brassicico-  
la fué pulverizada sobre la superficie de las hojas para  
 producir inoculación. Las plantas fueron incubadas en una  
 cámara oscura y húmeda durante un día y luego bajo ilumina-  
 ción durante 2 días. Después, se determinó la gravedad de la  
 20 enfermedad del siguiente modo. Se observaron las proporcio-  
 nes de zona infectada sobre la hoja y se clasificó en uno  
 de los índices de enfermedad (0, 1, 2, 4, 8) según los cri-  
 terios mencionados a continuación. La gravedad de la enfer-  
 medad se calculó según la ecuación siguiente.

25 Índice de enfermedad	Estado infeccioso
0	No hay zona infectada sobre la superficie de la hoja
1	Zona infectada de menos de 5% sobre la su- 30 perficie de la hoja

Indice de enfermedad	Estado infeccioso
2	Zona infectada de menos de 30% sobre la superficie de la hoja
4	Zona infectada de menos de 60% sobre la superficie de la hoja
8	Zona infectada no inferior al 80% de la superficie de la hoja

Gravedad de la enfermedad (%) = 
$$\frac{\sum (\text{Indice de enfermedad} \times \text{número de hojas})}{5 \times (\text{Número total de hojas examinadas})} \times 100$$

Los resultados de este ensayo se indican en la Tabla 2. Como puede apreciarse de los resultados, los compuestos de la presente invención mostraron una actividad protectora superior en comparación con los compuestos análogos que ya han sido descritos.

TABLA 2

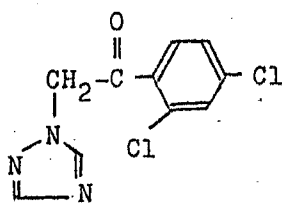
Compuesto número	Concentración de ingrediente activo (ppm)	Gravedad de la enfermedad (%)
7	500	27
8	"	25
9	"	19
18	"	23
19	"	3

(continúa)

1

TABLA 2 (continuación)

5

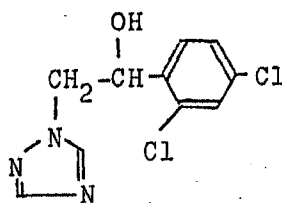


\*1

"

100

10

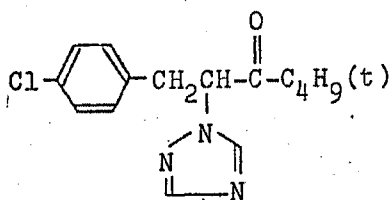


\*1

"

100

15

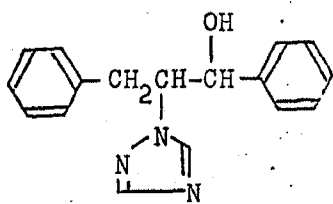


\*2

"

94

20



\*3

500

59

Sin tratamiento

-

100

25

Notas: <sup>+</sup>1 Los compuestos descritos en la Patente Belga

Nº 830733

<sup>+</sup>2 El compuesto descrito en la Patente Belga

Nº 845433

<sup>+</sup>3 El compuesto descrito en la Patente de Alema-

nia Occidental Nº 2654890.

30

270978

1 Ejemplo experimental 2

Ensayo de actividad protectora sobre el añublo del arroz, (Pyricularia oryzae)

5 Una solución acuosa diluida del compuesto de ensayo en forma de un concentrado emulsificable, fue rociada sobre plantas de arroz (var. Kinki n.º 33) cultivadas en ties-  
tos de 6,5 cm de diámetro y casi crecidas hasta la etapa de la tercera hoja, en la proporción de 10 ml por tiesto. Después de un día, se esparció sobre la superficie de las  
10 hojas para efectuar inoculación una suspensión de esporos de Pyricularia oryzae. Las plantas fueron incubadas en una cámara oscura y húmeda para el desarrollo de la enfermedad. La gravedad de la enfermedad fue determinada del modo descrito en el ejemplo experimental 1.

15 Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 3. Como puede apreciarse de los resultados, los compuestos de la presente invención mostraron una actividad protectora superior comparada con la de compuestos análogos que ya han sido descritos.

20

TABLA 3

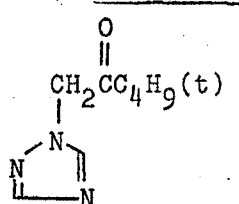
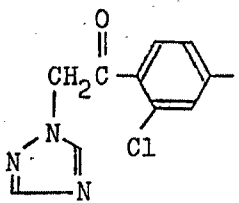
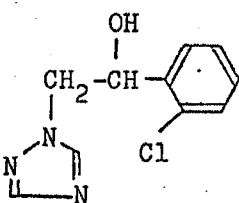
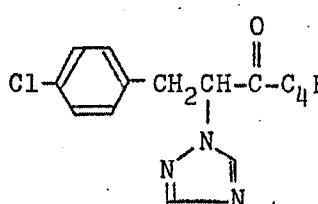
Compuesto número	Concentración de ingrediente activa (ppm)	Gravedad de la enfermedad (%)
25 2	500	19
4	"	17
8	"	23
30 9	"	25

270978

(continúa)

1

TABLA 3 (continuación)

	12	"	20
5	13	"	15
	17	"	3
	18	"	17
	19	"	12
10	20	"	19
15	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9(t) \\   \\ \text{N} \end{array}$ 	*1 500	100
20	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \end{array} \\   \\ \text{N} \end{array}$ 	*1 "	100
25	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{---CH} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \end{array} \\   \\ \text{N} \end{array}$ 	*1 "	100
30	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl}) \end{array} \text{---C---C}_6\text{H}_9(t) \\   \\ \text{N} \end{array}$ 	*2 "	67

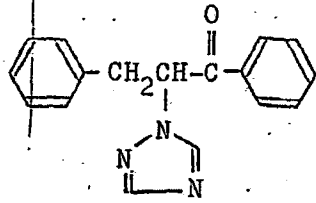
(continúa)

270978

1

TABLA 3 (continuación)

5

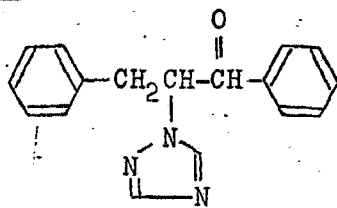


\*3

"

92

10



\*4

500

100

Sin tratamiento

-

100

15

Nota: <sup>+1</sup> Los compuestos descritos en la Patente Belga  
Nº 830733

<sup>+2</sup> El compuesto descrito en la Patente Belga  
Nº 845433

<sup>+3</sup> El compuesto descrito en la Patente de Alemania  
Occidental Nº 2610022

20

<sup>+4</sup> El compuesto descrito en la Patente de Alemania  
Occidental Nº 2654890

25

La presente invención será ilustrada con mayor  
detalle con referencia a los ejemplos experimentales y  
ejemplos de preparación siguientes. Pero, como es lógico,  
la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Ejemplo experimental 3

Ensayo de actividad protectora sobre el mildew  
pulverulento del pepino (Sphaerotheca fuliginea)

30

Se cultivó pepino (var. Sagami-hanjiro) en un  
tiesto para flores de 9 cm de diámetro. Cuando se abrió el

1 cotiledón, cada uno de los concentrados emulsificables de  
 los presentes compuestos se diluyó con agua a una concen-  
 tración previamente determinada, y se roció sobre el pepi-  
 no a razón de 15 ml por tiesto. Después que se secó el lí-  
 5 quido de ensayo, el pepino fue inoculado rociando la suspen-  
 sión de esporas de Sphaerotheca fuliginea y se cultivó a  
 temperatura ambiente de 27°C durante 10 días bajo ilumina-  
 ción fluorescente. Después de ésto, se observó el estado in-  
 feccioso.

10 La gravedad de la enfermedad se calculó mediante  
 el siguiente método: Las hojas examinadas fueron medidas  
 para determinar un porcentaje de zona infectada y fueron  
 clasificadas en los correspondientes índices de enfermedad:  
 0, 1, 2, 3, 4, y 5, y la gravedad de la enfermedad se cal-  
 15 culó según la ecuación siguiente.

Índice de  
 enfermedad

Estado infeccioso

0	No hay zona infectada sobre la superficie de la hoja
1	Zona infectada inferior al 10% sobre la superficie de la hoja
2	Zona infectada inferior al 30% sobre la superficie de la hoja
3	Zona infectada inferior al 60% sobre la superficie de la hoja
4	Zona infectada inferior al 80% sobre la superficie de la hoja
5	Zona infectada inferior al 80% sobre la superficie de la hoja

30

270978

P-

$$\begin{aligned} & \text{Gravedad de} \\ & \text{la enferme-} \\ & \text{dad (\%)} \\ & = \frac{\sum (\text{Índice de enfer-} \times \text{número de} \\ & \quad \text{medad} \quad \text{hojas})}{5 \times (\text{Número total de hojas} \\ & \quad \text{examinadas})} \times 100 \end{aligned}$$

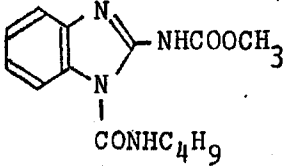
Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 4. Como puede apreciarse de los resultados, los compuestos de la presente invención mostraron una acción protectora superior en comparación con el compuesto testigo.

TABLA 4

Número del compuesto	Concentración de ingrediente activo (ppm)	Gravedad de la enfermedad (%)
1	500	0.0
2	"	"
3	"	"
4	"	"
5	"	"
6	"	"
7	"	"
8	"	"
9	"	"
10	"	"
11	"	"
12	"	"
13	"	"
14	"	"
15	"	"
16	"	"
17	"	"
18	"	"
19	"	"

(continúa)

TABLA 4 (continuación)

	20	,500	0.0
	21	"	"
5	*1 	"	2.5
10	Sin tratamiento	-	100.0

Nota: \*1 Fungicida, metil-1-(butilcarbamoil)-bencimidazol-  
-2-il-carbamato

Ejemplo experimental 4

Ensayo de acción protectora sobre el mildew pulverulento de la cebada (*Erysiphe graminis*)

Se cultivó cebada (var. Goseshikoku) en un tiesto de flores de 9 cm de diámetro. Cuando creció hasta el estado de una primera hoja, cada uno de los concentrados emulsificables de los presentes compuestos se diluyó con agua a una concentración previamente determinada, y se roció sobre la cebada en la proporción de 15 ml por tiesto. Una vez secado al aire el líquido de ensayo, la cebada fue inoculada con *Erysiphe graminis* y se cultivó bajo iluminación fluorescente en una cámara a temperatura constante de 23°C durante 10 días. Después de esto, se observó el estado infeccioso. La gravedad de la enfermedad se calculó del mismo modo que en el ejemplo experimental nº 3.

Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 5. Como puede apreciarse de los resultados, los com-

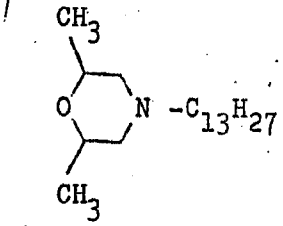
1      puestos de la presente invención mostraban la misma acción protectora superior a la del compuesto testigo.

TABLA 5

5	Número del compuesto	Concentración del ingrediente activo (ppm)	Gravedad de la enfermedad (%)
	1	200.	0.0
	2	"	"
10	3	"	"
	4	"	"
	5	"	"
	6	"	"
	7	"	"
15.	8	"	"
	9	"	"
	10	"	"
	11	"	"
	12	"	"
20	13	"	"
	14	"	"
	15	"	"
	16	"	"
25	17	200	0.0
	18	"	"
	19	"	"
	20	"	"
	21	"	"

(continúa)

TABLA 5 (continuación)

	"	0.0
Sin tratamiento	-	100.0

Nota: \*1 Fungicida, 2,6-dimetil-4-tridecilmorfolina.

Ejemplo experimental 5

Acción protectora sobre la roya en corona de la avena (Puccinia coronata)

Cuando se cultivó avena (var. Zenshin) en un tiesto de flores de 9 cm de diámetro hasta la etapa de una primera hoja, la avena fue inoculada con Puccinia coronata y se colocó en una cámara húmeda durante 16 horas. Después de esto, cada uno de los concentrados emulsificables de los presentes compuestos se diluyó con agua a una concentración previamente determinada y se rociaron sobre la avena en la proporción de 15 ml por tiesto. La avena fue cultivada después bajo iluminación fluorescente en una cámara a temperatura constante de 23°C durante 10 días. Después de esto, se observó el estado infeccioso. La gravedad de la enfermedad se calculó del mismo modo que en el Ejemplo experimental 3.

Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 6. Como puede apreciarse de los resultados, los compuestos de la presente invención mostraron una acción protectora superior en comparación con el compuesto testigo.



1 Ejemplo experimental 6

Ensayo de acción sistémica sobre la roya en corona de la avena (Puccinia coronata)

5 Se plantó avena (var. Zenshin) en un tiesto de flores de 6,5 cm de diámetro, cultivando hasta la etapa de una primera hoja, usándose como plantas de ensayo. Se aplicó a la tierra en el tiesto una solución acuosa diluida del compuesto en ensayo en forma de un concentrado emulsificable, en la proporción de 20 ml por tiesto. Las plantículas de avena, que fueron plantadas en la tierra tratada con el compuesto en ensayo, fueron cultivadas durante 3 días en un invernadero y después fueron inoculadas con Puccinia coronata según se ha descrito en el Ejemplo experimental 5. Después de cultivar las plantas a 23°C durante 10 días, se determinó la gravedad de la enfermedad del modo mencionado en el ejemplo experimental 3.

15 Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 7. Como puede apreciarse de los resultados, los compuestos de la presente invención mostraron una actividad sistémica superior comparados con compuestos análogos que ya habían sido descritos.

20 TABLA 7

Número del compuesto	Concentración de ingrediente activo (ppm)	Gravedad de la enfermedad (%)
2	200 100	0 "
11	200 100	" "

25

(continúa)

30  
270978

1

TABLA 7 (continuación)

5

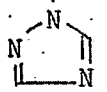
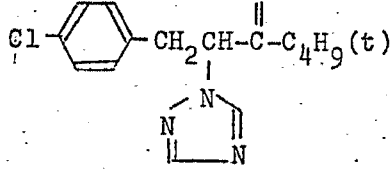
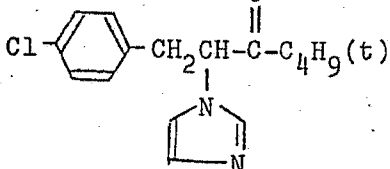
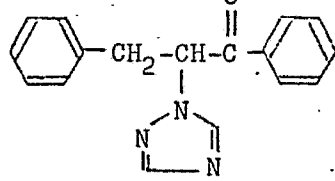
10

15

20

25

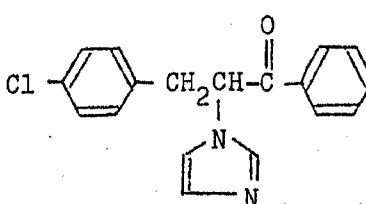
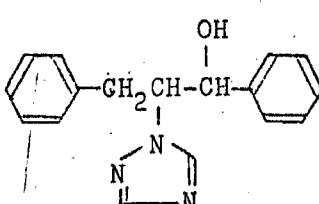
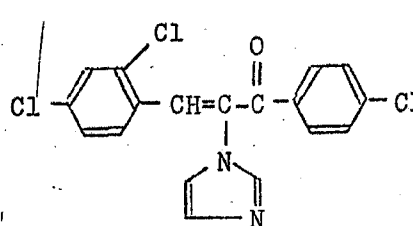
30

14	200 100	0 "
15	200 100	" "
16	200 100	" "
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t}) \\   \\ \text{N} \end{array}$ 	*1 200	100
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t}) \\   \\ \text{N} \end{array}$ 	*2 200	31
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t}) \\   \\ \text{N} \end{array}$ 	*2 "	44
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{N} \end{array}$ 	*3 "	100

(continúa)

1

TABLA 7 (continuación)

5		*3	"	64
10		*4	"	100
15		*5	200	80
	Sin tratamiento		-	100

20

Nota: +1 El compuesto descrito en la Patente Belga N.º 830733

+2 Los compuestos descritos en la Patente Belga N.º 845433

25

+3 Los compuestos descritos en la Patente de Alemania Occidental N.º 2610022

+4 El compuesto descrito en la Patente de Alemania Occidental N.º 2654890

+5 El compuesto descrito en la Patente Belga N.º 847001.

30

270978

1

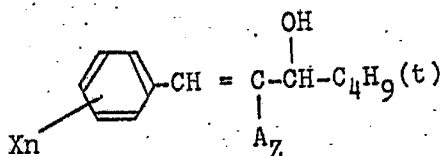
REIVINDICACIONES

5


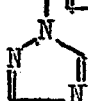
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar 1-fenil-2-azolil-4,4-dimetil-1-penten-3-oles, de la fórmula

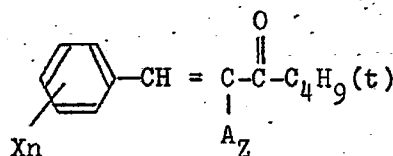


15

en la que X, que puede ser igual o diferente, es un grupo alcoholilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ciano, alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), fenoxi, fenilo, o un átomo de halógeno, n es cero o un número entero de 1 ó 2, A<sub>Z</sub> es un grupo imidazol de fórmula  (imidazol-1-ilo) o un grupo triazol de fórmula  (1,2,4-triazol-1-ilo), y sus sales, que comprende hacer reaccionar el compuesto bencilidencetónico de fórmula

20

25



en la que X, que puede ser igual o diferente, es un grupo alcoholilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ciano, alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), fenoxi, fe-

30

1 nilo, o átomo de halógeno, n es cero o un número entero de

1 a 2,  $A_z$  es un grupo imidazol de fórmula



(imidá-

zol-1-ilo) o un grupo triazol de fórmula



(1,2,4-tria-

5

zol-1-ilo), con un agente reductor.

2ª.- Un procedimiento para preparar 1-fenil-2-  
-azolil-4,4-dimetil-1-penten-3-oles.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y con los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de TREINTA Y SEIS hojas es-  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13.NOV.1978

P.A.

Fernando de Elzaburu  
Por Poder

15

20

25

30

270978

VAL