

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedida el Registro de patentes
con los datos que figuran
sobre el invento y
tenido en cuenta el

NUMERO	47604	A1
FECHA DE RESERVA	13 DIC. 1978	

5 MAR. 1979

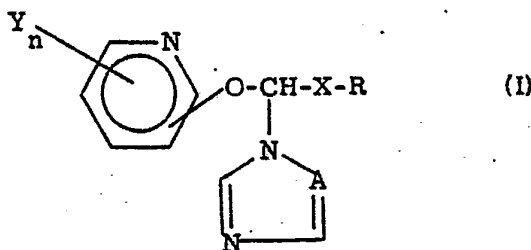
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
27 56 269.2	16 de diciembre de 1.977	R. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04D AD1N	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ETERES AZOLILALQUIL-PIRIDINILICOS.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Jörg Stetter, Dr. Udo Kraatz, Prof. Dr. Karl Heinz Büchel, Dr. Paul-Ernst Frohberger, Dr. Wilhelm Brandes y Dr. Volker Paul.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos éteres azolilalquil-piridinílicos útiles como fungicidas.

5 Ya se ha dado a conocer que los tritilimidazoles y tritil-1,2,4-triazoles, tales como el 1-trifenilmetilimidazol y el 1-trifenilmetil-1,2,4-triazol, presentan una buena acción fungicida (véanse la patente estadounidense No. 3.321.366 y la solicitud de patente publicada de la Rep. Fed. de Alemania DT-OS No. 1.795.249). Sin embargo su acción no siempre es del todo satisfactoria, particularmente cuando se aplican pequeñas cantidades y en concentración
10 baja.

Ahora se han encontrado nuevos compuestos, los éteres azolilalquil-piridinílicos de fórmula



15 en la cual

A representa el grupo CH o un átomo de nitrógeno;

R, alquilo;

X, un grupo cetona o una agrupación CH(OH);

Y, halógeno, alquilo, haloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi,

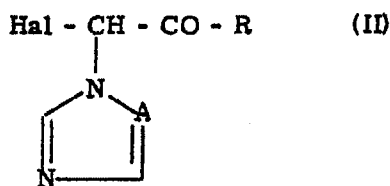
20 alquiltio, nitro, ciano, o arilo o ariloxi eventualmente sustituf-

dos, y
n, los números 0, 1, 2 ó 3;
sus sales de adición de ácidos y sus complejos con sales metálicas,
que presentan propiedades fungicidas intensas.

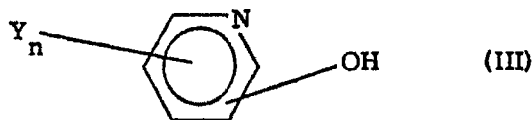
5 Aquellos compuestos de fórmula (I)
para los cuales X representa el grupo CH(OH) tienen dos átomos de car-
bono asimétricos y por eso pueden existir los dos isómeros geométricos
(la forma eritro y la forma treo), que pueden estar presentes en dife-
rentes proporciones cuantitativas. En ambos casos existen isómeros
10 ópticos. Todos los isómeros se reivindican de acuerdo con la invención.

Además se ha encontrado que los éteres
azolilalquil-piridinílicos de fórmula (I) se obtienen

a) haciendo reaccionar azolil-halocetonas de fórmula



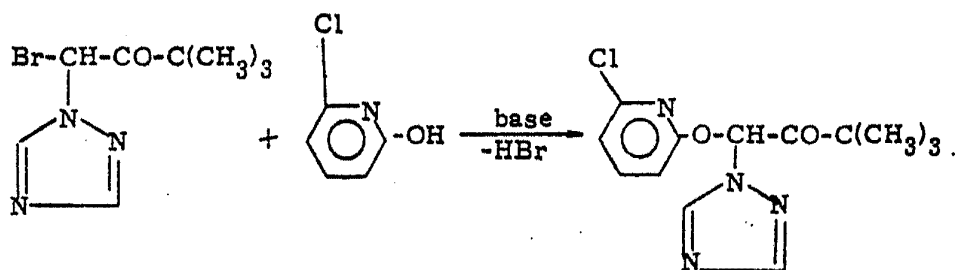
15 en la cual
A y R tienen los significados arriba indicados y
Hal representa cloro o bromo,
con piridinoles de fórmula



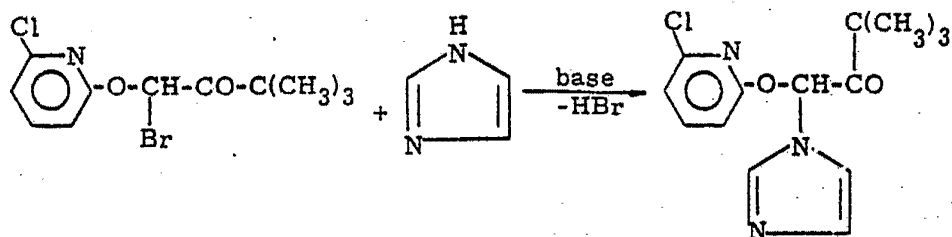
metálica.

Las sustancias activas según el invento presentan sorprendentemente una acción fungicida considerablemente superior a la de los compuestos conocidos por el estado de la técnica, a saber, el 1-trifenilmetil-imidazol y 1-trifenilmetil-1,2,4-triazol, que son sustancias conocidas de igual orientación de actividad, en particular frente a enfermedades de los cereales. Por consiguiente, las sustancias activas según el invento representan un aporte a la técnica.

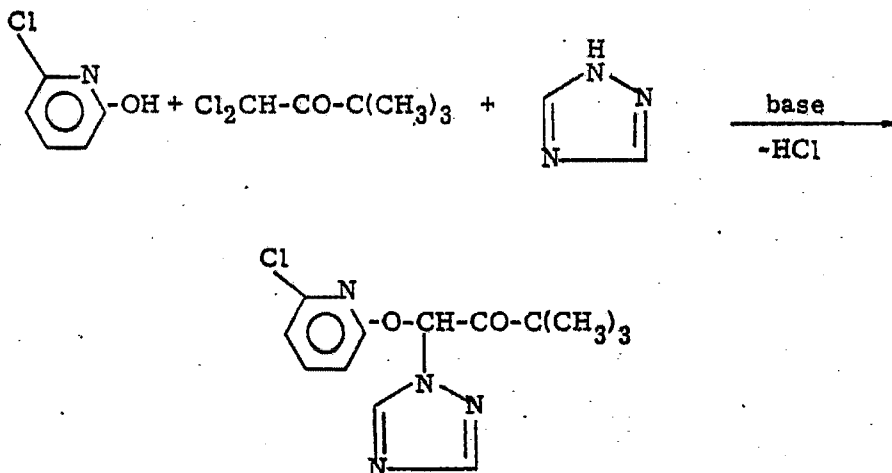
Si se emplean como sustancias de partida la 1-bromo-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona y el 6-cloro-piridin-2-ol, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas (variante (a) del procedimiento):



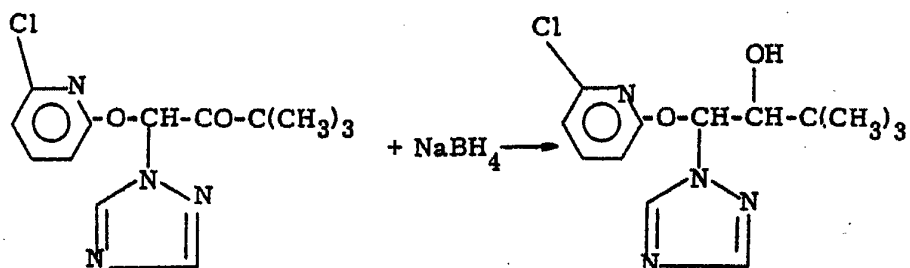
Si se emplean como sustancias de partida la 1-bromo-1-(6-cloro-piridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-butan-2-ona y el imidazol, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas (variante (b) del procedimiento):



Si se emplean como sustancias de partida el 6-cloro-piridin-2-ol, la dicloropinacolina y el 1,2,4-triazol, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas (variante (c) del procedimiento):



Si como cetona se emplea la 1-(6-cloro-piridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona y el borohidruro de sodio como agente reductor, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas (reducción):



Las azolilhalocetonas a emplear como sustancias de partida en la variante (a) del procedimiento están definidas en forma general por la fórmula (II). En esta fórmula, A representa preferiblemente el grupo CH o un átomo de nitrógeno y R representa preferiblemente alquilo de cadena recta o ramificada, de 1 a 4 átomos de carbono.

Las azolil-halocetonas de fórmula (II) aún no son conocidas, pero pueden prepararse según procedimientos conocidos haciendo reaccionar halogenuros conocidos (ver la solicitud de patente publicada de la Rep. Fed. de Alemania DT-OS No. 26 13 167 (Le A 17 056)) de fórmula



con imidazol ó 1,2,4-triazol, en presencia de un agente ligador de ácidos, por ejemplo carbonato de potasio, y de un disolvente orgánico inerte, por ejemplo acetona, a una temperatura de entre 60 y 120°C. A continuación, se sustituye uno de los dos átomos de hidrógeno activos por cloro o bromo en la forma habitual.

Entre las sustancias de partida de fór-

mula (II) pueden mencionarse por ejemplo:

la 1-bromo-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona,

la 1-cloro-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona,

la 1-bromo-3,3-dimetil-1-imidazol-1-il-butan-2-ona,

5 la 1-cloro-3,3-dimetil-1-imidazol-1-il-butan-2-ona,

la 1-bromo-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propan-2-ona,

la 1-bromo-1-imidazol-1-il-propan-2-ona,

la 1-bromo-3-metil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona,

la 1-bromo-1-imidazol-1-il-3-metil-butan-2-ona,

10 la 1-bromo-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-2-ona,

la 1-bromo-3,3-dimetil-1-imidazol-1-il-pentan-2-ona.

Los piridinoles que también se han de emplear como sustancias de partida para la variante a) del procedimiento están definidos en forma general por la fórmula (III). En esta

15 fórmula Y representa preferiblemente los halógenos flúor, cloro, bromo y yodo; alquilo de cadena recta o ramificada de 1 a 4 átomos de carbono; haloalquilo de hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno, particularmente hasta 3 átomos de halógeno iguales o diferentes, siendo los halógenos particularmente flúor y cloro y mencionándose como ejem-

20 plo el trifluorometilo; Y representa además preferiblemente alqueno y alquino, cada uno de 2 a 4 átomos de carbono; alcoxi y alquiltio, cada uno de 1 a 4 átomos de carbono; nitro y ciano, y preferiblemente arilo y ariloxi de 6 a 10 átomos de carbono, particularmente fenilo, naftilo, feniloxi y naftiloxi, entrando en consideración como sustituyentes pre-

25 feriblemente: los halógenos, particularmente flúor, cloro y bromo,

alquilo, alcoxi y alquiltio, cada uno de 1 a 2 átomos de carbono y haloalquilo de hasta 2 átomos de carbono y hasta 3 átomos de halógeno iguales o diferentes, siendo los halógenos particularmente flúor y cloro. El subíndice n tiene el significado indicado en la definición del invento.

5

Los piridinoles de fórmula (III) son compuestos bien conocidos en química orgánica. Como ejemplos pueden mencionarse:

10

la 2-hidroxi-piridina, la 3-hidroxi-piridina, la 4-hidroxi-piridina,
la 2-hidroxi-6-cloro-piridina, la 2-hidroxi-5-cloro-piridina,
la 2-hidroxi-4-cloro-piridina, la 2-hidroxi-3-cloro-piridina,
la 2-hidroxi-6-bromo-piridina, la 2-hidroxi-5-bromo-piridina,
la 2-hidroxi-4-bromo-piridina, la 2-hidroxi-3-bromo-piridina,
la 2-hidroxi-6-metil-piridina, la 2-hidroxi-5-metil-piridina,
la 2-hidroxi-4-metil-piridina, la 2-hidroxi-3-metil-piridina,
15 la 2-hidroxi-6-fluoro-piridina, la 2-hidroxi-5-fluoro-piridina,
la 2-hidroxi-4-fluoro-piridina, la 2-hidroxi-3-fluoro-piridina,
la 3-hidroxi-2-cloro-piridina, la 3-hidroxi-2-bromo-piridina,
la 3-hidroxi-2-fluoro-piridina, la 3-hidroxi-2-yodo-piridina,
la 3-hidroxi-2-metoxi-piridina, la 3-hidroxi-6-cloro-piridina,
20 la 3-hidroxi-5-cloro-piridina, la 4-hidroxi-2-cloro-piridina,
la 4-hidroxi-3-cloro-piridina.

20

25

Las éter-halocetonas a emplear como sustancias de partida para la variante b) del procedimiento están definidas en forma general por la fórmula (IV). En esta fórmula, R representa preferiblemente los sustituyentes ya mencionados como preferidos con

referencia a las sustancias de partida de fórmula (II), e Y y n representan preferiblemente los sustituyentes ya mencionados como preferidos con referencia a las sustancias de partida de fórmula (III).

Las éter-halocetonas de fórmula (IV)

5 aún no son conocidas, pero pueden prepararse según procedimientos conocidos haciendo reaccionar los piridinoles de fórmula (III) con las halocetonas de fórmula (VI) en presencia de un agente ligador de ácidos tal como el carbonato de potasio, y en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como la acetona, a una temperatura de entre 60 y 120°C.

10 A continuación uno de los dos átomos de hidrógeno activos se sustituye por cloro bromo en la forma habitual.

Entre las sustancias de partida de fórmula (IV) pueden mencionarse como ejemplos:

la 1-bromo-3,3-dimetil-1-piridin-2-il-butan-2-ona,
15 la 1-bromo-3,3-dimetil-1-piridin-3-il-butan-2-ona,
la 1-bromo-3,3-dimetil-1-piridin-4-il-butan-2-ona,
la 1-bromo-1-(6-cloro-piridin-2-il)-3,3-dimetil-butan-2-ona,
la 1-cloro-1-(6-cloro-piridin-2-il)-3,3-dimetil-butan-2-ona,
la 1-bromo-1-(5-cloro-piridin-2-il)-3,3-dimetil-butan-2-ona,
20 la 1-bromo-1-(2-cloro-piridin-3-il)-3,3-dimetil-butan-2-ona,
la 1-bromo-1-(2-bromo-piridin-3-il)-3,3-dimetil-butan-2-ona y
la 1-bromo-1-(3,4,5-tricloro-piridin-2-il)-3,3-dimetil-butan-2-ona.

Las dihalocetonas que se han de emplear como sustancias de partida en la variante c) del procedimiento están
25 definidas en forma general por la fórmula (V). En esta fórmula R re-

presenta preferiblemente los sustituyentes ya mencionados como preferidos con referencia a las sustancias de partida de fórmula (II).

5 Las dihalocetonas de fórmula (V) son compuestos bien conocidos en química orgánica. Como ejemplos pueden mencionarse la dicloropinacolina y la dibromopinacolina.

10 Para las reacciones de acuerdo con las variantes a) y b) del procedimiento del invento entran en consideración como diluyentes los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se cuentan preferiblemente las cetonas, tales como la dietilcetona y particularmente la acetona y la metiletilcetona; los nitrilos, tales como el propionitrilo y particularmente el acetonitrilo; los alcoholes, tales como el etanol o el isopropanol; los éteres, tales como el tetrahidrofurano o el dioxano; el benceno; las formamidas, tales como en particular la dimetilformamida, y los hidrocarburos halogenados.

15 Las reacciones según los procedimientos (a) y (b) se llevan a cabo en presencia de un agente ligador de ácidos. Pueden agregarse todos los agentes ligadores de ácidos inorgánicos u orgánicos usuales, tales como los carbonatos alcalinos, por ejemplo los carbonatos de sodio, de potasio y de sodio e hidrógeno, o como las alquilaminas terciarias de bajo peso molecular, las cicloalquilaminas o 20 las aralquilaminas, por ejemplo la trietilamina y la dimetilbencilamina, o como la piridina y el diazabicyclooctano.

En la variante b) del procedimiento también puede emplearse un exceso apropiado del azol.

25 En los procedimientos (a) y (b) la tem-

figuran preferiblemente los ligadores de ácidos, inorgánicos y orgánicos, ya mencionados como preferidos con referencia a las reacciones según los procedimientos (a) y (b).

5 En el procedimiento (c), la temperatura de la reacción puede variarse dentro de un margen amplio. Por lo general se trabaja entre 0 y 150°C, preferiblemente entre 50 y 90°C.

Para llevar a cabo el procedimiento según la invención (c), por cada mol de dihaloacetona de fórmula (V) se utilizan preferiblemente 1 mol del piridinol, 1 a 1,2 moles del azol y de 2 a 3 moles del agente ligador de ácidos. Para aislar los compuestos de fórmula (I), el disolvente se elimina totalmente por destilación en vacío. El residuo se mezcla con un poco de ácido clorhídrico diluido en presencia de un disolvente inerte no miscible con el agua, tal como por ejemplo el tolueno, el xileno o el dicloroetano, a fin de eliminar el azol en exceso en forma de su hidrocioruro. Luego se lava la fase orgánica con un álcali diluido hasta reacción neutra y el disolvente se elimina por destilación en vacío. El residuo se purifica eventualmente por destilación o recristalización.

10

15

La reducción según el invento se efectúa en la forma usual, por ejemplo por reacción con hidruros complejos, eventualmente en presencia de un diluyente, o por reacción con isopropilato de aluminio en presencia de un diluyente.

20

Si se trabaja con hidruros complejos entran en consideración como diluyentes para la reacción según el invento, los disolventes orgánicos polares. Entre éstos se cuentan pre-

25

feriblemente los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el butanol, el isopropanol, y los éteres tales como el éter dietílico o el tetrahydrofurano. La reacción se lleva a cabo generalmente a 0-30°C, preferiblemente a 0-20°C, utilizándose con este objeto por cada mol de cetona de fórmula (I) aproximadamente 1 mol de un hidruro complejo, tal como el hidruro de sodio o el alanato de litio. Para aislar los compuestos reducidos de fórmula (I), el residuo se recoge en ácido clorhídrico diluido, luego se alcaliniza y se extrae con un disolvente orgánico. El procesamiento ulterior se realiza en la forma usual.

Si se trabaja con isopropilato de aluminio entran en consideración como diluyentes para la reacción según el invento, preferiblemente los alcoholes tales como el isopropanol, o los hidrocarburos inertes tales como el benceno. También aquí la temperatura de la reacción puede ser variada dentro de un margen amplio; por lo general, se trabaja entre 20 y 120°C, preferiblemente entre 50 y 100°C. Para llevar a cabo la reacción, por cada mol de cetona de fórmula (I) se utilizan aproximadamente de 1 a 2 moles de isopropilato de aluminio. Para aislar los compuestos reducidos de fórmula (I), el disolvente en exceso se elimina por destilación en vacío y el compuesto de aluminio formado se descompone, con ácido sulfúrico diluido o con solución de hidróxido de sodio. La elaboración ulterior se realiza en la forma usual.

Para preparar las sales de adición de ácidos de los compuestos de fórmula (I), entran en consideración todos los ácidos fisiológicamente tolerables. Entre éstos figuran preferiblemente los ácidos halogenhídricos, tales como por ejemplo el ácido

clorhídrico y el ácido bromhídrico, particularmente el ácido clorhídrico, y además los ácidos fosfórico, nítrico y sulfúrico, los ácidos carboxílicos mono- y bifuncionales y los ácidos hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo los ácidos acético, maleico, succínico, fumárico, tartárico, 5 cítrico, salicílico, sórbico y láctico, y los ácidos sulfónicos, tales como por ejemplo el ácido p-toluenosulfónico y el ácido 1,5-naftalenodisulfónico.

Las sales de los compuestos de fórmula (I) pueden obtenerse en forma sencilla según los métodos habituales de 10 formación de sales, por ejemplo disolviendo un compuesto de fórmula (I) en un disolvente inerte apropiado y agregando el ácido, por ejemplo el ácido clorhídrico, y aislarse en forma conocida, por ej. por filtración; eventualmente pueden purificarse por lavado con un disolvente orgánico inerte.

15 Para la preparación de los complejos de sales metálicas de los compuestos de fórmula (I) entran en consideración preferiblemente las sales de los metales de los grupos principales II a IV y de los grupos secundarios I y II y IV a VIII, pudiendo mencionarse a título de ejemplo el cobre, el zinc, el manganeso, el magnesio, el 20 estaño, el hierro y el níquel. Entre los aniones de las sales entran en consideración aquellos que se derivan de ácidos fisiológicamente tolerables. Entre éstos se cuentan preferiblemente los ácidos halogenhídricos, tales como el ácido clorhídrico y el ácido bromhídrico; además, los ácidos fosfórico, nítrico y sulfúrico.

25 Los complejos de sales metálicas de

los compuestos de fórmula (I) pueden obtenerse en forma sencilla según procedimientos usuales, por ejemplo disolviendo la sal metálica en alcohol, por ejemplo etanol, y agregándola al compuesto de fórmula (I). Los complejos de sal metálica pueden aislarse en forma conocida, por ejemplo, por filtración y eventualmente purificarse por recristalización.

Como ejemplos de representantes particularmente eficaces de las sustancias activas según el invento, además de los que figuran en los ejemplos de preparación y en los de la tabla I, pueden mencionarse (la expresión "azol-1-il" representa 1,2,4-triazol-1-il e imidazol-1-il):

- 1-(4-cloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 1-(5-cloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 1-(6-bromopiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 1-(6-fluoropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 15 1-(6-yodopiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 1-(4-bromopiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 1-(5-bromopiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 1-(4,6-dicloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 1-(3,6-dicloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 20 1-(3,5,6-tricloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 1-(3,6-dibromopiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 1-(3,5,6-tribromopiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 1-(4,6-dimetilpiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
- 25 1-(6-trifluorometilpiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,

- 1-(4-fenilpiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(5-fenilpiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(6-fenilpiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(4-fenoxipiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
5 1-(5-fenoxipiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(6-metoxipiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(3-cianopiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(6-cianopiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2-fluoropiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
10 1-(2-yodopiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2-metoxipiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2-metilpiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2-fenilpiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2-fenilpiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
15 1-(4-cloropiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(5-cloropiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(6-cloropiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2,6-dicloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2,4,6-tricloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y
20 -ol,
1-(4,5,6-tricloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona
y -ol,
1-(2,4,5-tricloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona
y -ol,
25 1-(4-bromopiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,

- 1-(5-bromopiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(6-bromopiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(5-yodopiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(6-yodopiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
5 1-(2,6-dibromopiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(5-fluoropiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(6-fluoropiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(5-fenilpiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(6-fenilpiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
10 1-(4-fenilpiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(5-fenoxipiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(6-fenoxipiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2-cianopiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2-trifluorometilpiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona
15 y -ol,
1-(6-trifluorometilpiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona
y -ol,
1-(6-metilpiridin-3-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2-cloropiridin-4-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
20 1-(2-bromopiridin-4-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2,6-dicloropiridin-4-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2,6-dibromopiridin-4-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2-fenilpiridin-4-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
1-(2,6-dimetilpiridin-4-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,
25 1-(2,6-difluoropiridin-4-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,

1-(2-fluoropiridin-4-il-oxi)-3,3-dimetil-1-azol-1-il-butan-2-ona y -ol,

Las sustancias activas según el invento presentan una acción fungitóxica intensa, pero no dañan las plantas cultivadas en las concentraciones necesarias para combatir los hongos. Por estas razones son apropiadas para su uso como protectores de plantas para combatir los hongos. Los agentes fungitóxicos son aplicados para combatir Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Las sustancias activas según el invento tienen un amplio espectro de acción y pueden ser aplicadas contra los hongos parasitarios que atacan las partes aéreas de las plantas o que atacan las plantas desde el suelo, así como contra los agentes patógenos transmisibles por las semillas. Ejercen una acción particularmente buena contra los hongos parasitarios de las partes aéreas de las plantas.

Como agentes protectores de las plantas, las sustancias activas según el invento pueden emplearse con resultados particularmente buenos para combatir los hongos causantes de los añublos verdaderos por ejemplo el añublo de los pepinos (*Erysiphe cichoriacearum*), el añublo de los cereales, así como contra otras enfermedades de los cereales, tales como la herrumbre de los cereales y la enfermedad de las estrías de la cebada; además también para combatir especies de *Venturia*, por ejemplo contra el agente de la costra del manzano (*Fusicladium dendriticum*), así como contra los hongos *Pyricularia* y *Pellicularia*. Ha de destacarse particularmente que las sustancias activas según el invento ejercen no solamente un efecto pro-

5 tector, sino que en parte también tienen acción curativa, vale decir, aplicados después de ocurrida la infección. Además debe destacarse el efecto en parte sistémico de estas sustancias. Así si se suministra a las partes aéreas de las plantas la sustancia activa a través del suelo y de las raíces o por intermedio de las semillas, se logra proteger las plantas contra el ataque por los hongos.

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

15 Las sustancias activas pueden ser llevadas a las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos para rociar, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados para preparar suspensiones y emulsiones, polvos desinfectantes de semillas, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, microencapsulaciones en sustancias polímeras y recubrimientos para semillas; también formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, tarros y espirales para fumigar y similares, así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

20 Estas formulaciones se producen en forma conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente empleando agentes tensioactivos,

25

y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como los aserrines, cáscaras de cocos, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Entre los agentes emulsionantes y/o espumantes, los emulgentes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres de polioxietileno con ácidos grasos, los éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, p.ej. los éteres alquilarilpoliglicólicos, los alquilsulfonatos, los alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de proteínas y entre los agentes dispersantes, p.ej. las lejías de desecho de lignina sulfito y la metilcelulosa.

10 En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes, tales como la carboximetilcelulosa, los polímeros en polvo en granos o en forma de látices, naturales o sintéticos, tales como la goma arábiga, el alcohol polivinílico y el acetato de polivinilo.

15 Pueden emplearse colorantes tales como los pigmentos inorgánicos, p.ej. el óxido de hierro, el óxido de titanio, el azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como los de la alizarina y los azoicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales como las sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

20 Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90%.

25 Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas

cidas, nematodocidas, herbicidas, sustancias protectoras contra los daños causados por las aves, agentes activadores del crecimiento, sustancias nutrientes para plantas y acondicionadores del suelo.

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

10 Empleando las sustancias activas como fungicidas para el tratamiento de las hojas, sus concentraciones pueden variar dentro de un margen amplio. Generalmente están entre 0,1 y 0,00001% en peso, preferiblemente entre 0,05 y 0,0001%.

15 Para el tratamiento de las semillas se requieren por lo general cantidades de sustancia activa de entre 0,001 y 50g preferiblemente de entre 0,01 y 10g por kilogramo de semillas.

20 Para el tratamiento del suelo se necesitan de 1 a 100 g, particularmente de 10 a 200 g de sustancia activa, por m³ de suelo.

Sus múltiples posibilidades de aplicación surgen de los siguientes ejemplos.

Ejemplo A.

Ensayo con Erysiphe (pepinos) / acción sistémica.

25 Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona,

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

Agua: 95,0 partes en peso.

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

10 En el transcurso de una semana se riegan pepinos cultivados en tierra universal, en el estado de desarrollo de 1 a 2 hojas, tres veces con 10 cm³ del líquido de riego con la concentración de sustancia activa indicada referida a 100 cm³ de tierra.

15 Las plantas así tratadas se inoculan después del tratamiento con conidios del hongo *Erysiphe cichoriacearum*. Luego las plantas se mantienen en invernáculo a 23 a 24°C y una humedad relativa del aire del 70%.

Al cabo de 12 días se determina el ataque en las plantas de pepino. Las calificaciones se expresan en porcentos de ataque. 0% significa que no hubo ataque y 100% significa que las plantas están totalmente atacadas.

20 En este ensayo presentan una acción muy buena, manifiestamente superior a la de los compuestos conocidos por el estado de la técnica, p. ej. los compuestos preparados de acuerdo con los ejemplos 1 y 6.

Ejemplo B.

25 Ensayo con *Fusicladium* (manzano) / acción protectora.

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona.

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

Agua: 95,0 partes en peso.

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

10 Con el caldo rociable se rocían manzanos jóvenes nacidos de semillas que se encuentran en el estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, hasta la formación de gotas. Las plantas permanecen durante 24 horas en un invernáculo a 20°C y a una humedad relativa del aire del 70%. Subsiguientemente son inoculadas con una suspensión acuosa de conidios del hongo causante de la costra del manzano (*Fusicladium dendriticum*) y se incuban durante 18 horas en una cámara húmeda a 15 18-20°C y una humedad relativa del aire del 100%.

Las plantas vuelven a dejarse en el invernáculo por 14 días.

20 A los 15 días de la inoculación se determina el ataque en los manzanos nacidos de semillas. Las calificaciones se expresan en porcentos de ataque. 0% significa que no hubo ataque y 100% significa que las plantas están totalmente atacadas.

25 En este ensayo presentan una acción muy buena, manifiestamente superior a la de los compuestos conocidos por el estado de la técnica, p. ej. los compuestos preparados de acuerdo

con los ejemplos 1 y 6.

Ejemplo C.

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

5

Para la producción de un preparado adecuado de sustancia activa, se recogen 0,25 partes en peso de la sustancia activa en 25 partes en peso de dimetilformamida y 0,06 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico, y se agregan 975 partes en peso de agua. Se diluye el concentrado con agua hasta la concentración final del caldo rociable.

10

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

15

Para ensayar la eficacia curativa se procede en forma correspondiente, pero en sucesión inversa. El tratamiento de las plantas jóvenes de cebada, en el estado de desarrollo de una hoja, con la preparación de la sustancia activa, se efectúa a las 48 horas de la inoculación, cuando la infección ya es manifiesta.

20

Al cabo de 6 días de permanencia de las plantas a una temperatura de 21 a 22°C y a una humedad del aire de 80 a 90%, se evalúa la existencia de pústulas de añublo en las plantas. El grado de ataque se expresa en porciento del ataque en las plantas testigo no tratadas, significando 0% que no hubo ataque y 100% que el ataque

25

fue igual que en las plantas testigo no tratadas. La sustancia activa es tanto más eficaz cuanto menor es el ataque por el añublo.

En este ensayo presentan una acción muy buena, manifiestamente superior a la de los compuestos conocidos por el estado de la técnica, p. ej. los compuestos preparados de acuerdo con los ejemplo 1, 3 y 6.

Ejemplo D.

Ensayo con añublo de la cebada (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) acción sistémica (enfermedad de los brotes de los cereales provocada por hongos).

La aplicación de las sustancias activas procede en forma de polvo desinfectante de semillas. Este es producido por dilución de la respectiva sustancia activa con una mezcla de partes en peso iguales de talco y de tierra de infusorios formando un polvo fino con la concentración deseada de la sustancia activa.

Para el tratamiento de las semillas se agitan las semillas de cebada con la sustancia activa diluida, en una botella de vidrio cerrada. Se siembran 3 x 12 semillas en macetas, a una profundidad de 2 cm, en una mezcla de una parte en volumen de tierra universal de Fruhstorfer y de una parte en volumen de arena de cuarzo. La germinación y la brotación proceden en invernáculo en condiciones favorables. A los 7 días de la siembra, cuando las plantas de cebada desarrollaron su primera hoja, se espolvorean con esporos frescos de *Erysiphe graminis* var. *hordei* y se continúan cultivando a la temperatura de 21 a 22°C, a una humedad relativa del aire del 80 al 90% y

con iluminación durante 16 horas por día. Dentro de los 6 días, se forman sobre las hojas las pústulas típicas del añublo.

5 El grado de ataque se expresa en porcentaje del ataque en las plantas testigo no tratadas, significando 0% que no hubo ataque y 100% que el ataque fue igual que en las plantas testigo no tratadas. La sustancia activa es tanto más eficaz cuanto menor sea el ataque por el añublo.

10 En este ensayo presenta una acción muy buena, claramente superior a la de los compuestos conocidos por el estado de la técnica, p. ej. el compuesto preparado de acuerdo con el ejemplo 6.

Ejemplo E.

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

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

20

Para ensayar la eficacia protectora, se inoculan plantas jóvenes de trigo que han desarrollado una hoja, de la variedad Michigan Amber, con una suspensión de uredosporos de Puccinia recondita en agar-agar acuoso al 0,1%. Después del secado superficial de la suspensión de esporos, se rocía la preparación de sustancia activa

25

sobre las plantas de trigo hasta que estén húmedas de rocío y se las coloca para la incubación durante 24 horas en un invernáculo a aproximadamente 20°C y a una humedad del aire de 100%.

Al cabo de 10 días de permanencia de las plantas a una temperatura de 20°C y a una humedad del aire de 80 a 90%, se evalúa la existencia de pústulas de roya en las plantas. El grado de ataque se expresa en porciento respecto del ataque en las plantas testigo no tratadas, significando 0% ningún ataque y 100% el mismo grado de ataque que en las plantas testigo no tratadas. La sustancia activa es tanto más eficaz cuanto menor sea el ataque de roya.

En este ensayo presenta una acción muy buena, claramente superior a la de los compuestos conocidos por el estado de la técnica, el compuesto preparado de acuerdo con el ejemplo 6.

Ejemplo F.

15 Ensayo con desinfectante de semillas / Enfermedad de las estrías de la cebada (micosis nacida en semillas)

Para la obtención de un preparado adecuado para la desinfección en seco se diluye la sustancia activa con una mezcla de partes iguales de talco y tierra de infusorios para formar una mezcla en polvo fino que tiene la concentración de sustancia activa deseada.

Para la desinfección se agitan en una botella de vidrio cerrada las semillas de cebada, naturalmente infestadas con *Drechslera graminea* (*Helminthosporium gramineum*), con el preparado para desinfección. Las semillas se exponen durante 10 días sobre discos de papel de filtro húmedos colocados en platillos de Petri

5 cerrados a una temperatura de 4°C en heladera, iniciándose con esto la germinación de la cebada y eventualmente también la de las esporas del hongo. Subsiguientemente se siembran 2 x 50 gramos de cebada pregerminada a una profundidad de 2 cm en tierra universal de Fruhstorfer y se los hace crecer en el invernáculo en cajas de almácigo a una temperatura de alrededor de 18°C, expuestas diariamente durante 16 horas a la luz. Al cabo de 3 a 4 semanas se presentan los síntomas típicos de la enfermedad de las estrías.

10 Después de este lapso se determina el número de las plantas enfermas en % del total de plantas brotadas. La sustancia activa es tanto más eficaz cuanto menos plantas estén enfermas.

15 En este ensayo presentan una acción muy buena, marcadamente superior a la de los compuestos conocidos por el estado de la técnica, los compuestos preparados de acuerdo con los ejemplos 1 y 6.

Ejemplo G.

Ensayo con Pyricularia y con Pellicularia.

Disolvente: 11,75 partes en peso de acetona

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

20 Agua: 987,50 partes en peso.

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

25 Con el caldo rociable se rocían plantas

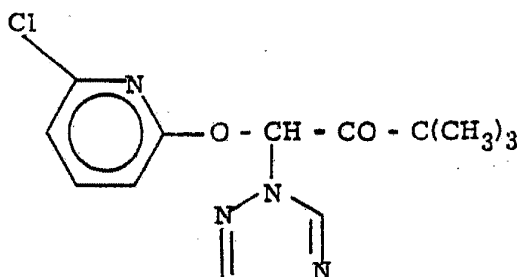
de arroz de aproximadamente 2 a 4 semanas de edad hasta la formación de gotas. Hasta su secado superficial, las plantas permanecen en un invernáculo a una temperatura de 22 a 24°C y a una humedad relativa del aire de aproximadamente 70%. Subsiguientemente se inocula uno de los lotes de plantas con una suspensión acuosa de 100.000 a 200.000 esporos/ml de *Pyricularia oryzae* y se lo coloca en un ambiente de 24 a 26°C y una humedad relativa del aire del 100%. El otro lote de plantas es infectado con un cultivo de *Pellicularia sasakii*, en agar malteado y llevado a un ambiente a 28 a 30°C y una humedad relativa del aire del 100%.

Al cabo de 5 a 8 días de la inoculación, se determina el ataque en todas las hojas existentes en el momento de la inoculación con *Pyricularia oryzae* en % del ataque en las plantas testigo no tratadas, pero también inoculadas. En las plantas infectadas con *Pellicularia sasakii*, al cabo del mismo tiempo se determina el ataque en las vainas de las hojas, también en relación con las plantas testigo no tratadas, pero también infectadas.

La evaluación se efectúa con los índices 1 a 9. 1 significa una eficacia del 100%; 3, eficacia buena; 5, eficacia moderada, y 9, sin eficacia. Aquí presentan una eficacia muy buena, marcadamente superior a la de los compuestos conocidos por el estado de la técnica, los compuestos preparados de acuerdo con los ejemplos 3 y 6.

Ejemplos de preparación

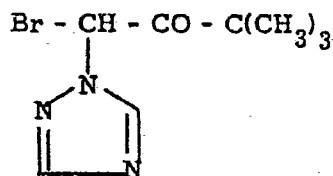
Ejemplo 1.



(Variante a) del procedimiento).

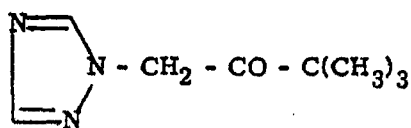
5 A 123 g (0,5 mol) de 1-bromo-3,3-dimetil-
1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona en bruto y 65 g (0,5 mol) de 6-cloro-
2-hidroxipiridina disueltos en 250 ml de acetonitrilo absoluto se le agre-
gan gota a gota y agitando, 50,5 g (0,5 mol) de trietilamina a 24-30°C. Se
agita durante 3 horas a la temperatura ambiente, se filtra y el filtrado
se concentra al vacío. El residuo cristaliza después de tratar con agua.
10 Se obtienen 76,6 g (52% de la teoría) de 1-(6-cloropiridín-2-il-oxi)-
3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona de punto de fusión
103-105°C.

Preparación del producto previo.



A 83,5 g (0,5 mol) de 3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona y 41 g (0,5 mol) de acetato de sodio anhidrido disueltos en 250 ml de ácido acético glacial, se agregan lentamente gota a gota y con agitación, 40-50°C, 80 g (0,5 mol) de bromo. Se agita a 40°C hasta decoloración completa. Luego se pone la mezcla reaccionada en 400 ml de agua y se extrae tres veces con 100 ml de cloroformo cada vez. Las fases orgánicas reunidas se lavan primeramente con una solución de carbonato de sodio e hidrógeno hasta que termine el desarrollo de CO₂, y subsiguientemente con agua, se deshidratan con sulfato de sodio y concentran por destilación del disolvente en vacío. Se obtiene cuantitativamente la 1-bromo-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona en bruto que se utiliza directamente para la reacción.

Preparación del producto de partida.



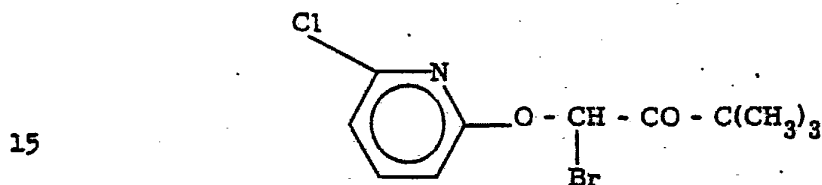
Se calientan a reflujo y agitando, durante 6 horas, 134,5 g (1 mol) de 1-cloro-3,3-dimetil-butan-2-ona, 69 g (1 mol) de 1,2,4-triazol y 140 g (1 mol) de carbonato de potasio reducido a polvo disueltos en 500 ml de acetona. Luego se deja enfriar, se separa por filtración la sal inorgánica y se concentra el filtrado en vacío. El residuo aceitoso cristaliza después de tratar con éter diisopropílico. Después de secar se obtienen 123,6 g (74% de la teoría)

de 3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona de punto de fusión 63-65°C.

Variante b) del procedimiento

5 A una solución de 6,9 g (0,1 mol) de 1,2,4-triazol y de 10,1 g (0,1 mol) de trietilamina en 100 ml de acetonitrilo se agregan lentamente, a 20°C, 39,5 g (0,1 mol) de 1-bromo-1-(6-cloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-butan-2-ona en bruto disueltos en 100 ml de acetonitrilo. Luego se hierve a reflujo durante 1 hora, agitando; se concentra por destilación del disolvente y se recoge el re-
10 siduo en agua, con lo que cristaliza el residuo. Después de recrystalizar en éster acético/éter de petróleo se obtienen 13,5 g (45% de la teoría) de 1-(6-cloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona, de punto de fusión 105°C.

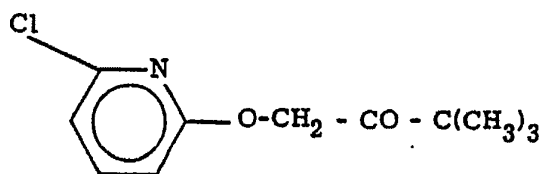
Preparación del producto previo:



22,7 g (0,1 mol) de 1-(6-cloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-butan-2-ona y 8,2 g (0,1 mol) de acetato de sodio anhidro se suspenden en 100 ml de ácido acético glacial y se mezclan lentamente con 16 g (0,1 mol) de bromo a 40-50°C. Se continúa agitando
20 a 40°C hasta de-coloración completa. Entonces se pone la mezcla de la reacción en 200 ml de agua y se extrae dos veces con 100 ml de clo-

roformo cada vez. Las fases orgánicas reunidas se lavan primeramente con una solución de carbonato de sodio e hidrógeno hasta que termine el desarrollo de CO₂ y subsiguientemente con agua; se secan con sulfato de sodio y se concentran por destilación del disolvente en vacío. Se obtiene cuantitativamente la 1-bromo-1-(6-cloropiridín-2-il-oxi)-3,3-dimetilbutan-2-ona en bruto que se utiliza directamente para la reacción.

Preparación del producto de partida.



27 g (0,2 mol) de monocloropiridina,
28 g (0,2 mol) de 6-cloro-2-hidroxi-piridina y 28 g (0,2 mol) de carbonato de potasio reducido a polvo, se calientan a reflujo, con agitación, en 150 ml de acetona durante 3 horas. Luego se deja enfriar, se separa por filtración la sal precipitada y se concentra el filtrado en vacío. El residuo aceitoso se recoge con éter de petróleo, la solución se enfría hasta -10°C, y el precipitado cristalino así formado se recoge por succión y se seca. Se obtienen 24,5 g (54% de la teoría) de 1-(6-cloropiridín-2-il-oxi)-3,3-dimetilbutan-2-ona.

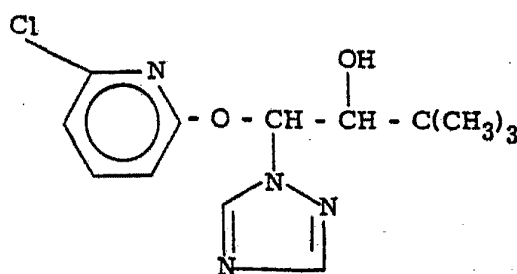
(Variante c) del procedimiento).

33,8 g (0,2 mol) de 1,1-dicloro-3,3-dimetilbutan-2-ona, 26 g (0,2 mol) de 6-cloro-2-hidroxipiridina, 21 g (0,3 moles) de 1,2,4-triazol y 56 g (0,4 moles) de carbonato de potasio

disueltos en 250 ml de acetona se calientan a reflujo, con agitación, durante 12 horas. Entonces se deja enfriar, se separa por filtración la sal precipitada y el filtrado se concentra en vacío. Al residuo aceitoso se le agrega isopropanol, con lo cual pueden aislarse sucesivamente tres fracciones de cristales. Las primeras dos contienen principalmente 1,1-bis-(1,2,4-triazol-1-il)-3,3-dimetil-butan-2-ona de punto de fusión 157-158°C y 1,1-bis-(6-cloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-butan-2-ona de punto de fusión 102-104°C.

De la tercera fracción se obtienen 4 g de 1-(6-cloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona de punto de fusión 102°C.

Ejemplo 2.

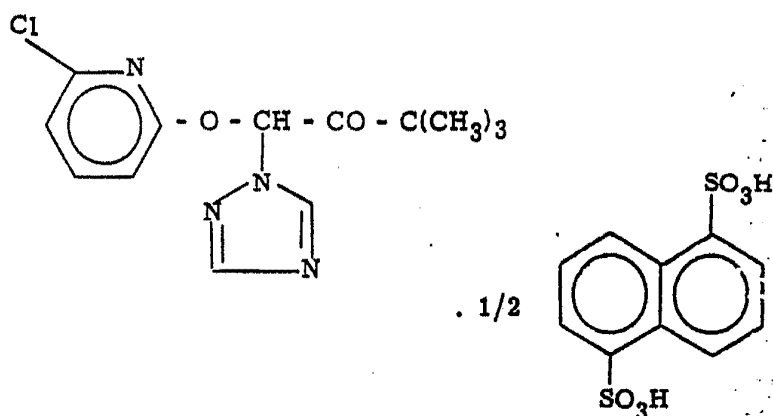


(Reducción)

11,8 g (0,04 mol) de 1-(6-cloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona (ejemplo 1) se disuelven en 100 ml de metanol y se mezclan, agitando y a 20-30°C, con 1,8 g (0,04 mol) de borohidruro de sodio agregado poco a poco. Terminada la reacción exotérmica se agregan de a gotas 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y se agita durante una hora a la temperatura ambiente. Luego se agregan 200 ml de agua y se neutraliza con una solución de car-

bonato de sodio e hidrógeno. Se extrae la mezcla de la reacción con éter se deshidrata la fase orgánica con sulfato de sodio y se la concentra. Se obtienen 5,3 g (45% de la teoría) de 1-(6-cloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ol en forma de una mezcla de diastereómeros constituyendo un aceite viscoso.

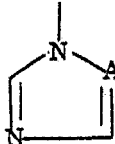
Ejemplo 3.



10 g (0,034 mol) de 1-(6-cloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona (ejemplo 1) se disuelven en 50 ml de acetona y se mezclan con una solución de 8 g (0,027 mol) de ácido naftaleno-1,5-disulfónico en 50 ml de acetona. La sal que precipita al cabo de cierto tiempo se recoge por succión y se seca. Se obtienen 14 g (94% de la teoría) del naftaleno-1,5-disulfonato de la 1-(6-cloropiridin-2-il-oxi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona, de punto de fusión de 212-215°C (con descomposición).

En forma analoga se obtienen los compuestos de la Tabla I siguiente:

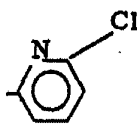
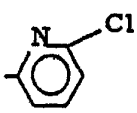
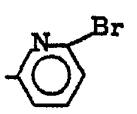
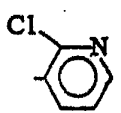
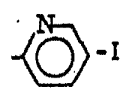
Tabla I.



Ej. No.	A	R	R'	X	punto de fusión (°C)
4	N	C(CH ₃) ₃		CHOH	202-204 (desc.) (. 1/2 ANDS)
5	N	C(CH ₃) ₃		CO	184
6	CH	C(CH ₃) ₃		CO	214-218 (desc.) (. 1/2 ANDS)
7	CH	C(CH ₃) ₃		CO	aceite muy viscoso
8	CH	C(CH ₃) ₃		CO	195-200 (desc.) (. 1/2 ANDS)
9	N	C(CH ₃) ₃		CO	81-83
10	CH	C(CH ₃) ₃		CO	aceite muy viscoso

ANDS = ácido 1,5-naftalenodisulfónico

Tabla 1 (Continuación)

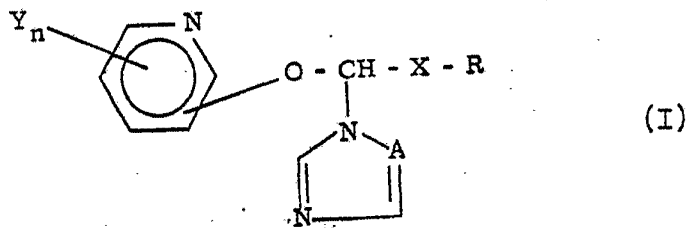
Ej. No.	A	R	R'	X	punto de fusión (°C)
11	CH	C(CH ₃) ₃		CO	79 - 82
12	CH	C(CH ₃) ₃		CHOH	amorfo
5 13	N	C(CH ₃) ₃		CO	92 - 95
14	N	C(CH ₃) ₃		CO	masa de cristales
15	N	C(CH ₃) ₃		CO	140

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

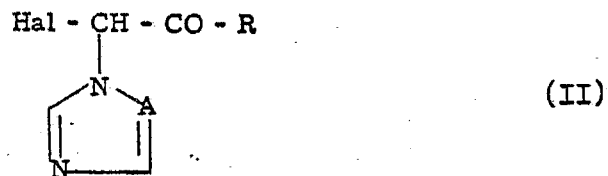
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar éteres azolilalquilpiridinilicos, de fórmula



5 en la cual A representa el grupo CH ó un átomo de nitrógeno; R es alquilo; X es un grupo cetona o una agrupación CH(OH); Y es halógeno, alquilo, haloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, alquiltio, nitro, ciano, o arilo o ariloxi eventualmente
10 les de adición de ácidos y sus complejos con sales metálicas; caracterizado porque:

a) se hacen reaccionar azolil-halocetonas de fórmula

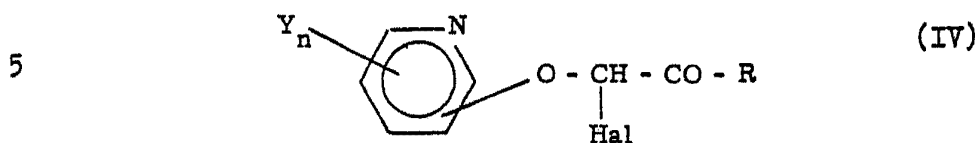


15 en la cual A y R tienen los significados arriba indicados y Hal representa cloro o bromo, con piridinoles de fórmula



en la cual Y y n tienen los significados arriba indicados, en presencia de un agente ligador de ácidos y eventualmente en presencia de un diluyente; ó

b) se hacen reaccionar éter-halocetonas de fórmula



en la cual Hal, R, Y y n tienen los significados arriba indicados, con imidazol ó 1,2,4-triazol en presencia de un agente ligador de ácidos y eventualmente en presencia de un diluyente; o

10 c) se hacen reaccionar dihalocetonas de fórmula



15 en la cual R y Hal tienen los significados arriba indicados, con imidazol ó 1,2,4-triazol y con un piridinol de fórmula (III), en presencia de un agente ligador de ácidos y eventualmente en presencia de un diluyente y, en caso dado, los ceto-derivados obtenidos según las variantes (a), (b) y (c) del procedimiento se reducen en la forma usual de acuerdo con procedimientos conocidos y además, dado el caso, a los compuestos de fórmula (I) así obtenidos se les adiciona un ácido o una

20 sal metálica.

2.- Procedimiento para producir composiciones fungicidas, caracterizado porque los éteres azolilalquil-piridinílicos de acuerdo con la reivindicación 1, se mezclan con diluyentes y/o agentes tensioactivos.

5 3.- Procedimiento para preparar éteres azolilalquil-piridinílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 41 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 15 DIC. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y FORNIE

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz