



ESPAÑA

ES

78 3466

A1

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

FECHA DE PRESENTACION

17 Agosto 1979

PATENTE DE INVENCION

<p>90 PRIORIDADES: 91 NUMERO P 28 36 945,1</p>			<p>92 FECHA 24 Agosto 1978</p>			<p>93 PAIS Republica Federal Alemana</p>		
<p>97 FECHA DE PUBLICIDAD</p>			<p>61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D 249/08 - A01N 9/2</p>			<p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>		
<p>64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL 1,2,4-TRIAZOL"</p>								
<p>71 SOLICITANTE (S) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT</p>								
<p>DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA</p>								
<p>72 INVENTOR (ES) 1) Dr. Hilmar Mildenberger 2) Dr. Thomas Maier 3) Dr. Burkhard Sachs</p> <p>1) a 3) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante. (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-57).</p>								
<p>73 TITULAR (ES) La misma solicitante</p>								
<p>74 REPRESENTANTE D. Pablo Agudo Obregón</p>								

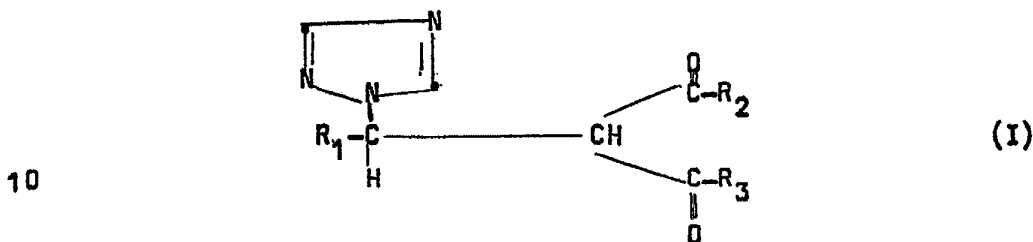
POOR
QUALITY

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL 1,2,4-TRIAZOL".

Memoria descriptiva

El objeto del presente invento es el procedimiento para la obtención de nuevos derivados del 1,2,4-triazol, su obtención y su aplicación como parasiticidas, especialmente en fitosanidad.

5 Los compuestos obtenidos de acuerdo con el invento poseen la fórmula I



en la que

15 R₁ significa alcoholo-(C₁-C₁₂), que eventualmente está sustituido adicionalmente con preferencia por halógeno, fenilo que puede estar sustituido una o dos veces por halógeno, alcoxi-(C₁-C₄) o alcoholo-(C₁-C₄), alcoxi-(C₁-C₄) o fenoxi que puede estar sustituido una o dos veces por halógeno, alcoxi-(C₁-C₄) o alcoholo-(C₁-C₄); alqueno-(C₂-C₅) eventualmente sustituido adicionalmente con preferencia por fenilo, que puede estar sustituido una o dos veces por halógeno o

20 alcoxi-(C₁-C₄); cicloalcoholo, preferentemente con 5 ó 6

átomos de carbono, o cicloalcoholo sustituido, con preferencia 5 a 9 átomos de carbono en total, en especial cicloalcoholo sustituido por radicales alcoholos, cicloalqueno preferentemente con 5 ó 6 átomos de carbono, o cicloalqueno sustituido, con preferencia 5 a 9 átomos de carbono en total, cicloalqueno sustituido en especial por radicales alcoholos; fenilo o fenilo sustituido, que en especial está sustituido una a tres veces por alcoholo, con preferencia alcoholo-(C₁-C₁₂), halógeno, alcoxi-(C₁-C₅), hidroxilo, nitro, dialcoholamino con preferentemente grupos alcoholos-(C₁-C₆), o bien con el radical dióxido de metileno, y asimismo furanilo, tienilo, piridilo o alcocarbonilo-(C₁-C₄), y R₂, R₃, que pueden ser iguales o distintos, representan alcoholo-(C₁-C₁₂), que eventualmente está sustituido adicionalmente con preferencia por halógeno, en especial una o dos veces, y/o una o dos veces por alcoxi-(C₁-C₆), así como también por alcoholito-(C₁-C₄), fenilito que puede estar sustituido una o dos veces por halógeno o alcoholo-(C₁-C₄), alcoholamino-(C₁-C₄), dialcoholamino-(C₁-C₄), fenilo o fenoxi que puede estar sustituido una o dos veces por halógeno, alcoholo-(C₁-C₄) o alcoxi-(C₁-C₃); o cicloalcoholo, preferentemente con 5 ó 6 átomos de carbono, o cicloalcoholo sustituido con preferentemente 5 a 9 átomos de carbono en total, cicloalcoholo sustituido

en especial por radicales alcoholos, fenilo o fenilo
sustituido, que en especial está sustituido una a tres
veces por alcoholo, con preferencia alcoholo-(C₁-C₁₂),
halógeno, alcoxi-(C₁-C₅) o hidroxilo; alcoxi-(C₁-C₁₂),
50 que eventualmente está sustituido adicionalmente por
1 a 6, con preferencia 1 ó 2 átomos de halógeno y/o
alcoxi-(C₁-C₆), alcoholitio-(C₁-C₄), alcoxi-(C₁-C₆)-
alcoxi-(C₂-C₆), alcoxi-(C₁-C₂) halogenado, metoxi-stoxi-
stoxi, alcoholamino-(C₁-C₄), dialcoholamino-(C₁-C₄),
55 fenilo que puede estar sustituido una o dos veces por
halógeno, alcoholo-(C₁-C₄), alcoxi-(C₁-C₃) o N-alcohol-
(C₁-C₄)-anilino; oxiranilo o fenoxi, que puede estar
sustituido una o dos veces por halógeno o alcoholo-
(C₁-C₄); o cicloalcoxi-(C₅-C₆) que eventualmente está
60 sustituido por halógeno o metilo; alquenciloxi-(C₃-C₆),
alquenciloxi-(C₃-C₆) halogenado, cicloalquenciloxi-(C₅-C₆),
alquenciloxi-(C₃-C₄) que eventualmente está sustituido
una o dos veces por alcoholo-(C₁-C₆), fenilo, halógeno o
alcoxi-(C₁-C₂), o bien fenoxi que eventualmente está
65 sustituido una a tres veces por alcoholo-(C₁-C₄), alco-
xi-(C₁-C₄), halógeno, nitro o trifluormetilo, o también
alcoholamino-(C₁-C₄), dialcoholamino-(C₁-C₄), anilino
sustituido eventualmente en el núcleo bencénico una a
dos veces por alcoholo-(C₁-C₄), halógeno, alcoxi-(C₁-C₃),
70 o en el átomo anilín-N por un grupo alcoholo-(C₁-C₄).

Radicales R_1 preferentemente son, por ejemplo, alcoholo (C_1-C_{12}), en especial alcoholo- (C_1-C_6) , cicloalcoholo con 5 ó 6 átomos de carbono, cicloalcoholo sustituido con 5 a 9 átomos de carbono en total, cicloalqueno con 5 a 6 átomos de carbono, cicloalqueno sustituido por alcoholo con 5 a 9 átomos de carbono en total, fenilo, fenilo sustituido en especial una a tres veces por alcoholo- (C_1-C_{12}) , halógeno, alcoxi- (C_1-C_5) , hidroxilo, nitro, dialcoholamino- (C_1-C_6) o el radical metilendioxo, fenilo sustituido, furano, tienilo o piridilo. Radicales R_1 especialmente preferentes son, por ejemplo, fenilo, clorofenilo y metoxifenilo.

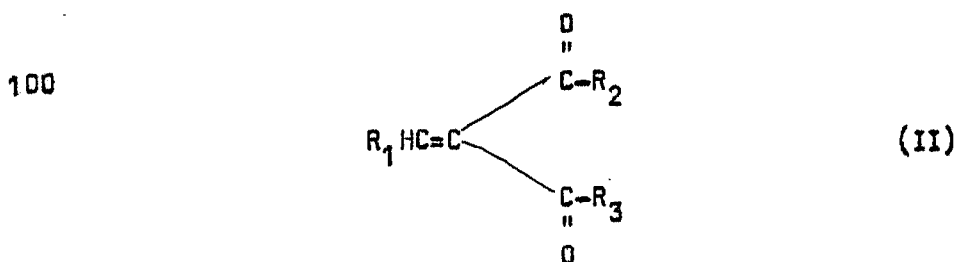
Radicales R_2 , R_3 preferentes son, por ejemplo, alcoholo- (C_1-C_{12}) , alcoxi- (C_1-C_{12}) eventualmente sustituido, cicloalcoholo con 5 a 6 átomos de carbono, cicloalcoholo sustituido por alcoholo con 5 a 9 átomos de carbono en total, fenilo, fenilo sustituido, en especial una a tres veces por alcoholo- (C_1-C_{12}) , halógeno, alcoxi- (C_1-C_5) , o fenilo sustituido por hidroxilo, cicloalcoxi- (C_5-C_6) , benciloxo o dietoximetilo.

Radicales R_2 , R_3 especialmente preferentes son, por ejemplo, alcoholo- (C_1-C_5) , en especial metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, clorofenilo, metoxo, etoxo, propiloxo, butiloxo, octiloxo.

Los radicales alcoholos indicados en los radicales R_1 , R_2 y R_3 pueden ser, o bien de cadena recta, o también ramificados. El halógeno representa preferentemente flúor, cloro o

bromo.

Los compuestos de la fórmula general I se obtienen haciendo reaccionar compuestos de la fórmula general II



105 en la que R_1 , R_2 y R_3 tienen los mismos significados que en la fórmula I, con 1,2,4-triazol.

Los componentes de la reacción se emplean por lo general en cantidades estequiométricas. En principio es posible también un exceso de alguno de los componentes de la reacción, pero en realidad no aporta ésto ventajas.

110 Los compuestos de la fórmula II son ya conocidos y pueden ser preparados, por ejemplo, mediante condensación de Knoevenagel.

115 La adición de 1,2,4-triazol a los compuestos de la fórmula II se lleva a cabo, según la solubilidad de los componentes de partida, o bien sin disolvente, o más ventajosamente, en un disolvente inerte en las condiciones de la reacción. Disolventes apropiados son, por ejemplo, cloroformo, alcoholes (C_1-C_4), trietilamina, cloruro de metileno, acetona, acetonitrilo. La cantidad de disolvente puede ascender desde fracciones de la cantidad de la mezcla de la reacción, hasta la misma

120

cantidad de la misma, o eventualmente a un múltiplo de ella. También pueden emplearse mezclas de distintos disolventes.

125 A pesar de que la reacción se inicia por lo general al ser mezclados los componentes de la reacción, formándose los compuestos de la fórmula I, es conveniente y ventajoso agregar todavía un catalizador a la mezcla de la reacción. Como catalizadores son apropiados compuestos básicos inorgánicos u orgánicos, en especial aminas terciarias. La cantidad de catalizador básico a emplear no es crítica, y puede ascender, 130 por ejemplo, desde $< 0,1\%$ en peso hasta aproximadamente 100 % en peso, con relación a la cantidad de la mezcla de la reacción, e incluso a más. Así, por ejemplo, se pueden emplear aminas terciarias, en especial trietilamina, ventajosamente a un mismo tiempo como catalizador y como disolvente.

135 La reacción de adición entre los compuestos de partida tiene lugar a veces en forma débilmente exotérmica, y a veces más fuertemente exotérmica. La realización y completamiento de la reacción depende de la capacidad de reacción de los componentes de la fórmula II y de la solubilidad de los 140 compuestos de las fórmulas I y II.

Así, por ejemplo, es ventajoso en sistemas homogéneos iniciar la reacción a temperatura ambiente, dejar que se debilite la reacción exotérmica y dejar reposar a continuación la carga hasta 24 horas a temperatura ambiente.

145 En mezclas de reacción cuyos componentes permanecen

después del comienzo de la reacción incompletamente solubles, o en las que el producto de la reacción cristaliza prematuramente, es conveniente calentar la mezcla hasta 2 horas a temperaturas de 50 a 90°C.

150 Por lo demás no se critica la temperatura de la reacción. Se elige preferentemente en la gama comprendida entre aproximadamente 0°C y 100°C, siendo posibles también temperaturas por debajo de 0°C, y estando el límite superior de la temperatura determinado, por ejemplo, por el punto de
155 ebullición de los disolventes empleados posiblemente al mismo tiempo, si bien puede ser también superior a 100°C. De manera conveniente y ventajosa se inicia la reacción de adición por lo general a temperatura ambiente.

El aislamiento y la purificación de los compuestos
160 obtenidos de acuerdo con el invento de la fórmula I, tienen lugar por los métodos usuales.

Por lo general cristalizan los productos de la reacción a temperatura ambiente en la mezcla de la reacción. Si no es tal el caso, se procede, por ejemplo, a expulsar
165 mediante destilación bajo vacío y a 20 - 60°C todos los componentes volátiles de la mezcla de la reacción, y el residuo se recristaliza desde un disolvente apropiado, o se lava y se aísla el producto de la reacción.

Los rendimientos resultantes en el procedimiento
170 conforme al invento de compuestos de la fórmula I pueden ser

muy altos.

Los compuestos reivindicados de la fórmula I están
caracterizados por una acción fungicida muy buena. Con su
ayuda se pueden combatir de manera curativa gérmenes patóge-
nos fungosos penetrados ya en el tejido vegetal. Esto es
175 especialmente importante y ventajoso en micosis que, después
de producida la infección, no pueden ser combatidas ya con
los fungicidas usuales hasta ahora. El espectro de actividad
de los compuestos reivindicados comprende, además de la
180 "Phytophthora infestans", la "Plasmopara viticola", la "Piri-
cularia oryzae" y la "Puccinia triticina", sobre todo clases
puras de mildew en los cultivos de árboles frutales, de las
hortalizas, de los cereales y de las plantas de adorno. Es de
destacar especialmente la excelente acción de los compuestos
185 contra clases de mildew resistentes al bencimidazolcarbamato.

Para su aplicación en la protección de los cultivos,
los compuestos de la fórmula I pueden ser formulados de la ma-
nera usual como polvos, polvos humectables para aspersión, de-
sinfectantes, dispersiones, soluciones o emulsiones concentra-
190 das. El contenido de sustancia activa de la fórmula I oscila
en los medios fungicidas por lo general entre 2 y 95 % en peso,
con preferencia entre 10 y 90 % en peso. Las formulaciones ci-
tadas de sustancia activa contienen además eventualmente los
agentes adherentes, humectantes, dispersantes, emulgentes me-
195 jorantes de la penetración, disolventes, cargas y substratos

usuales en cada caso.

Los compuestos reivindicados de la fórmula I son apropiados también para aplicación en el campo técnico, por ejemplo, en agentes protectores de la madera, en el sector de las pinturas listas para la aplicación o como agentes de conservación, por ejemplo, en lubricantes refrigeradores para la mecanización de metales.

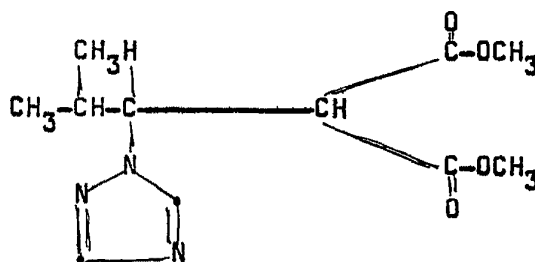
El invento será explicado con más detalle a base de los ejemplos siguientes:

A. Ejemplos de obtención

Ejemplo 1

Ester metílico del ácido 2-metoxicarbonil-4-metil-3-(1,2,4-triazol-1-il)-valérico

210



215

Una mezcla de 55,8 g (0,3 moles) de éster dimetílico del ácido isobutilidenmalónico, 20,7 g (0,3 moles) de 1,2,4-triazol y 25 ml de trietilamina alcanza al cabo de pocos minutos una temperatura interna de 70°C, produciéndose un sedimento blanco. Al cabo de 30 minutos se agita durante 7 horas a 90°C, se tritura el sólido producido, se extrae por aspira

220

ción y se lava con éter de petróleo. Se obtienen 73,94 g (96,65 % de la teoría) de éster metílico del ácido 2-metoxi carbonil-4-metil-3-(1,2,4-triazol-1-il)-valérico, en forma de cristales blancos con un punto de fusión de 118°C.

225

Análisis: (M. = 255,3)

Calculado: 51,76 % de C; 6,71 % de H; 16,46 % de N

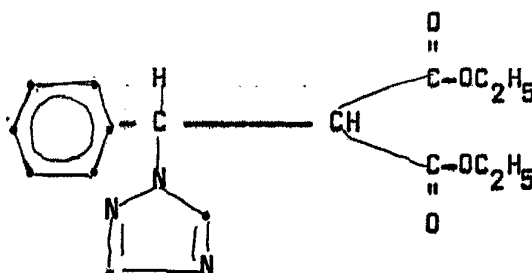
Hallado: 51,60 % de C; 6,70 % de H; 16,30 % de N.

Ejemplo 2

230

Diétil-2-(fenil)-(1,2,4-triazol-1-il)-metil-7-malonato

235



240

a) Una mezcla de 74,4 g (0,3 moles) de éster diétilico del ácido bencilidenmalónico, 20,7 g (0,3 moles) de 1,2,4-triazol, 40 ml de trietilamina y 20 ml de etanol, se agita durante 20 horas a temperatura ambiente. Al frotarse con una varilla de vidrio se produce cristalización. Los cristales blancos se separan mediante aspiración, se lavan con éter diisopropílico, se secan y se obtienen 82 g con un punto de fusión de 79 - 82°C. Las aguas madres concentradas son

245 hechas cristalizar, se mezclan con éter diisopropílico, y el sólido se separa mediante aspiración, obteniéndose otros 8,2 g con un punto de fusión de 79°C. Rendimiento total: 90,2 g (94,85 % de la teoría) de dietil-2-[(fenil)-(1,2,4-triazol-1-il)-metil]-malonato.

250 Análisis: $C_{16}H_{19}N_3O_4$ (M = 217,35)
Calculado: 60,6 % de C; 6,0 % de H; 13,2 % de N.
Hallado: 60,6 % de C; 6,2 % de H; 13,3 % de N.

b) Una mezcla de 7,5 g (0,03 moles) de éster dietílico del ácido bencilidenmalónico, 2,1 g (0,03 moles) de 1,2,4-triazol y 10 gotas de trietilamina se agita durante 3 días a temperatura ambiente. Después de calentar 2 horas a 70°C y de expulsar los componentes volátiles mediante destilación bajo vacío de trompa de agua, se hecho cristalizar el aceite restante mediante inoculación, se tritura la masa cristalina, se lava con éter diisopropílico y se separa mediante aspiración. Se obtienen 5,56 g de cristales blancos con un punto de fusión de 80-81°C. Las aguas madres concentradas se tratan de nuevo con éter diisopropílico. Se obtienen otros 1,75 g. Rendimiento total: 7,31 g (76,9 % de la teoría) de dietil-2-[(fenil)-(1,2,4-triazol-1-il)-metil]-malonato.

265

c) Sin catalizador básico

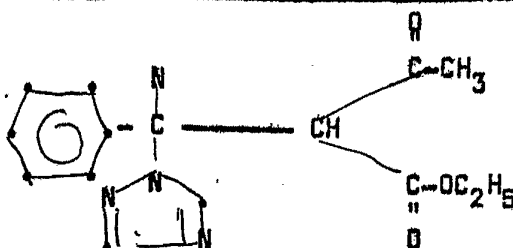
El ensayo se lleva a cabo de la manera descrita en b), pero sin caldear. Rendimiento: 6,53 g (88,7 de la teoría) de dietil-2-[(fenil)-(1,2,4-triazol-1-il)-metil]-malonato con

270 un punto de fusión de 76°C.

Ejemplo 3

Etil-2-[(fenil)-(1,2,4-triazol-1-il)-metil]-3-oxobutanoato

275



280

A 65,4 g (0,3 moles) de éster etílico del ácido benzilidenacético en 25 ml de trietilenamina se agregan a temperatura ambiente (21°C) 20,7 g (0,3 moles) de 1,2,4-triazol. La temperatura interna de la mezcla de la reacción sube en 30 minutos unos 10°C. Al cabo de 1 hora se solidifica bruscamente la mezcla de la reacción, ascendiendo la temperatura interna hasta 60°C. El sólido blanco resultante se lava con éter diisopropílico, obteniéndose 79,6 g (92,5 % de la teoría) de etil-2-[(fenil)-(1,2,4-triazol-1-il)-metil]-3-oxo-butanoato con un punto de fusión de 88 a 90°C. La condensación de las aguas madres proporcionan 5,5 g de producto no puro con un punto de fusión de 66-69°C, de cuya purificación se prescinde.

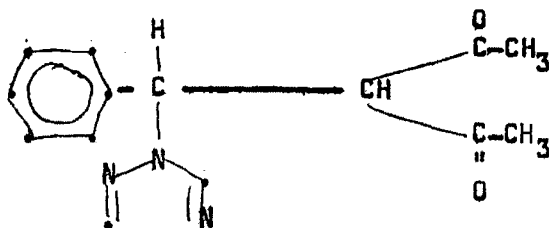
290

Análisis: C₁₅H₁₇N₃O₃ (M = 287,3)
Calculado: 62,7 % de C; 6,0 % de H; 14,6 % de N
Hallado: 62,6 % de C; 5,9 % de H; 14,6 % de N

Ejemplo 4

3-[(fenil)-(1,2,4-triazol-1-il)-metil]-pentan-2,4-dion

295



300

A. 18,8 g (0,1 moles) de benzilidenacetilacetona en 16 ml de trietilamina se agregan 6,9 g (0,1 moles) de 1,2,4-triazol. La temperatura interna sube en 30 minutos unos 10°C; se forman con ello 2 fases. Se calienta unos pocos minutos a 50°C; se deja reposar 12 horas, con lo que cristaliza el producto de la reacción, se separa mediante aspiración, se lava con éter diisopropílico, obteniéndose 22,8 g (88,8 % de la teoría) de 3-[(fenil)-(1,2,4-triazol-1-il)-metil]-pentan-2,4-dion; punto de fusión: 90 - 92°C.

305

Análisis: $C_{14}H_{15}N_3O_2$ (M = 257,3)

310

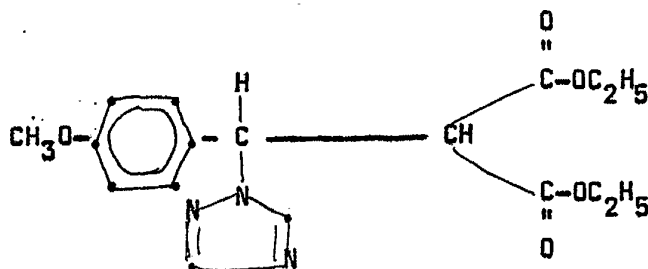
Calculado: 65,4 % de C; 5,9 % de H; 16,3 % de N

Hallado: 65,5 % de C; 6,0 % de H; 16,3 % de N.

Ejemplo 5

Dietil-2-[(4-metoxi-fenil)-(1,2,4-triazol-1-il)-metil]-malonato

315



320 83,4 g (0,3 moles) de éster dietílico del ácido
 4-metoxibencilidenmalónico y 20,7 g (0,3 moles) de 1,2,4-triazol
 se remueven en 40 ml de trietilamina y 20 ml de etanol a
 temperatura ambiente, con lo que poco a poco se disuelven to
 dos los componentes; Después de una tonalidad térmica al co
 325 mienzo debilmente positiva de unos 22°C, la mezcla de la reacc
 ción se solidifica en el transcurso de una hora, ascendiendo
 la temperatura interna a 41°C. Se deja reposar 15 horas, se
 calienta entonces todavía 10 minutos a 70°C, y se deja cris
 talizar lentamente. Después de separar mediante aspiración y
 330 de lavar con éter diisopropílico, se obtienen 98,0 g (94,2 %
 de la teoría) de dietil-2-[(4-metoxi-fenil)-(1,2,4-triazol-1-
 il)-metil]-malonato en forma de cristales blancos con un punto
 de fusión de 98-101°C.

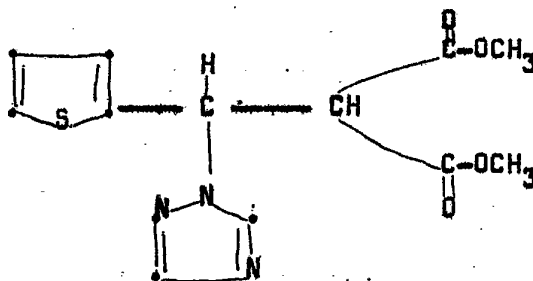
335

Análisis:	$C_{17}H_{21}N_3O_5$	(M = 347,4)
Calculado:	58,8 % de C;	6,1 % de H; 12,1 % de N
Hallado:	58,3 % de C;	6,1 % de H; 12,5 % de N

Ejemplo 6

Dimetil-2-[(fien-2-il)-(1,2,4-triazol-1-il)-metil]-malonato

340



345

Una mezcla de 90,4 g (0,4 moles) de éster dimetilico

del ácido tienilidenmalónico, 27,6 g (0,4 moles) de 1,2,4-triazol, 40 ml de trietilamina y 200 ml de metanol, no muestra reacción exotérmica. Después de calentar brevemente a 50°C y de enfriar, se produce cristalización. Después aspirar y lavar con éter diisopropílico, se obtienen 77,0 g de cristales blancos con un punto de fusión de 125 - 127°C. Las aguas madres se concentran ampliamente, y la masa de cristales obtenida se trata tal como se ha indicado más arriba. Se obtienen otros 40,7 g, con un punto de fusión de 122 - 124°C. Rendimiento total: 117,7 g (99,7 % de la teoría de dimetil-2-(tien-2-il)-(1,2,4,-triazol-1-il)-metil-7-malonato.

Análisis:	$C_{12}H_{13}N_3SO_4$	(M = 295,3)
Calculado:	48,8 % de C;	4,4 % de H; 10,9 % de S
Hallado:	48,8 % de C;	4,4 % de H; 10,9 % de S.

360 Ejemplos 7 - 126

En la tabla 1 se han registrado los radicales R₁, R₂ y R₃ en la fórmula I de los compuestos obtenidos conforme a los ejemplos 7 a 126 a partir de los compuestos correspondientes de la fórmula II y de 1,2,4-triazol, así como sus puntos de fusión. En particular se procedió en su obtención de la manera siguiente:

De manera análoga al ejemplo 1 fueron llevados a cabo los ejemplos 7, 8, 11 y 12, si bien sin caldeo; asimismo el ejemplo 27, en el que se caldeó exclusivamente 10 minutos a 50°C; igualmente los ejemplos 63, 64 y 66, 70, 71, 78, 80-83,

375 90, 95-99, 109, 110, 111, 115, 116, 123 y 125, en los que se caldeo 15 minutos a 70°C. Si faltó la cristalización del producto de la reacción, se procedió por lo pronto a concentrar la mezcla de la reacción en un evaporador rotativo bajo presión reducida, y el aceite restante se hizo cristalizar eventualmente; también el ejemplo 42 que, bajo adición de cloruro de metileno, fue caldeado a la temperatura de reflujo de 42°C.

380 De manera análoga al ejemplo 2a fueron llevados a cabo los ejemplos 21, 23, 31, 32 y 50, empleándose para los reactivos no estéricos estílicos en lugar de etanol, en cada caso el alcohol correspondiente al componente estérico, en calidad de componente disolvente.

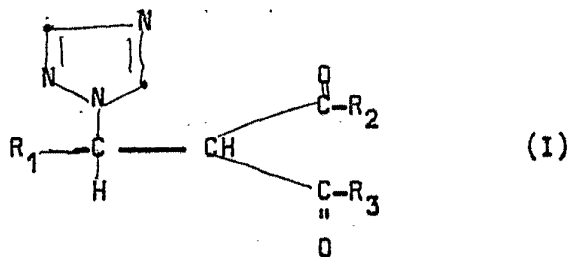
385 De manera análoga al ejemplo 3 fueron llevados a cabo los ejemplos 9, 13 a 20, 24, 33, 34, 48; asimismo los ejemplos 35, 44, 65, 73, 74, 75, 84, 85, 93, 94, 100-108, 112-114, 117-122, 124 y 126, si bien fueron caldeados 10 minutos a 75°C; asimismo los ejemplos 29, 38, 40, 43, 45, 60, 67, 72, 76, y 86, en los que con respecto a disolventes y 390 temperatura se trabajó además de manera análoga al ejemplo 5; asimismo el ejemplo 17, que fué llevado a cabo bajo adición de metanol.

395 De manera análoga al ejemplo 4 fueron llevados a cabo los ejemplos 10, 25, 30, 36, 46, 49, 88, 89, 91 y 92; asimismo el ejemplo 22, si bien bajo adición de cloroformo

en calidad de disolvente.






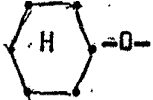









De manera análoga a los ejemplos 5 y 6, empleando en los reactivos no estéricos atílicos, en lugar de stanol, el alcohol correspondiente en cada caso con el componente estérico, en calidad de disolvente, fueron llevados a cabo los ejemplos 26, 28, 37, 39, 41, 42, 47, 51, 54, 56-59, 61, 62, 68, 69, 77, 79 y 87; asimismo los ejemplos 52, 53 y 55, si bien fueron hervidos 2 1/2 horas a reflujo

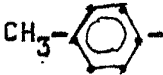
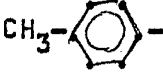
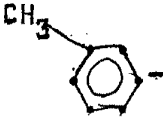
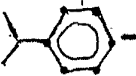
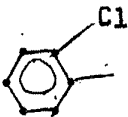
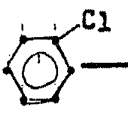
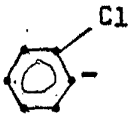
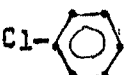

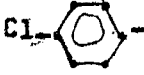
Tabla 1





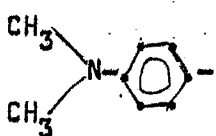
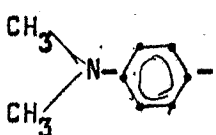
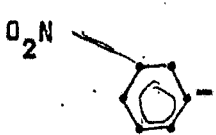
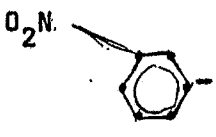
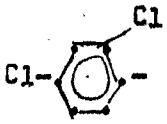
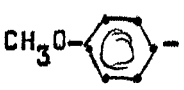
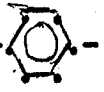


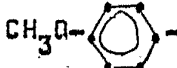
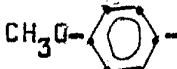

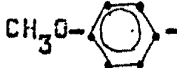
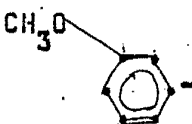
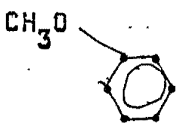
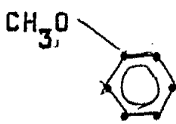
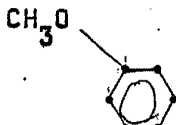
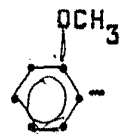
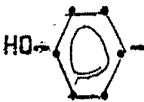
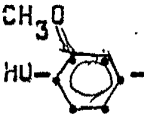
410

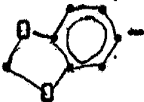
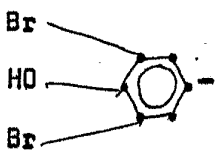
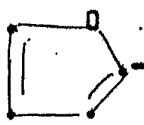
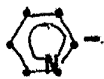

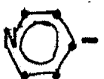
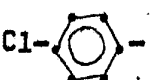

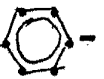
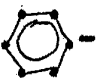
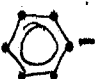
Ejemplo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fusión °C.
7	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ O-	CH ₃ O-	75-78
8	n-C ₅ H ₁₁ -	CH ₃ O-	CH ₃ O-	aceite
415 9	n-C ₅ H ₁₁ -	CH ₃ -	C ₂ H ₅ O-	aceite
10	n-C ₅ H ₁₁ -	CH ₃ -	CH ₃ -	66-68
11		CH ₃ O-	CH ₃ O-	104 - 106
420 12		CH ₃ O-	CH ₃ O-	134 - 136






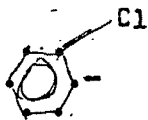





Ejemplo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fusión °C
		CH ₃ -	CH ₂ CH ₂ CH ₃ O-	-
425		CH ₃ -	n-C ₄ H ₉ O-	-
		CH ₃ -	iso-C ₄ H ₉ O-	n _D ²⁰ = 1.5207
		CH ₃ -	(CH ₃) ₃ CO-	104 - 106
430		CH ₃ -	 -O-	79 - 84
		CH ₃ -	n-C ₈ H ₁₇ O-	n _D ²⁴ = 1.5082
435		CH ₃ -	n-C ₁₂ H ₂₅ O-	-
		CH ₃ -	 -CH ₂ -O-	97 - 98
440			C ₂ H ₅ O-	114 - 118
			CH ₃ -	114 - 117
445	CH ₃ - 	CH ₃ O-	CH ₃ O-	157

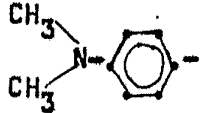
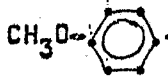
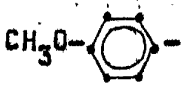
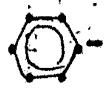
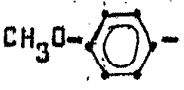
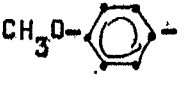
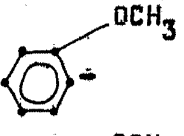
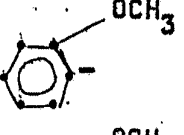
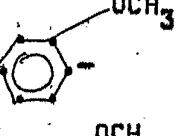
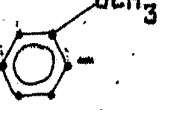
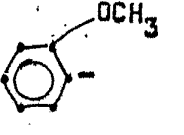
Ejemplo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fusión °C
450	24 	CH ₃ -	C ₂ H ₅ O-	81 - 84
	25 	CH ₃ -	CH ₃ -	91 - 93
	26 	CH ₃ O-	CH ₃ O-	126 - 128
455	27 	CH ₃ O-	CH ₃ O-	79 - 82
	28 	CH ₃ O-	CH ₃ O-	117 - 119
460	29 	CH ₃ -	C ₂ H ₅ O-	Semicristalino
	30 	CH ₃ -	CH ₃ -	70 - 74
465	31 	CH ₃ O-	CH ₃ O-	144 - 146
	32 	C ₂ H ₅ O-	C ₂ H ₅ O-	104 - 109
470	33 	CH ₃ -	C ₂ H ₅ O-	86 - 90

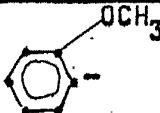
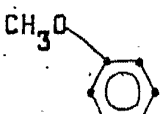
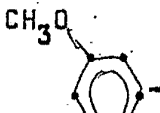
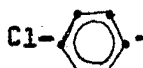
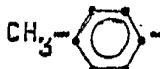
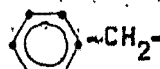

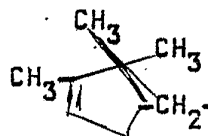
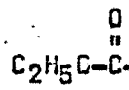
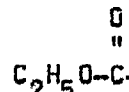
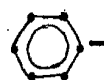
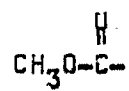
Ejemplo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fusión °C	
475.	34	Cl- 	CH ₃ -	(CH ₃) ₃ CO	108 - 114
	35	Cl- 		C ₂ H ₅ O-	116 - 120
	36	Cl- 	CH ₃ -	CH ₃ -	103 - 111
480	37		CH ₃ O-	CH ₃ O-	93 - 95
	38		CH ₃ -	C ₂ H ₅ O-	105 - 109
485	39		CH ₃ O-	CH ₃ O-	150 - 152
	40		CH ₃ -	C ₂ H ₅ O-	88 - 93
490	41		CH ₃ O-	CH ₃ O-	82 - 86
	42		CH ₃ O-	CH ₃ O-	127 - 129
495	43		CH ₃ -	C ₂ H ₅ O-	Semicristalino










Ejemplo No	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fu- sión °C
44		CH ₃ -	(CH ₃) ₃ CO-	98 - 108
500	45 		C ₂ H ₅ O-	80 - 96
46		CH ₃ -	CH ₃ -	99 - 101
505	47 	CH ₃ O-	CH ₃ O-	110 - 112
48		CH ₃ -	C ₂ H ₅ O-	77 - 83
510	49 	CH ₃ -	CH ₃ -	97 - 100
50		C ₂ H ₅ O-	C ₂ H ₅ O-	58 - 60
515	51 	CH ₃ -	C ₂ H ₅ O-	82 - 84
52		CH ₃ O-	CH ₃ O-	150 - 154
520	53 	CH ₃ O-	CH ₃ O-	118 - 121






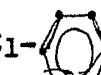
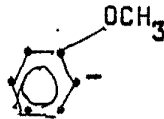
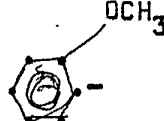
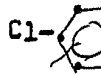


Ejemplo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fusión °C (Índice de refracción)
525 54		CH ₃ O-	CH ₃ O-	152-155
55		CH ₃ O-	CH ₃ O-	-
530 56		CH ₃ O-	CH ₃ O-	93 - 96
57		CH ₃ O-	CH ₃ O-	129 - 131
535 58		CH ₃ O-	CH ₃ O-	127 - 128
59		CH ₃ O-	CH ₃ O-	133 - 135
540 60			CH ₃ O-	130 - 132
61		n-C ₃ H ₇ O-	n-C ₃ H ₇ O-	n _D ²⁵ = 1.5056
62		n-C ₄ H ₉ O-	n-C ₄ H ₉ O-	n _D ²⁵ = 1,4988
545 63		iso-C ₃ H ₇ O-	iso-C ₃ H ₇ O-	84 - 87




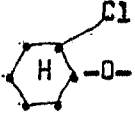

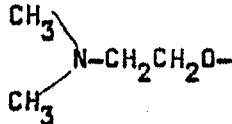
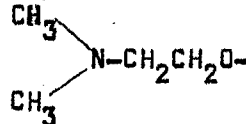





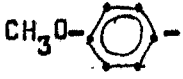
Ejemplo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fusión °C (Índice de refracción
550		iso-C ₄ H ₉ O-	iso-C ₄ H ₉ O-	n _D ²⁰ = 1,4990
		CH ₃ -	CH ₃ O-	78-87
555		Cl- 	CH ₃ O-	114-116
		n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ O-	80-82
560		n-C ₃ H ₇ O-	n-C ₃ H ₇ O-	n _D ³⁰ = 1,5075
	Cl- 	n-C ₃ H ₇ O-	n-C ₃ H ₇ O-	59-65
565	Cl- 	iso-C ₃ H ₇ O-	iso-C ₃ H ₇ O-	85-87
	Cl- 	n-C ₄ H ₉ O-	n-C ₄ H ₉ O-	64-67
	Cl- 	CH ₃ -	CH ₃ O-	114-116
570	Cl- 	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ O-	100-102

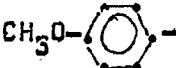



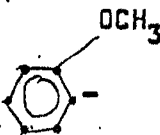
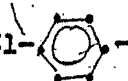
Ejemplo No	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fusión (Índice de refracción)
575		n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ O-	103-106
		n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ O-	n _D ³⁰ = 1,5172
580			CH ₃ O-	
		n-C ₃ H ₇ O-	n-C ₃ H ₇ O-	59-60
		n-C ₄ H ₉ O-	n-C ₄ H ₉ O-	n _D ²⁵ = 1,5090
585		C ₂ H ₅ O-	C ₂ H ₅ O-	58-63
		n-C ₃ H ₇ O-	n-C ₃ H ₇ O-	53-55
590		iso-C ₃ H ₇ O-	iso-C ₃ H ₇ O-	82-86
		n-C ₄ H ₉ O-	n-C ₄ H ₉ O-	n _D ³⁰ = 1,5058
595		iso-C ₄ H ₉ O-	iso-C ₄ H ₉ O-	n _D ³⁰ = 1,5047

Ejemplo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fusión 8C (Índice de refracción)
600	84 	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ O-	n _D ³⁰ = 1,5172
	85 	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ O-	77-80
	86 	Cl- 	CH ₃ O-	107-111
605	87 	n-C ₃ H ₇ O-	CH ₃ O-	68-73
	88 	CH ₃ -	CH ₃ -	94
610	89 	CH ₃ -	CH ₃ -	
	90 	C ₂ H ₅ O-	C ₂ H ₅ O-	n _D ²⁵ = 1,4775
615	91 	CH ₃ -	CH ₃ -	
	92 	CH ₃ -		
620	93 	CH ₃ -	CH ₃ O-	114-118

Ejemplo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fu- sión a C (Índice de refrac- ción n_D)
	$C_2H_5O-\overset{O}{\parallel}C-$	CH_3-	C_2H_5O-	
825	$C_2H_5O-\overset{O}{\parallel}C-$	C_2H_5O-	C_2H_5O-	$n_D^{25} = 1,4568$
	 -O-CH ₂ -	C_2H_5O-	C_2H_5O-	
830	CH_3O-CH_2-	C_2H_5O-	C_2H_5O-	
	 -CH=CH-	C_2H_5O-	C_2H_5O-	
825	Cl-  -CH=CH-	$n-C_3H_7-$	C_2H_5O-	
	 -	CH_3O-CH_2-	CH_3O-	
840	 -	Cl-  -S-CH ₂ -	C_2H_5O-	
	 -	$n-C_4H_9S-CH_2-$	C_2H_5O-	
845	 -	 -O-CH ₂ -	C_2H_5O-	

Ejemplo n _C	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fusión n _C (Índice de refracción)
104.		Cl-  -O-CH ₂ -	C ₂ H ₅ O-	
850				
105			C ₂ H ₅ O-	
		(CH ₃) ₂ CH-  -OCH ₂ -		
855				
106		(C ₂ H ₅ O) ₂ CH-	C ₂ H ₅ O-	n _D ³⁰ = 1,4968
107	Cl- 	(C ₂ H ₅ O) ₂ CH-	C ₂ H ₅ O-	n _D ²² = 1,5139
860				
108		(C ₂ H ₅ O) ₂ CH-	C ₂ H ₅ O-	n _D ³⁰ = 1,5071
109		ClCH ₂ CH ₂ O-	ClCH ₂ CH ₂ O-	
865				
110	Cl- 	CH ₃ O-CH ₂ CH ₂ O-	CH ₃ O-CH ₂ CH ₂ O-	
111		n-C ₄ H ₉ O-CH ₂ CH ₂ O-	n-C ₄ H ₉ O-CH ₂ CH ₂ O-	n _D ³⁰ = 1,4941
870				
112		CH ₃ -	C ₂ H ₅ S-CH ₂ CH ₂ O-	

Ejemplo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fusión °C (Índice de refracción)
875		CH ₃ -	 -O-CH ₂ CH ₂ O-	
		CH ₃ -		
880				
		CH ₂ =CH-CH ₂ O-	CH ₂ =CH-CH ₂ O-	
885		CH ₃ -	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ O-	
		CH ₃ -	Br-CH=CH-CH ₂ O-	
890		CH ₃ -	C ₂ H ₅ -(O-CH ₂ CH ₂) ₂ -O-	
		CH ₃ -	CH≡C-CH ₂ O-	
895		CH ₃ -	CH≡C-CHO CH ₃	

Ejemplo No	R ₁	R ₂	R ₃	Punto de fusión °C (Indice de refracción)
900 122		CH ₃ -	fenil CH ₂ C-CHO-	
123		C ₂ H ₅ O-	Cl-  -O-	
905 124		CH ₃ -	CH ₃ -CHO- CH ₂ Cl	
125		C ₂ H ₅ O-	CH ₃ O-CH ₂ CH ₂ O-	
910 126	Cl-  -	CH ₃ -	(CH ₃) ₂ N-	143-146

B. Ejemplos de Formulaciones

Ejemplo A

915 Un producto espolvoreable se obtiene mezclando
10 partes en peso de sustancia activa y
90 partes en peso de talco como sustancia inerte,
y triturándolos en un molino de crucetas de percusión.

Ejemplo B

920 Un polvo humectable, fácilmente dispersable en agua se
obtiene mezclando
25 partes en peso de sustancia activa

64 partes en peso de cuarzo con contenido de caolin en
calidad de sustancia inerte

10 partes en peso de potasio ligninsulfónico, y

1 parte en peso de oleilmetiltaurato de sodio en cali-
dad de agente humectante y dispersante.

925 y molliendolos en un molino de espigas.

Ejemplo C

Una dispersión concentrada, dispersable fácilmente
en agua, se obtiene mezclando

20 partes en peso de sustancia activa con

930 5 partes en peso de nonilfenolpoliglicoléter (10 AaO)

3 partes en peso de isotridecanolpoliglicoléter (8 AaO) y

71 partes en peso de aceite mineral parafinico (intérva-
lo de ebullición 255 a 377° C/presión nor-
mal).

935 y molliéndolos en un molino de bolas de fricción hasta una fi-
nura de menos de 5 micras.

Ejemplo D

Un concentrado emulsionable se obtiene a base de

15 partes en peso de sustancia activa

940 75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente, y

10 partes en peso nonilfenol de oxetilado (10 AaO) en
calidad de emulgente.

C. Ejemplos biológicos

945 Ejemplo I

Plantas de trigo en la fase de 3 hojas se inocula-
 ron fuertemente con conidios del mildew del trigo ("Erysiphe
 graminis"), y se instalaron en un invernadero a 20°C y una
 950 humedad relativa del aire de 90 a 95 %. 3 días después de la
 inoculación se rociaron las plantas con los compuestos indica-
 dos en la tabla I, en las concentraciones de sustancia activa
 de 500, 250 y 125 mg/litro de caldo pulverizable, hasta que
 empezaron a gotear. Como compuesto comparativo se empleó Maneb.
 955 Al cabo de un tiempo de incubación de 10 días, se examinaron
 las plantas con respecto al ataque del mildew del trigo. El
 grado de ataque se expresó en % de superficie de hoja atacada,
 con relación a las plantas de control infectadas no tratadas
 (= 100 % de ataque). El resultado ha sido recopilado en la

960

Tabla I.

Compuesto según ejemplo	Superficie de hoja atacada por mildew del tri- go en % en mg de sustancia activa por litro de caldo pulverizable				
	500	250	125	60	30
47	0	0	0		
48	0	0	0-3		
965 33	0	0	3-5		
41	0	0	0-5		
29	0	0	0		
36	0	0	0-3		
43	0	0	5		
32	0	0	3-5		
2	0	0	0		
970 5	0	0	0		
61	0	0	0	0	0

TABLA I (Continuación)

Compuesto según ejemplo	Superficie de hoja atacada por mildew del trigo en % en mg de sustancia activa/litro de caldo pulverizable				
	500	250	125	60	30
975	62	0	0	0	0
	63	0	0	0	0-3
	64	0	0	0	0-3
	65	0	0	0	0-3
	67	0	0	0	0-3
	68	0	0	0	0
980	69	0	0	0	0-3
	72	0	0	0	0-3
	77	0	0	0	0
	78	0	0	0	0-3
	79	0	0	0	0
	80	0	0	0	0
	81	0	0	0	0-3
985	82	0	0	0	0
	83	0	0	0	0
	84	0	0	0	0
	85	0	0	0	0
	87	0	0	0	0-3
	Maneb ⁺	5	10	15	100
990	Plantas infectadas	100			
	no tratadas				

+)

995

Maneb = Manganato(II)-(N,N'-etilen-bis-(ditiocarbamato))

Ejemplo II

Plantas de pepino (clase selecta) en la fase de 2 hojas fueron inoculadas fuertemente con una suspensión de conidios del mildew del pepino ("Erysiphe cichoracearum").

1000 Al cabo de 30 minutos de secado de la suspensión de esporos, se instalaron las plantas en un invernadero a 22°C y 90 % de humedad relativa del aire. 3 días después de la infección, se rociaron las plantas con los compuestos mencionados en la tabla II y en las concentraciones de sustancia activa allí

1005 citadas, hasta que empezaron a gotear. Como compuesto de comparación se utilizó Maneb. Al cabo de 10 días se procedió a la apreciación de los resultados. El grado de ataque se expresó en % de superficie de hoja atacada, con relación a las plantas de control infectadas y no tratadas (= 100 % de

1010 ataque). El resultado ha sido recopilado en la tabla II.

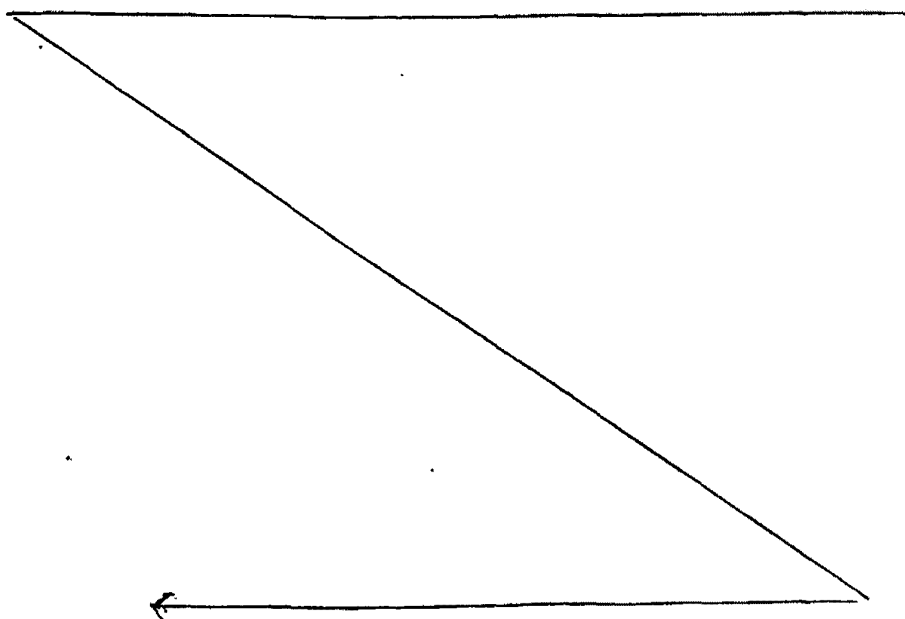


TABLA II

Compuesto conforme al ejemplo Superficie de hoja atacada por el mildew del pepino en %, para mg de sustancia activa/litro de caldo pulverizable

	500	250	125	60	30
3	0	0	0-3		
48	0	0	5		
1015 33	0	0	0		
29	0	0	5		
51	0	0	3-5		
32	0	5	15		
2	0	0	0		
5	0	0	5		
4	0	5-10	15-25		
30	0	0	5		
61	0	0	0	0	0
62	0	0	0	0	0
1020 63	0	0	0	0	0-3
64	0	0	0	0	0
67	0	0	0	0	0
68	0	0	0	0	0
69	0	0	0	0	0-3
72	0	0	0	0-3	3-5
77	0	0	0	0	0
78	0	0	0	0	0
79	0	0	0	0	0-3
80	0	0	0	0	0
1025 81	0	0	0	0	0-3
82	0	0	0	0	0
83	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0	0-3
84	0	0	0	0	0
85	0	0	0	0	0
87	0	0	0	0	0-3
Maneb +)	15	25	35	100	100

1030

Plantas

infectadas

100

no tratadas

1035

+)

Compárese la tabla I

Ejemplo III

Plantas de pepino (clase selecta) en la fase de 2 hojas fueron inoculadas fuertemente con una suspensión de conidios de una cepa de mildew del pepino resistente al Benomyl ("Erysiphe cichoracearum"). Después de 30 minutos de secado de la suspensión de esporos, se instalaron las plantas en un invernadero a 22°C y 90% de humedad relativa del aire. 3 días después de la infección se rociaron las plantas con los compuestos y concentraciones de sustancia activa indicados en la tabla III, hasta que empezaron a gotear. Como compuestos de comparación se emplearon Maneb y Benomyl. Al cabo de 10 días se procedió a la apreciación de los resultados. El grado de ataque se expresó en % de superficie de hoja atacada, con relación a las plantas de control infectadas y no tratadas (= 100 % de ataque). El resultado ha sido recopilado en la tabla III.

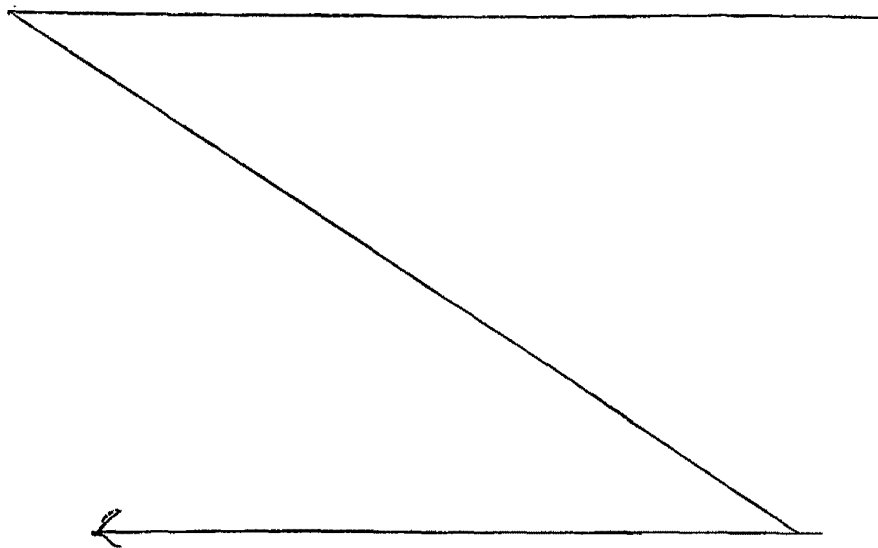


TABLA III

Compuesto según el ejemplo	Superficie de hoja atacada con mildew del pepino (cepa resistente al Benomyl) en %, para mg de sustancia activa/litro de caldo pulverizable					
	500	250	125	60	30	
1055	3	0	0	3-5		
	48	0	0	5-10		
	33	0	0	0		
	29	0	3-5	5-10		
	4	0	5-10	15-25		
	30	0	0-3	5		
1060	61	0	0	0	0	
	62	0	0	0	0	
	63	0	0	0	0	3
	64	0	0	0	0	0
	67	0	0	0	0	0-3
	68	0	0	0	0	0
	69	0	0	0	0-3	3
	77	0	0	0	0	0
1065	78	0	0	0	0	0
	79	0	0	0	0	0
	80	0	0	0	0	0
	81	0	0	0	0	3
	82	0	0	0	0	0
	83	0	0	0	0	0
	75	0	0	0	0	3
1070	84	0	0	0	0	0
	85	0	0	0	0	0-3
	87	0	0	0	0	3
Maneb ⁺)	15	25	35	100	100	
Benomyl ⁺⁺)	35	60	100			
1075	Plantas infectadas no tratadas					100

⁺) Compárese la tabla I; ⁺⁺) Benomyl = 1-(N-butylcarbamoil)-2-(metoxi-carboxamido)-bencimidazol

Ejemplo IV

1080 Plantas de cebada en la fase de 3 hojas fueron
inoculadas fuertemente con conidios del mildew de la ceba
da ("Erysiphe graminis sp. hordei"), y se instalaron en un
invernadero a 20° C y una humedad relativa del aire de 90
a 95 %. 3 días después de la inoculación se rociaron las
1085 plantas con los compuestos y las concentraciones de 500,
250 y 125 mg/litro de caldo pulverizable de sustancia
activa indicados en la tabla IV. Como compuesto de compa-
ración se utilizó Maneb. Al cabo de un tiempo de incubación
de 10 días, se examinaron las plantas en cuanto al ataque
del mildew de la cebada. El grado de ataque se expresó en
1090 % de superficie de hoja atacada, con relación a las plantas
de control infectadas y no tratadas (= 100 % de ataque).
El resultado ha sido recopilado en la tabla IV.

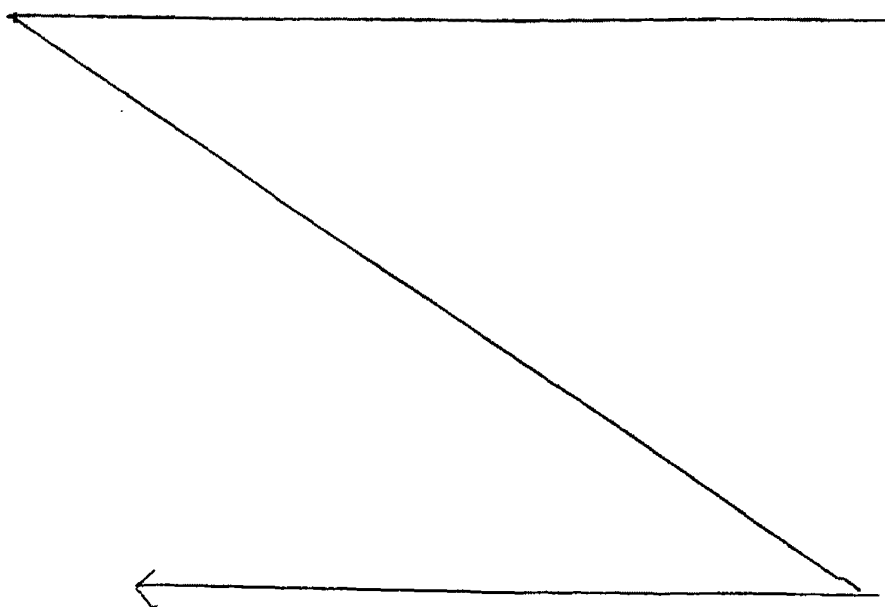


Tabla IV

1095	Compuesto según el ejemplo	Superficie de hoja atacada por mildew de la cebada en %, para mg de sustancia activa/litro de caldo pulverizable				
		500	250	125	60	30
	3	0	0	10-15		
	47	0	5	10-15		
	33	0	5	10-15		
	29	0	5	10-15		
	51	0	5	10-15		
	30	0	0	5-10		
	61	0	0	0	0	0
1100	62	0	0	0	0	0
	64	0	0	0	0	0-3
	65	0	0	0	0	0-3
	67	0	0	0	0	0
	68	0	0	0	0	0
	69	0	0	0	0-3	3
	72	0	0	0	0-3	3
	73	0	0	0	0	0-3
	77	0	0	0	0	0
	78	0	0	0	0	0-3
1105	79	0	0	0	0	0
	80	0	0	0	0	0
	81	0	0	0	0-3	3-5
	82	0	0	0	0	0
	83	0	0	0	0	0-3
	75	0	0	0	0-3	3-5
	84	0	0	0	0	0
	85	0	0	0	0	0
	87	0	0	0	0	0
1110	Maneb +)	25	35	60	100	100

Plantas infectadas no tratadas 100

1115 +) compárese la tabla I

Ejemplo V

1120 Vides criadas a partir de plantones del tipo Müller-Thurgau susceptible a la "Plasmopara", fueron rociadas en la fase de 4 hojas con suspensiones acuosas de los compuestos y concentraciones de sustancia activa indicados en la tabla V, hasta que empezaron a gotear.

1125 Una vez comenzado a secar el recubrimiento rociado fueron inoculadas las plantas con una suspensión de esporozoitos de "Plasmopara viticola", y todavía goteando fueron colocadas en una cámara climática a una temperatura de 20°C y una humedad relativa del aire de 100 %. Después de 24 horas fueron retiradas las plantas de la cámara climática y llevadas a un invernadero con una temperatura de 23°C y una humedad relativa del aire de aproximadamente 80 a 90 %.

1130 Al cabo de un tiempo de incubación de 7 días se humedecieron las plantas, se dejaron durante la noche en la cámara climática y se originó que se declarase la enfermedad. A continuación se procedió a evaluar el ataque. El grado de ataque se expresó en % de superficie de hoja atacada, en comparación con las plantas de control infectadas y no tratadas, y ha sido registrado en la tabla V.

1135

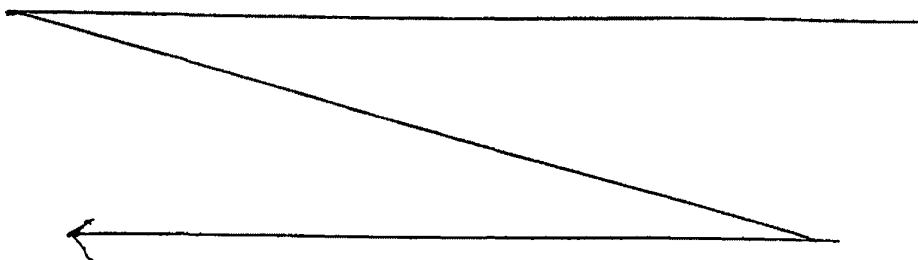


TABLA V

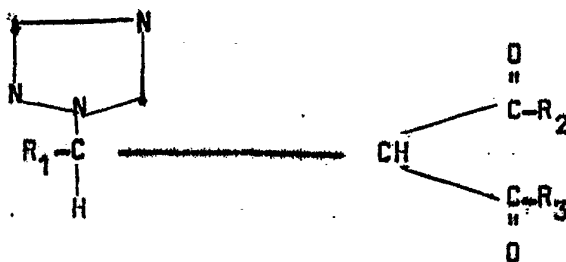
Compuesto según el ejemplo	% de ataque de "Plasmopara" en mg de sustancia activa/litro de caldo pulverizable		
	500	250	125
1140			
3	0	0-3	30
30	0	0	3-5
33	0	0	3-5
59	0	0	5-10
24	0	0	5-10
29	0	0	3-5
64	0	0	3-5
1145			
65	0	0	0
Plantas infectadas no tratadas			

REIVINDICACIONES

1150

1). Procedimiento para la obtención de derivados del 1,2,4-triazol, de fórmula general I:

1155



en la que

1160

R_1 significa alcoholo-(C_1-C_{12}) que eventualmente está sustituido adicionalmente con preferencia por halógeno, fenilo que puede estar sustituido una o dos veces por halogeno, alco

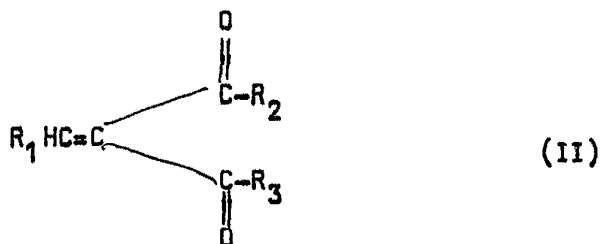
- 1165 xi-(C₁-C₄) o alcoholo-(C₁-C₄), alcoxi-(C₁-C₄) o fenoxi que puede estar sustituido una o dos veces por halógeno, alcoxi (C₁-C₄) o alcoholo-(C₁-C₄); alqueno-(C₂-C₅) sustituido eventualmente de manera adicional por fenilo, que puede estar sustituido una a dos veces por halógeno o alcoxi-(C₁-C₄); cicloalcoholo, preferentemente con 5 ó 6 átomos de carbono, o cicloalcoholo sustituido, con preferentemente 5 a 9 átomos de carbono en total, en especial di cicloalcoholo sustituido por radicales alcoholos; cicloalqueno, preferentemente con 5 ó 6 átomos de carbono, o cicloalqueno sustituido, con preferentemente 5 a 9 átomos de carbono en total, o cicloalqueno sustituido, preferentemente por radicales alcoholos; fenilo o fenilo sustituido, que en especial está sustituido una a tres veces por alcoholo, con preferencia alcoholo-(C₁-C₁₂), halógeno, alcoxi-(C₁-C₅), hidroxilo, nitro, dialcoholamino con preferentemente grupos alcoholos-(C₁-C₆) o el radical dióxido de metileno, y asimismo furanilo, tienilo, piridilo o alcóxicarbonilo-(C₁-C₄), y
- 1170
- 1175 R₂, R₃, que pueden ser iguales o distintos, representan alcoholo-(C₁-C₁₂), que eventualmente está sustituido adicionalmente con preferencia por halógeno, en especial una o dos veces, y/o una o dos veces por alcoxi-(C₁-C₆), así como
- 1180 también por alcoholo-(C₁-C₄), fenilo que puede estar sustituido una o dos veces por halógeno o alcoholo-
- 1185

- (C₁-C₄), alcohilamino-(C₁-C₄), dialcohilamino-(C₁-C₄), fenilo o fenoxi que puede estar sustituido una o dos veces por halógeno, alcohilo-(C₁-C₄) o alcoxi-(C₁-C₃); o
- 1190 cicloalcohilo, preferentemente con 5 ó 6 átomos de carbono, o cicloalcohilo sustituido, con preferentemente 5 a 9 átomos de carbono en total, cicloalcohilo sustituido en especial por radicales alcohilos, fenilo o fenilo sustituido, que en especial está sustituido una a tres veces
- 1195 por alcohilo, con preferencia alcohilo-(C₁-C₁₂), halógeno, alcoxi-(C₁-C₅) o hidroxil; alcoxi-(C₁-C₁₂), que eventualmente está sustituido adicionalmente por 1 a 6, con preferencia 1 a 2 átomos de halógeno y/o alcoxi-(C₁-C₆), alcohilitio-(C₁-C₄), alcoxi-(C₁-C₆)-alcoxi-(C₂-C₆),
- 1200 alcoxi-(C₁-C₂) halogenado, metoxi-etoxi-etoxi, alcohilamino-(C₁-C₄), dialcohilamino-(C₁-C₄), fenilo que puede estar sustituido una o dos veces por halógeno, alcohilo-(C₁-C₄), alcoxi-(C₁-C₃) o N-alcohil-(C₁-C₄)-anilino, oxiranilo o fenoxi, que puede estar sustituido una o dos
- 1205 veces por halógeno o alcohilo-(C₁-C₄); o cicloalcoxi-(C₃-C₆) que eventualmente está sustituido por halógeno o metilo; alqueniloxi-(C₃-C₆), alqueniloxi-(C₃-C₆) halogenado, cicloalqueniloxi-(C₃-C₆), alquiniloxi-(C₃-C₄) que eventualmente está sustituido una o dos veces por alcohilo-(C₁-C₆), fenilo, halógeno o alcoxi-(C₁-C₂), o bien
- 1210 fenoxi que eventualmente está sustituido una a tres veces

1215 por alcoholo-(C₁-C₄), alcoxi-(C₁-C₄), halógeno, nitro o trifluormetilo, o también alcoholamino-(C₁-C₄), dialcoholamino-(C₁-C₄), anilino sustituido eventualmente en el núcleo bencénico una o dos veces por alcoholo-(C₁-C₄), halógeno, alcoxi-(C₁-C₃), o en el átomo anilín-N por un grupo alcoholo-(C₁-C₄),

caracterizado porque compuestos de la fórmula general II

1220



1225 en la que R₁, R₂ y R₃ tienen los mismos significados que en la fórmula I, son hechas reaccionar con 1,2,4-triazol.

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador básico, con preferencia una amina terciaria.

1230 3). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte.

4). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los componentes de la reacción se emplean generalmente en cantidades estequiométricas.

1235 5). " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL 1,2,4-TRIAZOL".

Esta memoria consta de 42 hojas foliadas y mecanografiadas
por un solo lado de sus caras.

Madrid, 17 de Agosto de 1.979

beu