



ESPAÑA

19 ES	11 408044	10 A1
21		
22	FECHA DE PRESENTACION 15 FEB. 1980	

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 29 05 981.2	16 de febrero de 1.979	Rep. Federal Alemana.
<i>C 02A 249/08, A01N 9/02, A01N 5/00.</i>		

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

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE 1-ALILTRIAZOL DE EFECTO PROTECTOR PARA LAS PLANTAS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Wolf Reiser., Wilfried Draber., Karl Heinz Büchel., Klaus Lürssen., Paul-Ernst Frohberger., Volker Paul

73 TITULAR (ES)

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

La presente invención se refiere a nuevos derivados de 1-aliltriazol, a varios procedimientos para su obtención así como a su empleo como medio para la protección de las plantas.

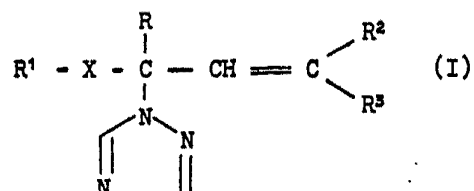
5 Yá es sabido que los derivados acilados y carbamoi-
lados de los 3,3-dimetil-1-fenoxi-1-triazolil-butan-2-oles sus-
tituidos en la parte fenilo, poseen una buena eficacia fungicida
(véase publicación alemana DE-OS 26 00 799); asimismo determinadas
4,4-dimetil-1-fenil-2-triazolil-pentan-3-onas sustituidas en la
parte fenilo; por ejemplo, 1-(4-clorofenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-
10 triazol-1-il)-pentan-3-ona (véase publicación alemana DE-OS 27 34
426). El efecto de éstos derivados de azol, sin embargo y en espe-
cial con cantidades de aplicación y concentración bajas no es
siempre totalmente satisfactorio.

15 Asimismo es conocido que determinados haluros de
2-halogenoetil-triazolamonio muestran propiedades reguladoras del
crecimiento de las plantas (véase patente US 3 156 554). Así se
puede, por ejemplo con ayuda de cloruro de 2-cloroetil-trimetil-am-
nio lograr una influenciación del crecimiento de las plantas, es-
pecialmente una inhibición del crecimiento vegetativo de las plantas
20 en importantes plantas de cultivo. Sin embargo la eficacia de ésta
sustancia, ante todo en cantidades de aplicación bajas, no es
siempre suficiente.

25 Asimismo es conocido que el ácido 2-cloroetil-fos-
fónico tiene un efecto regulador del crecimiento (véase publicación
alemana DE-AS 1 667 968). Los resultados logrados con ésta sustancia

sin embargo, asimismo tampoco son siempre satisfactorios.

Se han descubierto ahora los nuevos derivados de 1-aliltriaazol de la fórmula general



5 donde

R significa hidrógeno, alquilo ó aralquilo, en caso dado sustituido,

R¹ significa alquilo, en caso dado sustituido, cicloalquilo ó arilo, en caso dado sustituido,

10 R² significa alquilo,

R³ significa alquilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, en caso dado sustituido, alquenilo, arilo, en caso dado sustituido,

R² y R³ junto con el átomo de carbono al cual estan enlazados, significan cicloalquenilo ó cicloalquilo, en caso dado sustituido

15 X significa el grupo $\begin{array}{c} OR^4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^5 \end{array}$ ó el grupo ceto,

R⁴ significa hidrógeno, alquilo, aralquilo, en caso dado sustituido, acilo ó carbamilo, en caso dado sustituido, y

R^5 significa hidrógeno, alquilo ó aralquilo, en caso dado sustituido,

así como sus sales de adición de ácido compatible con las plantas, y los complejos de sales metálicas.

5 Los compuestos de fórmula (I) se pueden presentar en caso dado en dos formas de isómeros geométricas, según la disposición de los grupos que están ligados al enlace doble. Cuando X significa el grupo $-C(OR^4)R^5-$ están presentes dos átomos de carbono asimétricos, de manera que los compuestos de fórmula (I) se
 10 presentan en dos formas diastereómeras y cuatro isómeros ópticos. Tanto los distintos isómeros como también la mezcla de ambos quedan reivindicados por la presente invención.

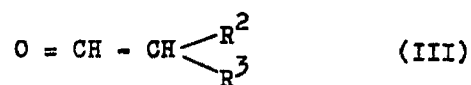
Además se ha descubierto que los derivados de 1-aliltriaazol de fórmula (I), así como sus sales de adición de ácido
 15 compatible con las plantas y los complejos de sales metálicas se obtienen sí

a) triazol-cetonas de fórmula



donde

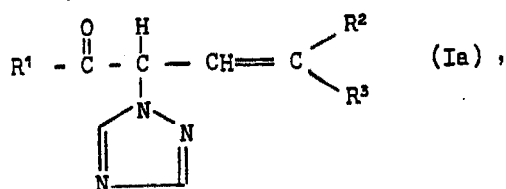
20 R^1 tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con aldehidos de fórmula



donde

R^2 y R^3 tienen los significados arriba indicados, en presencia de un disolvente y en presencia de un catalizador, y el producto deseado, de fórmula

5



donde

R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados arriba indicados, se aisla ó

10

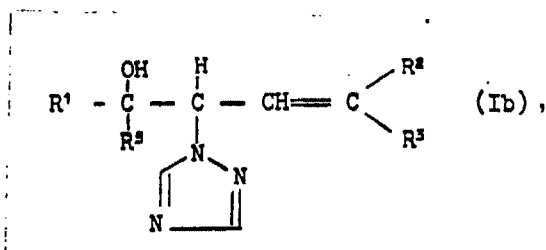
- b) los compuestos de fórmula (Ia) obtenibles según el procedimiento
- (a) se reducen en forma en sí conocida
- α) en hidruros complejos en presencia de un disolvente, ó
- β) se hacen reaccionar con un compuesto de Grignard de fórmula



15

donde

R^6 significa alquilo, ó aralquilo, en caso dado sustituido y
 Hal significa halógeno,
 en presencia de un disolvente, ó
 los compuestos obtenibles según el procedimiento (b) de fórmula



donde

R^1 , R^2 , R^3 y R^5 tienen los significados arriba indicados,

c) se hacen reaccionar con haluros de fórmula



10

donde

R^7 significa alquilo, aralquilo, en caso dado sustituido, acilo,
 ó carbamoilo, en caso dado sustituido y

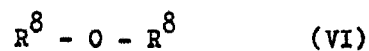
Hal significa halógeno,

en presencia de un disolvente y, en caso dado, en presencia de una

15

base fuerte ó bién, en caso dado, en presencia de un aceptor de
 ácido, ó

d) con anhídridos de ácido de fórmula

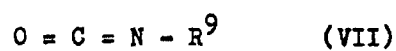


donde

R^8 significa acilo,

5 en presencia de un disolvente, en caso dado en presencia de un catalizador, ó

e) con isocianatos de fórmula

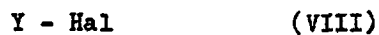


donde

10 R^9 significa alquilo, halogenoalquilo ó arilo, en caso dado sustituido,

en presencia de un disolvente y, en caso dado, en presencia de un catalizador ó,

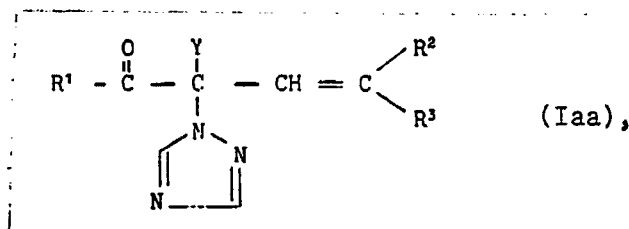
f) los compuestos de fórmula (Ia) obtenible según el procedimiento
15 (a) se hacen reaccionar con haluros de fórmula



donde

Y significa alquilo ó aralquilo, en caso dado sustituido y
 Hal significa halógeno,
 en presencia de una base fuerte y en presencia de un disolvente y,
 en caso dado los compuestos obtenidos de fórmula

5



donde

R^1 , R^2 , R^3 e Y tienen los significados arriba indicados,
 se siguen reaccionando conforme a los procedimientos (b), (c), (d)
 y (e) y, en caso dado, a continuación se agrega un ácido ó una sal
 metálica.

10

Los nuevos derivados de 1-aliltriajol de fórmula (I)
 así como sus sales de adición de ácido compatibles con las plantas
 y los complejos de sal metálica muestran propiedades fuertemente
 fungicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas y, por lo
 tanto, se pueden utilizar como medio para la protección de las plan-
 tas.

15

Sorprendentemente muestran los derivados de 1-alil-
 triazol utilizables según la presente invención, un mejor efecto
 fungicida que los derivados acilados y carbamoilados de los 3,3-
 dimetil-1-triazolil-butan-2-oles sustituidos en la parte fenilo, co-

20

nocidos por el actual estado de la técnica y que la 1-(4-clorofenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-ona, asimismo conocida, que son los compuestos químicamente más similares y con igual sentido de eficacia.

5 Además, los derivados de aliltriazol utilizables según la presente invención, así como sus sales de adición de ácido compatibles con las plantas y los complejos de sal metálica muestran un mejor efecto regulador del crecimiento de las plantas que el conocido cloruro de 2-cloroetil-trimetilamonio y que el ácido 2-
10 cloroetilfosfónico, asimismo conocido, que son sustancias de reconocida buena eficacia en igual sentido de actividad. Las sustancias de la presente invención representan, por lo tanto, un valioso enriquecimiento de la técnica.

15 Los derivados de 1-aliltriazol de la presente invención, están en general definidos por la fórmula (I). En la fórmula (I) está R preferentemente por hidrógeno, alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono, así como por aralquilo, en caso dado sustituido por halógeno y/ó alquilo con 1 hasta 4
átomos de carbono, con 1 hasta 2 átomos de carbono en la parte alquilo y 6 hasta 10 átomos de carbono en la parte arilo, tal como especialmente bencilo. R¹ significa preferentemente alquilo de cadena
20 recta ó ramificada, en caso dado una ó dos veces sustituido, con 1 hasta 4 átomos de carbono, entrando preferentemente en consideración como sustituyentes: halógeno, alquilcarboniloxi con 1 hasta 4
25 átomos de carbono en la parte alquilo, alquilsulfoniloxi con 1 hasta

4 átomos de carbono, así como fenilsulfoniloxi, en caso dado sustituido por halógeno ó alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. R^1 está, además, preferentemente por cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono, así como por arilo en caso dado sustituido una ó varias veces, en forma igual ó diferente con 6 hasta 10 átomos de carbono, tal como fenilo ó naftilo, entrando preferentemente en consideración como sustituyentes: halógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, fenilo, fenoxi, halogenofenilo y halogenofenoxi. R^2 está preferentemente por alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono, R^3 está preferentemente por alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 hasta 7 átomos de carbono, cicloalqueno con 5 hasta 7 átomos de carbono, en caso dado sustituido por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alqueno con 2 hasta 4 átomos de carbono ó arilo, en caso dado sustituido, con 6 hasta 10 átomos de carbono, tal como fenilo y naftilo, entrando en consideración como sustituyentes preferentemente halógeno y alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. R^2 y R^3 están, además preferentemente junto con el átomo de carbono al cual están enlazados por cicloalqueno con 5 hasta 7 átomos de carbono en caso dado sustituido por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y cicloalquilo con 3 hasta 7 átomos de carbono. X está preferentemente por el grupo $-C(OR^4)R^5-$ así como por el grupo ceto.

R^4 está preferentemente por hidrógeno, alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 4 átomos de carbono, así como

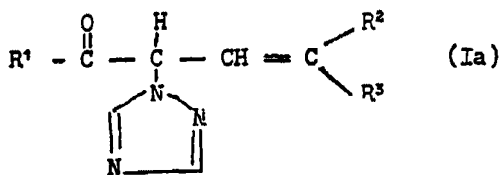
por aralquilo, en caso dado una ó varias veces sustituidos, en forma igual ó diferente con 1 hasta 2 átomos de carbono en la parte alquilo y 6 hasta 10 átomos de carbono en la parte arilo, tal como bencilo ó naftilo, donde como sustituyentes entran preferentemente en consideración: halógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halogenoalquilo con hasta 2 átomos de carbono y hasta 3 átomos de halógeno iguales ó diferentes, donde como átomos de halógeno entran preferentemente en consideración el fluor y cloro, así como fenilo, en caso dado sustituido por halógeno y fenoxi. R^4 está además preferentemente por el resto acilo $-CO-R^{10}$ y el resto carbamilo $-CO-NR^{11}R^{12}$. R^5 está preferentemente por hidrógeno, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, así como por aralquilo, en caso dado sustituido por halógeno ó alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, con 1 hasta 2 átomos de carbono en la parte alquilo y 6 hasta 10 átomos de carbono en la parte arilo, tal como especialmente bencilo. R^{10} está preferentemente por alquilo de cadena recta ó ramificada, con 1 hasta 4 átomos de carbono, halogenoalquilo con 1 hasta 2 átomos de carbono y 1 hasta 5 átomos de halógeno iguales ó diferentes, preferentemente átomos de fluor y de cloro, así como por fenilo ó bencilo, en caso dado sustituidos, donde como sustituyentes entran preferentemente en consideración: halógeno, y alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. R^{11} está preferentemente por hidrógeno ó alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. R^{12} está preferentemente por alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, halogenoalquilo con hasta 4 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno iguales ó diferentes,



tales como especialmente átomos de fluor y cloro, arilo, en caso
dado una ó varias veces sustituido en forma igual ó diferente con
6 hasta 10 átomos de carbono, tal como fenilo ó naftilo, entrando
preferentemente en consideración como sustituyentes: halógeno, al-
5 quilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, así como halogenoalquilo con
hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno iguales ó
diferentes, tales como especialmente átomos de fluor y de cloro,
así como, preferentemente, por halogenoalquilmercapto con 1 hasta 2
átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno, tales como especial-
10 mente átomos de fluor y cloro.

Especial preferencia tienen los compuestos de fórmula (I) donde R significa hidrógeno, metilo, etilo, bencilo, cloro-
bencilo ó diclorobencilo; R^1 significa terc.-butilo, isopropilo,
cloro-terc.-butilo, bromo-terc.-butilo; fluor-terc.-butilo, acetoxi-
15 terc.-butilo, metilsulfoniloxi-terc.-butilo, p-toluenosulfoniloxi-
terc.-butilo; 1,3-dicloro-2-metil-prop-2-ilo; 1,3-dibromo-2-metil-
prop-2-ilo; 1,3-difluor-2-metil-prop-2-ilo; 1-cloro-3-bromo-2-metil-
prop-2-ilo; 1,3-diacetoxi-2-metil-prop-2-ilo; ciclohexilo, fenilo,
clorofenilo, bromofenilo, diclorofenilo, fluorfenilo, metilfenilo,
20 dimetilfenilo, cloro-metilfenilo, bifenililo, fenoxifenilo, cloro-
fenilfenilo ó clorofenoxifenilo; R^2 significa metilo, etilo, propi-
lo ó butilo; R^3 significa metilo, etilo, isopropilo, ciclohexilo,
ciclohexenilo, metilciclohexenilo, alilo, metacrilo, fenilo, cloro-
fenilo, diclorofenilo ó metilfenilo; R^2 y R^3 junto con el átomo de
25 carbono con en cual están enlazados representan ciclopropilo, ciclo-

butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo ó metilciclohexenilo. X significa el grupo $-C(OR^4)R^5-$ así como el grupo ceto. R^4 significa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, naftilo, en caso dado sustituido por cloro, bencilo, en caso dado sustituido una ó varias veces en forma igual ó diferente por cloro, fluor, metilo, fenilo, clorofenilo, fenoxi, clorofenoxi, el resto acilo $-CO-R^{10}$ ó el resto carbamoilo $-CO-NR^{11}R^{12}$; R^5 significa hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, bencilo, clorobencilo ó diclorobencilo; R^{10} significa metilo, etilo, isopropilo, isobutilo, clorometilo, diclorometilo ó fenilo y bencilo, en caso dado una ó varias veces sustituidos por cloro, bromo ó metilo como sustituyentes; R^{11} significa hidrógeno, metilo ó etilo y R^{12} significa metilo, etilo, cloroetilo, fenilo, clorofenilo, trifluormetil-, cloro-difluor-metil-, dicloro-fluor-metil- ó triclorometil-mercapto.

En detalle sean mencionados además de los compuestos señalados en los ejemplos de obtención, los siguientes compuestos de fórmula general (I):



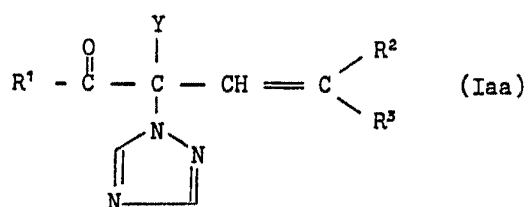
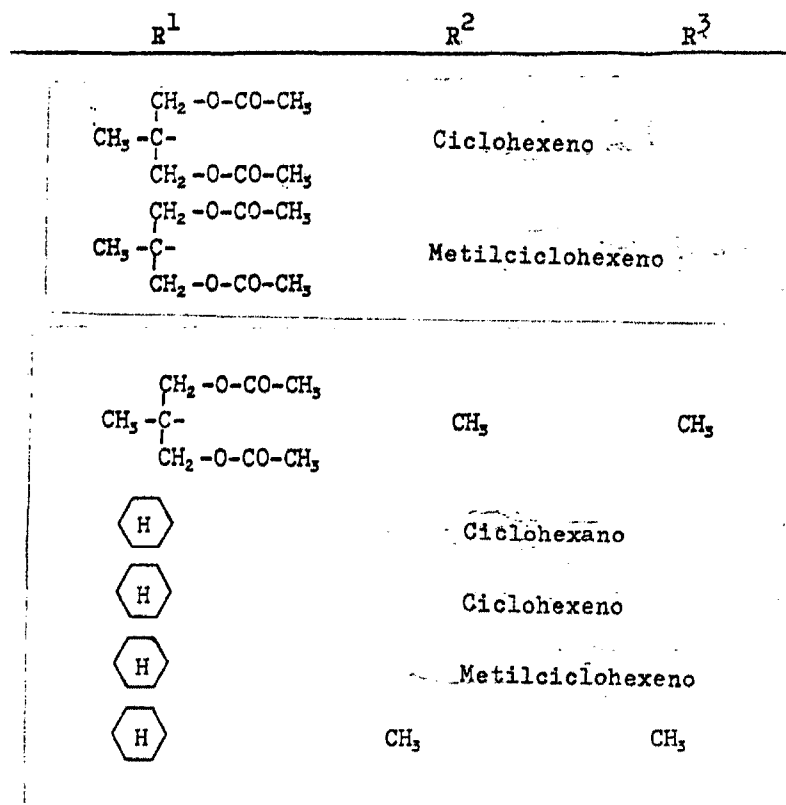
R ¹	R ²	R ³
C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
C(CH ₃) ₃	CH ₃	
C(CH ₃) ₃	CH ₃	
C(CH ₃) ₃	Ciclopropilo	
C(CH ₃) ₃	Ciclobutilo	
C(CH ₃) ₃	Ciclopentilo	
C(CH ₃) ₃	Cicloheptilo	
C(CH ₃) ₃	Norbon-3-en-2-ilo	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexano	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexeno	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metilciclohexeno	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{BrCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexano	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{BrCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexeno	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{BrCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metilciclohexeno	














	R ¹	R ²	R ³
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Metilciclohexeno
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{BrCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Ciclohexano
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Ciclohexeno
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Metilciclohexeno
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \end{array}$		Ciclohexano
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \end{array}$		Ciclohexeno
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \end{array}$		Metilciclohexeno
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ Cl} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \text{ Cl} \end{array}$	CH ₃	CH ₃
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Ciclohexano

5



10

R^1	R^2	R^3
$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$		
	Ciclohexeno	
$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$		
	Metilciclohexeno	
$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	CH_3	CH_3
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$		
	Ciclohexano	
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$		
	Ciclohexeno	
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$		
	Metilciclohexeno	
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	CH_3	CH_3
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$		
	Ciclohexano	
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$		
	Ciclohexeno	
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$		
	Metilciclohexeno	
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	CH_3	CH_3
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3}{\text{C}}$		
	Ciclohexano	













R ¹	R ²	R ³	Y
C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
C(CH ₃) ₃	Ciclohexano		CH ₃
C(CH ₃) ₃	Ciclohexeno		CH ₃
C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C(CH ₃) ₃	Ciclohexano		C ₂ H ₅
C(CH ₃) ₃	Ciclohexeno		C ₂ H ₅
C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	-CH ₂ - 
C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-CH ₂ - 
C(CH ₃) ₃	Ciclohexano		-CH ₂ - 
C(CH ₃) ₃	Ciclohexeno		-CH ₂ - 
ClCH ₂ - 	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
ClCH ₂ - 	Ciclohexano		C ₂ H ₅
ClCH ₂ - 	Ciclohexeno		C ₂ H ₅
ClCH ₂ - 	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ - 
ClCH ₂ - 	Ciclohexano		-CH ₂ - 
ClCH ₂ - 	Ciclohexeno		-CH ₂ - 

5

R ¹	R ²	R ³	Y
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexano		C ₂ H ₅
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexeno		C ₂ H ₅
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	$-\text{CH}_2-$ 
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexano		$-\text{CH}_2-$ 









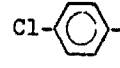
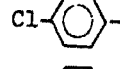
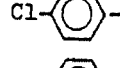
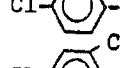
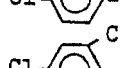
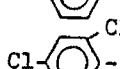
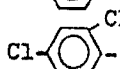

10
















$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexeno		$-\text{CH}_2-$ 
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexano		C ₂ H ₅
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexeno		C ₂ H ₅
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	$-\text{CH}_2-$ 
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexano		$-\text{CH}_2-$ 
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexeno		$-\text{CH}_2-$ 

R ¹	R ²	R ³	R ⁵
C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H
C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	H
C(CH ₃) ₃	CH ₃		H
C(CH ₃) ₃	CH ₃		H
C(CH ₃) ₃		Ciclopropilo	H
C(CH ₃) ₃		Ciclobutilo	H
C(CH ₃) ₃		Ciclopentilo	H
C(CH ₃) ₃		Cicloheptilo	H
C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
C(CH ₃) ₃		Ciclohexano	CH ₃
C(CH ₃) ₃		Ciclohexeno	CH ₃
C(CH ₃) ₃		Metilciclohexeno	CH ₃
C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ - 
C(CH ₃) ₃		Ciclohexano	-CH ₂ - 
C(CH ₃) ₃		Ciclohexeno	-CH ₂ - 
C(CH ₃) ₃		Metilciclohexeno	-CH ₂ - 
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Ciclohexano	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Ciclohexeno	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Metilciclohexeno	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{BrCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	H

R ¹	R ²	R ³	R ⁵	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{BrCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			Ciclohexano	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{BrCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			Ciclohexeno	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{BrCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			Metilciclohexeno	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃		H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			Ciclohexano	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			Ciclohexeno	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			Metilciclohexeno	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \end{array}$	CH ₃	CH ₃		H
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \end{array}$			Ciclohexano	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \end{array}$			Ciclohexeno	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \end{array}$			Metilciclohexeno	H

R^1	R^2	R^3	R^5
$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	CH_3	H
$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Ciclohexano		H
$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Ciclohexeno		H
$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Metilciclohexeno		H
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	CH_3	H
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Ciclohexano		H
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Ciclohexeno		H
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Metilciclohexeno		H
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	CH_3	H
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Ciclohexano		H
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Ciclohexeno		H
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Metilciclohexeno		H

R_1	R_2	R_3	R_5
	CH_3	CH_3	H
	Ciclohexano		H
	Ciclohexeno		H
	Metilciclohexeno		H
	CH_3	CH_3	H
	Ciclohexano		H
	Ciclohexeno		H
	Metilciclohexeno		H
	CH_3	CH_3	H
	Ciclohexano		H
	Ciclohexeno		H
	Metilciclohexeno		H
	CH_3	CH_3	H
	Ciclohexano		H
	Ciclohexeno		H
	Metilciclohexeno		H

R^1	R^2	R^3	R^5	Y'
$C(CH_3)_3$	Ciclohexano		CH_3	$-CH_2-$ 
$C(CH_3)_3$	Ciclohexeno		CH_3	$-CH_2-$ 
$ClCH_2-C(CH_3)_2$	CH_3 CH_3		H	$-CH_2-$ 
$ClCH_2-C(CH_3)_2$	Ciclohexano		H	$-CH_2-$ 
$ClCH_2-C(CH_3)_2$	Ciclohexeno		H	$-CH_2-$ 
$ClCH_2-C(CH_3)_2$	CH_3 CH_3		CH_3	$-CH_2-$ 
$ClCH_2-C(CH_3)_2$	Ciclohexano		CH_3	$-CH_2-$ 
$ClCH_2-C(CH_3)_2$	Ciclohexeno		CH_3	$-CH_2-$ 
$Cl-C_6H_4-$	CH_3 CH_3		H	$-CH_2-$ 
$Cl-C_6H_4-$	Ciclohexano		H	$-CH_2-$ 
$Cl-C_6H_4-$	Ciclohexeno		H	$-CH_2-$ 
$Cl-C_6H_4-$	CH_3 CH_3		CH_3	$-CH_2-$ 
$Cl-C_6H_4-$	Ciclohexano		CH_3	$-CH_2-$ 
$Cl-C_6H_4-$	Ciclohexeno		CH_3	$-CH_2-$ 
$Cl-C_6H_3(Cl)-$	CH_3 CH_3		H	$-CH_2-$ 

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
$\text{ClCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Metilciclohexeno		C_2H_5	CH_3
$\text{FCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	CH_3	C_2H_5	H
$\text{FCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Ciclohexano		C_2H_5	H
$\text{FCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Ciclohexeno		C_2H_5	H
$\text{FCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Metilciclohexeno		C_2H_5	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	CH_3	CH_3	C_2H_5	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexano		C_2H_5	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexeno		C_2H_5	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Metilciclohexeno		C_2H_5	H
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	CH_3	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Ciclohexano		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Ciclohexeno		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Metilciclohexeno		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	CH ₃	CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexano		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexeno		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Metilciclohexeno		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	CH ₃	CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexano		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexeno		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Metilciclohexeno		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	CH ₃	CH ₃	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexano		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexeno		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Metilciclohexeno		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	H









R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
$\text{ClCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	CH ₃	CH ₃	-CO-CH ₃	H
$\text{ClCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	Ciclohexano		-CO-CH ₃	H
$\text{ClCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	Ciclohexeno		-CO-CH ₃	H
$\text{ClCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	Metilciclohexeno		-CO-CH ₃	H
$\text{FCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	CH ₃	CH ₃	-CO-CH ₃	H
$\text{FCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	Ciclohexano		-CO-CH ₃	H
$\text{FCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	Ciclohexeno		-CO-CH ₃	H
$\text{FCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	Metilciclohexeno		-CO-CH ₃	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	CH ₃	CH ₃	-CO-CH ₃	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexano		-CO-CH ₃	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexeno		-CO-CH ₃	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Metilciclohexeno		-CO-CH ₃	H

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
$\text{ClCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	-CO-NHCH ₃	H
$\text{ClCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexano		-CO-NHCH ₃	H
$\text{ClCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexeno		-CO-NHCH ₃	H
$\text{ClCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metilciclohexeno		-CO-NHCH ₃	H
$\text{FCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	-CO-NHCH ₃	H
$\text{FCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexano		-CO-NHCH ₃	H
$\text{FCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexeno		-CO-NHCH ₃	H
$\text{FCH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metilciclohexeno		-CO-NHCH ₃	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	CH ₃	CH ₃	-CO-NHCH ₃	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexano		-CO-NHCH ₃	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexeno		-CO-NHCH ₃	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Metilciclohexeno		-CO-NHCH ₃	H

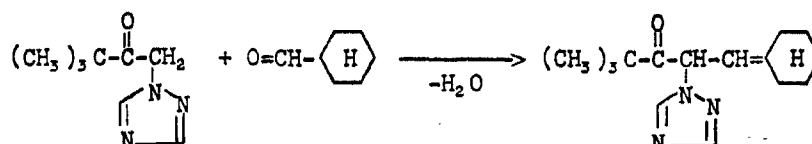
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	CH ₃	CH ₃	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexano		$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexeno		$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Metilciclohexeno		$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	CH ₃	CH ₃	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexano		$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexeno		$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Metilciclohexeno		$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	CH ₃	CH ₃	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexano		$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexeno		$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Metilciclohexeno		$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexano		$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexeno		$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metilciclohexeno		$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexano		$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ciclohexeno		$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metilciclohexeno		$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	CH ₃	CH ₃	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	Ciclohexano		$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	Ciclohexeno		$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	Metilciclohexeno		$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	H

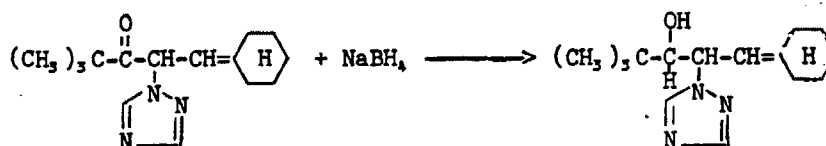
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	CH_3	CH_3	$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexano		$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexeno		$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H
$\text{ClCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Metilciclohexeno		$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	CH_3	CH_3	$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexano		$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Ciclohexeno		$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Metilciclohexeno		$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	CH_3	CH_3	$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexano		$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Ciclohexeno		$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Metilciclohexeno		$-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	H

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	-CO-CH ₃	H
C(CH ₃) ₃	Ciclohexano		-CO-CH ₃	H
C(CH ₃) ₃	Ciclohexeno		-CO-CH ₃	H
C(CH ₃) ₃	Metilciclohexeno		-CO-CH ₃	H
C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	-CO-NHCH ₃	H
C(CH ₃) ₃	Ciclohexano		-CO-NHCH ₃	H
C(CH ₃) ₃	Ciclohexeno		-CO-NHCH ₃	H
C(CH ₃) ₃	Metilciclohexeno		-CO-NHCH ₃	H
C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	-CO-NH- 	H
C(CH ₃) ₃	Ciclohexano		-CO-NH- 	H
C(CH ₃) ₃	Ciclohexeno		-CO-NH- 	H
C(CH ₃) ₃	Metilciclohexeno		-CO-NH- 	H
C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	-CO- 	H
C(CH ₃) ₃	Ciclohexano		-CO- 	H
C(CH ₃) ₃	Ciclohexeno		-CO- 	H
C(CH ₃) ₃	Metilciclohexeno		-CO- 	H
C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	-CO-CHCl ₂	H
C(CH ₃) ₃	Ciclohexano		-CO-CHCl ₂	H
C(CH ₃) ₃	Ciclohexeno		-CO-CHCl ₂	H
C(CH ₃) ₃	Metilciclohexeno		-CO-CHCl ₂	H

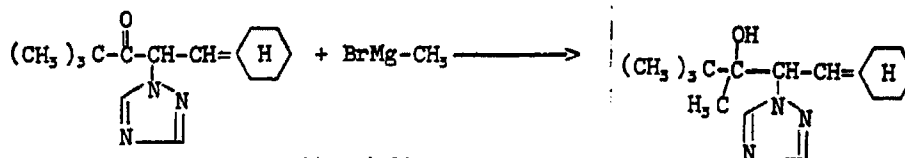
Empleando, por ejemplo, pinacolil-1,2,4-triazol y ciclohexancarbaldehido como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento a):



Empleando 1-ciclohexiliden-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-ona e hidruro de sodio-boro como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento b/α):

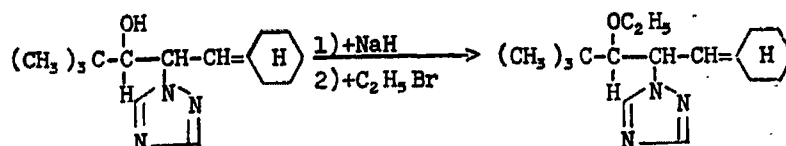


Empleando 1-ciclohexiliden-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-penten-3-ona y bromuro de metilo-magnesio como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento b/β):



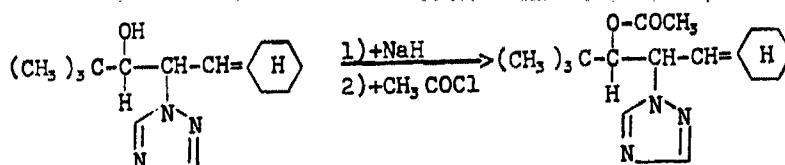
Empleando 1-ciclohexiliden-4,4-dimetil-1-(1,2,4-

triazol-1-il)-pentan-3-ol, hidruro sódico y bromuro etílico como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento c):



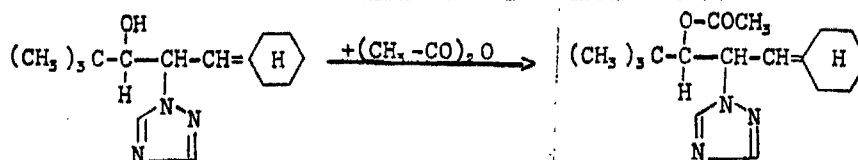
5

Empleando 1-ciclohexiliden-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-ol, hidruro sódico y cloruro acetílico como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento c):



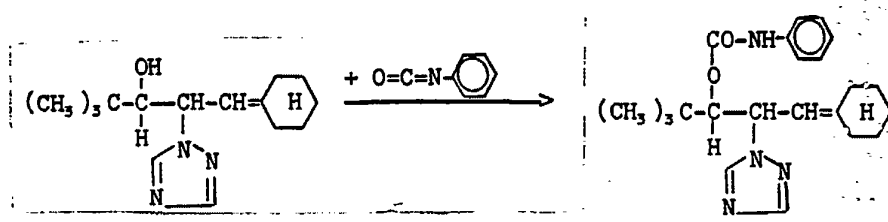
10

Empleando 1-ciclohexiliden-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-ol y anhídrido acético como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento d):



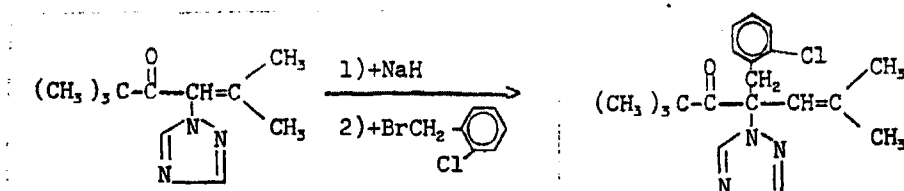
Empleando 1-ciclohexiliden-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-ol y fenilisocianato como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento e):

5



Empleando 2,2,6-trimetil-4-(1,2,4-triazol-1-il)-1-hepten-3-ona, hidruro sódico y bromuro 2-clorobencílico como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento f):

10



15

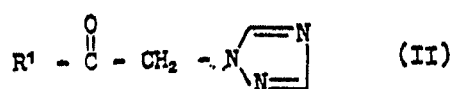
Las triazolcetonas necesarias como productos de partida en la realización del procedimiento (a), según la presente invención, están en general definidas por la fórmula (II). En ésta fórmula está R¹ preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) según la presente invención, preferentemente para éstos



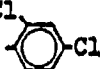


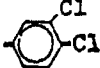
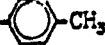



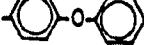
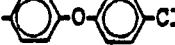

sustituyentes.

Las triazol-cetonas de fórmula (II) son ampliamente conocidas (véanse las publicaciones alemanas DE-OS 24 31 407, DE-OS 26 10 022 y DE-OS 26 38 470). Se obtienen si las correspondientes halogeno-cetonas se hacen reaccionar en presencia de un

5

dientes halogeno-cetonas se hacen reaccionar en presencia de un aceptor de ácido con 1,2,4-triazol. Como ejemplos sean mencionados los compuestos de la tabla siguiente:



R ¹	R ¹	R ¹
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_3$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{F} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	
		
		
		
		

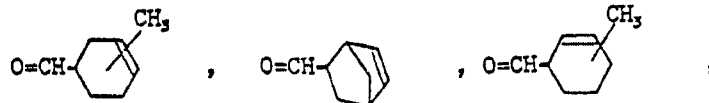
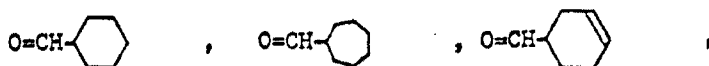
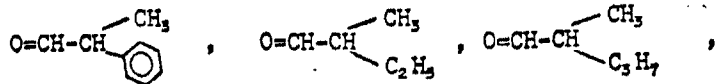
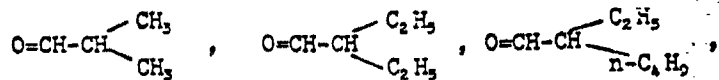
10

15

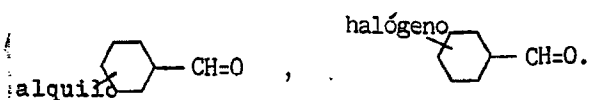
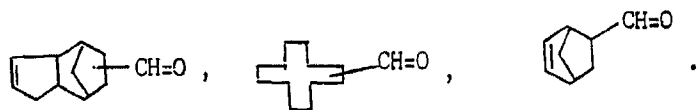
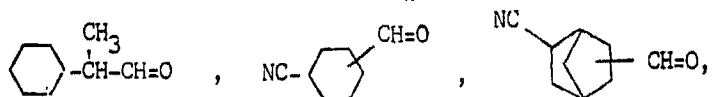
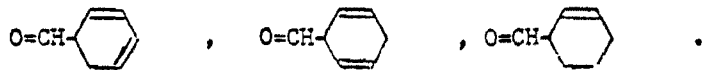
Los aldehidos a emplear además para el procedimiento (a) de la presente invención como productos de partida están en general definidos por la fórmula (III). En ésta fórmula están R^2 y R^3 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de la presente invención preferentemente para éstos sustituyentes.

Los aldehidos de fórmula (III) son compuestos en general conocidos en la química orgánica. Como ejemplos sean mencionados los siguientes compuestos:

10



15



Los compuestos a emplear como productos de partida en los procedimientos (b) y (f) están en general definidos por la fórmula (Ia). En ésta fórmula significan R^1 , R^2 y R^3 preferentemente aquellos restos que ya se mencionaron en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de la presente invención como preferentes para éstos sustituyentes.

Los hidruros complejos necesarios además para el procedimiento (b/ α) son compuestos en general conocidos en la química orgánica. Como ejemplos sean mencionados preferentemente hidruro de sodio-boro, hidruro de sodio-ciano-boro y alanato de litio.

Los compuestos de Grignard a emplear además para el procedimiento (b/ β) como compuestos de partida están en general definidos por la fórmula (IV). En ésta fórmula está R^6 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I), según la presente invención como preferentes para R^5 en su significado como alquilo y aralquilo, en caso dado sustituido. Hal está preferentemente por cloro, bromo ó iodo.

Los compuestos de Grignard de fórmula (IV) son compuestos en general conocidos en la química orgánica. Como ejemplos sean mencionados: bromuro de magnesio metílico, bromuro de magnesio etílico, bromuro de magnesio isopropílico y bromuro de magnesio bencílico.

Las sustancias a emplear, según la presente invención como productos de partida para los procedimientos (c), (d) y (e),

están en general definidos por la fórmula (Ib). En ésta fórmula están R^1 , R^2 , R^3 y R^5 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de la presente invención como preferentes para éstos sustituyentes.

Los haluros a emplear además como productos de partida para el procedimiento (c) están en general definidos por la fórmula (V). En ésta fórmula está R^7 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de la presente invención preferentemente para R^4 en su significado como alquilo, aralquilo, en caso dado sustituido, acilo y carbamoilo. Hal está preferentemente por fluor, cloro ó bromo.

Los haluros de fórmula (V) son compuestos en general conocidos en la química orgánica.

Los anhídridos de ácido a emplear además para el procedimiento (d) como productos de partida están en general definidos por la fórmula (VI). En ésta fórmula está R^8 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de la presente invención como preferentes para R^4 en su significado como acilo.

Los anhídridos de ácido de fórmula (VI) son compuestos en general conocidos en la química orgánica.

Los isocianatos a emplear además como productos de partida en el procedimiento (e) están en general definidos por la

fórmula (VII). En ésta fórmula está R^9 preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de la presente invención preferentemente para R^{12} en su significado como alquilo, halogenoalquilo y arilo, en caso dado sustituido.

5

Los isocianatos de fórmula (VII) son compuestos en general conocidos en la química orgánica.

Los haluros a emplear además como productos de partida para el procedimiento (f) están en general definidos por la fórmula (VIII). En ésta fórmula está Y preferentemente por aquellos restos que ya se mencionaron en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) según la presente invención preferentemente para R en su significado como alquilo ó aralquilo, en caso dado sustituido. Hal significa preferentemente fluor, cloro ó bromo.

10

Los haluros de fórmula (VIII) son compuestos en general conocidos en la química orgánica.

15

Como disolventes entran en consideración para el procedimiento (a) de la presente invención preferentemente los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente los alcoholes, tales como metanol y etanol; los éteres, tales como tetrahydrofurano y dioxano; los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, tales como hexano y ciclohexano; los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y cumol; los hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados, tales como cloruro metilénico, tetraclorocarbono, cloroformo, clorobenceno y diclorobenceno.

20

25

El procedimiento (a) de la presente invención se realiza en presencia de un catalizador. Se pueden emplear todos los catalizadores ácidos y especialmente básicos, generalmente utilizables, así como sus mezclas tampon. Entre éstos se encuentran preferentemente los ácidos Lewis, tales como, por ejemplo, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tetracloruro de estaño ó tetracloruro de titanio; las bases orgánicas, tales como piridina y piperidina; así como especialmente el acetato de piridina.

Las temperaturas de reacción pueden variar en la realización del procedimiento (a) de la presente invención dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 20 y 160°C, preferentemente a la temperatura de ebullición del disolvente en cada caso.

En la realización del procedimiento (a) de la presente invención se emplean por 1 mol de triazol-cetona de fórmula (II) 1 hasta 1,5 moles de aldehído de fórmula (III) y cantidades catalíticas hasta 0,2 moles de catalizador. Para el aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se aísla el producto deseado según métodos usuales, tales como, por ejemplo, por formación de sal (véanse los ejemplos de obtención) ó elaboración cromatográfica. Una caracterización inequívoca se efectúa mediante los datos espectroscópicos, tales como especialmente los espectros RMN.

Como disolventes entran en consideración para el procedimiento (b/d) de la presente invención preferentemente los disolventes orgánicos polares. Entre éstos se encuentran preferen-

temente los alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropanol ó butanol; y los éteres, tales como dietiléter ó tetrahydrofurano; así como en caso dado sus soluciones acuosas.

5 Las temperaturas de reacción en la realización del procedimiento (b/α) de la presente invención se pueden variar dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 hasta 30°C, preferentemente entre 0 hasta 20°C.

10 En la realización del procedimiento (b/α) de la presente invención se trabaja preferentemente en cantidades molares ó con un exceso en agente de reducción. Para el aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se recoge la mezcla de reacción en ácido clorhídrico diluido y se extrae con un disolvente orgánico. La ulterior elaboración se efectúa en la forma usual.

15 Como disolventes entran en consideración para el procedimiento (b/β) de la presente invención preferentemente los éteres anhidro, tales como dietiléter, dibutiléter y tetrahydrofurano.

20 Las temperaturas de reacción pueden variar en la realización del procedimiento (b/β) de la presente invención dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 80°C, preferentemente entre 30 y 60°C.

25 En la realización del procedimiento (b/β) de la presente invención se emplean por 1 mol del compuesto de fórmula (Ia) 2 hasta 3 moles del compuesto de Grignard. El aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se efectúa en forma usual y en general co-

nocida.

Como disolventes entran en consideración para el procedimiento (c) de la presente invención preferentemente los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente los éteres, tales como dietiléter y dioxano; los hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y benceno; en algunos casos también los hidrocarburos clorados, tales como cloroformo, cloruro metilénico ó tetraclorocarbono; así como las cetonas, tales como acetona ó metiletilcetona; los nitrilos, tal como acetonitrilo. Para mayor sencillez se puede emplear en caso dado también un haluro de ácido empleado como disolvente, siendo por lo tanto necesario un exceso correspondiente.

Las temperaturas de reacción se pueden variar en la realización del procedimiento (c) de la presente invención dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 20 y 150°C, preferentemente entre 20 y 100°C ó bien a la temperatura de ebullición del disolvente en cuestión.

El procedimiento (c) de la presente invención se puede realizar, en caso dado en presencia de una base fuerte. Entre éstas se encuentran preferentemente los hidruros de metal alcalino, las amidas de metal alcalino y los alcoholatos de metal alcalino, tales como, por ejemplo, hidruro sódico, amida sódica y terc.-butilato potásico.

El procedimiento (c) de la presente invención se puede realizar en caso dado en presencia de aceptores de ácido (acep-

tores de hidrogeno halogenado). Entre éstos se encuentran las bases orgánicas, preferentemente las aminas terciarias, tales como, por ejemplo, trietilamina; además las bases inorgánicas, tales como por ejemplo, los hidróxidos alcalinos y los carbonatos alcalinos.

5 En la realización del procedimiento (c) de la presente invención se emplean preferentemente por 1 mol de los compuestos de fórmula (Ib) 1 hasta 3 moles de haluro de fórmula (V). Para aislar los productos finales se libera la mezcla de reacción del disolvente y el residuo se mezcla con agua y un disolvente orgánico. La fase orgánica se separa y se elabora en la forma usual.

10 En una forma de ejecución preferente se procede convenientemente partiendo de un compuesto de fórmula (Ib), éste último se transforma en un disolvente orgánico inerte adecuado mediante hidruro de metal alcalino ó amida de metal alcalino en el alquenolato y éste último se hace reaccionar, sin aislarle, directamente con un haluro de fórmula (V), donde bajo salida de haluro alcalino se obtienen en un solo proceso de trabajo los compuestos de fórmula (I) de la presente invención.

15 Según una ulterior forma de ejecución preferente se realiza la ejecución preferente arriba mencionada en la reacción de haluros de fórmula (V), donde R^7 significa alquilo ó aralquilo, en caso dado sustituido, en un sistema bifásico, tal como por ejemplo, lejía sódica ó potásica acuosa/tolueno ó cloruro metilénico bajo adición de 0,01 - 1 mol de catalizador de transferencia de fases, 20 tales como, por ejemplo, compuestos de amonio ó de fosfonio, siendo 25

mencionados como ejemplo, el cloruro de bencil-dodecil-dimetil-amonio y cloruro trietil-bencilamonio.

5 Como disolventes entran en consideración para el procedimiento (d) de la presente invención preferentemente los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente los disolventes mencionados para el procedimiento (c), así como los anhídridos de ácido de fórmula (VI) empleados en cada caso.

10 Como catalizadores se pueden emplear en el procedimiento (d) preferentemente todos los catalizadores ácidos y básicos usuales, tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, trifluoruro de boro, cloruro de zinc, acetato sódico, benzoato sódico, carbonato sódico, óxido de calcio, óxido de magnesio, piridina y trietilamina.

15 Las temperaturas de reacción pueden variar en la realización del procedimiento (d) de la presente invención, dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 20 y 150°C, preferentemente entre 50 y 120°C.

20 En la realización del procedimiento (d) se trabaja preferentemente en cantidades molares. Para mayor sencillez se puede emplear el anhídrido de ácido de fórmula (VI) utilizado también como disolvente, siendo por lo tanto necesario un exceso correspondiente. El aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se efectúa en la forma usual.

25 Como disolventes entran en consideración para el procedimiento (e) de la presente invención preferentemente los disol-

ventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente los disolventes mencionados para el procedimiento (c).

5 Como catalizadores se pueden emplear en el procedimiento (e) preferentemente: bases terciarias, tales como trietilamina y los compuestos orgánicos de piridina ó de estaño, tales como dilaurato de estaño dibutílico y laurato de estaño tributílico.

10 Las temperaturas de reacción se pueden variar en la realización del procedimiento (e) de la presente invención dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferentemente entre 20 y 40°C.

15 En la realización del procedimiento (e) de la presente invención se trabaja preferentemente en cantidades molares. Para el aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se separa el disolvente por destilación y el residuo se elabora según los métodos usuales.

20 Como disolventes para el procedimiento (f) de la presente invención entran preferentemente en consideración los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente los éteres, tales como dietiléter y dioxano; los hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y benceno; así como, especialmente dimetilformamida.

25 Las temperaturas de reacción se pueden variar en la realización del procedimiento (f) dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 20 y 150°C, preferentemente entre 20 y 100°C.

El procedimiento (f) de la presente invención se realiza en presencia de una base fuerte. Entre éstas se encuentran preferentemente los hidruros de metal alcalino y las amidas de metal alcalino, tales como, por ejemplo, hidruro sódico y amida sódica.

5 En la realización del procedimiento (f) de la presente invención se emplean por 1 mol de los compuestos de fórmula (Ia) 1 hasta 3 moles de haluro de fórmula (VIII). El aislamiento de los compuestos de fórmula (I) se efectúa en forma usual y en general conocida.

10 Los compuestos de fórmula (I) de la presente invención, obtenibles según los procedimientos (a) hasta (f) se pueden transformar en sales de adición de ácido ó bien complejos de sal metálica.

15 Para la obtención de las sales de adición de ácido de los compuestos de fórmula (I) fisiológicamente compatibles entran preferentemente en consideración los siguientes ácidos: los hidrácidos halogenados, tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido bromhídrico, especialmente el ácido clorhídrico, además, el ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos
20 mono- y bifuncionales y los ácidos hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo, ácido acético, ácido maléico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico, así como los ácidos ulfónicos, tales como, por ejemplo, el ácido p-toluenosulfónico y el ácido 1,5-naftalendi-
25 sulfónico.

Las sales de adición de ácido de los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener en forma sencilla según los métodos de formación de sal usuales, por ejemplo, disolución de un compuesto de fórmula (I) en un disolvente inerte adecuado y adición del ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico y aislar en forma conocida, por ejemplo, por separación por filtración, y en caso dado purificar por lavado con un disolvente orgánico inerte.

Para la obtención de los complejos de sal metálica de los compuestos de fórmula (I) entran preferentemente en consideración las sales de los metales del II. hasta IV. grupo principal y del I. y II. así como IV. hasta VIII. grupo secundario siendo mencionados como ejemplo el cobre, zinc, manganeso, magnesio, estaño, hierro y níquel.

Como aniones de las sales entran aquellos en consideración que se derivan preferentemente de los siguientes ácidos: hidrácidos halogenados, tales como, por ejemplo, el ácido clorhídrico y el ácido bromhídrico, además, ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido sulfúrico.

Los complejos de metal de los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener en forma sencilla según métodos usuales, así, por ejemplo, por disolución de la sal metálica en alcohol, por ejemplo, etanol y adición al compuesto de fórmula (I). Los complejos de sal metálica se pueden aislar en forma conocida, por ejemplo, por filtración y, en caso dado, purificar por recristalización.

Las sustancias activas de la presente invención presentan un fuerte efecto microbicida y se pueden emplear practicamente para combatir los microorganismos indeseados. Las sustancias activas también son apropiadas para su uso como protectoras de las plantas.

Los agentes fungitóxicos se utilizan en la protección de las plantas, para combatir Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

La buena compatibilidad por las plantas de las sustancias activas en las concentraciones necesarias para combatir las enfermedades de las plantas permite un tratamiento de las partes de las plantas sobre la tierra, del material a sembrar y las semillas, así como de la tierra.

Como agentes protectores de las plantas se pueden emplear las sustancias activas de la presente invención con un resultado especialmente bueno para combatir aquellos hongos que provocan las enfermedades del añublo verdadero; así, para combatir las clases Erysiphe, tal como, por ejemplo, contra los provocadores del añublo del pepino (*Erysiphe cichoracearum*) ó del añublo de la cebada ó bien del trigo (*Erysiphe graminis*).

Es de destacar especialmente que las sustancias activas según la presente invención no solo desarrollan un efecto protector, sino que también actúan especialmente por vía sistemática.

Así se logra proteger las plantas contra el ataque de los hongos si la sustancia activa se hace llegar a través de la tierra y la raíz ó a través de la semilla a las partes de las plantas que están encima de la tierra.

5 Las sustancias activas utilizables según la presente invención intervienen en el metabolismo de las plantas, y por lo tanto, se pueden emplear como reguladores del crecimiento.

Según las actuales experiencias sobre el modo de acción de los reguladores del crecimiento de las plantas se ha demostrado que una sustancia activa puede ejercer también diferentes acciones sobre las plantas. Las acciones de las sustancias activas dependen esencialmente del momento de la aplicación, referido al estado de desarrollo de la planta, así como de las cantidades de sustancia activa aplicadas sobre las plantas ó sobre su ambiente, y de la forma de aplicación. En todos los casos deberán influenciar los reguladores del crecimiento a las plantas de cultivo en una determinada forma deseada.

10

15

Las sustancias reguladoras del crecimiento de las plantas se pueden emplear, por ejemplo, para inhibir el crecimiento vegetativo de las plantas. Una inhibición del crecimiento de éstas es, entre otros, interesantes en las hierbas de interés económico, pues de ésta manera se puede reducir la frecuencia del corte del cesped en jardines, parques e instalaciones deportivas, en los bordes de las calzadas, en los aeropuertos ó en los cultivos de frutales. También es importante la inhibición del creci-

20

25

miento de plantas y arbustos en los bordes de las calzadas y en las proximidades de tuberías ó líneas aéreas de alta tensión ó, en general, en los terrenos donde es indeseado un crecimiento fuerte de las plantas.

5 También es importante el empleo de los reguladores del crecimiento de las plantas para inhibir el crecimiento en longitud de los cereales. De ésta manera se reduce el peligro del quiebro de las plantas antes de su recolección ó bién se elimina totalmente. Además, los reguladores del crecimiento pueden provocar
10 en los cereales un refuerzo de los tallos que asimismo se opone a su quebrantamiento. El empleo de los reguladores del crecimiento para acortar los tallos y para reforzar los tallos permite la aplicación de mayores cantidades de abono para aumentar los rendimientos por area, sin que exista el peligro de que el trigo se quiebre.

15 Una inhibición del crecimiento vegetativo permite en muchas plantas de cultivo una disposición más densa, con lo que se puede lograr mayores rendimientos referidos al area de terreno. Una ventaja de las plantas más pequeñas así lograda es también, que el cultivo se puede trabajar y recolectar más fácilmente.

20 Una inhibición del crecimiento vegetativo de las plantas puede conducir también a aumentos del rendimiento debido a que los nutrientes y asimilados se aprovechan más para la formación de flores y frutos que para las partes vegetativas de las plantas.

25 Con los reguladores del crecimiento se puede lo-

5
10
15
20
25

grar frecuentemente también fomento del crecimiento vegetativo. Esto es de gran utilidad cuando se han de recolectar las partes vegetativas de las plantas. Un fomento del crecimiento vegetativo puede conducir sin embargo también simultáneamente a un fomento del crecimiento generativo, formándose así más asimilados y formándose también más y mayores frutos.

Aumentos del rendimiento se pueden lograr en algunos casos afectando el metabolismo de las plantas sin que se aprecien variaciones en el crecimiento vegetativo. Además, con los reguladores del crecimiento se puede lograr una variación de la composición de las plantas lo que, a su vez, puede conducir a una mejora en la calidad de los productos recolectados. Así es posible, por ejemplo, elevar el contenido de azúcar en las remolachas, caña de azúcar, piñas (ananas), así como en los cítricos ó incrementar el contenido de proteínas en la soja y los cereales. Asimismo es posible, por ejemplo, inhibir la degradación de las sustancias deseadas, por ejemplo, del azúcar en la remolacha ó en la caña de azúcar mediante los reguladores del crecimiento antes ó después de la recolecta. Se puede influenciar asimismo en forma positiva la producción ó la salida de sustancias secundarias de las plantas. Como ejemplo sea mencionada la estimulación del flujo de latex en los árboles de goma.

Bajo la influencia de los reguladores del crecimiento se pueden formar frutos partenocárpicos. Además se puede influenciar el sexo de las flores. Asimismo se puede provocar una

esterilidad del polen, lo que tiene gran significado en el cultivo y obtención de semillas híbridas.

Mediante el empleo de los reguladores del crecimiento se puede regular la ramificación de las plantas. Por una parte se puede mediante rotura de la dominancia apical fomentar el desarrollo de brotes laterales, lo que puede ser muy deseable, especialmente en el cultivo de plantas de adorno, también en conexión con una inhibición del crecimiento. Por otra parte también es, sin embargo, posible inhibir el crecimiento de los brotes laterales. Para éste efecto existe un gran interés, por ejemplo, en el cultivo de tabaco ó en las plantaciones de tomates.

Bajo la influencia de los reguladores del crecimiento se puede regular el número de las hojas de manera que se alcance un desfollado de las hojas en un momento deseado. Tal desfollado tiene un papel importante en la recolecta mecánica del algodón, pero también es de interés en otros cultivos, tal como, por ejemplo, en la viticultura para facilitar la recolecta. Una desfollación de las plantas se puede realizar también para reducir la transpiración de las plantas antes del trasplante.

Con los reguladores del crecimiento se puede regular asimismo la caída de los frutos. Por una parte se puede evitar una caída prematura de los frutos. Por otra parte se puede sin embargo también fomentar la caída de los frutos y hasta la caída de las flores hasta un grado deseado, para romper la alternancia. Bajo alternancia se entiende la propiedad de algunas clases de fru-

tas de aportar endógenamente entre año y año unos rendimientos muy diferentes. Finalmente es posible reducir con los reguladores del crecimiento en el momento de la recolecta las fuerzas necesarias para soltar los frutos, permitir una recolecta mecánica ó facilitar la recolecta a mano.

Con los reguladores del crecimiento se puede alcanzar, además, una aceleración ó también un retraso en la maduración de los frutos, antes ó después de la recolecta. Esto es de ventaja especial, yá que de ésta manera se puede provocar una adaptación óptima a las necesidades del mercado. Además, los reguladores del crecimiento pueden mejorar en algunos casos el coloreamiento de los frutos. Asimismo se puede lograr con los reguladores del crecimiento una concentración temporal de la maduración. De ésta manera se crean las condiciones previas para que, por ejemplo, el el tabaco, en los tomates ó en el café se pueda realizar una recolecta mecánica ó manual total, en un solo proceso de trabajo.

Mediante aplicación de los reguladores del crecimiento se puede influenciar además el descanso de las semillas ó de los capullos de la planta, de manera que las plantas, tales como, por ejemplo, las piñas ó las plantas de adorno en los jardines, germinen, broten y florezcan en un momento, en el que normalmente no muestran ninguna disposición para ello. Un retraso de los brotes ó de la germinación de las semillas con ayuda de los reguladores del crecimiento puede ser deseable en terrenos expuestos a peligros de heladas para evitar así los daños producidos por éstas.

Finalmente se puede inducir con los reguladores del crecimiento una resistencia de las plantas contra las heladas, contra la sequía ó altos contenidos de sal en el terreno. Resulta de ésta manera posible el cultivo de plantas en terrenos que normalmente son inadecuados para ello.

5

Las sustancias activas se pueden transformar en las fomulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles, encapsulamientos finísimos en materiales polímeros y masas de revestimiento para semillas, así como formulaciones de nebulización de volumen ultrabajo.

10

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, éstos es, con disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/ó excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, éstos es, emulsionantes y/ó dispersantes y/ó agentes espumantes. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos, como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: Los aromatos, tales como xileno, tolueno, benceno ó alquilnaftalenos, los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos ó cloruro metilénico, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como butanol ó glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales

15

20

25

como la cetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona ó ciclohexa-
nona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetil-
formamida y sulfóxido dimetilico, así como el agua; bajo agentes
de carga ó excipientes gaseosos licueficados se entienden aquellos
5 líquidos que, a temperatura normal y bajo presión normal, son
gaseosos, por ejemplo, gases de propulsión de aerosol, tales como
hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y
dióxido de carbono; como excipientes sólidos: los minerales natu-
rales molturados, tales como, caolinas, arcillas, talco, creta,
10 cuarzo, atapulgita, montmorillonita ó tierra de diatoméas, ó mi-
nerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamen-
te disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes só-
lidos para granulados: minerales naturales rotos y fraccionados,
tales como calcita, marmol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así
15 como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así
como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines,
cáscaras de nuez de coco, panochas de maiz y tallos de tabaco; co-
mo agentes de emulsión y/ó generadores de espuma: los emulsionan-
tes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos
20 de ácido graso, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, por
ejemplo, alquilaril-poliglicol-éter, alquilsulfonatos, arilsulfo-
natos, así como los hidrolizados de albúmina; como agentes de dis-
persión: por ejemplo, lignina, lixiviaciones sulfíticas y celulosa
metilica.

25

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos,

tales como celulosa carboximetilica, polimeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados ó en forma de Latex, tales como goma arábica, alcohol polivinilico, acetato de polivinilo.

5 Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianinicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

10 Las formulaciones contienen por lo general entre un 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90 %.

15 Las sustancias activas según la presente invención pueden estar presentes, en las formulaciones ó en las diversas formas de aplicación, en mezcla con otras sustancias activas, tales como fungicidas, bactericidas, insecticidas, acaricidas, nematodocidas, herbicidas, sustancias protectoras contra la ingestión por las aves, reguladores del crecimiento, nutrientes de plantas y acondicionadores del suelo.

20 Las sustancias activas pueden aplicarse como tales, como formulaciones ó en forma de aplicación preparadas a partir de éstas por mayor diluición, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados, listos para el uso. La aplicación se efectua en la forma usual, por ejemplo, por riego, inmersión, aspersión, pulverización, nebulización, evaporación, in-

25

yección, espumado, extensión, espolvoreo, esparcido, recubrimiento (de semillas) en seco, en húmedo, en mojado, en suspensión ó por incrustación.

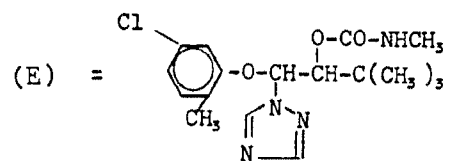
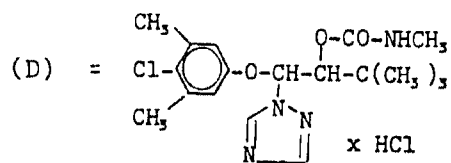
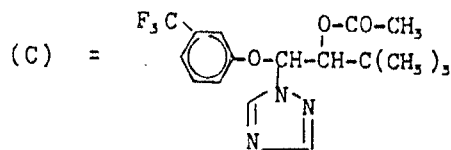
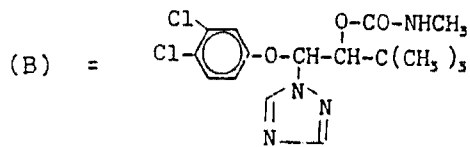
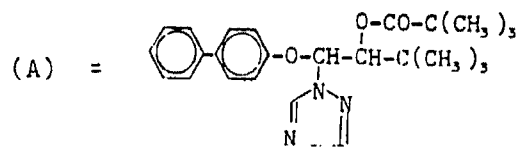
5 Para el tratamiento de las partes de las plantas, las concentraciones de sustancia activa en las formas de aplicación, pueden variar entre límites amplios. Se encuentran por lo general, entre 1 y 0,0001 %, preferentemente entre 0,5 y 0,001 % en peso.

10 Para el tratamiento de semillas, por lo general, se necesitan cantidades de sustancia activa de 0,001 a 50 g, preferentemente de 0,01 a 10 g por Kg de semilla. Para el tratamiento del suelo se necesitan cantidades de sustancia activa de 0,00001 a 0,1 %, preferentemente de 0,0001 a 0,02 % en peso, en el lugar donde ha de actuar.

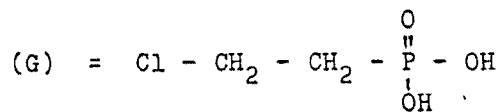
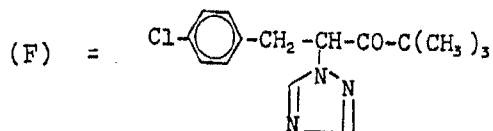
15 Al emplearlos como reguladores del crecimiento de las plantas se pueden variar las concentraciones de sustancia activa dentro de un amplio margen. Por lo general se emplea por hectarea de superficie de terreno 0,01 hasta 50 kg, preferentemente 0,05 hasta 10 kg de sustancia activa.

20 Para el tiempo de aplicación vale, que el empleo de los reguladores del crecimiento se realice en un periodo de tiempo preferente, cuya delimitación exacta depende de las condiciones climáticas y vegetativas.

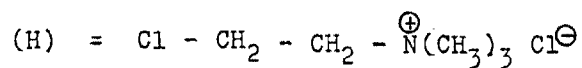
25 En la comprobación de la eficacia fungicida se emplean en los ejemplos a continuación los compuestos indicados seguidamente como sustancias comparativas:



5



(ácido 2-cloroetilfosfónico)



(cloruro 2-cloroetil-trimetil-amónico)

Ejemplo A

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

5 Para la preparación de una formulación adecuada de sustancia activa, se toman 0,25 partes en peso de la sustancia activa con 25 partes en peso de dimetilformamida y 0,06 partes en peso de alquilaril-poliglicol-éter y se agregan 975 partes en peso de agua. El concentrado se diluye con agua hasta la concentración final deseada del líquido rociable.

10 Para comprobar la eficacia protectora, se rocía el preparado de sustancia activa sobre plantas jóvenes de cebada de la variedad Ansel, en el estado de desarrollo de una hoja hasta la formación de gotas. Después del secado superficial de las plantas de cebada, se las espolvorea de *Erysiphe graminis* var. hordei.

15 Al cabo de 6 días de permanencia de las plantas a una temperatura de 21 a 22°C y a una humedad del aire de 80 a 90 %, se evalúa la existencia de pústulas de añublo en las plantas. El grado de ataque se expresa en porcentajes con respecto al
20 ataque en las plantas testigo no tratadas, significando 0 % que no hubo ataque y 100 % que el ataque fue igual que en las plantas testigo no tratadas. La sustancia activa es tanto más eficaz cuanto menor sea el ataque por el añublo.

En éste ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos un efecto muy bueno que es superior a aquel de los compuestos (A), (B) y (C) conocidos por el actual estado de la técnica: Los compuestos según los ejemplos de obtención 13, 14, 15, 4, 17, 2, 24, 23, 18, 19, 20, 21, 7 y 3.

5

Ejemplo B

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

10

La aplicación de las sustancias activas realiza en forma de polvo para el tratamiento de las semillas. Este se prepara por dilución de la respectiva sustancia activa con una mezcla de partes en peso iguales de talco y de tierra de infusorios formando un polvo fino de la concentración deseada de sustancia activa.

15

Para el tratamiento de las semillas se agitan las semillas de cabada con la sustancia activa diluida en una botella de vidrio cerrada. Se siembran 3 x 12 semillas en macetas, a una profundidad de 2 cm, en una mezcla de una parte en volumen de tierra universal Fruhstorfer y de una parte en volumen de arena de cuarzo. La germinación y el brote se realiza en inver-

20

náculo en condiciones favorables. A los 7 días de la siembra cuando las plantas de cebada desarrollan su primera hoja, se espolvorean, con esporos frescos de *Erysiphe graminis* var. *hordei*, y se sigue cultivando a la temperatura de 21 a 22°C, a una humedad relativa del aire del 80 al 90 % y con iluminación durante 16 horas por día. Dentro de los 6 días se forman sobre las hojas las pústulas típicas del añublo.

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

En éste ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos un efecto muy bueno, que es superior a aquel de los compuestos (B), (D) y (E) conocidos por el actual estado de la técnica:

Los compuestos según los ejemplos de obtención 13, 15, 2, 8, 24, 18, 5 y 3.

Ejemplo C

Ensayo del crecimiento del Micelo

Nutriente empleado:

20 partes en peso de agar-agar
 200 partes en peso de cocimiento de patata
 5 partes en peso de malta
 15 partes en peso de dextrosa
 5 partes en peso de peptona
 2 partes en peso de Na_2HPO_4
 0,3 partes en peso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Proporción entre la mezcla de disolvente y el nutriente:

2 partes en peso de mezcla de disolvente
 100 partes en peso de nutriente de agar

Composición de la mezcla disolvente:

0,19 partes en peso de DMF ó acetona
 0,01 partes en peso del emulsionante alquilarilpoliglicoléter
 1,80 partes en peso de agua

 2 partes en peso de mezcla de disolvente

Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la concentración de sustancia activa deseada en el medio nutriente con la cantidad indicada de mezcla de disolvente. El concentrado se mezcla a fondo en la proporción cuantitativa mencionada con el medio nutriente líquido, enfriado a 42°C y se vierte en

cuencos de Petri con un diámetro de 9 cm. Además se preparan placas de control sin la mezcla del preparado.

5 Una vez enfriado y solidificado el medio nutriente se inyectan las placas con las clases de hongos indicadas en la tabla y se incuba a unos 21°C.

10 La evaluación se efectúa, según la velocidad del crecimiento de los hongos después de 4 - 10 días. En la evaluación se compara el crecimiento radial del micelo sobre el medio nutriente tratado con el crecimiento sobre el medio nutriente de control. La bonificación del crecimiento de los hongos se realiza con los siguientes números de índice:

1 ningún crecimiento de hongos
hasta 3 inhibición muy fuerte del crecimiento
hasta 5 inhibición mediana del crecimiento
15 hasta 7 inhibición débil del crecimiento
9 crecimiento igual al del control sin tratar

20 En éste ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos un efecto muy bueno que es superior al del compuesto (F) conocido por el actual estado de la técnica:
Los compuestos según los ejemplos de obtención 18, 7, 13, 14 y 2.

Ejemplo D

Influenciación del crecimiento en remolacha de azúcar

Disolvente: 30 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de polioxietilen-sorbitano-monolaurato

5 Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con las cantidades de disolvente y emulsionante mencionadas y se completa con agua a la concentración deseada.

10 Remolachas de azúcar se cultivan en el invernadero hasta que se desarrollen totalmente las hojas de germinación. En éste estado se pulverizan las plantas hasta estar húmedas goteando con los preparados de sustancia activa. Después de 14 días se mide el crecimiento de las plantas y se calcula la influenciación en el crecimiento en % del crecimiento de las plantas de control. Un 0 %
15 significa una influenciación del crecimiento correspondiente al de la planta de control. Valores negativos indican una inhibición del crecimiento, valores positivos un fomento del crecimiento en comparación con las plantas de control.

20 Las sustancias activas 4, 17, 20, 21 y 23 de la presente invención, muestran en éste ensayo una influenciación del crecimiento mejor que la sustancia (B) conocida por el actual estado de la técnica.

Ejemplo EInhibición del crecimiento en la planta de soja

Disolvente: 30 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de polioxietilen-sorbitano-mono-
laurato

5

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con las cantidades de disolvente y emulsionante indicadas y se completa con agua a la concentración deseada.

10

Plantas de soja se cultivan en el invernadero hasta el desarrollo total de la primera hoja. En éste estado se pulverizan las plantas hasta gotear con los preparados de sustancia activa. Después de 3 semanas se mide en todas las plantas el crecimiento y se calcula la inhibición del crecimiento en % del crecimiento de las plantas de control. 100 % de inhibición del crecimiento significa la parada del crecimiento y un 0 % un crecimiento conforme a las plantas de control.

15

Las sustancias activas 2, 4, 15, 17, 20 y 21 de la presente invención muestran en éste ensayo una inhibición del crecimiento más fuerte en comparación con el control.

20

Ejemplo FInhibición del crecimiento en algodón

Disolvente: 30 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de polioxietilen-sorbitano-mono-
laurato

5

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con las cantidades de disolvente y emulsionante indicadas y se completa con agua a la concentración deseada.

10

Plantas de algodón se cultivan en el invernadero hasta desarrollar totalmente la quinta hoja. En éste estado se pulverizan las plantas hasta gotear con los preparados de sustancia activa. Después de 3 semanas se mide el crecimiento de las plantas y se calcula la inhibición del crecimiento en % del crecimiento de las plantas de control. 100 % de inhibición del crecimiento significa la parada del crecimiento y un 0 % un crecimiento conforme a las plantas de control.

15

Las sustancias activas 2, 14, 17 y 21 de la presente invención muestran en éste ensayo una inhibición del crecimiento más fuerte en comparación con el control.

20

Ejemplo GInhibición del crecimiento de la cebada

Disolvente: 30 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de polioxietilen-sorbitano-mono-
laurato

5

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con las cantidades de disolvente y emulsionante indicadas y se completa con agua a la concentración deseada.

10

Plantas de cebada se cultivan en el invernadero hasta el estado de 2 hojas. En éste estado se pulverizan las plantas hasta gotear con los preparado de sustancia activa. Después de 3 semanas se mide en todas las plantas el crecimiento y se calcula la inhibición del crecimiento en % del crecimiento de las plantas de control. 100 % de inhibición del crecimiento significa la parada del crecimiento y un 0 % significa un crecimiento conforme a las plantas de control.

15

Las sustancias activas 2 y 21 de la presente invención muestran en éste ensayo una inhibición del crecimiento mejor que la sustancia (A) conocida por el actual estado de la técnica.

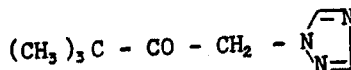
20

rotativo.

Se obtienen 49 g (38,0 % de la teoría) de 1-ciclohexiliden-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-ona como aceite amarillento del índice de refracción n_D^{20} : 1,4990.

5

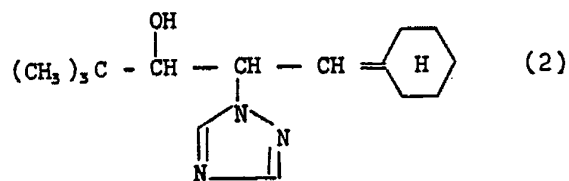
Obtención del producto de partida



10

138 g (2 moles) de 1,2,4-triazol se agregan a temperatura ambiente en porciones a 276,4 g (2 moles) de carbonato potásico molturado y 269,2 g (2 moles) de α -cloropinacolina en 500 cc de acetona, con lo que la temperatura interior asciende hasta el calor de ebullición. Se sigue agitando durante 5 horas bajo reflujo y después se enfría a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se separa por filtración y el filtrado se concentra por separación por destilación en vacío del disolvente. El residuo

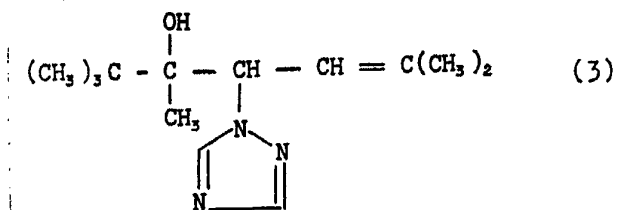
15 oleginoso cristaliza después de agregar bencina. Se obtienen 240,8 g (72 % de la teoría) de 3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ona del punto de fusión 62 - 64°C.

Ejemplo 2

(Procedimiento b/α)

5 52 g (0,2 moles) de 1-ciclohexiliden-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-ona (ejemplo 1) se disuelven en 300 cc de metanol y bajo agitación y enfriamiento se mezcla en porciones con 8,5 g de hidruro de sodio-boro. Terminada la reacción se ajusta la solución a un pH de 6 y se concentra en el evaporador rotativo. El residuo se recoge en 200 cc de cloruro metilénico y se lava con
 10 solución saturada de hidrogenocarbonato sódico, se seca, se filtra y se concentra en el evaporador rotativo. El residuo oleaginoso se purifica a través de la columna (cloroformo:metanol = 2:1).

15 Se obtienen 33,7 g (64 % de la teoría) de 1-ciclohexiliden-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-pentan-3-ol como aceite incoloro del índice de refracción n_D^{20} : 1,4993.

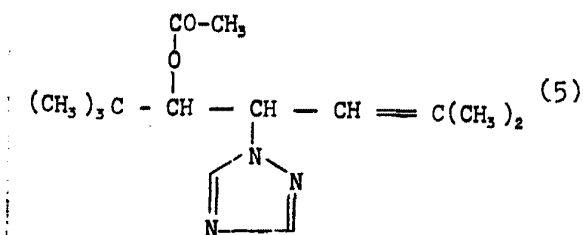
Ejemplo 3

(Procedimiento b/β)

Una solución de ioduro de magnesio metílico obteni-
 da de 69 g (0,5 moles) de ioduro metílico, 10 g (0,42 moles) de
 5 magnesio y 150 cc de éter se gotea bajo enfriamiento lentamente
 a una solución de 44 g (0,2 moles) de 2,2,6-trimetil-4-(1,2,4-
 triazol-1-il)-5-hepten-3-ona (obtención según el ejemplo 1) en
 150 cc de éter, y a continuación se calienta durante 1 hora bajo
 10 reflujo. La mezcla de reacción se vierte sobre una solución acuosa
 de cloruro amónico y la fase etérea se separa. La fase acuosa
 se vuelve a extraer con éter, las fases etéricas reunidas se lavan
 con agua, se seca sobre sulfato sódico y se extrae el disolvente.

El residuo se mezcla con 0,05 moles de ácido nafta-
 15 len-1,5-disulfónico en 100 cc de acetona y el precipitado obtenido
 se separa por succión (23,1 g). El precipitado se suspende en
 200 cc de agua y se agregan 8,4 g (0,1 moles) de hidrogenocarbonato
 sódico y el precipitado se separa por succión.

El sólido se recrystaliza en ciclohexano. Se obtienen
 20 11,2 g (23,2 % de la teoría) de 2,2,3,6-tetrametil-4-(1,2,4-triazol-

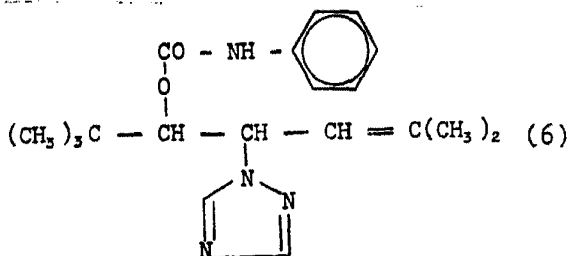
Ejemplo 5

(Procedimiento d)

5 A una solución de 11,0 g (0,05 moles) de 2,2,6-tri-
 metil-4-(1,2,4-triazol-1-il)-5-hepten-3-ol (obtención según el
 ejemplo 2) en 100 cc de anhídrido acético se agregan 2 cc de piri-
 dina y la mezcla se agita durante 4 horas a 70°C. Después se vierte
 la mezcla de reacción en agua y se neutraliza con hidrogenocarbonato
 10 sódico. La fase acuosa se extrae varias veces con éter, la fase
 etérica se seca sobre sulfato sódico y se concentra. Se obtienen
 9,7 g (74 % de la teoría) de 3-acetoxi-2,2,6-trimetil-4-(1,2,4-
 triazol-1-il)-5-hepteno como aceite incoloro con un índice de re-
 fracción de n_D^{20} : 1,4809.

Ejemplo 6

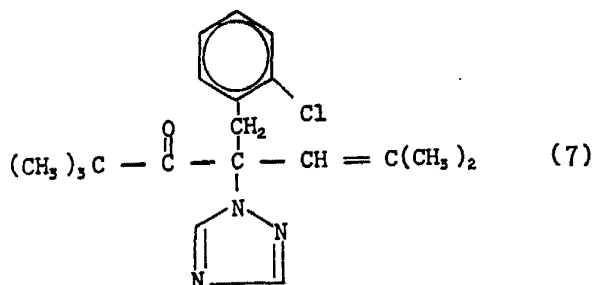
15



(Procedimiento e)

A una solución de 15,0 g (0,07 moles) de 2,2,6-trimetil-4-(1,2,4-triazol-1-il)-5-hepten-3-ol (obtención según el ejemplo 2) en 50 cc de cloruro metilénico se agregan 8,33 g (0,07 moles) de fenilisocianato y 2 gotas de desmorapida y la mezcla se calienta durante 5 horas bajo reflujo. Después de extraer el disolvente se agita el residuo con éter y el precipitado obtenido se separa por succión. Se obtienen 3,0 g (38 % de la teoría) de 3-fenilcarbamoiloxi-2,2,6-trimetil-4-(1,2,4-triazol-1-il)-5-hepteno del punto de fusión 185 - 187°C.

Ejemplo 7

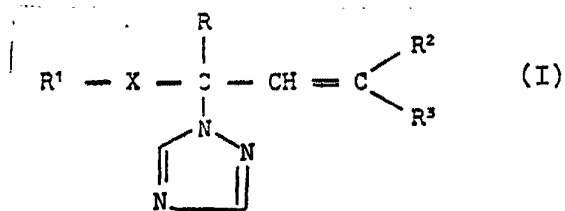













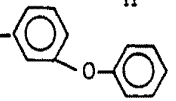
(Procedimiento f)








A una suspensión de 6 g de hidruro sódico en 60 cc de dimetilformamida se gotean 44 g (0,2 moles) de 2,2,6-trimetil-4-(1,2,4-triazol-1-il)-5-hepten-3-ona (obtención según el ejemplo 1), disueltos en 40 cc de dimetilformamida y después se sigue agitando durante 1 hora a temperatura ambiente. Se gotean entonces 32,2 g (0,2 moles) de cloruro 2-clorobencílico (ligeramente exotérmica)

5 y la mezcla de reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después se vierte la solución sobre agua y se acidifica con ácido acético. La fase acuosa se extrae varias veces, cada una con 50 cc de cloruro metilénico, la fase orgánica se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y se concentra por separación por destilación del disolvente. Se obtienen 28 g (40 % de la teoría) de 4-(2-clorobencil)-2,2,6-trimetil-4-(1,2,4-triazol-1-il)-5-hepten-3-ona del punto de fusión 115 - 116°C.

10 En forma correspondiente se obtienen los compuestos de la fórmula general



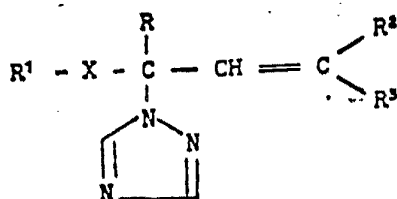
Ejemplo Nr.	R ¹	X	R	R ²	R ³	Constante física	
8	(CH ₃) ₃ C	-CO-	H	CH ₃	CH ₃	p.eb. 98-100°C/0.	
9	(CH ₃) ₃ C	-CO-	H		CH ₃	aceite	
10	(CH ₃) ₃ C	-CO-	H			p.f. 42°C	
5	11	(CH ₃) ₃ C	-CO-	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	p.eb. 105°C/0.1 mmHg
	12	(CH ₃) ₃ C	-CO-	-CH ₂ - 	CH ₃	CH ₃	aceite n _D ²⁰ : 1.5424
	13	(CH ₃) ₃ C	-CH(OH)-	H			aceite n _D ²⁰ : 1.5210
	14	(CH ₃) ₃ C	-CH(OH)-	H			p.f. 138°C (xH ₂ SO ₄)
	15	(CH ₃) ₃ C	-CH(OH)-	H			p.f. 153°C (xH ₂ SO ₄)
10	16	(CH ₃) ₃ C	-CH(OH)-	-CH ₂ - 	CH ₃	CH ₃	aceite n _D ²⁰ : 1.5394
	17	(CH ₃) ₃ C	-CH- O-CH ₂ - 	H			aceite n _D ²⁰ : 1.5304
	18	(CH ₃) ₃ C	-CH- O-CH ₂ - 	H	CH ₃	CH ₃	p.f. 150°C
	19	(CH ₃) ₃ C	-CH- O-CH ₂ - 	H	CH ₃	CH ₃	p.eb. 150°C/0.1 mmHg
	20	(CH ₃) ₃ C	-CH- O-CH ₂ - 	H	CH ₃	CH ₃	p.eb. 150°C/0.1 mmHg

Ejem- plo Nr.	R ¹	X	R	R ²	R ³	Constante física	
21	(CH ₃) ₃ C	-CH- O-CH ₂ - 	H	CH ₃	CH ₃	p.eb. 140°C/0.1 mmHg	
22	(CH ₃) ₃ C	-CH- O-CO-NH- 	H			p.f. 159°C	
23	(CH ₃) ₃ C	-CH- O-CO-NHCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	p.f. 178°C	
5	(CH ₃) ₃ C	-CH(OH)-	H	CH ₃	CH ₃	p.eb. 150°C/0.1 mm Hg	
25	(CH ₃) ₃ C	-CO-	H	CH ₃		aceite.	
26	ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-CO-	H	CH ₃	C ₂ H ₅	"	
27	ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-CH(OH)-	H	CH ₃	C ₂ H ₅	"	
28	ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-CH(OH)-	H	CH ₃		"	
10	29	ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-CO-	H	CH ₃		"
30	(CH ₃) ₃ C	-CH(OH)-	H	CH ₃		n _D ²⁰ : 1,5427	

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 la obtención de derivados de 1-aliltriazo- de efecto protector para las plantas, de fórmula



donde

R significa hidrógeno, alquilo ó aralquilo, en caso dado sustituido,

R¹ significa alquilo, en caso dado sustituido, cicloalquilo ó arilo, en caso dado sustituido,

R² significa alquilo,

R³ significa alquilo, cicloalquilo, cicloalqueno, en caso dado sustituido, alqueno, arilo, en caso dado sustituido,

R² y R³ junto con el átomo de carbono al cual están enlazados, significan cicloalqueno ó cicloalquilo, en caso dado sustituido

X significa el grupo $\begin{array}{c} \text{RO}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$ ó el grupo ceto,

R⁴ significa hidrógeno, alquilo, aralquilo, en caso dado sustituido, acilo ó carbamoilo, en caso dado sustituido y

R⁵ significa hidrógeno, alquilo ó aralquilo, en caso dado susti-

tuido,

así como sus sales de adición de ácido compatibles con las plantas, y los complejos de sales metálicas, caracterizado porque

5 a) triazol-cetonas de fórmula



donde

R^1 tiene el significado arriba indicado,
se hace reaccionar con aldehidos de fórmula

$$R^2$$

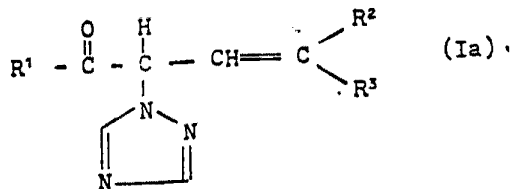
10



$$R^3$$

donde

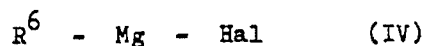
R^2 y R^3 tienen los significados arriba indicados,
en presencia de un disolvente y en presencia de un catalizador, y el producto deseado, de fórmula



donde

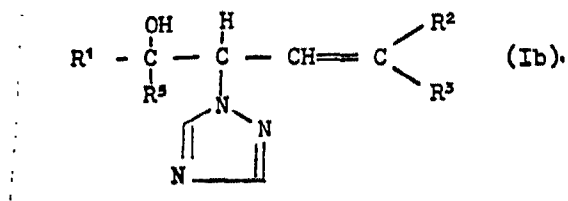
R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados arriba indicados, se aisla ó

- 5 b) los compuestos de fórmula (Ia) obtenibles según el procedimiento
 (a) se reducen en forma en sí conocida
 α) con hidruros complejos en presencia de un disolvente, ó
 β) se hacen reaccionar con un compuesto de Grignard de fórmula



donde

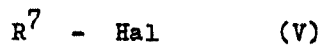
- 10 R^6 significa alquilo, ó aralquilo, en caso dado sustituido y
 Hal significa halógeno,
 en presencia de un disolvente, ó
 los compuestos obtenibles según el procedimiento (b) de fórmula



donde

R^1 , R^2 , R^3 , y R^5 tienen los significados arriba indicados,

c) se hacen reaccionar con haluros de fórmula



5

donde

R^7 significa alquilo, aralquilo, en caso dado sustituido, acilo
ó carbamoilo, en caso dado sustituido y

Hal significa halógeno,

10

en presencia de un disolvente y, en caso dado, en presencia de una
base fuerte ó bién, en caso dado, en presencia de un aceptor de
ácido, ó

d) con anhídridos de ácido de fórmula



mg

donde

R^8 significa acilo,

en presencia de un disolvente, en caso dado en presencia de un catalizador, ó

5

e) con isocianatos de fórmula



donde

R^9 significa alquilo, halogenoalquilo ó arilo, en caso dado sustituido,

10

en presencia de un disolvente y, en caso dado, en presencia de un catalizador ó,

f) los compuestos de fórmula (Ia) obtenible según el procedimiento (a) se hacen reaccionar con haluros de fórmula



15

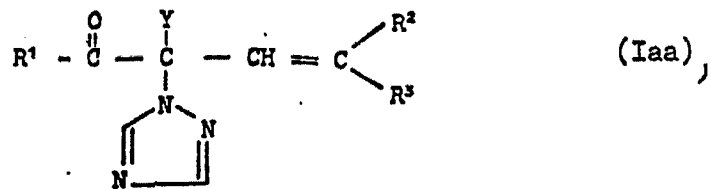
donde

Y significa alquilo ó aralquilo, en caso dado sustituido y

Hal significa halógeno,

en presencia de una base fuerte y en presencia de un disolvente y, en caso dado los compuestos obtenidos de fórmula

m/e



donde

5 R^1 , R^2 , R^3 e Y tienen los significados arriba indicados, se siguen reaccionando conforma a los procedimientos (b), (c), (d) y (e) y, en caso dado, a continuación se agrega un ácido o una sal metálica.

3.- Procedimiento para la obtención de derivados de 1-aliltriazol de efecto protector para las plantas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 86 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 FEB. 1980

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGERO Y PUMBO
 D. S. Firmado: J. Gomez Agero

mlg