

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 474.227	10 AI
21	22 FECHA DE PRESENTACION 16-10-1978	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 77/11390	18-10-1977	Holanda

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "METODO PARA PREPARAR NUEVAS 2-ARILAMINO-HEXAHIDROPIRIMIDINAS Y 2-ARILAMINO-IMIDAZOLIDINAS"
--

71 SOLICITANTE (ES) N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN (PHN 8894 Spain - HK/TS)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 29-Emmasingel, Eindhoven, Holanda
--

72 INVENTOR (ES) Hendrik DOLMAN y Johannes KUIPERS

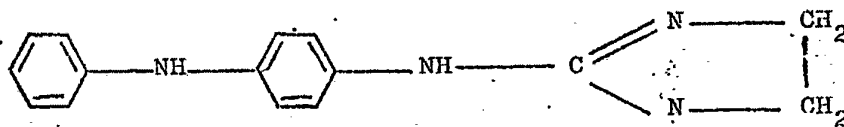
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-70.032)
--

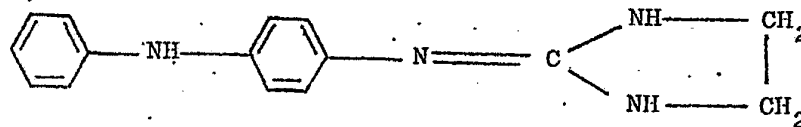
jga

1 La invención se refiere a nuevas 2-arilaminohexahidropirimidinas y 2-arilaminoimidazolidinas y a sales y complejos de las mismas. La invención se refiere también a un método de preparación de los nuevos compuestos, a composiciones fungicidas que contienen los nuevos compuestos y al uso de dichas composiciones en agricultura y horticultura para prevenir y combatir infecciones producidas por mohos.

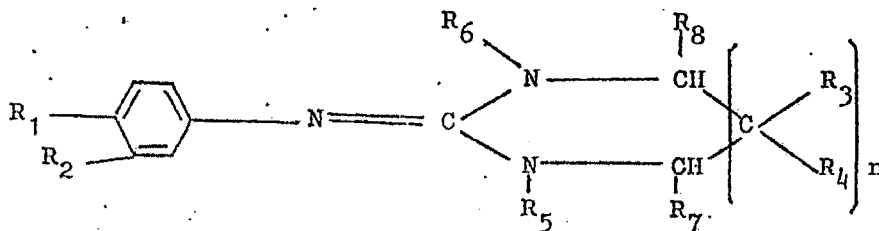
Derivados de imidazolina que tienen actividad fungicida se conocen por la Memoria Descriptiva de la Patente Británica 889706. Un compuesto descrito en dicha memoria descriptiva es 2-p-anilino-2-fenilaminoimidazolina de la fórmula



Este compuesto es tautómero con la correspondiente iminoimidazolidina de la fórmula:



De acuerdo con la presente invención, se proporcionan nuevos compuestos de la fórmula general



1 en la cual n es 0 ó 1,
R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno, grupos alcoholo, alcoholoxi o alcoholtio que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, grupos cicloalcoholo que tienen
5 de 3 a 7 átomos de carbono, grupos benciloxi-, benciltio-, fenoxi- ó feniltio opcionalmente sustituidos con halógeno ó alcoholo de C₁-C₄, grupos fenilalcoholo que tienen de 7 a 11 átomos de carbono, de los cuales el grupo fenilo está sustituido opcionalmente con halógeno, dialcoholamino o con alcoholo, alcoxi o alcoholtio, los cuales grupos alcoholo-,
10 alcoxi- ó alcoholtio tienen de 1 a 6 átomos de carbono y están opcionalmente halogenados, grupos furilalcoholo- ó tienilalcoholo de los cuales los grupos alcoholo tienen de 1 a 4 átomos de carbono, grupos dialcoholamino de los cuales cada uno de los grupos alcoholo tiene de 2 a 6 átomos de carbono,
15 o grupos alcoxicarbonilo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, o en la cual R₁ y R₂ representan juntos un grupo trimetileno, tetrametileno o butadienileno, con la condición de que R₁ y R₂ no son ambos átomos de hidrógeno, R₃, R₄, R₇ y
20 R₈ son iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alcoholo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y
R₅ y R₆ son iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno, grupos alcoholo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o grupos alcanilo que tienen de 2 a 5 átomos de carbono.
25

La presente invención proporciona también nuevas sales y complejos de los compuestos antes indicados.

Las sales pueden derivarse de ácidos minerales u orgánicos mono- ó multibásicos, tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácidos carboxílicos, ácidos
30

1 fosfónicos o ácidos sulfónicos.

Los complejos pueden formarse con sales de metales tales como zinc, cobre, níquel o cobalto.

5 Las nuevas 2-arilimino-imidazolidinas de acuerdo con la invención, es decir los compuestos de la fórmula general arriba indicada en la que $n = 0$, muestran una actividad fungicida intensa y demuestran ser muy activos, especialmente contra el tizón de las judías (*Uromyces phaseoli*). De estas imidazolidinas, son sumamente interesantes aquellos
10 compuestos para los cuales R_1 es un grupo alchilo o alcohil-
tio que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un grupo ciclohe-
xilo, un grupo feniltio opcionalmente sustituido con un ha-
lógeno ó alcohilo de $C_1 - C_4$, un grupo fenilalcohilo que tie-
ne de 7 a 11 átomos de carbono del cual el grupo fenilo es-
15 tá opcionalmente sustituido con halógeno, alcohilo $C_1 - C_6$ ó
alcoxi $C_1 - C_6$, un grupo furilalcohilo cuyo grupo alcohilo
tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo alcoxycarbonilo
que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, y R_2 , R_5 y R_6 son áto-
mos de hidrógeno.

20 Ejemplos de 2-arilamino-imidazolidinas de acuerdo con la invención que pueden utilizarse satisfactoriamente co-
mo fungicidas son:

- (1) 2-(4-n-octilfenil)imino-imidazolidina,
- (2) 2-(4-ciclohexilfenil)imino-imidazolidina,
- 25 (3) 2-(4-n-hexiltiofenil)imino-imidazolidina,
- (4) 2-(4-n-butiltiofenil)imino-imidazolidina,
- (5) 2- [4-(4-metilfeniltio)fenil] imino-imidazolidina,
- (6) 2- [4-(4-clorofeniltio)fenil] imino-imidazolidina,
- (7) 2-(4-n-butilfenil)imino-imidazolidina,
- 30 (8) 2-(4-n-hexilfenil)imino-imidazolidina,

- 1 (9) 2-(4-n-heptilfenil)imino-imidazolidina,
(10) 2-(4-n-octiltiofenil)imino-imidazolidina,
(11) 2-(4-sec.octiloxicarbonilfenil)imino-imidazolidina,
5 (12) 2- [4-(4-clorofeniltio)fenil] imino-4-metil-imidazolidi
na.

Se ha demostrado que los compuestos arriba menciona
dos son considerablemente más activos como fungicidas que el
compuesto conocido 2-p-anilino-fenil-aminoimidazolina, antes
citado, como se deduce del ejemplo siguiente. Los resultados
10 dados en este ejemplo se obtuvieron por determinación de la
actividad preventiva contra el tizón de las judías de la ma
nera siguiente.

Plantas de judías verdes enanas jóvenes de aproxi
madamente 10 cm de altura se pulverizaron con una suspensión
15 acuosa de los compuestos a ensayar en concentraciones dife
rentes. Las plantas así tratadas se infectaron con *Uromyces*
phaseoli por pulverización de las plantas con una suspensión
acuosa que contenía 300000 esporas de *Uromyces phaseoli* por
20 ml. Después de un período de incubación de 10 días a una tem
peratura de 18°C y una humedad relativa de 100%, se determi
nó en qué extensión, en caso positivo, se había desarrollado
el mocho.

En el ejemplo siguiente se indica la concentración
del compuesto utilizado (en partes por millón) y la protec
25 ción contra *Uromyces phaseoli* que se obtuvo con dicha concen
tración; 100% significa protección total, y 0% protección
absolutamente nula.

30

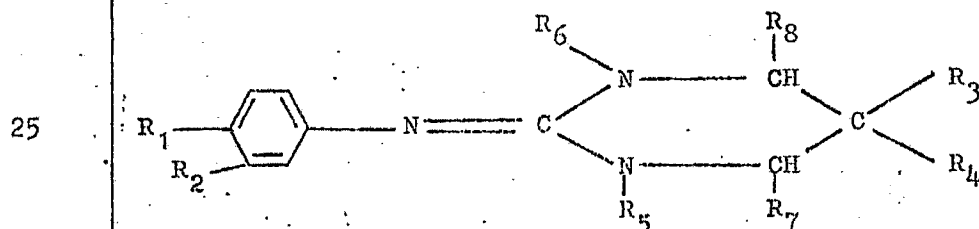
25108

1	Compuesto	Concentración (ppm)	Protección (%)
	2-p-anilino-fenil-amino-	10	60
	imidazolina (conocido)	30	88
		100	88
5		300	97

	2-(4-ciclohexilfenil)imi	10	100
	noimidazolidina	30	100
	2-(4-n-hexiltiofenil)imino-	10	97
10	imidazolidina	30	100
		100	100

La tabla anterior muestra que los compuestos de acuerdo con la invención dan una protección total contra *Uromyces phaseoli* ya con una concentración de 10 y 30 partes por millón (ppm) respectivamente, mientras que la sustancia conocida no confiere protección total ni aún en una concentración de 300 ppm.

Aunque las 2-arilaminoimidazolidinas arriba descritas son fungicidas efectivos, su actividad fungicida puede ser sobrepasada generalmente por las asimismo nuevas 2-arilimino-hexahidropirimidinas de la fórmula general



en la que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno, grupos alcohilo, alcohiloxi ó alcohiltio que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, grupos cicloalcohilo

1 que tienen de 3 a 7 átomos de carbono, grupos benciloxi, benciltio-, fenoxi- ó feniltio opcionalmente sustituidos con
5 halógeno o alcoholo de $C_1 - C_4$, grupos fenilalcoholo que tienen de 7 a 11 átomos de carbono, de los que el grupo fenilo
está sustituido opcionalmente con halógeno, dialcoholamino
o con alcoholo, alcoxi ó alcoholtio, los cuales grupos alcoholo, alcoxi ó alcoholtio tienen de 1 a 6 átomos de carbono
y están opcionalmente halogenados, grupos furilalcoholo ó
10 tienilalcoholo de los cuales los grupos alcoholo tienen de
1 a 4 átomos de carbono, grupos dialcoholamino de los cuales
los grupos alcoholo tienen cada uno de 2 a 6 átomos de carbono, o grupos alcóxicarbonilo que tienen de 4 a 12 átomos de
carbono, o en la que R_1 y R_2 representan juntos un grupo trimetileno, tetrametileno o butadienileno, con la condición de
15 que R_1 y R_2 no son ambos átomos de hidrógeno, R_3 , R_4 , R_7 y
 R_8 son iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alcoholo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,
y R_5 y R_6 son iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno, grupos alcoholo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono
20 o grupos alcanóilo que tienen de 2 a 5 átomos de carbono.

Las sales y los complejos de los compuestos arriba
descritos son también muy activos, y estos compuestos pueden
derivarse de ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico,
25 ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácidos fosfónicos, ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos, o de sales de metales
tales como zinc o cobre.

De estas hexahidropirimidinas, los compuestos más
interesantes son aquéllos para los cuales R_1 representa un
30 grupo alcoholo o alcoholtio que tiene de 4 a 12 átomos de carbono.

1 brono, un grupo ciclohexilo, un grupo feniltio opcionalmente
sustituido con un halógeno o alcoholo de $C_1 - C_4$, un grupo
fenilalcoholo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono del cual
el grupo fenilo está sustituido opcionalmente con halógeno,
5 alcoholo de $C_1 - C_6$ ó alcoxi de $C_1 - C_6$, un grupo furilalcoholo
cuyo grupo alcoholo tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o
un grupo alcóxicarbonilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono,
y R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son átomos de hidrógeno, así como
las sales y complejos derivados de aquéllos.

10 Los compuestos de las hexahidropirimidinas de acuerdo
con la invención son muy activos no sólo contra el tizón
de las judías, sino que también actúan eficazmente contra el
tizón pardo del trigo (*Puccinia recondita*), un moho contra
el cual apenas ha sido posible encontrar hasta ahora alguna
15 protección, o ninguna absolutamente. Esta diferencia de efectividad
entre las imidazolidinas y las hexahidropirimidinas de acuerdo
con la invención se ilustra por el ejemplo que sigue. Los resultados
que se presentan se obtuvieron determinando la protección contra
el tizón pardo del trigo de la manera siguiente:
20

Plantas de trigo jóvenes, aproximadamente de 10 cm
de altura, se pulverizaron con una suspensión acuosa del compuesto
a ensayar en concentraciones diferentes. Las plantas así tratadas
se infectaron después con *Puccinia recondita* por pulverización
25 de las plantas con una suspensión acuosa que contenía por ml
300.000 esporas de *Puccinia recondita*. Después de un período de
incubación de 9 días a una temperatura de 18°C y una humedad
relativa de aproximadamente 80% bajo iluminación continua, se
comprobó si se había desarrollado el moho y, en su caso, en qué
30 proporción.

1 En el ejemplo siguiente se indica la concentración mínima del compuesto utilizado (en ppm), para la cual se encontró todavía una protección efectiva de la cosecha de que se trataba, en este caso trigo, contra *Puccinia recondita*.

5	Compuesto	Concentración mínima en ppm.
	2-(4-ciclohexilfenil)iminoimidazolidina	Mayor de 300
	2-(4-ciclohexilfenil)iminohexahidropirimidina	100 - 300

10 Además, estos compuestos exhiben también una actividad interesante contra el mildew de los cereales (*Erysiphe graminis*); la actividad preventiva contra el ataque producido por *Erysiphe graminis* se determinó de la manera siguiente:

15 Plantas jóvenes de cebada, de aproximadamente 10 cm de altura, se pulverizaron con una suspensión acuosa del compuesto a ensayar en concentración diferente. Después del secado del líquido, las plantas de cebada se infectaron con esporas de *Erysiphe graminis*. Después de un período de incubación de 10 días a una temperatura de 18°C y una humedad relativa de aproximadamente 80%, se investigó en qué extensión se había desarrollado el moho, en su caso.

20 Además de una actividad fungicida con respecto a los mohos patógenos arriba descritos, los compuestos de acuerdo con la invención proporcionan también una protección satisfactoria contra *Puccinia striiformis* (en el trigo), *Podosphaera leucotricha* (en las manzanas), *Sphaerotheca fuliginea* (en los pepinos), *Venturia inaequalis* (en las manzanas), *Septoria* sp. (en el girasol), *Phytophthora infestans* (en el tomate), y *Plasmopara viticola* (en la uva.).

30 El efecto especial es en particular la actividad de

1 dichos compuestos contra mohos patógenos que pueden presen-
tarse simultáneamente en la misma cosecha y son combatidos
por el mismo tratamiento. Esto es aplicable, por ejemplo,
con respecto a Erisiphe graminis, Puccinia recondita y Pu-
5 ccinia striiformis en el trigo, y Podosphaera leucotricha
y Venturia inaequalis en las manzanas. En particular, aque-
llos mohos patógenos que causan las conocidas enfermedades
"mildeu" y "tizón" en los cereales son muy sensibles a los
compuestos de acuerdo con la invención. Por ejemplo, ensayos
10 en campo han demostrado que con 0,2-1,0 kg por hectárea de
las sustancias activas 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidro-
pirimidina y 2-(4-n-hexilfenil)imino-hexahidropirimidina,
así como de las sales y complejos de dichos compuestos puede
obtenerse una protección satisfactoria de la cebada contra
15 el ataque producido por Erisiphe graminis y del trigo contra
el ataque por Erysiphe graminis y Puccinia recondita y Pu-
ccinia striiformis, respectivamente.

El efecto curativo de estos compuestos se ha desmos-
trado también. Una infección de Erisiphe graminis y Puccinia
20 recondita y Puccinia striiformis, respectivamente, ya presen-
te en la cosecha pudo hacerse desaparecer por completo por
un tratamiento con 0,4-0,8 kg de sustancia activa por hectá-
rea.

Ejemplos de 2-arilimino-hexahidropirimidinas de
25 acuerdo con la invención que pueden utilizarse satisfactoria-
mente como fungicidas son:

- (13) 2-(4-n-butilfenil)imino-hexahidropirimidina,
- (14) 2-(4-isobutilfenil)imino-hexahidropirimidina,
- (15) 2-(4-hexilfenil)imino-hexahidropirimidina,
- 30 (16) 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina,

P-

- 1 (17) 2-(4-n-octilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 (18) 2-(4-n-decilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 (19) 2-(4-n-dodeciloxifenil)imino-hexahidropirimidina,
 (20) 2-(n-butiltiofenil)imino-hexahidropirimidina,
 5 (21) 2-(3-n-hexiltiofenil)imino-hexahidropirimidina,
 (22) 2-(4-n-hexiltiofenil)imino-hexahidropirimidina,
 (23) 2- [4-(4-metilfeniltio)fenil] imino-hexahidropirimidina,
 (24) 2- [4-(4-clorofeniltio)fenil] imino-hexahidropirimidina,
 (25) 2-(4-n-hexiloxicarbonilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 10 (26) 2-(4-n-octiloxicarbonilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 (27) 1-metil-2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 (28) 2-(4-ciclohexilfenil)imino-5,5-dimetilhexahidropirimidina,
 (29) 1,3-diacetil-2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 15 (30) 2-(3,4-tetrametilenfenil)imino-hexahidropirimidina,
 (31) 2-(4-n-pentilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 (32) 2-(4-sec.pentilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 (33) 2-(4-n-heptilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 20 (34) 2-(4-n-nonilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 (35) 2-(4-n-dodecilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 (36) 2-(4-bencilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 (37) 2- [4-(2-feniletil)fenil] imino-hexahidropirimidina,
 (38) 2-(4-n-octiltiofenil)imino-hexahidropirimidina,
 25 (39) 2-(4-n-hexiloxifenil)imino-hexahidropirimidina,
 (40) 2-(4-n-octiloxifenil)imino-hexahidropirimidina,
 (41) 2-(4-N,N,N-dibutilaminofenil)imino-hexahidropirimidina,
 (42) 2-(β -naftil)imino-hexahidropirimidina,
 (43) 1-metil-2-(4-n-butilfenil)imino-hexahidropirimidina,
 30 (44) 1-metil-2-(4-n-hexilfenil)imino-hexahidropirimidina,

25108

- 1 (45) 2- [4- { 2-(4-metilfenil)etil } fenil] imino-hexahidropi
rimidina,
- (46) 2-(4-ciclohexilfenil)imino-4-metil-hexahidropirimidina,
- (47) 2-(4-n-butilfenil)imino-4-metil-hexahidropirimidina,
- 5 (48) 2-(4-n-octilfenil)imino-4-metil-hexahidropirimidina,
- (49) 2- [4- { 2-(2-metilfenil)etil } fenil] imino-hexahidropi
rimidina,
- (50) 2- [4- { 2-(4-isopropilfenil)etil } fenil] imino-hexahidro
pirimidina,
- 10 (51) 2- [4- { 2-(4-etoxifenil)etil } fenil] imino-hexahidropi
rimidina,
- (52) 2- [4- { 2-(4-isopropoxifenil)etil } fenil] imino-hexahi
dropirimidina,
- (53) 2- [4- { 2-(4-clorofenil)etil } fenil] imino-hexahidropi
rimidina,
- 15 (54) 2- [4- { 2-(2-clorofenil)etil } fenil] imino-hexahidropi
rimidina,
- (55) 2- [4- { 2-(3,4-diclorofenil)etil } fenil] imino-hexahidro
pirimidina,
- 20 (56) 2- [4-(2-furilet)fenil] imino-hexahidropirimidina,
- (57) 2-(4-isopentiltiofenil)imino-hexahidropirimidina,
- (58) 2- [4- { 2-(4-n-butoxifenil)etil } fenil] imino-hexahidro
pirimidina,
- 25 y (59) 2- [4- { 2-(4-bencilfenil)etil } fenil] imino-hexahidro
pirimidina.

Ejemplos de sales y complejos de acuerdo con la in-
vención efectivos como fungicidas, son:

- (60) sulfato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimi
na,
- 30 (61) cinamato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimi

- 1 dina,
- (62) β -cloroetano-fosfonato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina,
- (63) p-dodecilbencenosulfonato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina,
- 5 (64) acetato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina,
- (65) acetato de 2-(4-n-octilfenil)imino-hexahidropirimidina,
- (66) éster etílico de ácido 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina-fosforoso,
- 10 (67) éster n-butílico de ácido 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina-fosforoso,
- (68) p-dodecilbencenosulfonato de 2-(4-n-butilfenil)imino-hexahidropirimidina,
- 15 (69) complejo de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina y cloruro de zinc,
- (70) complejo de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina y acetato de zinc,
- (71) complejo de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina y acetato cúprico,
- 20 (72) complejo de 2-(4-n-octilfenil)imino-hexahidropirimidina y cloruro de zinc, y
- (73) complejo de 2-(4-n-butilfenil)imino-hexahidropirimidina y acetato cúprico.

25 Para aplicaciones prácticas, las sustancias de acuerdo con la invención se transforman en composiciones. En tales composiciones, la sustancia activa se mezcla con un material vehículo sólido o se disuelve o dispersa en un material vehículo líquido, si se desea en combinación con sustancias auxiliares, tales como emulsificantes, agentes humectantes,

30

1 agentes dispersantes y estabilizadores.

Ejemplos de composiciones de acuerdo con la invención son soluciones y dispersiones acuosas, soluciones y dispersiones en aceite, soluciones en disolventes orgánicos, pastas, polvos para espolvoreo, polvos dispersables, aceites miscibles, gránulos, bolitas, emulsiones invertidas, composiciones aerosol y velas generadoras de humo.

Los polvos dispersables, las pastas y los aceites miscibles son composiciones en forma concentrada que se diluyen antes de su empleo o durante el mismo.

Las emulsiones invertidas y las soluciones en disolventes orgánicos se utilizan principalmente en aplicaciones aéreas, a saber, cuando tienen que tratarse grandes áreas con una cantidad de composición comparativamente pequeña. La emulsión invertida se puede preparar brevemente antes de, o durante, la pulverización en el aparato de pulverización por emulsificación de agua en una solución en aceite o una dispersión en aceite de la sustancia activa. Las soluciones de las sustancias activas en disolventes orgánicos pueden proveerse de una sustancia reductora de la fitotoxicidad, tal como lanolina, ácido lanolínico o alcohol lanolínico. A continuación se describirán en detalle unas cuantas formas de composiciones por vía de ejemplo.

Las composiciones granulares se preparan, por ejemplo, dispersando la sustancia activa en un disolvente más fluido e impregnando la suspensión de solución resultante, si se desea en presencia de un aglutinante, sobre un material vehículo granular, tal como gránulos porosos (por ejemplo pómez y Attaclay), gránulos minerales no porosos (arena o margamolida), gránulos orgánicos (por ejemplo posos de café se

1 cos, tallos de tabaco cortados y carozos de maíz).

Puede prepararse también una composición granular comprimiendo de la sustancia activa junto con minerales pulverizados en presencia de lubricantes y aglutinantes y desintegración y tamizando el producto comprimido para darle el tamaño de grano deseado.

Otra posibilidad para preparar gránulos es por utilización de la técnica de glomulación.

Los polvos para espolvoreo pueden obtenerse por mezcla íntima de la sustancia activa con un material vehículo sólido inerte, por ejemplo talco.

Los polvos dispersables se preparan por mezcla de 10 a 80 partes en peso del vehículo sólido inerte, por ejemplo caolín, dolomita, yeso, tiza, bentonita, attapulgita, SiO₂ coloidal o mezclas de estas sustancias y otras similares, con 10 a 80 partes en peso de la sustancia activa, 1 a 5 partes en peso de un agente de dispersión, por ejemplo, los ligninsulfonatos o alcohilnaftalensulfonatos conocidos para este propósito, y convenientemente también 0,5 a 5 partes en peso de un agente humectante, por ejemplo sulfatos de alcohol graso, alcohilarilsulfonatos, productos de condensación de ácidos grasos, o compuestos de polioxietileno.

Para la preparación de aceites miscibles, el compuesto activo puede disolverse en un disolvente adecuado que preferiblemente es escasamente miscible con el agua y se añaden uno o más emulsificadores a esta solución. Disolventes adecuados son, por ejemplo, xileno, tolueno, destilados de petróleo que son ricos en hidrocarburos aromáticos, por ejemplo nafta disolvente, aceite de alquitrán destilado y mezclas de estos líquidos. Como emulsificadores pueden utilizarse, por

1 ejemplo, compuestos de polioxietileno y/o alcohilarilsulfona-
tos. La concentración del compuesto activo en dichos acei-
tes miscibles no está restringida a límites estrechos y pue-
de variar, por ejemplo, entre 2 y 50% en peso. Además de un
5 aceite miscible, una solución de la sustancia activa en un
líquido fácilmente miscible con el agua, por ejemplo un gli-
col o glicoléter, puede mencionarse como una composición
primaria líquida y altamente concentrada, a cuya solución
se ha añadido un agente de dispersión y posiblemente un agen-
10 te humectante. Cuando se diluye con agua poco tiempo antes
de la pulverización o durante ésta, se obtiene una dispersión
acuosa de la sustancia activa.

Una composición aerosol de acuerdo con la invención
se obtiene de la manera usual por incorporación de la sustan-
15 cia activa, posiblemente en un disolvente, en un líquido vo-
látil que se utilizará como gas propulsor, por ejemplo una
mezcla de derivados cloro-fluorados de metano y etano, una
mezcla de hidrocarburos inferiores, éter dimetílico, o gases
como CO_2 , N_2 ó N_2O .

20 Las velas generadoras de humo o polvos generadores
de humo, esto es, las composiciones que pueden desarrollar un
humo plaguicida mientras se queman, se obtienen incorporando
la sustancia activa en una mezcla combustible que puede con-
tener como combustible, por ejemplo un azúcar o madera, pre-
25 feriblemente en forma molida, una sustancia para mantener
la combustión, por ejemplo nitrato de amonio o clorato de po-
tasio, y adicionalmente una sustancia que retarde la combus-
tión, por ejemplo caolín, bentonita y/o ácido silícico coloi-
dal.

30 Además de los ingredientes arriba mencionados, los

1 agentes de acuerdo con la invención pueden comprender tam-
bién otras sustancias conocidas para uso en esta clase de
agentes.

5 Por ejemplo, puede añadirse un agente lubricante,
tal como estearato de calcio o estearato de magnesio, a un
polvo dispersable o a una mezcla a granular. Por ejemplo,
pueden añadirse también "adhesivos", tales como derivados de
poli(alcohol vinílico) y celulosa u otros materiales coloida-
les, tales como caseína, a fin de mejorar la adhesión del
10 agente plaguicida a la cosecha.

En las composiciones de acuerdo con la invención se
pueden incorporar también compuestos plaguicidas conocidos.
Como resultado de esto, el espectro de actividad de la com-
posición se amplía y puede producirse sinergismo.

15 Para uso en una tal composición combinada, deben
considerarse los siguientes compuestos insecticidas, fungici-
das y acaricidas conocidos.

Insecticidas tales como:

- 20 1. Hidrocarburos clorados, por ejemplo, 2,2-bis(p-clorofenil)-
1,1,1-tricloroetano y hexacloroepoxioctahidrodimentanonaf-
tleno;
2. carbamatos, por ejemplo N-metil-1-naftil-carbamato;
3. dinitrofenoles, por ejemplo 2-metil-4,6-dinitro-fenol y
2-(2-butil)-4,6-dinitrofenil-3,3-dimetil-acrilato;
- 25 4. compuestos orgánicos de fósforo, por ejemplo dimetil-2-me-
toxicarbonil-1-metilvinil-fosfato; O,O-diethyl-O-p-nitrofenil
fosforotioato; N-monometilamida del ácido O,O-dimetil-ditio-
fosforilacético;
- 30 5. derivados de benzoilurea, por ejemplo N-(2,6-difluoroben-
zoil)-N'-(4-clorofenil)-urea.

1 Acaricidas, tales como:

1. Difenilsulfuros, por ejemplo p-clorobencil p-clorofenil sulfuro y 2,4,4,5-tetraclorodifenilsulfuro;
2. difenilsulfonatos, por ejemplo p-clorofenilbencenosulfonato;
- 5 3. metilcarbinoles, por ejemplo 4,4-dicloro- α -triclorometil benzhidrol;
4. compuestos de quinoxalina tales como metilquinoxalina-ditiocarbonato.

10 Fungicidas, tales como:

1. Compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo hidróxido de trifenilestaño y acetato de trifenilestaño;
2. alcoholenbisditiocarbamatos, por ejemplo zinc-etileno-bis ditiocarbamato y manganeso-etileno-bis ditiocarbamato;
- 15 3. 1-acil- ó 1-carbamoil-N-benzimidazol (-2) carbamatos y 1,2-bis(3-alcocarbonil)-2-tioureido)benceno; y adicionalmente 2,4-dinitro-6-(2-octilfenilcrotonato), 1- [bis(dimetil amino)foforil] -3-fenil-5-amino-1,2,4-triazol, N-triclorometiltioftalimida, N-triclorometiltiotetrahidroftalimida,
- 20 N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-tetrahidroftalimida, N-dicloro fluorometiltio-N-fenil-N,N-dimetilsulfamida, tetracloroisof talonitrilo, 2-(4'-tiazolil)-bencimidazol, 5-butil-2-etilamino-6-metilpirimidina-4-il-dimetilsulfamato, 1-(4-clorofenoxi)-
- 25 3,3-dimetil-1(1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona, α -(2-clorofenil)- α -(4-clorofenil)-5-pirimidina-metanol, 1-(isopropilcarbamoil)-3-(3,5-diclorofenil)hidantoína, N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-4-ciclohexeno-1,2-carboxiimida, N-triclorometilmercapto-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxiimida, y N-tridecil-2,6-dimetilmorfolina.

30

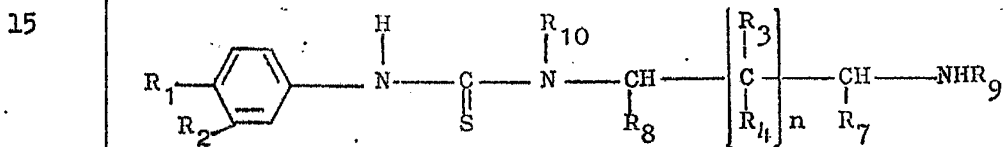
La dosificación deseada para aplicación de la compo

1 sición de acuerdo con la invención dependerá entre otras co
 sas de la sustancia activa elegida, la forma de la composi-
 ción, el tipo de cosecha que deba protegerse contra el ata-
 que del moho, el tipo de moho que haya de combatirse, la po-
 5 sición de la cosecha y las condiciones climáticas.

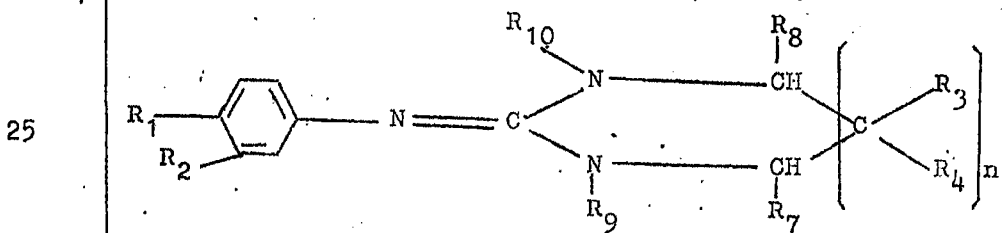
En general, puede afirmarse que se consiguen resul-
 tados favorables con una dosificación que corresponda a 200
 a 1000 g de la sustancia activa por hectárea.

10 Los compuestos de acuerdo con la invención son sus-
 tancias nuevas, que pueden prepararse de una manera conocida
per se para compuestos afines.

Por ejemplo, los compuestos de acuerdo con la inven-
 ción pueden prepararse haciendo que se desprenda H₂S con cie-
 rre de anillo a partir de un compuesto de la fórmula general

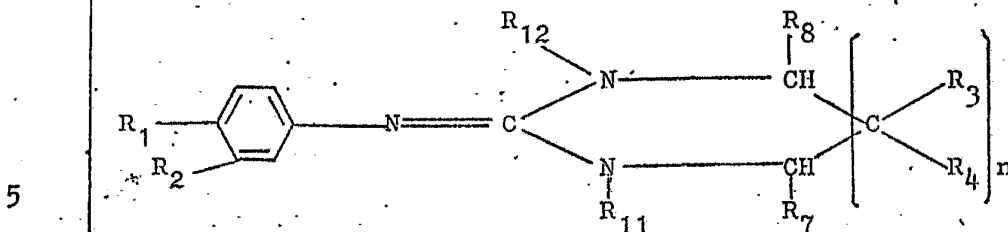


en la que n, R₁, R₂, R₃, R₄, R₇ y R₈ tienen los significados
 arriba indicados, y R₉ y R₁₀ son iguales o diferentes y re-
 20 presentan átomos de hidrógeno o grupos alcohilo con 1 a 4
 átomos de carbono, en cuyas condiciones se obtiene un produc-
 to de la fórmula general



que si se desea, cuando R₉ y R₁₀ representan átomos de hidró-
 geno, se hace reaccionar con un haluro de ácido carboxílico
 30 o anhídrido de ácido carboxílico, para dar un producto de la

1 fórmula general

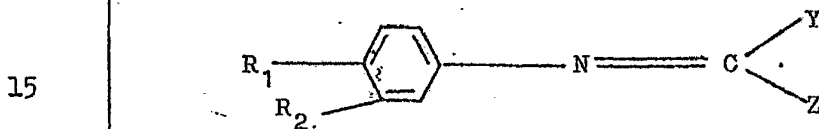


en la que R_{11} y R_{12} son grupos alcanoílo que tienen de 2 a 5 átomos de carbono.

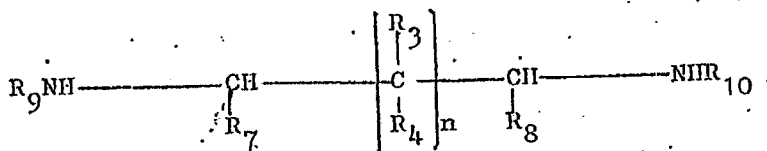
Dicha reacción de cierre de anillo se lleva a cabo
 10 bajo la influencia de un catalizador, preferiblemente un compuesto de un metal pesado tal como un compuesto de mercurio. Para esta reacción son particularmente adecuados disolventes orgánicos polares tales como acetonitrilo, metanol, etanol, metoxietanol, y dimetoxietano, a una temperatura de reacción
 15 comprendida entre 0°C y el punto de ebullición del disolvente utilizado. La reacción puede llevarse a cabo convenientemente a la temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada. Durante la reacción se forma, además del sulfuro del metal pesado, un ácido que puede fijarse por medio
 20 de una base; como base se puede utilizar una base inorgánica, por ejemplo hidróxido de sodio, pero también una base orgánica, por ejemplo, una amina tal como trietilamina. Si se desea, el producto final puede purificarse por recristalización. La purificación puede llevarse a cabo, alternativamente, por
 25 conversión del producto final por medio de un ácido inorgánico en una sal y disolución de dicha sal en agua. Las contaminaciones no básicas pueden eliminarse por lavado mediante un disolvente orgánico no miscible con el agua, por ejemplo éter dietílico, después de lo cual el producto final puede
 30 aislarse de nuevo por medio de una base inorgánica.

1 se llevan a cabo usualmente en una sola etapa del procedi-
 miento, sin aislar el producto intermedio, en un disolvente
 orgánico polar, por ejemplo un alcohol, dimetilformamida,
 un dialcoxietano o un alcoxietanol, preferiblemente a tempe-
 5 ratura elevada, por ejemplo el punto de ebullición del disol-
 vente utilizado. Como agente de alcoholación se utiliza un
 haluro de alcoholo o un sulfato de dialcoholo. Con objeto de
 liberar el producto final de la sal, puede utilizarse una ba-
 se durante la reacción o, preferiblemente, después de la
 10 reacción.

En una realización adicional para la preparación de
 los compuestos de la invención, un compuesto de la fórmula
 general

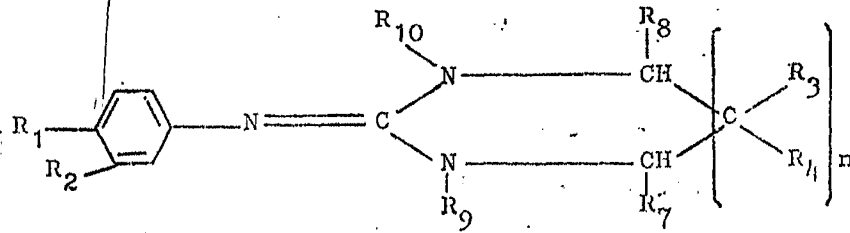


en la que R_1 y R_2 tienen los significados anteriores, e Y y
 Z pueden ser ambos átomos de halógeno o grupos alcoholitio,
 o bien, cuando Y es un grupo amino, Z representa un grupo al-
 20 coxi o alcoholitio, se hace reaccionar con un compuesto de la
 fórmula general



donde n, R_3 , R_4 , R_7 , R_8 , R_9 , y R_{10} tienen los significados
 anteriores, en la cual, mientras que se separan HY y HZ, se
 obtiene un producto de la fórmula general

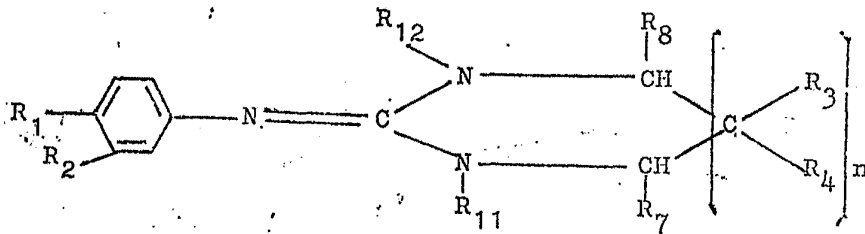
1



5

que, si se desea, cuando R_9 y R_{10} representan átomos de hidrógeno, se convierte de la manera arriba descrita en un producto de la fórmula general

10



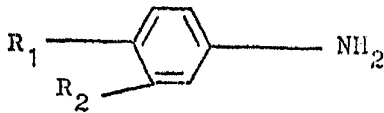
15

en la que R_{11} y R_{12} son grupos alcanoilo que tienen de 2 a 5 átomos de carbono.

20

Además de la diamina, la sustancia de partida preferiblemente seleccionada es un derivado de S-alcohol-isotiourea o una sal del mismo, una diclorometilen-amina, o un imino-ditiocarbamato. Esta reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones de reacción que se indican en el modo de preparación arriba descrito.

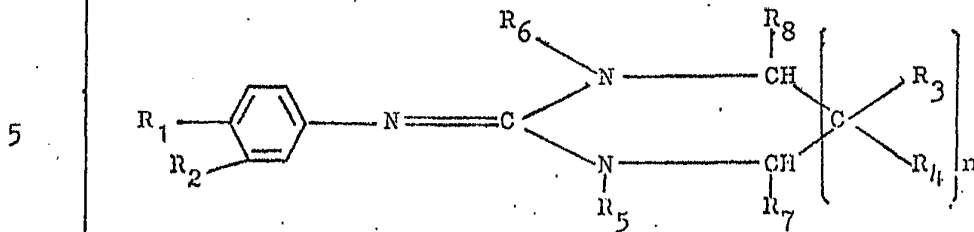
25



en la que R_1 y R_2 tienen los significados arriba indicados, con un compuesto de la fórmula general

30

1 invención se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto
de la fórmula general



en la que los símbolos tienen los significados arriba indi-
cados, compuesto que se prepara de acuerdo con cualquiera
10 de los métodos arriba indicados, con un ácido o una sal con
el que ha de formar complejo.

Los ácidos adecuados son ácidos inorgánicos, tales
como ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido fosforoso, o
ácido nítrico, o ácidos orgánicos, tales como ácidos carbo-
15 xílicos, ácidos fosfónicos o ácidos sulfónicos. Las sales
adecuadas son sales de metales tales como zinc, cobre, níquel
o cobalto.

La conversión en una sal se lleva a cabo a la tempe-
ratura ambiente en agua, o en un disolvente orgánico polar
20 tal como cloruro de metileno o acetonitrilo. La formación
del complejo se lleva a cabo en un disolvente orgánico polar
tal como acetonitrilo, asimismo a la temperatura ambiente o
a una temperatura ligeramente elevada.

A continuación se describirán realizaciones de la
25 invención por vía de ejemplo con referencia a los ejemplos
específicos siguientes.

Ejemplo 1.

Preparación de 2-(4-n-butilfenil)imino-hexahidropirimidina.

Una solución de 144 g de 4-n-butilfenilisotiocianato
30 en 800 ml de acetonitrilo se añade gota a gota en 30 minutos

1 a la temperatura ambiente a una solución de 95 ml de 1,3-dia-
minopropano en 450 ml de acetonitrilo, agitándose dicha so-
lución. Al cabo de 1 hora, se añaden 260 ml de trietilamina.
Se añade después una solución de 212 g de cloruro de mercurio
5 en 560 ml de acetonitrilo mientras que se agita, a la
solución anterior en el transcurso de 1 hora. La mezcla de
reacción se agita durante otras 24 horas y luego se filtra
mientras está caliente. Se destila el disolvente del filtra-
do y el residuo se recoge en cloruro de metileno y se lava
10 con solución alcalina diluida y con agua. Después de secar,
se separa por destilación el cloruro de metileno, obtenién-
dose la 2-(4-n-butilfenil)iminohexahidropirimidina bruta con
un rendimiento de 165 g. El producto puede purificarse por
una recristalización a partir de una mezcla de tetracloruro
15 de carbono y éter de petróleo. Se obtiene un producto con un
punto de fusión de 116-119°C. El producto puede purificarse
también disolviéndolo en ácido clorhídrico aproximadamente
al 20%, lavando la fase acuosa con éter y haciéndolo nueva-
mente alcalino. La 2-(4-n-butilfenil)-imino-hexahidropirimi-
20 dina así purificada puede aislarse recogiendo en éter, se-
cando y destilando el disolvente. El producto así purificado
tiene también un punto de fusión de 116-119°C.

Los compuestos siguientes se prepararon de un modo
correspondiente:

- 25 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fu-
sión 172-174°C,
2-(4-n-hexiltiofenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fu-
sión 86°C,
2-(4-isobutilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión
30 99°C,

- 1 2-(3,4-tetrametilenfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 155°C,
2-(4-n-pentilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 110-110,5°C,
- 5 2-(4-sec pentilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 124°C,
2-(4-n-hexilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 104°C,
2-(4-n-heptilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 100-101°C,
- 10 2-(4-n-octilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 101-103°C,
2-(4-n-nonilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 104,5-105°C,
- 15 2-(4-n-decilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 97°C
2-(4-n-dodecilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 104-105°C,
2-(4-bencilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 154°C,
- 20 2-[4-(2-feniletíl)fenil] imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 146°C,
2-(4-n-butiltiofenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 92°C,
- 25 2-(3-n-hexiltiofenil)imino-hexahidropirimidina, líquido,
 $n_D^{30} = 1,588$,
2-(4-n-octiltiofenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 92,5-94,5°C,
2-[4-(4-metilfeniltio)fenil] imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 126-128,5°C,
- 30

- 1 2- [4-(4-clorofeniltio)fenil] imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 148°C,
2-(4-n-hexiloxifenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 117°C,
- 5 2-(4-octiloxifenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 113°C,
2-(4-n-dodeciloxifenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 111-112,5°C,
2-(4-n-hexiloxicarbonilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 108-110°C,
- 10 2-(4-n-octiloxicarbonilfenil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 100-101,5°C,
2-(4-N,N-dibutilaminofenil)imino-hexahidropirimidina, líquido viscoso,
- 15 2-(β-naftil)imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 150°C,
1-metil-2-(4-n-butilfenil)imino-hexahidropirimidina, líquido, $n_D^{30} = 1,567$,
1-metil-2-(4-n-hexilfenil)imino-hexahidropirimidina, líquido, $n_D^{30} = 1,554$,
- 20 1-metil-2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina, líquido,
2-(4-ciclohexilfenil)imino-5,5-dimetilhexahidropirimidina, punto de fusión 160°C (descomposición),
2-(4-n-butilfenil)imino-imidazolidina, punto de fusión 85°C,
- 25 2-(4-ciclohexilfenil)imino-imidazolidina, punto de fusión 163-165°C (descomposición),
2-(4-n-hexilfenil)imino-imidazolidina, punto de fusión 98°C,
2-(4-n-heptilfenil)imino-imidazolidina, punto de fusión 88-90°C,
- 30 2-(4-n-octilfenil)imino-imidazolidina, punto de fusión 80-82°C,

- 1 2-(4-n-butiltiofenil)imino-imidazolidina, punto de fusión 96°C,
2-(4-n-hexiltiofenil)imino-imidazolidina, punto de fusión 57°C,
- 5 2-(4-n-octiltiofenil)imino-imidazolidina, punto de fusión 69-71°C,
2- [4-(4-metilfeniltio)fenil] imino-imidazolidina, punto de fusión 113°C,
2- [4-(4-clorofeniltio)fenil] imino-imidazolidina, punto de fusión 152°C,
- 10 2-(4-sec.octiloxicarbonilfenil)imino-imidazolidina, punto de fusión 78-83°C,
2- [4-(4-clorofeniltio)fenil] imino-imidazolidina, punto de fusión 125°C,
- 15 2- [4- {2-(4-metilfenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 161°C,
2-(4-ciclohexilfenil)imino-4-metil-hexahidropirimidina, punto de fusión 146°C,
2-(4-n-butilfenil)imino-4-metil-hexahidropirimidina, aceite,
- 20 2-(4-n-octilfenil)imino-4-metil-hexahidropirimidina, punto de fusión 78°C,
2- [4- {2-(2-metilfenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina, aceite,
2- [4- {2-(4-isopropilfenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 154°C,
- 25 2- [4- {2-(4-etoxifenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 142°C,
2- [4- {2-(4-isopropoxifenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 158°C,
- 30 2- [4- {2-(4-clorofenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina,

- 1 na, punto de fusión 149°C,
 2- [4- {2-(2-clorofenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 153°C,
 2- [4- {2-(3,4-diclorofenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 124°C,
 5 2- [4-(2-furiletíl)fenil] imino-hexahidropirimidina, punto de fusión 135°C,
 2-(4-isopentiltiofenil)imino-hexahidropirimidina,
 2- [4- {2-(4-n-butoxifenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina,
 10 2- [4- {2-(4-bencilfenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina.

Ejemplo 2.Preparación de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina.

- 15 Una solución de 2,9 g de N-(3-aminopropil)-N'-(4-ciclohexilfenil)tiourea y 0,65 ml de yoduro de metilo en 20 ml de alcohol amílico se calienta lentamente a la temperatura del punto de ebullición y luego se calienta a reflujo durante 1 hora. Después de separar el disolvente por destilación,
 20 el residuo se toma en cloruro de metileno y se lava con solución alcalina diluida y con agua. El cloruro de metileno se separa por destilación y la 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina bruta se recristaliza en acetonitrilo. El producto purificado tiene un punto de fusión de 179-181°C

25 Ejemplo 3.Preparación de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina.

- Una solución de 3,6 g de yodhidrato de N-(4-ciclohexilfenil)-S-metil-isotiourea y 1 ml de 1,3-diaminopropano en 15 ml de alcohol amílico se calienta a reflujo durante 2,5
 30 horas. Después de separar el disolvente por destilación, el

1 residuo se recoge en cloruro de metileno y se lava con solu-
ción alcalina diluida y con agua. El cloruro de metileno se
separa por destilación y el producto bruto final se recrista-
liza en acetonitrilo. La 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahi-
5 dropirimidina resultante tiene un punto de fusión de 179-
181°C.

Ejemplo 4.

Preparación de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina.

Una solución de 2,6 g de N-diclorometilen-4-ciclohe-
10 xilanilina en 40 ml de acetonitrilo se añade gota a gota a
una solución de 1 ml de 1,3-diaminopropano en 20 ml de aceto-
nitrilo en 15 minutos a la temperatura ambiente. Después de
la adición de 1 ml de trietilamina, la solución se agita du-
rante 1 hora a la temperatura ambiente, después de lo cual
15 la mezcla de reacción se filtra en caliente. Después de sepa-
rar el disolvente por destilación, el residuo se recoge en
éter y se lava sucesivamente con solución de hidróxido de so-
dio 2N y con agua. La capa de éter se seca y se evapora, des-
pués de lo cual el residuo se recristaliza en acetonitrilo.
20 La 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina resultante
tiene un punto de fusión de 180-182°C.

Se preparó 2-(4-n-hexilfenil)imino-hexahidropirimidina de una
manera correspondiente.

Ejemplo 5.

25 Preparación de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina.

Una solución de 5,9 g de N- [bis-(etiltio)metilidenc
-p-ciclohexilanilina y 2,1 ml de 1,3-diaminopropano en 30 ml
de alcohol amílico se calienta a reflujo durante 2,5 horas.
Después de separar el disolvente por destilación, el residuo
30 se recoge en cloruro de metileno y se lava sucesivamente con

1 solución diluida de hidróxido de sodio y con agua. El cloru-
ro de metileno se separa por destilación y el producto bruto
final se recristaliza en acetonitrilo. La 2-(4-ciclohexilfe-
nil)imino-hexahidropirimidina resultante tiene un punto de
5 fusión de 178-180°C.

Ejemplo 6.

Preparación de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-imidazolidina.

9,1 g de p-ciclohexilanilina y 11,9 g de bromhidra-
to de n-butiltioimidazolidina en 60 ml de alcohol amílico se
10 calientan a reflujo durante 6 horas. El disolvente se separa
luego por destilación a vacío. El residuo se recoge en cloru-
ro de metileno y se lava sucesivamente con solución diluida
de hidróxido de sodio y con agua. Se separa por destilación
el cloruro de metileno, y el producto bruto final se recris-
15 taliza en acetonitrilo. La 2-(4-ciclohexilfenil)imino-imida-
zolidina resultante se descompone a 163°C.

Ejemplo 7.

Preparación de sulfato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahi-
dropirimidina.

20 36 g de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimi-
dina se disuelven en 140 ml de ácido sulfúrico 1N. Después
de evaporación a vacío, se obtiene el sulfato de 2-(4-ciclo-
hexilfenil)imino-hexahidropirimidina; punto de fusión, apro-
ximadamente 260°C.

25 Se preparan las sales siguientes de una manera co-
rrespondiente, en el entendimiento de que cuando se parte de
ácidos orgánicos se hace uso de disolventes orgánicos, tales
como cloruro de metileno y acetonitrilo:

30 cinamato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina,
β -cloroetano-fosfonato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahi

- 1 dropirimidina; punto de fusión, aproximadamente 190°C;
p-dodecylbencenosulfonato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexa
hidropirimidina,
acetato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina,
5 punto de fusión aproximadamente 170°C,
acetato de 2-(4-n-octilfenil)imino-hexahidropirimidina, pun
to de fusión aproximadamente 75°C,
éster etílico de ácido 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidro
pirimidina-fosforoso,
10 éster n-butílico de ácido 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahi
dropirimidina-fosforoso.

Ejemplo 8.

Preparación de complejo de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexa-
hidropirimidina con cloruro de zinc.

- 15 Se disuelven 10,3 g de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-
hexahidropirimidina en 150 ml de acetonitrilo caliente. Se
añade a esta solución una solución moderadamente caliente de
2,7 g de cloruro de zinc en acetonitrilo. Se evapora luego
el disolvente, después de lo cual se obtiene el complejo de
20 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina con cloruro
de zinc. El complejo se caracteriza por el espectro infrarro
jo.

De una manera correspondiente se preparan los com-
plejos siguientes:

- 25 complejo de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina
con acetato de zinc,
complejo de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina
con acetato cúprico,
complejo de 2-(4-n-octilfenil)imino-hexahidropirimidina con
30 cloruro de zinc,

1 complejo de 2-(4-n-butilfenil)imino-hexahidropirimidina con acetato cúprico.

Ejemplo 9.

5 Preparación de 1,3-diacetil-2-(4-ciclohexilfenil)iminohexahidropirimidina.

Se calientan a reflujo durante 2 horas 2,8 g de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina y 50 ml de anhídrido del ácido acético. Después de separar por destilación los constituyentes volátiles a presión reducida, el residuo se recristaliza en acetonitrilo. La 1,3-diacetil-2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina resultante funde a 154,5-155,5°C.

Ejemplo 10.

15 Los compuestos de acuerdo con la invención se transforman en composiciones poniendo los compuestos en suspensión en agua en presencia de un agente dispersante, tal como ligninsulfonato, y/o un agente humectante, tal como naftalensulfonato, un sulfato de alcoholo, un bencenosulfonato de alcoholo, un cloruro de amonio cuaternario, un alcoholpolioxietileno o un alcoholarilpolioxietileno. En un pequeño número de casos, los compuestos se disuelven en agua, si se desea por medio de un disolvente orgánico miscible con el agua, y si se desea en presencia de un emulsificador, por ejemplo con aceite de ricino modificado con grupos polioxietileno o un alcoholarilpolioxietileno.

25 La cosecha a proteger contra el tizón de las judías (*Uromyces phaseoli*) se trata después con la composición como se describe en el preámbulo.

30 Los resultados del tratamiento se registran en la tabla que sigue. La tabla da la concentración mínima del com

1 puesto utilizado (en ppm) para la cual se encontró todavía una protección efectiva de la cosecha en cuestión, en este caso judías verdes enanas, contra *Uromyces phaseoli*.

	Compuesto	Concentración mínima en ppm
5	2-(4-n-butilfenil)imino-hexahidropirimidina	10
	2-(4-n-hexilfenil)imino-hexahidropirimidina	< 10
	2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	< 10
	2-(4-n-octilfenil)imino-hexahidropirimidina	< 10
10	2-(4-n-butiltiofenil)imino-hexahidropirimidina	< 10
	2-(3-n-hexiltiofenil)imino-hexahidropirimidina	10-30
	2-(4-n-hexiltiofenil)imino-hexahidropirimidina	10
	2- [4-(4-metilfeniltio)fenil] imino-hexahidropirimidina	< 10
15	2- [4-(4-clorofeniltio)fenil] imino-hexahidropirimidina	< 10
	2-(4-n-hexiloxicarbonilfenil)imino-hexahidropirimidina	< 10
20	2-(4-n-octiloxicarbonilfenil)imino-hexahidropirimidina	< 10
	2-(4-n-octilfenil)imino-imidazolidina	< 10
	2-(4-ciclohexilfenil)imino-imidazolidina	< 10
	2-(4-n-hexiltiofenil)imino-imidazolidina	10
	2-(4-n-butiltiofenil)imino-imidazolidina	10
25	2- [4-(4-metilfeniltio)fenil] imino-imidazolidina	10
	2- [4-(4-clorofeniltio)fenil] imino-imidazolidina	< 10
	1,3-diacetil-2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	< 10
	2-(4-n-pentilfenil)imino-hexahidropirimidina	< 10
30	2-(4-n-heptilfenil)imino-hexahidropirimidina	10

1	2-(4-bencilfenil)imino-hexahidropirimidina	10-30
	2- [4-(2-feniletíl)fenil] imino-hexahidropirimidina	10-30
	2-(4-n-hexilfenil)imino-1-metil-hexahidropirimidina	10-30
	2-(4-n-butílfenil)imino-imidazolidina	10-30
5	2-(4-n-hexilfenil)imino-imidazolidina	< 10
	2-(4-n-heptílfenil)imino-imidazolidina	10-30
	2-(4-n-octiltiofenil)imino-imidazolidina	10
	2-(4-sec.octiloxicarbonilfenil)imino-imidazolidina	10-30
	2- [4-(4-clorofeniltio)fenil] imino-4-metil-imidazolidina	10-30
10	sulfato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	< 10
	cinamato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	10
15	β -cloroetano-fosfonato de 2-(ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	< 10
	p-dodecilbencenosulfonato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	10
	acetato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	< 10
20		

Ejemplo 11.

La cosecha a proteger contra el tizón del trigo (Puccinia recondita) se trata como se describe en el preámbulo con una composición obtenida como se indica en el Ejemplo 10.

Los resultados del tratamiento se registran en la tabla siguiente. Dicha tabla indica la concentración mínima del compuesto utilizado para la cual se encontró todavía una protección efectiva de la cosecha en cuestión, en este caso

1 trigo, contra *Puccinia recondita*.

	Compuesto	Concentración mínima en ppm
	2-(4-n-butilfenil)imino-hexahidropirimidina	300
5	2-(4-n-hexilfenil)imino-hexahidropirimidina	>300
	2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
	2-(4-n-octilfenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
	2-(4-n-decilfenil)imino-hexahidropirimidina	>300
	2-(4-n-hexiltiófenil)imino-hexahidropirimidina	300
10	2-(4-n-hexiloxycarbonilfenil)imino-hexahidropirimidina	300
	2-(4-ciclohexilfenil)imino-5,5-dimetil-hexahidropirimidina	300
	2-(4-n-heptilfenil)imino-hexahidropirimidina	300
15	2-(4-n-nonilfenil)imino-hexahidropirimidina	300
	2-[4-(2-feniletíl)fenil] imino-hexahidropirimidina	100-300
	sulfato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
20	cinamato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
	β -cloroetanofosfonato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
	p-dodecilbencenosulfonato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
25	acetato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	100
	2-[4-{2-(4-metilfenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina	100-300
30	2-(4-ciclohexilfenil)imino-4-metilhexahidropirimidina	100-300

1	2-(4-n-butilfenil)imino-4-metilhexahidropirimidina	300
	2-(4-n-octilfenil)imino-4-metilhexahidropirimidina	300
	2- [4- {2-(4-clorofenil)etil} fenil] imino-hexahidropirimidina	100

15

Ejemplo 12.

La cosecha a proteger contra el mildew de los cereales (*Erisiphe graminis*) se trata como se describe en el preámbulo con una composición obtenida como se describe en el

10

Ejemplo 10.

Los resultados del tratamiento se registran en la tabla siguiente. Dicha tabla indica la concentración mínima del compuesto utilizado para la cual se encontró todavía una protección efectiva de la cosecha en cuestión, en este caso cebada, contra *Erisiphe graminis*.

15

Compuesto	Concentración mínima en ppm
2-(4-n-butilfenil)imino-hexahidropirimidina	100
2-(4-isobutilfenil)imino-hexahidropirimidina	100
20 2-(4-n-hexilfenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	100
2-(4-n-butiltiofenil)imino-hexahidropirimidina	100
2-(4-n-hexiltiofenil)imino-hexahidropirimidina	300
1-metil-2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropi	
25 rimidina	100
2-(4-ciclohexilfenil)imino-5,5-dimetil-hexahidropirimidina	100
2-(β -naftil)imino-hexahidropirimidina	100
2-(3,4-tetrametilenfenil)imino-hexahidropirimidina	300
30 2-(4-n-heptilfenil)imino-hexahidropirimidina	300

1	2-(4-n-nonilfenil)imino-hexahidropirimidina	100
	2-(4-n-dodecilfenil)imino-hexahidropirimidina	300
	2-(4-isopentiltiofenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
5	2- [4- { 2-(4-metilfenil)etil } fenil] imino-hexahidropirimidina	100
	2- [4- { 2-(4-clorofenil)etil } fenil] imino-hexahidropirimidina	100
	2- [4- { 2-(4-isopropoxifenil)etil } fenil] imino-hexahidropirimidina	100
10	2- [4- { 2-(2-metilfenil)etil } fenil] imino-hexahidropirimidina	100
	2- [4-(2-furiletíl)fenil] imino-hexahidropirimidina	100
	2- [4- { 2-(4-isopropilfenil)etil } fenil] imino-hexahidropirimidina	100
15	2- [4- { 2-(4-etoxifenil)etil } fenil] imino-hexahidropirimidina	100
	2- [4- { 2-(4-n-butoxifenil)etil } fenil] imino-hexahidropirimidina	300
	2-(4-bencilfenil)imino-hexahidropirimidina	300
20	2- [4-(2-feniletíl)fenil] imino-hexahidropirimidina	300
	2-(4-n-butilfenil)imino-1-metil-hexahidropirimidina	100-300
	2-(4-N,N-dibutilamino)fenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
	2-(4-ciclohexilfenil)imino-4-metil-hexahidropirimidina	100-300
25	sulfato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
	cinamato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
	β -cloroetanofosfonato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
30	p-dodecilbencenosulfonato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-	

1	no-hexahidropirimidina	100-300
	acetato de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidro pirimidina	100-300
5	complejo de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidro pirimidina con cloruro de zinc	100-300
	complejo de 2-(4-ciclohexilfenil)imino-hexahidro pirimidina con acetato de zinc	100-300
	acetato de 2-(4-n-octilfenil)imino-hexahidropirimi dina	300
10	complejo de 2-(4-n-octilfenil)imino-hexahidropiri midina con cloruro de zinc	300

Ejemplo 13.

15 La cosecha a proteger contra el mildew de las manzanas (*Podosphaera leucotricha*) se trata con una composición obtenida como se indica en el Ejemplo 10. El tratamiento se lleva a cabo por pulverización de plantas jóvenes de manzana, de aproximadamente 15 cm de altura, con una suspensión o so-

20 lución acuosa del compuesto a ensayar en concentraciones diferentes. Después del secado del líquido, las plantas jóvenes se infestan con esporas de *Podosphaera leucotricha*. Después de un período de incubación de 14 días a una temperatura de 18°C y una humedad relativa de aproximadamente 80%, se ensaya en qué grado se ha desarrollado el moho, si es que ha lle-

25 gado a desarrollarse. Los resultados se registran en la tabla siguiente. Dicha tabla indica la concentración mínima del compuesto utilizado para la cual se encontró todavía una protección eficaz de la cosecha en cuestión, en este caso plantas jóvenes de manzana, contra *Podosphaera Leucotricha*.

1	Compuesto	Concentración mínima en ppm
	2-(4-n-octilfenil)imino-hexahidropirimidina	100-300
	2-(4-bencilfenil)imino-hexahidropirimidina	100
5	2- [4-(2-feniletíl)fenil] imino-hexahidropi rimidina	100
	2-(4-octiltiofenil)imino-hexahidropirimidina	100-300

10

15

20

25

30

25108

1

REIVINDICACIONES

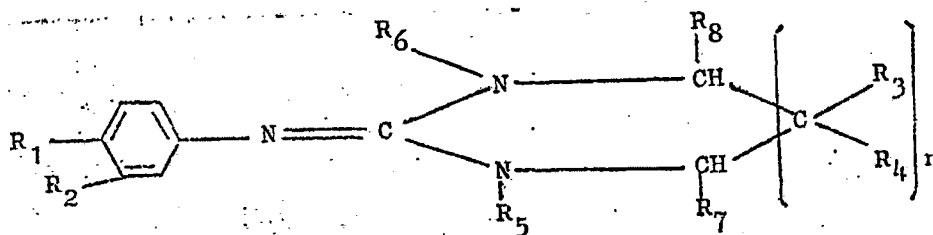
5

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.- Método para preparar nuevas 2-amilamino-hexahidropirimidinas y 2-amilamino-imidazolidinas, o sales o complejos de las mismas, caracterizado porque se prepara un compuesto de la fórmula general:

15

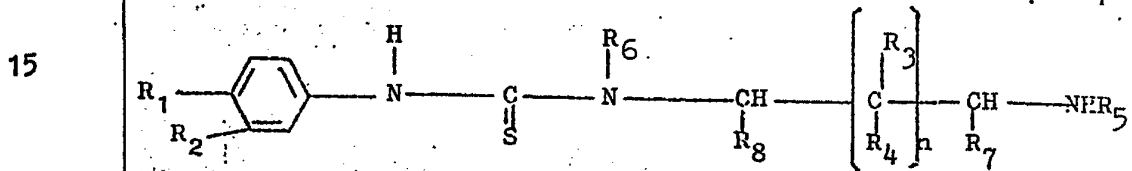


20

en la que n es 0 ó 1, R₁ y R₂ son iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno, grupos alcoholo, alcoholoxi o alcoholitio que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, grupos cicloalcoholo que tienen de 3 a 7 átomos de carbono, grupos benciloxi-, bencilitio-, fenoxi- ó fenilitio opcionalmente sustituidos con halógeno ó alcoholo de C₁-C₄, grupos fenilalcoholo que tienen de 7 a 11 átomos de carbono, de los cuales el grupo fenilo está sustituido opcionalmente con halógeno, dialcoholamino, o con alcoholo, alcoxi ó alcoholitio, los cuales grupos alcoholo, alcoxi o alcoholitio tienen de 1 a 6 átomos de carbono y están opcionalmente halogenados, gru-

30

1 pos furilalcohilo ó tienilalcohilo, de los cuales los grupos
 2 alcoholo tienen de 1 a 4 átomos de carbono, grupos dialco-
 3 hilamino, de los cuales los grupos alcoholo tienen cada uno
 4 de ellos de 2 a 6 átomos de carbono, o grupos alcoxicarboni-
 5 lo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, o en la cual R_1
 6 y R_2 representan juntos un grupo trimetileno, tetrametileno
 7 ó butadienileno, con la condición de que R_1 y R_2 no son am-
 8 bos átomos de hidrógeno, R_3 , R_4 , R_7 y R_8 son iguales o dife-
 9 rentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alcoholo
 10 que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y R_5 y R_6 son igua-
 11 les o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos
 12 alcoholo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, por cierre
 13 de anillo de un compuesto de la fórmula general:



16 en la que n , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 tienen los sig-
 17 nificados indicados anteriormente, después de lo cual se
 18 obtiene el compuesto final mediante una reacción de aisla-
 19 miento.

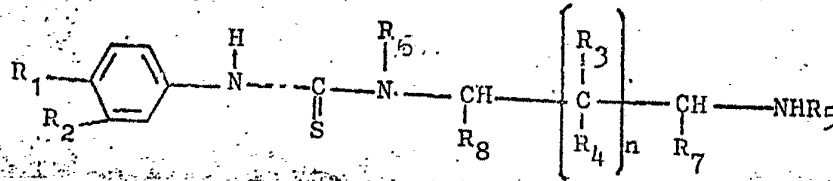
20

21 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracte-
 22 rizado porque el cierre de anillo se lleva a cabo haciendo
 23 que se separe H_2S .

24

25 3ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracte-
 26 rizado porque el cierre de anillo se lleva a cabo haciendo
 27 reaccionar un compuesto de la fórmula general:

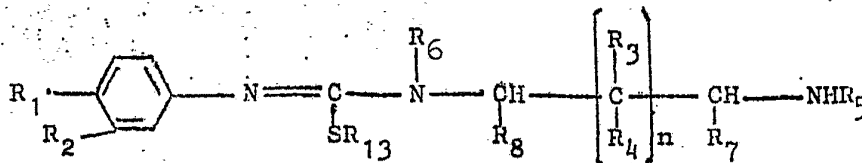
1



5

en la que n, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ tienen los significados indicados anteriormente, con un agente de alcoholación, produciendo así un compuesto de la fórmula general:

10



15

en la que R₁₃ representa un grupo alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, después de lo cual se hace que se separe R₁₃SH.

20

4^a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque el aislamiento del compuesto final se efectúa mediante una reacción de purificación.

5^a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque el aislamiento del compuesto final se efectúa mediante una reacción con un ácido o con una sal.

25

6^a.- "MÉTODO PARA PREPARAR NUEVAS 2-ARILAMINO-HEXAHIDROPIRIMIDINAS Y 2-ARILAMINO-IMIDAZOLIDINAS".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

30

1

Esta Memoria consta de CUARENTA Y CUATRO hojas

escritas a máquina por una sola cara.

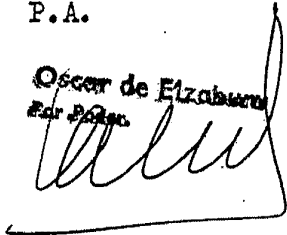
02 MAY 1979

Madrid,

P.A.

5

Oscar de Elizaburu
Edu. P. Q. S. C.



10

15

20

25

30

25049

VAL