

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES 11 12  
13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100  
Para el registro de acuerdo  
de la descripción y según el  
contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	479648	10 A1
FECHA DE PRESENTACION	17 ABR. 1979	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	P 28 16 817.4	18 de abril de 1.978	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COTD 249/08/AOIN 9/22	

54 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar oximino-triazolil-etanos.

71 SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

75 INVENTOR (ES)
Dr. Wolfgang Krämer, Prof. Dr. Karl Heinz Büchel, Dr. Helmut Timmler Dr. Wilhelm Brandes, Dr. Paul-Ernst Frohberger.

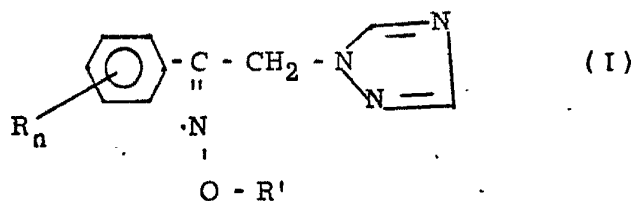
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos oximino-triazolil-etanos, útiles como fungicidas.

Ya se ha dado a conocer que los imidazolil-oximéteres y sus sales, tal es como, por ejemplo, el nitrato de la 1-(2,4-diclorofenil)-2-(imidazol-1-il)-O-(2,4-diclorobencil)-etanon-oxima presentan propiedades fungicidas (véase la solicitud de patente publicada de la Rep. Fed. de Alemania DT-OS 26 57 578). Sin embargo, su acción no siempre es satisfactoria, particularmente cuando se aplican en poca cantidad y en concentraciones bajas.

Se han encontrado los nuevos oximino-triazolil-etanos de fórmula general



en la cual

15 R representa halógeno, alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfonilo, haloalquilo, nitro, ciano, fenilo eventualmente sustituido o fenoxi eventualmente sustituido;

R', alquilo, alquenoilo, alquinilo, bencilo eventualmente sustituido o estirilo eventualmente sustituido, y

20 n, un número entero de 0 a 3,

sus sales de adición de ácidos y sus complejos de sales metálicas compatibles desde el punto de vista fisiológico, que presentan propie-

dades fungicidas intensas.

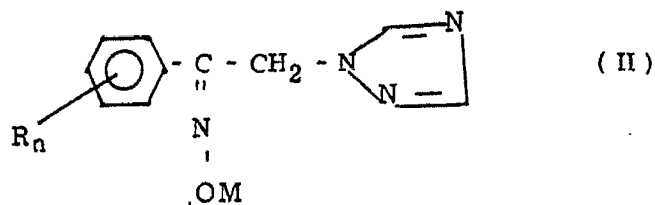
Los compuestos de fórmula

(I) pueden existir en las formas *sin* o *anti*, predominantemente se presentan como mezcla de ambas formas.

5

Los oximino-triazolil-etanos

de fórmula (I), se obtienen por reacción de las sales de oximas de fórmula



en la cual

10

R y n tienen los significados arriba indicados y

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

con un halogenuro de fórmula



15

en la cual

R' tiene los significados arriba indicados y

Hal representa cloro o bromo,

en presencia de un diluyente.

Además, los oximino-tria-

20

zolil-etanos de fórmula (I), que se pueden obtener según la invención se pueden transformar en sus sales haciéndolos reaccionar con ácidos,

y en sus complejos metálicos, haciéndolos reaccionar con sales metálicas.

Sorprendentemente, los oximino-triazolil-etanos según la invención presentan una acción fungicida considerablemente más intensa que los imidazolil-oximéteres conocidos por el estado de la técnica, tales como la 1-(2,4-diclorofenil)-2-(imidazol-1-il)-O-(2,4-diclorobencil)-etanonoxima y que desde el punto de vista químico y de su actividad son sustancias próximas, particularmente contra variedades de añublo y de roya.

Por consiguiente, las sustancias activas según el invento representan un aporte a la técnica.

Los oximino-triazolil-etanos según la invención están definidos en forma general por la fórmula ( I ). En esta fórmula, R representa preferiblemente halógeno (particularmente flúor, cloro y bromo), nitro y ciano; preferiblemente también alquilo y alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi y alquiltio de 1 a 2 átomos de carbono y haloalquilo de hasta 4 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno, particularmente de hasta 2 átomos de carbono y hasta 3 átomos de halógeno, iguales o diferentes, considerándose entre los átomos de halógeno preferiblemente los de fluor y cloro; como ejemplo de haloalquilo puede mencionarse especialmente el trifluorometilo. R también representa preferiblemente fenilo o fenoxi sustituidos una o varias veces con el mismo o distintos sustituyentes, entre los cuales se cuentan los halógenos (particularmente flúor, cloro y bromo), ciano, nitro y haloalquilo de hasta 2 átomos de carbono y hasta 3 átomos de ha-

lógono, iguales o diferentes, considerándose entre los átomos de halógeno preferiblemente los de flúor y cloro; como ejemplo de haloalquilo puede mencionarse especialmente el trifluorometilo. R' representa preferiblemente alquilo, alquenilo y alquinilo, cada uno de hasta 4 átomos de carbono; bencilo o estirilo eventualmente sustituidos una o varias veces con el mismo o distintos sustituyentes, entre los cuales se cuentan preferiblemente los halógenos (particularmente flúor, cloro y bromo), ciano, nitro, amino, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, fenoxi y haloalquilo de hasta 2 átomos de carbono y hasta 3 átomos de halógeno iguales o diferentes; entre los átomos de halógeno se consideran particularmente los de flúor y cloro y puede mencionarse como haloalquilo, especialmente el trifluorometilo. El subíndice n tiene preferiblemente el significado indicado en la definición del invento.

Se prefieren muy en particular aquellos oximino-triazolil-etanos de fórmula ( I ), para los cuales R representa cloro, bromo, fenilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, fenoxi, clorofenoxi, bromofenoxi o nitrofenoxi; n representa los números 1 ó 2 y R', metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o ter-butilo; alilo, 2-metilalilo; propargilo; bencilo eventualmente sustituido una o dos veces con cloro, bromo, nitro, metilo, etilo, fenilo o fenoxi, y estirilo eventualmente sustituido una o dos veces con cloro.

Pueden mencionarse en detalle, además de los compuestos de los ejemplos de preparación y de los ejemplos de la tabla 1, los siguientes:

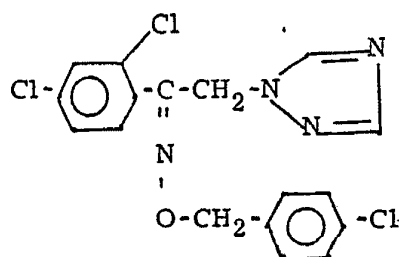
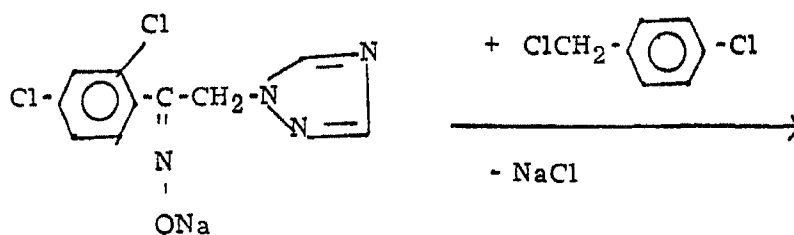
- 1-(2,4-diclorofenil)-1-(aliloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2,4-diclorofenil)-1-(2,4-diclorobenciloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2,4-diclorofenil)-1-(propargiloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
5 1-(4-clorofenil)-1-(2,4-diclorobenciloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4-clorofenil)-1-(4-clorobenciloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2,4-diclorofenil)-1-(2,6-diclorobenciloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
10 1-(4-clorofenil)-1-(2,6-diclorobenciloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4-clorofenil)-1-(aliloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4-fenoxifenil)-1-(aliloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4,4'-clorofenoxifenil)-1-(aliloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
15 1-(4,4'-clorofenoxifenil)-1-(2,4-diclorobenciloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2,4-diclorofenil)-1-(4-nitrobenciloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2,4-diclorofenil)-1-(4-aminobenciloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
20 1-(4-fenoxifenil)-1-(2,4-diclorobenciloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2,4-diclorofenil)-1-(metiloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4-bromofenil)-1-(aliloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
25 1-(4,4'-clorobifenilil)-1-(2,4-diclorobenciloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-

- il) -etano,  
1-(4-fenoxifenil) -1-(4-clorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -etano,  
1-(4-fenoxifenil) -1-(2, 6-diclorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -  
etano,  
5 1-(4, 4'-clorofenoxifenil) -1-(metiloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -etano,  
1-(4-fenoxifenil) -1-(propargiloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -etano,  
1-(4-bromofenil) -1-(2, 4-diclorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -  
etano, 1-(4, 4'-bromofenoxifenil) -1-(2, 4-diclorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-  
triazol-1-il) -etano,  
10 1-(4, 4'-bromofenoxifenil) -1-(aliloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -etano,  
1-(4, 4'-bromofenoxifenil) -1-(4-clorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-  
il) -etano,  
1-(2, 4-diclorofenil) -1-(2-clorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -  
etano,  
15 1-(2, 4-diclorofenil) -1-(butiloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -etano,  
1-(2, 4-diclorofenil) -1-(3, 4-diclorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-  
il) -etano,  
1-(2, 4-diclorofenil) -1-(3-nitrobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -  
etano,  
20 1-(4-bromofenil) -1-(2, 6-diclorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -  
etano,  
1-(4, 4'-bromofenoxifenil) -1-(3, 6-diclorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-tria-  
zol-1-il) -etano,  
1-(4-bromofenil) -1-(4-clorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -etano,  
25 1-(4, 4'-clorobifenilil) -1-(2, 6-diclorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-

- 1-il) -etano,
- 1-(2, 4-diclorofenil) -1-(2-metilaliloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -etano,
- 1-(4, 4'-clorobifenil) -1-(4-clorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -  
etano,
- 5 1-(4, 4'-clorofenoxifenil) -1-(4-clorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-  
il) -etano,
- 1-(4, 4'-clorofenoxifenil) -1-(2, 6-diclorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-tria-  
zol-1-il) -etano,
- 1-(4, 4'-clorofenoxifenil) -1-(2-metilaliloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -  
10 etano,
- 1-(4, 4'-clorofenoxifenil) -1-(propargiloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -  
etano,
- 1-(4, 4'-clorofenoxifenil) -1-(2-clorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-  
il) -etano,
- 15 1-(4, 4'-clorofenoxifenil) -1-(3, 4-diclorobenciloximino) -2-(1, 2, 4-tria-  
zol-1-il) -etano,
- 1-(4, 4'-clorofenoxifenil) -1-(3-nitrobenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-  
il) -etano,
- 1-(4, 4'-nitrofenoxifenil) -1-(aliloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -etano,
- 20 1-(2, 4-diclorofenil) -1-(4-metilbenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -  
etano,
- 1-(2, 4-diclorofenil) -1-(3-fenoxibenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-il) -  
etano,
- 1-(4, 4'-clorofenoxifenil) -1-(3-fenoxibenciloximino) -2-(1, 2, 4-triazol-1-  
25 il) -etano,

- 1-(4, 4'-clorofenoxifenil)-1-(4-metilbencilamino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2, 4-diclorofenil)-1-(estiriloximino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4-bifenilil)-1-(estiriloximino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
5 1-(4, 4'-clorobifenilil)-1-(estiriloximino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4-fenoxifenil)-1-(estiriloximino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4, 4'-clorofenoxifenil)-1-(estiriloximino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2, 4-diclorofenil)-1-(2, 4-dicloroestiriloximino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
10 1-(4, 4'-clorobifenilil)-1-(2, 4-dicloroestiriloximino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4, 4'-clorofenoxifenil)-1-(2, 4-dicloroestiriloximino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
1-(3, 4-diclorofenil)-1-(2, 4-diclorobenciloximino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
15 1-(3, 4-diclorofenil)-1-(1-butoximino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
1-(3, 4-diclorofenil)-1-(1-aliloximino)-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,

Si por ejemplo se emplean como sustancias de partida el alcanolato sódico del 1-(2, 4-diclorofenil)-1-oximino-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano y el cloruro de 4-clorobencilo,  
20 el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Los oximino-etilatos a em-

plear como sustancias de partida están definidos por la fórmula general

5

(II). En esta fórmula, R representa preferiblemente halógeno (particularmente flúor, cloro y bromo), nitro y ciano; preferiblemente

también alquilo y alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi y

alquiltio de 1 a 2 átomos de carbono y haloalquilo de hasta 4 átomos de

carbono y hasta 5 átomos de halógeno, particularmente de hasta 2 áto-

10

mos de carbono y hasta 3 átomos de halógeno, iguales o diferentes,

considerándose entre los átomos de halógeno preferiblemente los de

flour y cloro; como ejemplo de haloalquilo puede mencionarse especial-

mente el trifluorometilo. R también representa preferiblemente fenilo

o fenoxi eventualmente sustituido una o varias veces con el mismo o

15

distintos sustituyentes, entre los cuales se cuentan preferentemente los

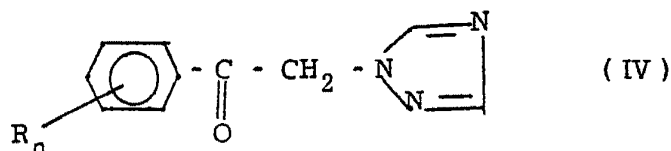
halógenos (particularmente flúor, cloro y bromo), ciano, nitro y halo-

alquilo de hasta 2 átomos de carbono y hasta 3 átomos de halógeno iguales o diferentes; entre los átomos de halógeno se consideran preferiblemente los de flúor y cloro y como ejemplo de haloalquilo puede mencionarse especialmente el trifluorometilo. El subíndice n tiene preferiblemente el significado indicado en la definición del invento. M representa preferiblemente los metales alcalinos litio, sodio y potasio. M representa preferiblemente también los siguientes grupos de amonio cuaternario: tetrabutilamonio, N-bencil-N,N,N-trimetilamonio, hexadecil-trimetilamonio, 2-hidroxietil-trimetilamonio, tetraetil-  
10 amonio, tetrametilamonio, tetra-n-propil-amonio, (ciclopropilmetil)-  
trimetilamonio, metil-trioctilamonio, N-fenil-N,N,N-trimetilamonio, N-(4-metilbencil)-N,N,N-trimetilamonio, N-bencil-N,N-dimetil-N-dodecil-amonio, N,N-dibencil-N,N-dimetil-amonio, bencildimetil-n-hexadecilamonio, bencildimetil-tetradecilamonio, bencil-tributil-amo-  
15 nio, bencil-trietil-amonio, butil-tripropil-amonio, octadecil-trimetil-  
amonio, tetrahexil-amonio, tetraoctil-amonio, tetra-pentil-amonio, tricaprilmetil-amonio y hexadecilpiridinio,  
y preferiblemente los siguientes grupos de fosfonio: tetrafenilfosfonio, hexadeciltributil-fosfonio, etil-trifenil-fosfonio, o metil-trifenil-fos-  
20 fonio.

Los oximino-etilatos de fórmula (II) aún no se conocen. Pero en general se pueden preparar en forma bien conocida haciendo reaccionar las oximas correspondientes con bases fuertes apropiadas, tales como amiduros o hidru-  
25 ros de metales alcalinos, hidróxidos de amonio cuaternario o de fos-

fonio cuaternario, en un disolvente indiferente. Las oximas que sirven de sustancia de partida para la preparación de los oximino-etilatos de fórmula (II) tampoco se conocen, y se obtienen haciendo reaccionar etanonas de fórmula

5



en la cual

R y n tienen los significados arriba indicados, con hidroxilamina en presencia de un disolvente, preferiblemente de alcoholes o alcoholes acuosos, y a una temperatura comprendida entre 10 20 y 100°C, preferiblemente entre 50 y 80°C. La hidroxilamina se utiliza preferiblemente en forma de sus sales, particularmente el hidroclo-  
10 ruro, eventualmente en presencia de un ligador de ácidos tal como el acetato de sodio. El producto se aísla procesando el producto formado durante la reacción de acuerdo con métodos usuales, eventualmente  
15 después de destilar el disolvente (véanse también los ejemplos de preparación).

Las etanonas de fórmula (IV),

empleadas como sustancias de partida, son conocidas (véase la solicitud publicada de patente de la Rep. Fed. de Alemania No. 24 31 407  
20 [Le.A 15 735 ], o se obtienen de acuerdo por los procedimientos allí descritos, por ejemplo por reacción de halocetonas correspondientes con 1,2,4-triazoles, en presencia de un ligador de ácidos (véanse

también los ejemplos de preparación). Las halocetonas necesarias para ello son conocidas (véase el Bulletin de la Société Chimique de France 1955, páginas 1363-1383). Las sustancias aún no conocidas pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos allí indicados (véanse también para ello las indicaciones de la patente estadounidense No. 3.679.697 y de la solicitud publicada de patente de la Rep. Fed. de Alemania DT-OS 20 63 857).

Como ejemplos de las oximas en que se basan los oximino-etilatos de fórmula (II) a emplear como sustancias de partida según la invención, pueden mencionarse:

10 1-(4-clorofenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2,4-diclorofenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(3,4-diclorofenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4-bromofenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
15 1-(4-nitrofenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4-clanofenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2-metilfenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2-metoxifenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2-etil-4-clorofenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
20 1-(2-etiltiofenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4-metilsulfonilfenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(2,4,5-triclorofenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4-bifenilil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4,4'-clorobifenilil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,  
25 1-(4,4'-bromobifenilil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano,

- 1-(4, 4'-nitrobifenil)-1-oximino-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4-fenoxifenil)-1-oximino-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4, 4'-clorofenoxifenil)-1-oximino-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
1-(4, 4'-bromofenoxifenil)-1-oximino-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,  
5 1-(4, 4'-nitrofenoxifenil)-1-oximino-2-(1, 2, 4-triazol-1-il)-etano,

Los halogenuros que también se han de usar como sustancias de partida, están definidos en forma general por la fórmula ( III ). En esta fórmula, R' representa preferiblemente alquilo, alquenilo y alquinilo, cada uno de hasta 4 átomos de  
10 carbono; bencilo o estirilo eventualmente sustituidos una o varias veces con un mismo o diferentes sustituyentes, entre los que se cuentan los halógenos (particularmente flúor, cloro y bromo), ciano, nitro, amino, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, fenoxi y haloalquilo de hasta 2 átomos de carbono y de hasta 3 átomos de halógeno, iguales o di-  
15 ferentes, considerándose entre los átomos de halógeno particularmente los de flúor y cloro; como ejemplo de haloalquilo puede mencionarse especialmente el trifluorometilo.

Los halogenuros de fórmula (III) son compuestos bien conocidos en la química orgánica. Como ejemplos pueden mencionarse: cloruro y bromuro de metilo, cloruro y bromuro de etilo, cloruro y bromuro de n-propilo, cloruro y bromuro de isopropilo, cloruro y bromuro de n-butilo, cloruro y bromuro de ter-  
20 butilo, cloruro y bromuro de alilo, cloruro y bromuro de 2-metilalilo, cloruro y bromuro de 4-clorobencilo, cloruro y bromuro de 2, 4-diclorobencilo, cloruro y bromuro de 2-clorobencilo, cloruro y bromuro de

3,4-diclorobencilo, cloruro y bromuro de 3-nitrobencilo,  
cloruro y bromuro de 4-metilbencilo, cloruro y bromuro de 3-fe-  
noxibencilo, cloruro y bromuro de 4-fenoxibencilo, cloruro y bromu-  
ro de 4-fenilbencilo, cloruro y bromuro de estirilo, cloruro y bro-  
5 muro de 2,4-dicloroestirilo, cloruro y bromuro de propargilo.

Para la preparación de las sales de adición de ácidos de los compuestos de fórmula ( I ) se consi-  
deran todos los ácidos tolerables desde el punto de vista fisiológico.  
Entre éstos, preferiblemente los ácidos halogenhídricos tales como los  
10 ácidos clorhídrico y bromhídrico, particularmente el ácido clorhídrico;  
los ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico, los ácidos carboxílicos e hi-  
droxicarboxílicos mono- y bifuncionales, tales como los ácidos acéti-  
co, maleico, succínico, fumárico, tartárico, cítrico, salicílico, scrbí-  
co, láctico, y los ácidos sulfónicos tales como, por ejemplo el ácido  
15 p-toluenosulfónico y el ácido 1,5-naftaleno disulfónico.

Las sales de los compuestos de fórmula ( I ) pueden obtenerse en forma sencilla según los métodos  
de formación de sales usuales, por ejemplo, disolviendo un compuesto  
de fórmula ( I ) en un disolvente inerte apropiado y agregando el ácido,  
20 por ejemplo ácido clorhídrico, y aislarse en forma conocida, por ejem-  
plo, por filtración y eventualmente purificarse por lavado con un disol-  
vente orgánico inerte.

Para la preparación de los complejos de sales metálicas de los compuestos de fórmula ( I ), inte-  
resan preferiblemente las sales de los metales de los grupos principales  
25

II a IV y de los grupos secundarios I y II y IV a VIII, pudiéndose mencionar, a título de ejemplo, el cobre, el zinc, el manganeso, el magnesio, el estaño, el hierro y el níquel. Entre los aniones de las sales se consideran aquellos que derivan de ácidos fisiológicos. Entre estos, preferentemente los ácidos halogenhídricos, tales como los ácidos clorhídrico y bromhídrico, y además los ácidos fosfórico, nítrico y sulfúrico. 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 sales metálicas se pueden aislar en forma conocida, por ejemplo, por filtración, y purificarse eventualmente por recristalización.

Para la reacción según el invento se consideran diluyentes los disolventes orgánicos inertes y entre éstos preferiblemente los éteres tales como el éter dietílico y el dioxano, los hidrocarburos aromáticos tales como el tolueno y el benceno; en ciertos casos también los hidrocarburos clorados tales como el cloroformo, el cloruro de metileno o el tetracloruro de carbono, y la hexametiltriámina del ácido fosfórico.

La temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general se trabaja entre 20 y 150°C, preferiblemente a la temperatura ambiente. En ciertos casos resulta conveniente trabajar a la temperatura de ebullición del disolvente, por ejemplo entre 60 y 100°C.

Para la realización del proce-

dimiento según la invención, se utilizan, por cada mol de oximino-etilato de fórmula ( II ), preferentemente de 1 a 3 moles de halogenuro de fórmula (III). Para aislar los productos finales, la mezcla reaccionada se libera del disolvente y el residuo se mezcla con agua y un disolvente orgánico. La fase orgánica se separa, se procesa en la forma usual y se purifica. Eventualmente se prepara la sal.

En una forma de realización preferida se procede convenientemente partiendo de un derivado de 1-fenil-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano que, en un disolvente orgánico inerte apropiado se transforma mediante un hidruro o un amídulo de metal alcalino, en el oximino-etilato de fórmula ( II ), el cual se hace reaccionar inmediatamente sin aislarlo con un halogenuro de fórmula (III), obteniéndose los compuestos según la invención de fórmula ( I ), en una etapa de trabajo, eliminándose el haluro alcalino.

De acuerdo con otra forma de realización preferida, la preparación de los oximino-etilatos de fórmula (II) y la reacción según el invento se realizan convenientemente en un sistema de dos fases, tal como hidróxido de sodio (o de potasio)/tolueno (o cloruro de metileno), agregando de 0,01 a 1 mol de un catalizador de transferencia de fases, tal como los compuestos de amonio o de fosonio, formándose en la fase orgánica, o en la superficie límite, los etilatos, que se hacen reaccionar con los halogenuros que se encuentran en la fase orgánica.

Las sustancias activas según el invento presentan acción fungitóxica intensa. En las concentraciones

necesarias para combatir los hongos. No dañan las plantas de cultivo. Por estas razones son apropiadas para ser usadas, como protectores de plantas, para combatir los hongos. Los agentes fungitóxicos se utilizan en la protección de plantas para combatir Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Las sustancias activas según el invento tienen un amplio espectro de actividad y pueden utilizarse contra los hongos parasitarios que atacan las partes aéreas de las plantas, contra los que atacan las plantas desde el suelo y contra los agentes fitopatógenos transmisibles por las semillas, son particularmente eficaces contra los hongos parasitarios de las partes aéreas de las plantas.

Como protectores de plantas, las sustancias activas según el invento pueden emplearse con resultados particularmente buenos para combatir variedades de Venturia, tales como el agente de la costra del manzano (*Fusicladium dendriticum*), variedades de *Podosphaera*, tales como el agente del añublo verdadero del manzano (*Podosphaera Leucotricha*), y para combatir enfermedades de los cereales, tales como el añublo de los cereales y el añublo de la cebada.

Además ha de señalarse la acción en su parte sistémica de estas sustancias. Así, se logran proteger las plantas contra el ataque de los hongos, suministrando la sustancia activa a las partes aéreas de las plantas a través del suelo y las raíces.

Aplicados como desinfectantes de semillas, desinfectándolas en su superficie, los compuestos según la invención son eficaces contra las enfermedades de las plantas provocadas por los hongos y transmisibles por las semillas, por ejemplo contra la enfermedad de las estrías de la cebada, y también en forma sistémica contra los agentes fitopatógenos del interior de las semillas, tales como el ustilago del trigo y el de la cebada. Además, con la desinfección de las semillas se consigue un efecto protector sistémico contra las infecciones de las yemas causadas por hongos, por ejemplo contra el añublo (mildiu).

Como protectores de plantas, las sustancias activas según el invento pueden emplearse para el tratamiento de las semillas, del suelo o de las partes aéreas de las plantas.

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 en 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.

Estas formulaciones se pro-

ducen 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, vale decir, emulgentes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilizarse agua como diluyente pueden emplearse también, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración

esencialmente como disolventes líquidos; los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno, el tolueno, el benceno o los alquilnaftalenos; los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, los cloroetilenos o el cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos, tales como el ciclohexano o las parafinas, por ejemplo las fracciones de petróleo; los alcoholes, tales como el butanol o el glicol, y sus éteres y ésteres; las cetonas, tales como la acetona, la metilacetona, la metilisobutilcetona o la ciclohexanona; los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo y el agua. Entre los diluyentes o vehículos gaseosos licuados, entendiéndose como tales aquellos líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo los gases impelentes de aerosoles, tales como los hidrocarburos halogenados, así como el butano, el propano, el nitrógeno y el dióxido de carbono. Entre los vehículos sólidos, harinas de minerales naturales, tales como los caolines, las arcillas, el talco, la creta, el cuarzo, la atapulguita, la montmorillonita o la tierra de diatomeas, y harinas de minerales sintéticos,

tales como la sílice altamente dispersa, la alúmina y los silicatos.

Entre los vehículos sólidos para granulados; las piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como la calcita, el mármol, la piedra pómez, la sepiolita, la dolomita, así como los granulados sintéticos de  
5 harinas inorgánicas 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 polioxetileno con ácidos grasos, los éteres de polioxietileno y alcoholes  
10 grasos, por ejemplo los éteres alquilarilpoliglicólicos, los alquilsulfonatos, los alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de proteínas, y entre los agentes dispersantes, por ejemplo, las lejías de desecho de lignina-sulfito y la metilcelulosa.

En las formulaciones pueden  
15 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.

Pueden emplearse colorantes  
20 tales como los pigmentos inorgánicos, por ejemplo 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.

25 Por lo general, las formula-

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

5 Las sustancias activas pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematodocidas, herbicidas, agentes protectores contra las aves, reguladores del crecimiento, sustancias nutritivas de las plantas y acondicionadores del suelo.

10 Las sustancias activas pueden aplicarse como tales, como formulaciones o en formas de aplicación preparadas a partir de éstas 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 de las semillas en seco, en húmedo, en mojado, en suspensión o  
15 por incrustación.

Empleando los fungicidas para el tratamiento de las hojas, las concentraciones de las sustancias activas en las formas de aplicación pueden variar dentro de un margen amplio, en general entre 0,1 y 0,00001 % preferiblemente entre 0,05 y  
20 0,0001 % en peso.

Para el tratamiento de semillas se necesitan, en general cantidades de sustancia activa comprendidas entre 0,001 y 50 g, preferentemente entre 0,01 y 10 g por kg de semi-  
25 llas.

Para el tratamiento del suelo se necesitan cantidades de sustancia activa comprendidas entre 1 a 1000 g, particularmente entre 10 y 200 g por m<sup>3</sup> de tierra.

Las múltiples posibilidades de aplicación surgen de los ejemplos siguientes.

Ejemplo A.

Ensayo con *Podosphaera* (manzano) /acción protectora

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

Emulgente: 0,3 partes en peso alquilaril-poliglicol-éter

10 Agua: 95,0 partes en peso.

Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la concentración deseada en el caldo rociable, con la cantidad de disolvente indicada y el concentrado se diluye con la cantidad indicada de agua que contiene los aditivos mencionados.

15 La formulación líquida se rocía sobre manzanos jóvenes nacidos de semillas, que han desarrollado de 4 a 6 hojas, hasta que se formen gotas. Las plantas permanecen en un invernáculo durante 24 horas a 20°C y a una humedad relativa del aire del 70 %. Subsiguientemente se inoculan espolvoreándolas con conidios  
20 del agente del añublo del manzano (*Podosphaera leucotricha*) y se llevan a un invernáculo a una temperatura de 21 a 23°C y una humedad relativa del aire del 70 % aproximadamente.

A los 10 días de la inoculación se determina el ataque producido en las plantitas nacidas de semillas.  
25 Las calificaciones resultantes se expresan en % de ataque. 0 % significa

ausencia de ataque y 100 %, que las plantas se encuentran totalmente atacadas.

Al los 10 días de la inoculación se determina el ataque en los manzanos nacidos de semillas. Las calificaciones obtenidas se expresan en porcentajes de ataque.  
5 0 % significa que no hubo ataque; 100 % significa que las plantas están totalmente atacadas.

Se determinan las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados. En este ensayo, por ejemplo, los compuestos según los ejemplos de preparación Nos. 2, 3, 1,  
10 presentan un efecto muy bueno netamente superior al de los compuestos del estado de la técnica.

Ejemplo B.

Ensayo con Fusicladium (manzano) / acción protectora

15 Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona  
Emulgente: 0,3 partes en peso de alquilaril-poliglicol-éter  
Agua: 95,0 partes en peso

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

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 plan-  
25

tas permanecen durante 24 horas en un invernáculo a 20°C y a una humedad relativa del aire del 70 %. A continuación se inoculan con una suspensión acuosa de conidios del hongo agente de la costra del manzano (*Fusicladium dendriticum*) y se incuban durante 18 horas en una cámara húmeda a 18-20°C y una humedad relativa del aire del 100 %.

Las plantas vuelven a dejarse en el invernáculo por 14 días. A los 15 días de la inoculación se determina el ataque en los manzanos nacidos de semillas. Las calificaciones obtenidas se expresan en porcentajes de ataque. 0 % significa que no hubo ataque; 100 % significa que las plantas están totalmente atacadas.

Se determinan las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados. En este ensayo, por ejemplo, los compuestos según los ejemplos de preparación Nos. 3, 1, presentan un efecto muy bueno netamente superior al de los compuestos del estado de la técnica.

Ejemplo C.

Ensayo de tratamiento de los brotes/añublo de los cereales /acción protectora (micosis destructora de hojas)

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 alquilarilpoliglicol-éter y se agregan 975 partes en peso de agua. Se diluye el concentrado con agua hasta la concentración final deseada del caldo rotable.

Para ensayar la eficacia

5 protectora se pulveriza el preparado de sustancia activa sobre plantas jóvenes de cebada de la variedad Amsel en el estado de desarrollo de una hoja hasta la formación de rocío. Después del secado superficial, las plantas de cebada se espolvorean con esporos de *Erysiphe graminis* var. hordei.

Al cabo de 6 días de mantener las plantas a una temperatura de 21 a 22°C y a una humedad del aire de 80 a 90 %, se evalúa la existencia de pústulas de añublo en las plantas. El grado de ataque se expresa en porcentaje con respecto al ataque de las plantas testigo no tratadas, significando 0 % ningún ataque y 10 100 % el mismo grado de ataque que en las plantas testigo no tratadas. La sustancia activa es tanto mas eficaz cuanto menor sea el ataque por el añublo.

Se determinan las sustancias activas, sus concentraciones en el caldo rociable y los grados de ataque. 15 En este ensayo, por ejemplo, los compuestos según los ejemplos de preparación Nos. 2, 3, 1, 4 presentan un efecto muy bueno, netamente superior al de los compuestos conocidos por el estado de la técnica.

Ejemplo D.

20 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 se hace en forma de polvo desinfectante de semillas, que 25 se elabora por dilución de la sustancia activa respectiva con una mezcla

de partes en peso iguales de talco y tierra de infusorios, formando un polvo fino de la concentración deseada de sustancia activa.

5 Para el tratamiento de las semillas de cebada se las agita con la sustancia activa diluída, en un frasco de vidrio cerrado. 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 Frühstorfer y una parte en volumen de arena de cuarzo. La germinación y la brotadura ocurren en condiciones favorables en invernáculo. A los 7 días de la siembra, cuando las plantas de  
10 cebada han desarrollado 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, y 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.

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

20 Se determinan las sustancias activas, sus concentraciones en el desinfectante de semillas, la cantidad aplicada y el ataque del añublo en %. En este ensayo, por ejemplo, los compuestos según los ejemplos de preparación Nos. 3, 4, presentan una acción muy buena netamente superior a la de los compuestos conocidos por el estado de la técnica.  
25

Ejemplo E.

Ensayo con desinfectante de semillas / enfermedad de las estrías de la cebada (micosis originada en las semillas).

5 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 que tiene la concentración de sustancia activa deseada.

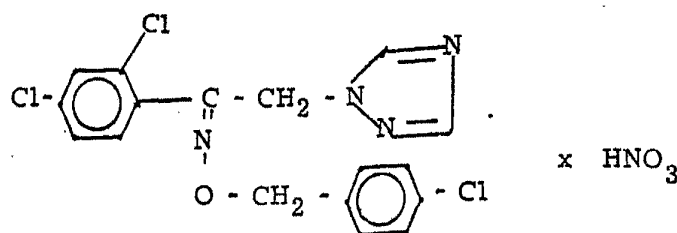
10 Para la desinfección se agitan en un frasco de vidrio cerrado, las semillas de cebada, naturalmente infestadas con *Drechslera graminea* (= *Helminthosporium gramineum*), con el preparado para desinfección. Las semillas se exponen durante 10 días sobre discos de papel de filtro húmedos colocados en cajas de Petri cerradas, a una temperatura de 4°C en heladera, iniciándose con esto la germinación de la cebada y eventualmente también  
15 la de las esporas del hongo. Subsiguientemente se siembran 2 x 50 granos de cebada pregerminada a una profundidad de 2 cm en tierra universal de Frühstorfer 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  
20 los síntomas típicos de la enfermedad de las estrías.

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  
25 estén enfermas.

Se determinan las sustancias activas, sus concentraciones en el desinfectante, las cantidades de desinfectante aplicadas y el número de plantas enfermas. En este ensayo, por ejemplo, el compuesto según el ejemplo de preparación No. 3 presenta una acción muy buena, netamente superior a la de los compuestos conocidos por el estado de la técnica.

Ejemplos de preparación.

Ejemplo 1.



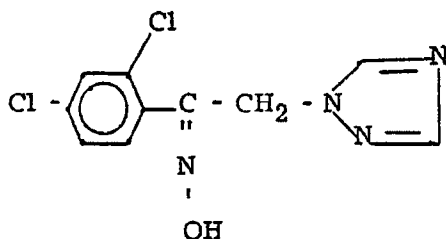
10 13,8 g (0,05 mol) de 1-(2,4-diclorofenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano se agregan a una mezcla de 100 ml de solución concentrada de hidróxido de sodio (al 45 %), 100 ml de tolueno y 3 g de yoduro de tetrabutilamonio, y se mezclan con 25 g (0,15 mol) de cloruro de 4-clorobencilo durante 20

15 horas a la temperatura ambiente. Seguidamente se separa la fase orgánica, se la lava dos veces con 100 ml de una solución saturada de cloruro de sodio, se seca sobre sulfato de sodio y se concentra destilando el disolvente en vacío. El residuo se disuelve en 100 ml de n-butanol y se le agregan de a gotas 3,2 g de ácido nítrico concentrado (al 98 %).

20 Se deja en reposo durante 15 horas a 0°C y se separa el precipitado

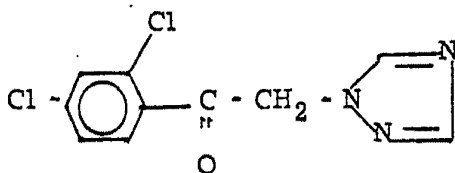
crystalino formado por filtración al vacio. Se obtienen 7 g (30,5 % de la teoría) del nitrato del 1-(2,4-diclorofenil)-1-(4-clorobenciloximino)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano, de punto de fusión 130-135°C (descomposición).

5 Preparación de las etapas previas



106,8 g (0,44 mol) de

1-(2,4-diclorofenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etan-1-ona se disuelven en 780 ml de etanol; se agregan 48 g de hidrocioruro de hidroxilamonio y se calienta a reflujo durante 5 horas. Luego se agregan 1000 ml de agua a la mezcla reaccionada y se filtra. Se obtienen 51 g (45 % de la teoría) de 1-(2,4-diclorofenil)-1-oximino-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etano, de punto de fusión 165-170°C.



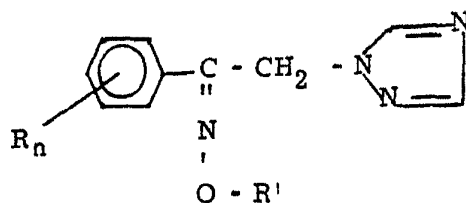
15

269 g (1 mol) de ω-bromo-

2,4-dicloroacetofenona se disuelven en 250 ml de acetonitrilo. Esta solución se agrega de a gotas a una suspensión de 69 g (1 mol) de 1,2,4-triazol y 150 g de carbonato de potasio en 2 litros de acetonitrilo que hierve a reflujo. Después de calentar a reflujo durante 20 horas, la sus-




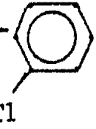

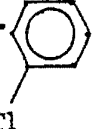


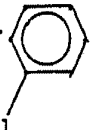

pensión enfriada se filtra, el filtrado se libera del disolvente y el residuo se recoge en éster acético, se lava con agua, se deshidrata con sulfato de sodio y se libera del disolvente. El residuo de éster acético cristaliza al agregar isopropanol. Después de recrystalizar en li-  
 5 groína/isopropanol se obtienen 154 g (60 % de la teoría) de ω-(1, 2, 4-triazol-1-il)-2, 4-dicloroacetofenona, de punto de fusión 117°C.



En forma correspondiente se obtienen los siguientes compuestos de fórmula general



10





Ejem- plo No.	R <sub>n</sub>	R'	Punto de fusión (°C)
2	2, 4-Cl <sub>2</sub>		135-37 (desc.) (x HNO <sub>3</sub> )
3	2, 4-Cl <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	145-46 (desc.) (x HCl)
4	2, 4-Cl <sub>2</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	108-12
5	2, 4-Cl <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65-72
6	2, 4-Cl <sub>2</sub>		160 (desc.) (x HNO <sub>3</sub> )



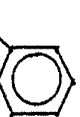
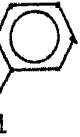
Ejem- plo No.	R <sub>n</sub>	R'	Punto de fusión (°C)
7	2,4-Cl <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	90-92 (x HNO <sub>3</sub> )
8	4-O-  -Cl	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	154-156 (x HNO <sub>3</sub> )
9	4-O-  -Cl	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	53-55
10	4-O-  -Cl	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	110-118
11	4- 	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	129-130
12	4- 	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	129-130
13	4-  -Cl	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	166
14	4-O- 	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	142-144 (x HNO <sub>3</sub> )

Ejem- plo No.	R <sub>n</sub>	R'	Punto de fusión (°C)
15	2,5-Cl <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	158-160 (x HCl)
16	3,4-Cl <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -  -Cl	120-121

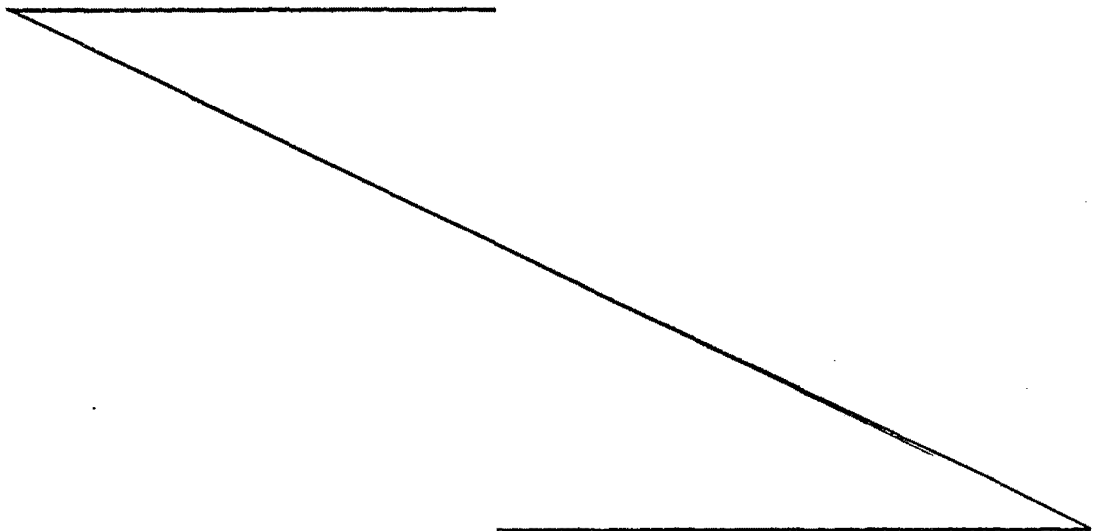
Además, los compuestos citados a continuación, de fórmula general (I), pueden sintetizarse en forma similar.

5

R <sub>n</sub>	R'
2,4-Cl <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
2,4-Cl <sub>2</sub>	-H <sub>2</sub> C-  -Cl
2,4-Cl <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -  -NO <sub>2</sub>
2,4-Cl <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -C≡CH
3,4-Cl <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
3,4-Cl <sub>2</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
4-NO <sub>2</sub> -  -	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
4-Cl-  -	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

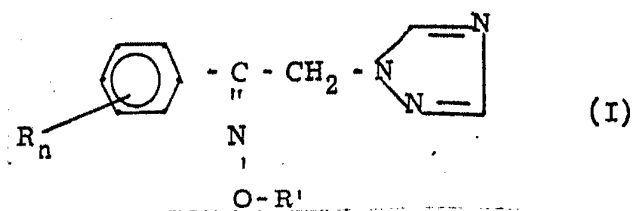
$R_n$	$R'$
4-Cl- 	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
4-  -O-	-CH <sub>2</sub> -  -Cl
4-Br	-CH <sub>2</sub> -  -Cl

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

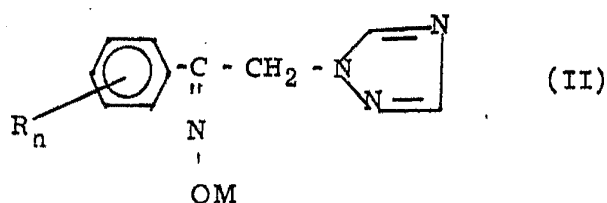


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar oximino-triazolil-etanos, de fórmula general:



5 en la cual R representa halógeno, alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfonilo, haloalquilo, nitro, ciano, fenilo, eventual-  
mente sustituido o fenoxi eventualmente sustituido; R', es  
alquilo, alqueniilo, alquinilo, bencilo eventualmente sustituido  
o estirilo eventualmente sustituido, y n, un número entero  
10 de 0 a 3, sus sales de adición de ácidos y sus complejos de sa-  
les metálicas compatibles desde el punto de vista fisiológico;  
caracterizado porque se hacen reaccionar las sales de oximas  
de fórmula



15 en la cual R y n tienen los significados arriba indicados y  
M representa un metal alcalino, un grupo de amonio cuaternario  
o un grupo de fosfonio cuaternario, con un halogenuro de fór-  
mula



(III), .

en la cual R' tiene los significados arriba indicados y Hal representa cloro o bromo, en presencia de un diluyente a temperaturas entre 20 y 150°C, y los compuestos obtenidos se transforman eventualmente por reacción con ácidos, en aductos de ácido, o por reacción con sales metálicas, en los complejos metálicos correspondientes.

2.- Procedimiento para preparar oximino-triazoliletanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 35 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 ABR. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
p.p. Firmado: Alejandro Calle López

