

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

11

21

22

NUMERO	480.584
FECHA DE PRESENTACION	24 ABR. 1979

A1

PATENTE DE INVENCION

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

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
48493/78	24 Abril 1978	JAPON

47 FECHA DE PUBLICIDAD	54 CLASIFICACION INTERNACIONAL	55 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 109/04 // A01N 9/20, 9/24	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DERIVADOS DE LA N-BENZOIL-N'-HALOGENOALQUILIDENHIDRACINA"

71 SOLICITANTE (ES)
KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
TOKYO (JAPON) 8 Horidome-cho 1-chome, Nihonbashi, Chuo-ku

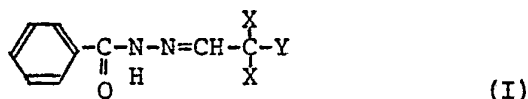
72 INVENTOR (ES)
D. Katsumichi AOKI, D. Takafumi SHIDA, D. Satoru KUMAZAWA, D. Masashi OHTSURU y D. Shiro YAMAZAKI

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. Alfonso Durán Olivella

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de unos nuevos derivados de la N-benzoyl-N'-halogenoalkylidenehidrazina, representados por la siguiente fórmula general (I), refiriéndose asimismo la Patente a su preparación y a fungicidas agrícolas o para horticu-
5. tura que comprenden dichos derivados



10. (en la cual X representa Cl o Br, Y representa H, F, Cl, Br, CH₃ o CHClCH₃, siempre que cuando X es Cl, Y es el otro elemento distinto de Cl).

Hasta el momento se han conocido un gran número de compuestos que utilizan benzolhidrazina sustituida.

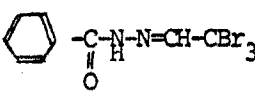
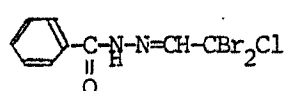
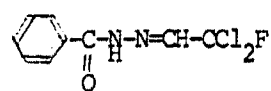
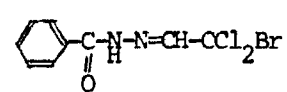
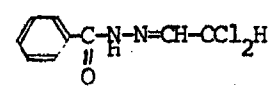
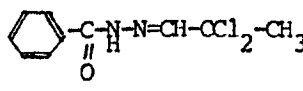
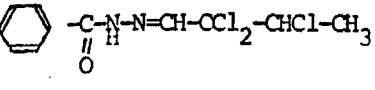
15. Algunos compuestos son también conocidos por ser productos de reacción de la benzolhidrazina y de los halógenoalcanales. Por ejemplo, se describe la N-benzoyl-N'-Tricloroethylenhidrazina en el The Journal of Pharmacology 85, (3) 181 (1965). La N-benzoyl-N'-trifluoroethylenhidrazina ha sido
20. dada a conocer en los Chemical Abstracts 82, 112112 (1975). Sin embargo, estos informes están dirigidos solamente a las reacciones para preparar los compuestos pero no se refieren en absoluto a su acción antihongos utilizada como pesticida o fungicida en la agricultura u horticu-
tura.

25. En la presente invención se han sintetizado unos nuevos derivados del N-benzoyl-N'-halogenoalkylidenehidrazina y como resultado de amplia investigación, se ha descu-

bierto que dichos derivados muestran una excelente eficacia como fungicida agrícola y para horticultura. La presente invención se lleva a cabo en base al descubrimiento antedicho.

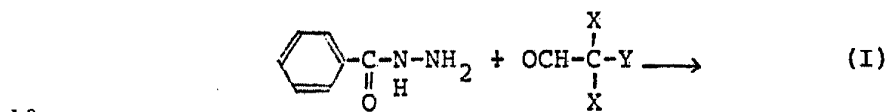
5. Como ejemplos típicos de los compuestos según la presente invención se indican los siguientes en la tabla 1.

Tabla 1

Compuesto Nº	Fórmula estructural	Nombre	Punto de fusión	Rendimiento
10.	1 	N-benzoyl-N'-(2,2,2-tribromoetilideno)hidrazina	168-9°C (descompuesto)	91 %
	2 	N-benzoyl-N'-(2,2-dibromo-2-cloroetilideno)hidrazina	178°C (descompuesto)	57 %
15.	3 	N-benzoyl-N'-(2,2-dicloro-2-fluoro-etilideno)hidrazina	170-1°C (descompuesto)	8.4%
	4 	N-benzoyl-N'-(2-bromo-2,2-dicloroetilideno)hidrazina	184°C (descompuesto)	99 %
20.	5 	N-benzoyl-N'-(2,2-dicloroetilideno)hidrazina	150-1°C (descompuesto)	50 %
	6 	N-benzoyl-N'-(2,2-dicloro-propilideno)hidrazina	243-4°C (descompuesto)	10 %
25.	7 	N-benzoyl-N'-(2,2,3-tricloro-butilideno)hidrazina	153-4°C (descompuesto)	82 %

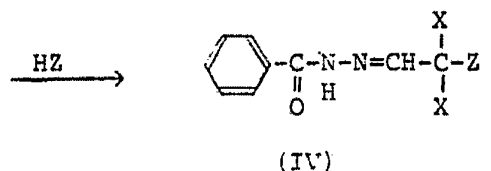
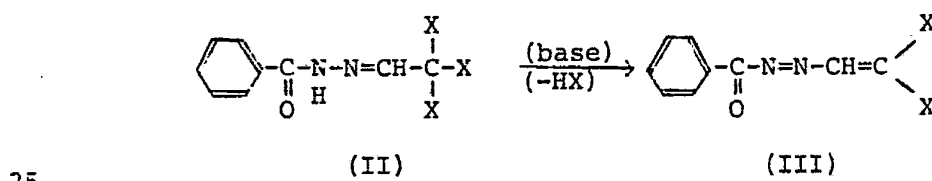
Los compuestos de acuerdo con la presente invención pueden ser preparados, por ejemplo, por los dos siguientes métodos.

El primer método se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente fórmula de reacción de tipo básicamente conocido:



Es decir, los derivados se pueden conseguir fácilmente por interacción de la benzolidazina y los correspondientes halógenoalcanales o acetales de los mismos en benceno, en reflujo o en ácido acético a temperatura ambiente.

El segundo método utiliza una nueva reacción descubierta por los inventores de la presente Patente y posee la ventaja en caso en que no se pueda utilizar el primer método a causa de que un halogenoacetaldehído es del tipo difícil de conseguir. La reacción es factible del modo siguiente:



(en las cuales X representa Cl o Br y Z representa F, Cl o Br). Es decir, un compuesto que sirve como base, por ejemplo acetato de potasio, formato sódico o trietilamina, se hace reaccionar con el N-benzoil-N'-trihalogenoetilidenedihidrazina expresado por la fórmula general (II) para proporcionar un producto de hidrohalegenado (1-benzoilazo-2,2-dihalegenetileno expresado por la fórmula general (III)), seguido de una añadidura de haleuro de hidrógeno (H-Z) diferente del haleuro de hidrógeno liberado en la reacción de deshalegenación para conseguir el producto de la fórmula general (IV).

La síntesis será particularmente ilustrada por los siguientes ejemplos de síntesis.

Ejemplo de síntesis 1

15. Síntesis del N-benzoil-N'-(2,2,2-tribromoetilideno)hidrazina (Compuesto nº 1):

1,4 gramos de benzohidrazina y 4,2 gramos de bromal se añadieron a 20 ml de benceno, seguido de un reflujo de 3 horas. Después del enfriamiento, los cristales precipitados se recogieron por filtrado y se recrystalizaron a partir de acetona.

Rendimiento: 3,6 g (91 % del teórico)

M.P.: 168-92C (descompuesto)

IR (KBr): 3160,3020,1650 cm^{-1}

25. Ejemplo de síntesis 2

Síntesis del N-benzoil-N'-(2,2,3-triclorobutilideno)hidrazina (Compuesto nº 7):

Se añadieron 1,4 g de benzohidrazina y 2,6 g de

2,2,3-triclorobutilaldehído a 20 ml de benceno y se sometieron a reflujo durante 3 horas.

Rendimiento: 2,4 g (82 % del teórico)

M.P.: 153-4°C (descompuesto)

5. IR (KBr): 3200, 3050, 1655 cm^{-1}

Ejemplo de síntesis 3

Síntesis del N-benzoil-N'-(2-bromo-2,2-dicloroetilideno) hidrazina (Compuesto Nº 4):

Se disolvieron 14 g de N-benzoil-N'-(2,2,2-tricloroetilideno) hidrazina en 350 ml de acetona, a la cual se habían añadido 5,0 g de formato sódico, siguiendo la agitación a temperatura ambiente durante 2 horas para conseguir una mezcla de reacción roja. La acetona se separa por destilación a presión reducida y los residuos se sometieron a la extracción con benceno. La capa de benceno se lavó con agua, se secó y se sometió a destilación para eliminar el disolvente para conseguir 9,7 g de 1-benzoilazo-2,2-dicloroetileno rojo oscuro y aceitoso (80% del teórico).

10.

15.

Esa sustancia tiene un punto de ebullición de 144-6°C (5,5 mmHg), es destilable y se cristalizó en forma de cristales en placa rojo oscuro con un punto de fusión de 50-1°C.

20.

IR (lámina líquido): 1710 cm^{-1}

MS: M^+ m/e 228 (2-Cl)

25. NMR (CCl_4): δ (ppm), 6,85-7,20 (3H,m), 7,0 (1H.S),
7,20-7,65 (2H,m)

Análisis elemental:

Hallado: C 47,6%, H 2,6%, N 12,2%, Cl 30,6%

Calculado para $C_9H_6Cl_2N_2O$: C 47,3%, H 2,6%,
N 12,2%, Cl 30,7%

5. Cuando se añadió una solución acuosa al 10% de ácido bromídrico a 406 mg del benzoilazodicloroetileno así conseguido, el color rojo de la sustancia palideció inmediatamente con la precipitación correspondiente de cristales blancos. Los cristales se recogieron por filtrado y se lavaron con agua para obtener el compuesto nº 4.

Rendimiento: 542 mg (99% del teórico)

10. M.P.: 184°C (descompuesto)

IR (KBr): 3200, 3000, 1655 cm^{-1}

Ejemplo de síntesis 4

Síntesis del N-benzoil-N'-(2,2-dicloro-2-fluoroetilideno) hidrazina (Compuesto nº 3):

15. Se añadieron a 1,53 g de 1-benzoilazo-2,2-dicloroetileno conseguido por la reacción mostrada en el ejemplo de síntesis 3, 25 ml de ácido fluorhídrico al 48% a temperatura ambiente, seguido de una agitación durante 30 minutos. Los cristales resultantes se recogieron por filtrado
20. y se lavaron con agua para conseguir 1,23 g de cristales en bruto. El producto en bruto que estaba contaminado con N-benzoil-N'-(2,2,2-tricloroetilideno) hidrazina se trató con formato sódico para eliminar el contaminante en forma de 1-benzoilazo-2,2-dicloroetileno y luego se recrystalizó a
25. partir del benceno.

Rendimiento: 0,14 g (84% del teórico)

M.P.: 170-1°C (descompuesto)

IR (KBr): 3200, 3050, 1660, 980 cm^{-1}

Ejemplo de síntesis 5

Síntesis del N-benzoil-N'-(2,2-dibromo-2-cloroetilideno) hidrazina (Compuesto nº 2):

- Se disolvieron 3,0 g de N-benzoil-N'-(2,2,2-tribromoetilideno) hidrazina (Compuesto nº 1) en 100 ml de acetona, a la cual se añadieron adicionalmente 1,0 g de formato sódico, seguido de agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. Las sales disolubles se eliminaron con filtrado y la acetona se separó por destilación proporcionando 1-benzoilazo-2,2-dibromoetileno de color rojo oscuro y aceitoso.

Rendimiento: 2,1 g (89% del teórico)

IR (lámina líquida): 1710 cm^{-1}

- Se añadieron a 1,5 g del benzoilazodibromoetileno así conseguido 25 ml de solución de ácido clorhídrico en agua al 36% para reacción a temperatura ambiente. Los cristales blancos resultantes se recogieron por filtrado y se recristalizaron a partir de acetona para conseguir el compuesto nº 2.

Rendimiento: 0,95 g (57% del teórico)

M.P.: 178°C (descompuesto)

IR (KBr): 3200, 3050, 1655 cm^{-1}

- Estos compuestos conseguidos por ejemplos de síntesis pueden utilizarse convenientemente puesto que adoptan la forma de un polvo, polvo humectable, emulsión o líquido mezclándolos con un portador adecuado (diluyente).

De hecho, cuando se aplican como agentes de control de enfermedades de plantas en agricultura u horticultu-

tura, los compuestos de acuerdo con la invención se pueden mezclar, si se requiere, con cualesquiera aditivos adecuados tales como un extendedor, emulsificante, agentes humectantes, agentes adhesivos y similares para asegurar el efecto del agente.

5. El compuesto o agente se puede utilizar en combinación con otros fungicidas o con mezcla con los mismos, con insecticidas o fertilizantes, puesto que no muestra tendencia alguna a sufrir descomposición o modificación o de descomponer o modificar otros compuestos.

10. Los siguientes ejemplos muestran la invención pero no se deben comprender como limitaciones de la invención puesto que los tipos de portador (diluyente) y aditivos así como sus proporciones de mezcla y componentes efectivos se pueden cambiar o modificar sin salir del campo y espíritu de la presente invención.

Ejemplo 1

Polvo:

20.	{	Compuesto N ^o 1	3 partes (en peso)
		Arcilla	40 partes
		Talco	57 partes

El compuesto de la formulación anterior se mezcló y se redujo a polvo que se puede utilizar para espolvoreo.

-

-

-

-

-

-

Ejemplo 2

Polvo humectable:

5. { Compuesto Nº 2 50 partes (en peso)
 { Acido alkilnaftalen-
 { sulfónico sódico 3 partes
 { Acido ligninsulfó-
 { nico sódico 4 partes
 { Tierra de diatomeas 43 partes

10. La composición de la formulación anterior se mezcló y se redujo a polvo que se utilizó como polvo humectable por dilución con agua.

Finalmente, se describen ejemplos biológicos experimentales que muestran la excelente eficacia fungicida según la presente invención.

Ejemplo experimental 1

15. Prueba del control del secado o tristeza del arroz ("Rice blast") (Pyricularia oryzae) por prueba de maceta.

20. Un polvo humectable, obtenido como en el ejemplo 2, diluido en agua y suspendido en la misma en una concentración predeterminada, se roció sobre plántulas de arroz (variedad: Sasanishiki) de fase de cuatro hojas cultivado en botes sin brillo de 10 cm de diámetro, de manera que las hojas se humectaban de manera adecuada con la suspensión. Después del secado de las hojas, se inoculó una suspensión de esporas de Pyricularia oryzae por rociado y las semillas inoculadas se
25. mantuvieron en condiciones de elevada humedad y a temperatura de 27-28°C. Cuatro días después de la inoculación, el número de lesiones en las hojas se comprobó según la siguiente base estándar:

Una hoja superior/plántula, 20 plántulas/maceta y 3 macetas/tratamiento.

La proporción de inhibición de la enfermedad se calculó del modo siguiente:

5. Proporción de inhibición (%) =

$$= \left(1 - \frac{\text{número total de lesiones en las hojas tratadas}}{\text{número total de lesiones en hojas no tratadas}}\right) \times 100$$

Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

10.	Compuesto de pruebas nº 1	Concentración (ppm)	Nº total de lesiones	Proporción de inhibición de la enfermedad (%)	Fitotoxicidad
	1	500	16	98.1	Nulo
15.	2	"	0	100	"
	3	"	0	100	"
	4	"	19	97.7	"
	5	"	0	100	"
	6	"	86	89.7	"
20.	7	"	27	96.8	"
	No tratada	-	835	-	-

Ejemplo experimental 2

25. Prueba de efecto de control del manchado de las hojas ("leaf spot") de Helminthosporio (Cochliobolus miyabeanus) en planta de arroz mediante prueba en maceta.

Se diluyó un polvo humectable según el ejemplo 2 con agua y se suspendió en la misma en una concentración

- predeterminada y se roció sobre plántulas jóvenes de planta de arroz acuática de fase de cuatro hojas, cultivada en botes sin brillo de 10 cm. de diámetro de manera que las hojas se humectaron adecuadamente con la suspensión. Después del secado de las hojas, se inoculó una suspensión de esporas de Cochliobolus miyabeanus por rociado y se mantuvieron las semillas inoculadas en condiciones de elevada humedad a 27-28°C. Después de cuatro días de la inoculación, el número de lesiones se comprobó con las hojas de la manera siguiente:

Una hoja superior/plántula, 20 plántulas/maceta y 3 macetas/tratamiento.

La proporción de inhibición de la enfermedad se calculó a base de la siguiente ecuación:

Proporción de inhibición (%) =
$$\left(1 - \frac{\text{número total de lesiones en hojas tratadas}}{\text{número total de lesiones en hojas no tratadas}}\right) \times 100$$

Los resultados de la prueba se muestran en la tabla inferior 3.

Tabla 3

20.	Compuesto probado No 1	Concentración (ppm)	No total de lesiones	Proporción de inhibición de la enfermedad	Fitotoxicidad
	1	500	25	97.6	Nulo
	2	"	0	100	"
	3	"	0	100	"
	4	"	37	96.5	"
25.	5	"	0	100	"
	6	"	58	94.5	"
	7	"	28	97.4	"
	No tratado	-	1065	-	-

Ejemplo experimental 3

Prueba para el control del mildiu Downy (Pseudo-peronospora cubensis) en pepinos:

- Un polvo humectable tal como el conseguido en el
5. ejemplo 2 se diluyó y suspendió en agua en una concentración predeterminada y se roció sobre plantas de pepinos en la fase de dos hojas, (variedad: Sagami Hanjiro, una planta/maceta, 3 macetas/cultivo tratado) habiéndose cultivado en botes sin brillo de 10 cm. de diámetro. Después de secar
10. las hojas sometidas a rociado, se preparó una suspensión de Pseudoperonospora cubensis obtenida lavando las hojas inoculadas con agua destilada y se inoculó por rociado, siguiendo el mantenimiento a elevada humedad y en condiciones de 22-23°C durante 24 horas y luego se dejó permanecer en un
15. invernadero. Cinco días después de la inoculación, se comprobaron las hojas para determinar el grado promedio de infección por hoja con respecto a una hoja/maceta y 3 macetas/cultivo tratado, en las siguientes bases normalizadas.

Norma de comprobación:

20.	Grado de infección	Grado de enfermedad
	0	No infectadas en absoluto.
	0.5	Infectadas en menos de 10% de la superficie de la hoja inoculada.
	1	Infectada hasta 10-20% de la superficie de la hoja inoculada.
25.	2	Infectada a 20-40% de la superficie de la hoja inoculada.
	3	Infectada a 40-60% de la superficie por hoja inoculada.

- 4 Infectada a 60-80% de la superficie de la hoja inoculada.
- 5 Infectada a más de 80% de la superficie de la hoja inoculada.

5. Los resultados de la prueba se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

Compuesto probado nº	Concentración (ppm)	Grado promedio de infección	Fitotoxicidad
10. 1	500	0	Nulo
2	"	0	"
3	"	0	"
4	"	0	"
5	"	0.5	"
6	"	0	"
15. 7	"	0	"
No tratadas	-	3	-

Ejemplo experimental 4

Pruebas en el efecto de control del anieblado

20. tardío ("Late Blight" (Phytophthora infestans) en tomates:

 Se diluyó un polvo humectable según el ejemplo 2 y se suspendió en agua con una concentración predeterminada y se roció en plántulas jóvenes de plantas de tomate en la fase de cuatro hojas (variedad: Fukuju nº 2, una planta/ maceta, 3 macetas/cultivo tratado) cultivados en botes no brillantes de 10 cm. de diámetro. Después de secar las hojas rociadas, se preparó una suspensión de esporas de Phytophthora infestans obtenida por lavado de los tubércu-

- los de la patata inoculadas con agua destilada, rociándose a efectos de inoculación sobre las hojas tratadas químicamente de la planta de tomate, seguido del mantenimiento a 20-22°C durante dos días en un recinto húmedo y permitiendo después su permanencia en un invernadero. Cuatro días después de la inoculación se comprobó según la misma norma que en el ejemplo 3 para determinar el grado promedio de infección por planta. Los resultados de la prueba se muestran en la tabla 5.

10.

Tabla 5

Compuesto comprobado nº	Concentración (ppm)	Grado promedio de infección	Fitotoxicidad
1	500	0.5	Nulo
2	"	0	"
15. 3	"	0	"
4	"	0.5	"
5	"	0	"
6	"	0.5	"
7	"	0	"
20. No tratada	-	5	-

Ejemplo experimental 5

Prueba del control de la roya ("Brown Rust")

(Puccinia racondita) en el trigo:

25. Se diluyó un polvo humectable, conseguido como en el ejemplo 2 con agua y se suspendió en la misma en una concentración predeterminada y se roció sobre plántulas jóvenes de trigo de la variedad de tres hojas (variedad:

Norin nº 64, 16 plántulas/maceta) cultivadas en macetas o botes sin brillo de 10 cm. de diámetro. Después de secar las hojas rociadas se preparó una suspensión de esporas de Puccinia recondita lavando el trigo inoculado con agua

5. destilada rociándolo a efectos de inoculación y siguiendo con un mantenimiento en condiciones de elevada humedad a temperatura de 20-25°C durante 24 horas. A continuación, el bote se mantuvo en un invernadero. Siete días después de la inoculación, se comprobaron 10 plantas en cuanto a grado de infección para determinar el grado de infección promedio por hoja.

Comprobación normal:

	Grado de infección	Grado de enfermedad
	0	Sin infección alguna.
15.	0.5	Infectadas a un grado tal que la proporción de superficie infectada es menor del 5%.
	1	Infectadas a un grado en el que la proporción de superficie infectada se encuentra entre 5-10%.
20.	2	Infectadas a un grado en el que la proporción de superficie infectada se encuentra entre 10-30%.
	3	Infectadas a un grado en el que la proporción de superficie infectada se encuentra por encima de 30%.

Los resultados de la prueba se muestran en la tabla 6.

Tabla 6

Compuesto comprobado nº	Concentración (ppm)	Grado promedio de infección	Fitotoxicidad
1	500	0	Nulo
2	"	0	"
5. 3	"	0	"
4	"	0	"
5	"	0	"
6	"	0	"
7	"	0	"
10. No tratadas	-	3	-

Ejemplo experimental 6

Prueba sobre efectos de control del moho gris ("Grey Mold") (Botrytis cinerea) en pepinos:

15. Se diluyó un polvo humectable, conseguido como en el ejemplo 2, con agua y se suspendió en la misma en una concentración predeterminada y se roció sobre hojas de pepino en fase de dos hojas (variedad: Sagami Hanjiro, una plántula/maceta, 3 macetas/cultivo tratado) habiéndose
20. cultivado en botes sin brillo de 10 cm. de diámetro. Después de secar las hojas rociadas se depositó directamente una rebanada de agar en forma de disco (de un diámetro de 5 mm) que contenía moho gris a 20°C durante 5 días con utilización de agar medio de jugo de patatas con adición de
25. azúcar, directamente sobre la parte aproximadamente central de cada hoja rociada para inocular la cepa de la enfermedad. Cinco días después de la inoculación, se mantuvieron las plantas en un recinto húmedo a una temperatura de 22-23°C

durante 5 días. El grado de infección se comprobó en la siguiente norma para determinar un grado promedio de infección.

Comprobación normal:

5.	Grado de infección	Grado de enfermedad
	0	No infectadas.
	0.5	Infectadas debajo o alrededor de la zona inoculada con agar conteniendo moho.
10.	1	Infectada por debajo del 20% de la superficie inoculada de la hoja.
	2	Infectada entre 20-40% de la superficie inoculada de la hoja.
	3	Infectada entre 40-60% de la superficie inoculada de la hoja.
15.	4	Infectada a 60-80% de la superficie inoculada de la hoja.
	5	Infectada en más del 80% de la superficie inoculada de la hoja.

Los resultados de la prueba se muestran en la tabla 7.

Tabla 7

20.	Compuesto comprobado nº	Concentración (ppm)	Grado de infección promedio	Fitotoxicidad
	1	500	0	Nulo
	2	"	0	"
	3	"	0	"
	4	"	1	"
25.	5	"	0	"
	6	"	0	"
	7	"	0.5	"
	No tratadas	-	5	-

Ejemplo experimental 7

Prueba de control en el mildew Downy (Plasmopara viticola) de las uvas:

Se diluyó un polvo humectable, obtenido como el del ejemplo 2, con agua y se suspendió en la misma, con una concentración predeterminada y se roció sobre una cepa joven de uvas (variedad: Koshu) de manera que ambas caras de las hojas se humectaron de manera adecuada permitiendo a continuación su permanencia en un invernadero con un recubrimiento laminar de cloruro de polivinilo. Cuatro días después del rociado, las hojas se cortaron del árbol sometido a rociado, habiéndose rociado para su inoculación con una suspensión de esporas de Plasmopara viticola preparada lavando las hojas inoculadas de uva con agua destilada, seguido de su mantenimiento en condiciones de elevada humedad a 18-23°C. Diez días después de la inoculación, el grado de infección se comprobó con respecto a tres hojas/cultivo para determinar un grado promedio de infección por hoja según las normas siguientes.

20. Comprobación normal:

	Grado de infección	Grado de enfermedad
	0	No infectadas.
	0.5	Infectadas menos de 10% de la superficie de la hoja.
25.	1	Infectadas a 10-25% de la superficie de la hoja.
	2	Infectadas a 25-50% de la superficie de la hoja.
	3	Infectadas a 50-75% de la superficie de la hoja.

4 Infeccionadas en más del 75% de la superficie de la hoja.

Los resultados de la prueba se muestran en la siguiente tabla 8.

Tabla 8

5.	Compuesto comprobado nº	Concentración (ppm)	Grado promedio de infección	Fitotoxicidad
	1	500	0	Nulo
	2	"	0	"
	3	"	0	"
	4	"	0	"
10.	5	"	0	"
	6	"	0	"
	7	"	0	"
	No tratadas	-	4	-

15. Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia del procedimiento descrito, será variable a los efectos de la actual Patente.

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

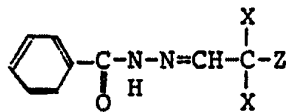
-

-

REIVINDICACIONES

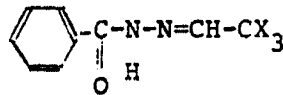
1.- Procedimiento para la fabricación de derivados de la N-benzoil-N'-halogenoalquilidenedhidracina, expresados por la fórmula general

5.



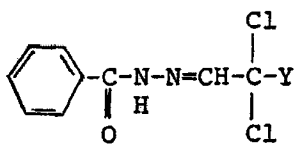
(en la que X representa Cl o Br, y Z representa F, Cl o Br) caracterizado por llevar un compuesto de la fórmula

10. general



15. (en la cual X tiene el mismo significado que se ha definido anteriormente) a reaccionar con una sustancia que sirve como base para llevar a cabo la reacción de dehidrohalogenación y someter al intermediario resultante a una reacción de adición con un aluro de hidrógeno (expresado por la fórmula, H-Z y teniendo Z el mismo significado que se ha definido anteriormente) siendo dicho aluro de hidrógeno distinto que el aluro de hidrógeno eliminado por la dehidrohalogenación.

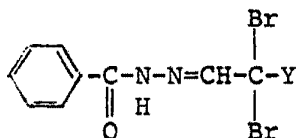
25. 2.- Procedimiento para la fabricación de derivados de la N-benzoil-N'-halogenoalquilidenedhidracina, según la reivindicación 1, caracterizado por la preparación de derivados de fórmula general:



5. (en la cual Y representa Br).

3.- Procedimiento para la fabricación de derivados de la N-benzoyl-N'-halogenoalquilidenehidracina, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la obtención de derivados de fórmula general

10.



15. (en la cual Y representa Cl o Br).

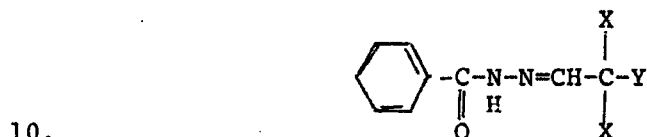
4.- Procedimiento para la fabricación de derivados de la N-benzoyl-N'-halogenoalquilidenehidracina, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por proceder a una mezcla completa de tres partes en peso de un compuesto preparado por el proceso según la reivindicación 1, 30 partes en peso de arcilla y 57 partes en peso de talco, procediendo luego a su pulverización para obtener el compuesto.

5.- Procedimiento para la fabricación de derivados de la N-benzoyl-N'-halogenoalquilidenehidracina, según las reivindicaciones anteriores, para conseguir un compuesto humectable en polvo, caracterizado por proceder a la mezcla de 50 partes en peso de un compuesto preparado de acuerdo con la reivindicación 1, 3 partes en peso de

25.

alkilnaftalensulfonato sódico, 4 partes en peso de lignin-sulfonato sódico y 43 partes en peso de tierra de diatomeas, procediendo luego a su pulverización para obtener el compuesto.

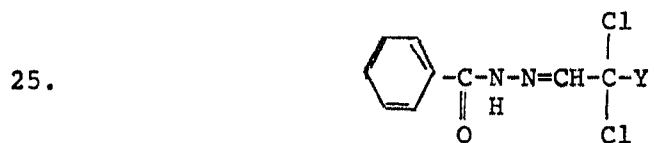
5. 6.- Procedimiento para la fabricación de derivados de la N-benzoil-N'-halogenoalquilidenedracina, según las reivindicaciones anteriores, de fórmula general:



en la que X representa Cl o Br, y Y representa H, F, Cl, Br, CH₃ o CHCl-CH₃, siempre que cuando X es Cl, Y es otro elemento según definido anteriormente distinto de Cl, caracterizado porque la benzoilhidracina es llevada a reac-

15. cionar con halogenoalkanal, representado por la fórmula general O = CH-CX₂Y (donde X representa Cl o Br y Y representa H, F, Cl, Br, CH₃ o CHCl-CH₃) o con acetal en benceno bajo reflujo o en ácido acético a temperatura ambiente para obtener dichos derivados.

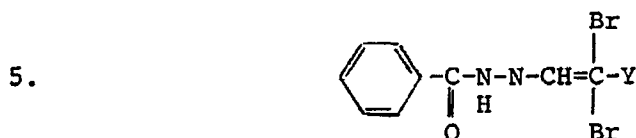
20. 7.- Procedimiento para la fabricación de derivados de la N-benzoil-N'-halogenoalquilidenedracina, según la reivindicación 6, en el que dichos derivados son representados por la fórmula general:



(en la que Y representa H, F, Br, CH₃ o CHCl-CH₃).

- 8.- Procedimiento para la fabricación de deri-

vados de la N-benzoil-N'-halogenoalquilidenhidracina, según la reivindicación 6, en el que dichos derivados quedan representados por la fórmula general:



(en la que Y representa H, F, Br, CH₃ o CHCl-CH₃).

9.- Procedimiento para la fabricación de derivados de la N-benzoil-N'-halogenoalquilidenhidracina, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por proceder a la mezcla de tres partes en peso de un compuesto preparado por el proceso según la reivindicación 6, 30 partes en peso de yeso y 57 partes en peso de talco procediendo luego a su pulverización para conseguir el compuesto.

10.- Procedimiento para la fabricación de derivados de la N-benzoil-N'-halogenoalquilidenhidracina, según las reivindicaciones anteriores, para conseguir un compuesto pulverulento humectable, caracterizado por proceder a la mezcla de 50 partes en peso de un compuesto preparado con el proceso según la reivindicación 6, 3 partes en peso de alquilnaftalensulfonato sódico, 4 partes en peso de ligninsulfonato sódico y 43 partes en peso de tierra de diatomeas, procediendo luego a pulverización para obtener el compuesto.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente de invención, definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

11.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE DERIVADOS DE LA N-BENZOIL-N'-HALOGENOALQUILIDENHIDRACINA".

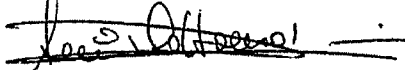
Consta la presente memoria de veinticinco hojas
foliadas, mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 21 FEB. 1980

P.A. de KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA.

ALFONSO DURÁN

P. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Luis A. Durán Moya', is written over a horizontal line.

Fdo.: Luis A. Durán Moya

JR/cb/mp