



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101982900000877
Data Deposito	15/10/1982
Data Pubblicazione	15/04/1984

Priorità	163409/81
Nazione Priorità	JP
Data Deposito Priorità	15-OCT-81

Titolo

NUOVI DERIVATI DI 1,2,4-TRIAZOLO E COMPOSIZIONE FUNGICIDA CHE LI CONTIENE

**DOCUMENTAZIONE
RILEGATA**

9520 A/82

Descrizione dell'Invenzione Industriale dal titolo:

"NUOVI DERIVATI DI 1,2,4-TRIAZOLO E COMPOSIZIONE FUNGICIDA

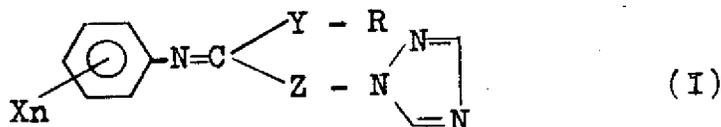
CHE LI CONTIENE" di HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.,

di nazionalità giapponese, a CHUO-KU, TOKYO (Giappone)

depositata il 15 OTT. 1982 N° Prot.

RIASSUNTO

Viene descritto un nuovo composto di 1,2,4-triazolo, che è rappresentato dalla formula generale



in cui X può essere lo stesso o diverso e denota un atomo di alogeno, un gruppo (C₁-C₄) alchile, un gruppo (C₁-C₄) alcossile, un gruppo (C₁-C₄) alchiltio, un gruppo (C₁-C₄) alchilsolfinile, un gruppo (C₁-C₄) alchilsolfonile, un gruppo trifluorometile, un gruppo nitro o un gruppo ciano; n è un numero intero da 0 a 5;

R denota un gruppo (C₁-C₄) alchile, un gruppo (C₂-C₄) alchenile, un gruppo (C₂-C₄) alchinile, un gruppo (C₁-C₄) alcossi-(C₁-C₄) alchile, un gruppo (C₁-C₄) alchiltio-(C₁-C₄) alchile, un gruppo (C₃-C₆) cicloalchile, un gruppo (C₃-C₆) cicloalchil-(C₁-C₄) alchile, un gruppo fenile, un gruppo mono-alofenile, un gruppo di-alofenile, un gruppo tri-alofenile, o un gruppo fenil-(C₁-C₄) alchile di cui il fenile può portare opzionalmente fino a tre sostituenti

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

selezionati da un atomo di alogeno, un gruppo ($C_1 - C_4$) alchile, un gruppo ($C_1 - C_4$)alcossile, un gruppo ($C_1 - C_4$)alchiltio, un gruppo ($C_1 - C_4$)alchilsolfonile, un gruppo trifluorometile, un gruppo ciano e un gruppo nitro, questi sostituenti essendo gli stessi o diversi l'uno dall'altro;

Y denota un atomo di ossigeno o un atomo di zolfo;

Z denota un gruppo lineare o ramificato ($C_1 - C_6$)alchilene, o un sale di detto derivato di 1,2,4-triazolo.

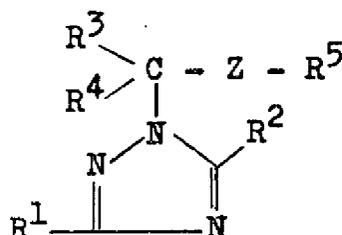
Il nuovo composto di 1,2,4-triazolo ed il suo sale mostrano un'attività fungicida vantaggiosamente elevata contro una grande varietà di funghi che infestano le colture. Il nuovo composto di 1,2,4-triazolo ed il suo sale possono essere utili come agenti fungicidi per uso in agricoltura e in orticoltura.

DESCRIZIONE

Questa invenzione si riferisce a nuovi derivati di 1,2,4-triazolo e ai loro sali che presentano un'elevata attività fungicida contro un'ampia varietà di funghi che infestano abitualmente le colture in agricoltura. Questa invenzione si riferisce anche all'uso di questi nuovi derivati di 1,2,4-triazolo o dei loro sali come agenti fungicidi di utilità in agricoltura ed orticoltura.

Sono noti molti generi di composti fungicidi, e fra di essi alcuni derivati di 1,2,4-triazolo sono noti per avere l'attività fungicida. Per esempio, dalla prepubblicazione

non esaminata di domanda di brevetto giapponese "Kokai" Sho 52-27767 (pubblicata il 2 Marzo 1977, corrispondente alle domande di brevetto U.K. No. 35208/75, No. 37241/75, No. 37244/75, No. 51039/75, No. 671/76 e No. 27649/76), è noto, che un estere, anilide o immina derivato di un acido 1,2,4-triazol-1-il-alcanoico rappresentato dalla formuna generale



in cui R¹, R² e R³ sono ciascuno un atomo di idrogeno; R⁴ sono ciascuno un atomo di idrogeno o un gruppo idrocarbile sostituito o non sostituito; e R⁵ è un gruppo idrossile, un gruppo idrocarbilossi sostituito o non sostituito, o un gruppo ammino sostituito o non sostituito, un gruppo idrazino, o un gruppo idrocarbile sostituito o non sostituito; e

Z è un gruppo >C=O o >C=NH è utile come agente fungicida in impieghi di agricoltura ed orticoltura. Comunque, questi derivati noti di 1,2,4-triazolo non hanno sempre un'attività fungicida soddisfacentemente elevata contro un'ampia varietà di parassiti fungini.

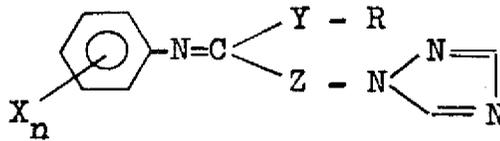
Un oggetto di questa invenzione è fornire un nuovo derivato di 1,2,4-triazolo che presenta un'attività fungicida soddisfacentemente elevata contro un'ampia varietà di parassiti fungini che infestano le colture. Un ulteriore

oggetto di questa invenzione è fornire un nuovo derivato di 1,2,4,-triazolo che è di bassa tossicità ed usabile con sicurezza ed è utile come fungicida a largo spettro. Ulteriori oggetti di questa invenzione risulteranno chiari dalle seguenti descrizioni.

Gli attuali inventori hanno sintetizzato una quantità di nuovi derivati di 1,2,4-triazolo ed hanno ora trovato che una particolare classe dei nuovi derivati di 1,2,4-triazolo ^{ora} sintetizzati che è rappresentata dalla formula generale (I) mostrata più avanti ha un' attività fungicida soddisfacentemente elevata contro una grande varietà di funghi e presenta un elevato effetto preventivo come anche un elevato effetto curativo per il trattamento delle infezioni da funghi delle colture. Inoltre, il nuovo derivato di 1,2,4-triazolo di formula generale (I) non ha alcuna spiacevole fitotossicità verso le colture, né alcuna spiacevole tossicità verso gli animali mammiferi e i pesci. E' stato trovato che il nuovo derivato di 1,2,4-triazolo di formula generale (I) ed un sale di questo con un acido inorganico o organico accettabile, come anche un sale complesso di questo con un sale di metallo hanno notevolissime proprietà come agenti fungicidi di utilità in agricoltura ed orticoltura.

Secondo un primo aspetto di questa invenzione, perciò, viene fornito come nuovo composto un derivato di

1,2,4-triazolo di formula generale



in cui X può essere lo stesso o diverso e denota un atomo di alogeno, un gruppo (C₁- C₄)alchile, un gruppo (C₁- C₄)alcossile, un gruppo (C₁- C₄)alchiltio, un gruppo (C₁- C₄)alchilsolfinile, un gruppo (C₁- C₄) alchilsolfonile, un gruppo trifluorometile, un gruppo nitro o un gruppo ciano;

n è un numero intero da 0 a 5;

R denota un gruppo (C₁- C₄)alchile, un gruppo (C₂- C₄)alchenile, un gruppo (C₂- C₄)alchinile, un gruppo (C₁-C₄)alcossi-(C₁- C₄)alchile, un gruppo (C₁- C₄)alchiltio-(C₁- C₄)alchile, un gruppo (C₃- C₆)cicloalchile, un gruppo (C₃- C₆)cicloalchil-(C₁- C₄)alchile, un gruppo fenile, un gruppo mono-alofenile, un gruppo di-alofenile, un gruppo tri-alofenile, o un gruppo fenil-(C₁- C₄)alchile di cui il fenile può portare opzionalmente fino a tre sostituenti selezionati da un atomo di alogeno, un gruppo (C₁- C₄)alchile, un gruppo (C₁- C₄)alcossile, un gruppo (C₁- C₄)alchiltio, un gruppo (C₁- C₄)alchilsolfonile, un gruppo trifluorometile, un gruppo ciano e un gruppo nitro, questi sostituenti essendo gli stessi o diversi l'uno dall'altro;

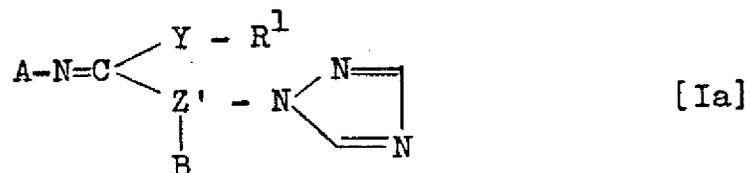
Y denota un atomo di ossigeno o un atomo di zolfo; e

Z denota un gruppo (C₁- C₆)alchilene lineare o ramificato

o un sale di detto derivato di 1,2,4-triazolo.

Il composto di 1,2,4-triazolo di formula generale (I) può essere definito come un O-etero dell'anilide dell'acido 1-(1,2,4-triazol-1-il)-isoalcanoico o un S-etero di anilide dell'acido 1-(1,2,4-triazol-1-il)-isotioalcanoico o un derivato di questo e può anche essere definito come un estere 1,2,4-triazol-1-il-alchilimmino acido N-sostituito o un estere 1,2,4-triazol-1-il-alchiltioimmino N-sostituito o un derivato di questi.

Secondo una prima forma di attuazione del primo aspetto dell'invenzione, viene fornito come nuovo composto un derivato di 1,2,4-triazolo di formula



in cui A denota un gruppo fenile, un gruppo clorofenile, un gruppo bromofenile, un gruppo fluorofenile, un gruppo iodofenile, un gruppo cianofenile, un gruppo nitrofenile, un gruppo trifluorometilfenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo dibromofenile, un gruppo difluorofenile, un gruppo bromoclorofenile, un gruppo clorofluorofenile, un gruppo cloroiodofenile, un gruppo trifluorometilclorofenile, un gruppo triclorofenile, un gruppo diclorofluorofenile, un gruppo metilclorofenile, un gruppo metilnitrofenile, un gruppo metilcianofenile, un gruppo trifluorometilmetilfenile, un gruppo trifluorometil-diclorofenile, un

gruppo metossiclorofenile, un gruppo metossidiclorofenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilfenile, un gruppo di- $(C_1 - C_4)$ alchilfenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossifenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchiltiofenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilsolfinilfenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilsolfonilfenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilsolfonil-bromofenile;

R^1 denota un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo $(C_2 - C_4)$ alchenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossi- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo metiltio- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo cicloesile, un gruppo ciclopentile, un gruppo ciclopentil- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo benzile, un gruppo clorobenzile, un gruppo fluorobenzile, un gruppo iodobenzile, un gruppo cianobenzile, un gruppo nitrobenzile, un gruppo diclorobenzile, un gruppo triclorobenzile, un gruppo clorobromobenzile, un gruppo clorofluorobenzile, un gruppo clorocianobenzile, un gruppo cloro-trifluorometilbenzile, un gruppo mono- o di- $(C_1 - C_4)$ alchilbenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossibenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchil-clorobenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchil-nitrobenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchiltiobenzile, un gruppo metilsolfonilbenzile, un gruppo metilsolfonil-clorobenzile, un gruppo etilsolfinilbenzile, un gruppo feniletile, un gruppo metildiclorofeniletile, un gruppo l-fenil-propile, un gruppo l-clorofenil-propile, un gruppo l-fenil-etile, un gruppo fenile, un gruppo clorofenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo

diclorofluorofenile, o un gruppo (C₂-C₄)alchinile;

Y è un atomo di ossigeno o un atomo di zolfo;

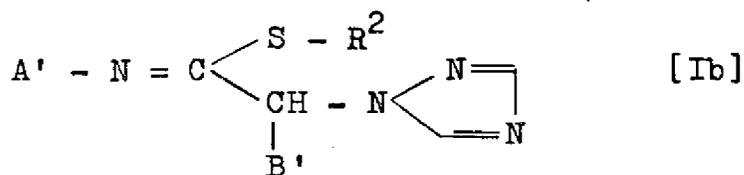
Z' è un gruppo lineare (C₁-C₃)alchilene; e

B è un atomo di idrogeno o un gruppo (C₁-C₄)alchile, o un sale di detto derivato di 1,2,4-triazolo.

Con il composto di 1,2,4-triazolo di formula (Ia), è preferibile che A sia un gruppo clorofenile, un gruppo fluorofenile, un gruppo trifluorometilfenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo clorofluorofenile o un gruppo trifluorometil-clorofenile, che R¹ sia un gruppo benzile, un gruppo mono-clorobenzile o un gruppo diclorobenzile; che Z' sia un gruppo metilene (-CH₂-) quando B è l'atomo di idrogeno; e che Z' sia un gruppo metino (>CH-) quando B è il gruppo metile.

Il composto di 1,2,4-triazolo di formula (Ia) è, più preferibilmente, uno dove Y è l'atomo di zolfo; A è un gruppo clorofenile, un gruppo fluorofenile, un gruppo trifluorometilfenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo clorofluorofenile o un gruppo trifluorometil-clorofenile; R¹ è un gruppo benzile, un gruppo monoclorobenzile o un gruppo di-clorobenzile; Z' è un gruppo metilene dove B è l'atomo di idrogeno, o Z' è un gruppo metino dove B è il gruppo metile.

Secondo una seconda forma di attuazione del primo aspetto dell'invenzione, viene fornito come nuovo composto un derivato di 1,2,4-triazolo che è di formula

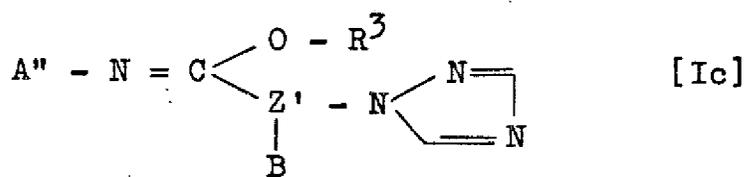


in cui A' denota un gruppo 2,4-diclorofenile, un gruppo 2-cloro-4-fluorofenile, o un gruppo 2-trifluorometil-4-clorofenile;

R² denota un gruppo benzile, un gruppo 4-clorobenzile, un gruppo 2,4-diclorobenzile o un gruppo 3,4-diclorobenzile, e

B' denota un atomo di idrogeno o un gruppo metile, o un sale di detto derivato di 1,2,4-triazolo.

Secondo una terza forma di attuazione del primo aspetto di questa invenzione, viene fornito come nuovo composto un derivato di 1,2,4-triazolo che è di formula



in cui A'' denota un gruppo fenile, un gruppo clorofenile, un gruppo bromofenile, un gruppo fluorofenile, un gruppo iodofenile, un gruppo cianofenile, un gruppo nitrofenile, un gruppo trifluorometilfenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo difluorofenile, un gruppo bromoclorofenile, un gruppo clorofluorofenile, un gruppo cloroiodofenile, un gruppo trifluorometilclorofenile, un gruppo triclorofenile,

OFF. PAT. ING. A. MANNUCI

un gruppo diclorofluorofenile, un gruppo metilclorofenile, un gruppo metilnitrofenile, un gruppo metilcianofenile, un gruppo trifluorometil-diclorofenile, un gruppo metossiclorofenile, un gruppo metossi-diclorofenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilfenile, un gruppo di- $(C_1 - C_4)$ alchilfenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossifenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchiltiofenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilsolfonile^o un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilsolfonil-bromofenile;

R^3 denota un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo $(C_2 - C_4)$ alchenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossi- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo metiltio- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo cicloesile, un gruppo ciclopentile, un gruppo ciclopentil- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo benzile, un gruppo clorobenzile, un gruppo fluorobenzile, un gruppo cianobenzile, un gruppo diclorobenzile, un gruppo clorobromobenzile, un gruppo clorofluorobenzile, un gruppo clorocianobenzile, un gruppo mono- o di- $(C_1 - C_4)$ alchilbenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossiben- zile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchil-clorobenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchil-nitrobenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchiltio- benzile, un gruppo **metilsolfonilbenzile**, un gruppo feniletile, un gruppo metildiclorofeniletile, un gruppo l-clorofenil-propile, un gruppo l-fenil-etile, un gruppo fenile, un gruppo clorofenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo diclorofluorofenile, o un gruppo $(C_2 - C_4)$ alchinile;

Z' è un gruppo $(C_1 - C_3)$ alchilene lineare; e

B è un atomo di idrogeno o un gruppo (C₁-C₄)alchile, o un sale di detto derivato di 1,2,4-triazolo.

Sebbene non sia fatto alcun particolare riferimento nella descrizione, si può aggiungere che il composto di formula (I) contiene il doppio legame -C=N- nella molecola di esso e quindi può comprendere isomeri geometrici di esso e qualche volta comprendere isomeri geometrici e/o isomeri ottici di esso dipendentemente dalla natura dei gruppi R e Z indicati nella formula. Il nuovo composto di questa invenzione comprende tutti gli isomeri di esso, o isolati o in miscela in qualunque rapporto con i rispettivi isomeri.

Esempi particolari dei nuovi composti di 1,2,4-triazolo di questa invenzione sono elencati nella Tabella 1 sotto.

Con riferimento alla Tabella 1, i composti preferiti di questa invenzione comprendono:- Composti No. 123, 129, 131, 142, 204, 210, 214, 279, 280, 284, 292 e 293.

Il nuovo composto di 1,2,4-triazolo di formula (I) secondo questa invenzione appartiene a un derivato di isoammidi o isotioammidi e non è descritto in nessuna letteratura chimica. Il nuovo composto di 1,2,4-triazolo di questa invenzione è superiore ai composti di 1,2,4-triazolo fungicidi precedentemente noti rispetto all'attività fungicida contro funghi delle infezioni fungine delle colture. Quindi, il nuovo composto di questa invenzione presenta un largo spettro antifungino ed è efficace per il trattamento di una grande varietà di malattie fungine delle piante. In particolare il composto

di questa invenzione è efficace per controllare le malattie da funghi dei cereali come la ruggine fogliare (Puccinia recondita), la ruggine striata (Puccinia striformis), la ruggine comune del grano (Puccinia graminis), o la ruggine bruna dell'orzo (Puccinia hordei) nel grano o nell'orzo; il mal bianco dei cereali (Erysiphe graminis) nel grano e nell'orzo, la macchia fogliare (Heminthosporium maydis) nel riso, l'elmintosporiosi (Cochliobolus setariae) nel grano; malattie da funghi di fagioli come la ruggine (Phakopsora pachyrhizi) nella soia; la ruggine (Uromyces fabae) nelle fave, e l'antracnosi dei fagioli (Collectotrichum lindemthianum) nei fagioli nani; come anche malattie da funghi dei vegetali come il mal bianco (Sphaerotheca fuliginea) nel cetriolo, la fusariosi (Fusarium oxysporum f. sp. cucumerinum) nel cetriolo, la necrosi appiccicosa dello stelo (Mycosphaerella melonis) nel cetriolo, il mal bianco (Sphaerotheca fuliginea) nell'anguria, il mal bianco delle cucurbitacee (Erysiphe cichoracearum) nella melanzana e il mal bianco (Leveillula taurica) nel pepe dolce; malattie da funghi delle cucurbitacee come l'antracnosi (Collectotrichum lagenarium) nel cetriolo, l'antracnosi (Collectotrichum lagenarium) nell'anguria e l'antracnosi nel melone dolce, e la ruggine (Puccinia allii) nella cipolla o nel porro. Il nuovo composto di questa invenzione è pure efficace anche ad un piccolo tasso di applicazione

per controllare malattie da funghi delle piante da frutta come la ruggine (Gymnosporangium yamadae), la ticchiolatura del melo (Venturia inaequalis) nella mela, il mal bianco del melo (Podosphaera leucotricha) nella mela, la ruggine (Gymnosporangium haraeaeum), la tiocchiolatura (Venturia mashicola) nella pera, o il marciume amaro (Glomerella cingulata) nell'uva. Quando il composto di questa invenzione è usato come disinfettante del seme, esso è altamente efficace per prevenire l'elmintosporiosi e la muffa bianca (Gibberella fujikuroi) nel riso, e il carbone del grano (Urocystis tritici) o dell'orzo (Ustilago hordei) sul grano e sull'orzo, e la carie dell'orzo (Tilletia pancicii) sull'orzo o la carie del frumento (Tilletia caries) sul grano ed altri.

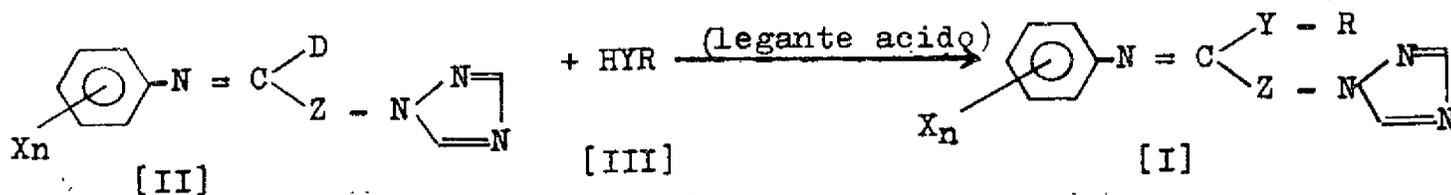
Il composto di questa invenzione è molto più efficace per il trattamento preventivo delle malattie da funghi delle piante e anche molto più efficace per il trattamento curativo (protettivo) delle malattie da funghi, in confronto ai composti di 1,2,4 triazolo fungicidi precedentemente noti. Fra i composti fungicidi che sono stati usati come agenti antifungini per il trattamento delle malattie da funghi delle piante in pratica, solo pochi di essi sono noti per esercitare gli effetti curativi in una misura soddisfacente nei campi, e un numero di composti ancora minore è noto per esplicare risultati altamente favorevoli sia

nel trattamento preventivo che nel trattamento curativo delle malattie da funghi delle piante. Sebbene il composto di questa invenzione mostri un'elevata attività fungicida, esso non ha alcuna o poca fitotossicità verso le piante utili e non ha alcuna indesiderabile tossicità verso gli uomini e gli animali come pure verso i pesci. Di conseguenza, il composto di questa invenzione può essere utilizzato con sicurezza. Quindi, il composto di questa invenzione è altamente sicuro come agente fungicida di utilità in agricoltura e orticoltura, ed inoltre esso è altamente efficace non solo nel trattamento preventivo ma anche nel trattamento curativo delle varie malattie da funghi delle piante, così che il composto di questa invenzione è molto promettente nei campi dell'agricoltura e dell'orticoltura.

Il composto di 1,2,4-triazolo di formula (I) secondo questa invenzione può essere prodotto, per esempio, per mezzo di tre differenti procedimenti che sono indicati dalle equazioni di reazione (a), (b) e (c) date sotto, rispettivamente.

In accordo con il primo procedimento, il composto di 1,2,4-triazolo di formula (I) viene prodotto facendo reagire un alogenuro α -(1,2,4-triazolo-1-il)alchil-immino (o tio-immino)-acido N-sostituito o un reattivo equivalente di questo avente la formula (II) data sotto; con un

alcool o un mercaptano avente la formula (III) data sotto, secondo la seguente equazione di reazione (a):-



in cui X, n e Z che compaiono nella formula (II) hanno gli stessi significati come definiti nella formula (I) e D è un atomo di alogeno come cloro o bromo, un gruppo imidazol-1-il, 1,2,4-triazol-1-il, un gruppo alchilsolfonile come mesile o un gruppo arilsolfonile come il gruppo tosilico e in cui Y e R nella formula (III) hanno gli stessi significati come definito nella formula (I).

Il composto di partenza di formula generale (II) contiene il gruppo 1,2,4-triazolo simile al composto di 1,2,4-triazolo della formula generale (I) e quindi può essere fornito anche in forma di un sale di questo con un acido inorganico o con un acido organico o in forma di un sale di metallo complesso. Il composto reagente di formula generale (III) contiene i gruppi Y e R che sono gli stessi come quelli presenti nel composto prodotto finale di formula (I), rispettivamente. Il composto reagente (III) appartiene alla classe degli alcoli o dei mercaptani e può essere facilmente preparato per mezzo di metodi chimici noti.

Nell'effettuare la reazione del composto (II) con il composto (III) secondo l'equazione di reazione (a), non si può sempre usare qualunque solvente come mezzo di reazione,

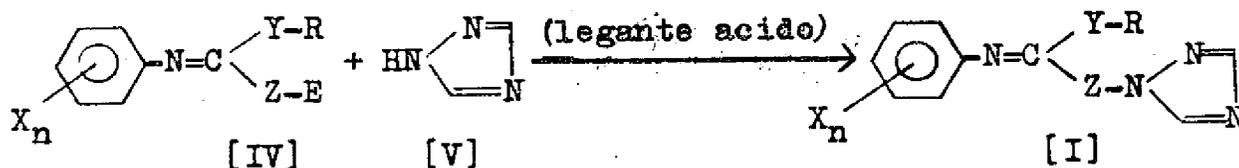
UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

sebbene usualmente possa essere preferibilmente usato un solvente organico. In alcuni casi, può essere usato come solvente un eccesso del composto (III). Il solvente organico utilizzabile per questo scopo comprende idrocarburi, idrocarburi alogenati, eteri, chetoni, nitrili, acidammidi, dimetilsolfossido e simili. Se necessario, è possibile fornire la presenza di una quantità di un legante acido che lega l' alogenuro di idrogeno liberatosi durante la reazione. Comunque, l' uso del legante acido non è sempre richiesto, poiché sia il composto (II) che il composto (I) sono essi stessi composti basici. Il legante acido usato può essere un' ammina organica come la trietilammina e la piridina o può essere una base inorganica come carbonato di potassio e simili. Il composto di formula (III) può essere fornito nella forma del suo sale di potassio o di sodio (alcoolato o mercaptide) che è stato precedentemente preparato facendolo reagire con sodio metallico, potassio metallico, ammidie di sodio o idruro di sodio. La reazione può procedere a temperatura ambiente ma può essere attivata ad una temperatura elevata per essere completata in un tempo di reazione più breve. Quando viene usato il legante-acido, la soluzione di reazione può essere filtrata dopo il completamento della reazione, in modo che venga rimosso il sale del legante -acido depositato nella soluzione di reazione. Il filtrato risultante viene distillato per rimuovere il solvente per

UFF. TECN. ING. A. MANEGG

il recupero del composto dell'invenzione. Alternativamente, la soluzione di reazione può essere mescolata con un volume di solvente organico non miscibile con acqua come benzene, cloroformio, etilere o tetraidrofurano ed anche con un volume di acqua e la miscela ottenuta viene agitata, facendo seguire la separazione della fase organica dalla fase acquosa e la rimozione del solvente organico dalla fase organica per distillazione per dare il composto dell'invenzione. Il primo procedimento come sopra per produrre il composto di questa invenzione secondo l'equazione di reazione (a) viene illustrato con riferimento agli Esempi 1-4 dati in seguito.

In accordo con il secondo procedimento, il composto di 1,2,4-triazolo di formula (I) può essere prodotto facendo reagire un immino-etero o tioimmino-etero N-sostituito di formula (IV) data sotto, con 1,2,4-triazolo di formula (V) secondo la seguente equazione di reazione (b):-



in cui X, n, R e Y che appaiono nella formula (IV) sono come definiti fino a qui ed E è un atomo di alogeno come cloro o bromo, un gruppo alchilsolfonile come mesile o un gruppo arilsolfonile come tosile o benzenesolfonile. Il composto di formula (V), cioè 1,2,4-triazolo è morfoterizo

e può essere fornito o come un sale della forma anionica di 1,2,4-triazolo con un catione di metallo alcalino, o come un sale della forma cationica di 1,2,4-triazolo con un acido organico o inorganico o come un sale complesso della forma cationica di 1,2,4-triazolo con un sale di metallo.

Nell'effettuare la reazione del composto (IV) con il composto (V) secondo l'equazione di reazione (b), non è necessario usare un qualunque solvente come mezzo di reazione, ma usualmente può essere preferibilmente usato un solvente organico come mezzo di reazione. In alcuni casi, può essere presente come solvente di mezzo di reazione un eccesso del composto di formula (V). Il solvente organico utilizzabile per questo scopo comprende idrocarburi, idrocarburi alogenati, eteri, esteri, chetoni, nitrili, alcoli, acidammidi, dimetilsolfossido e simili. La presenza di un solvente organico polare è utile per ridurre il tempo di reazione richiesto. Poiché il composto (V) è basico, non è necessario fornire la presenza di un legante acido addizionale nella miscela di reazione. Se desiderato, comunque, è possibile usare un'ammina organica come trietilammina e piridina o una base inorganica come carbonato di potassio come legante acido. Il composto di formula (V) può essere fornito nella forma del suo sale che è stato preparato precedentemente facendolo reagire con sodio metallico, potassio metallico, ammidi di sodio o idruro di

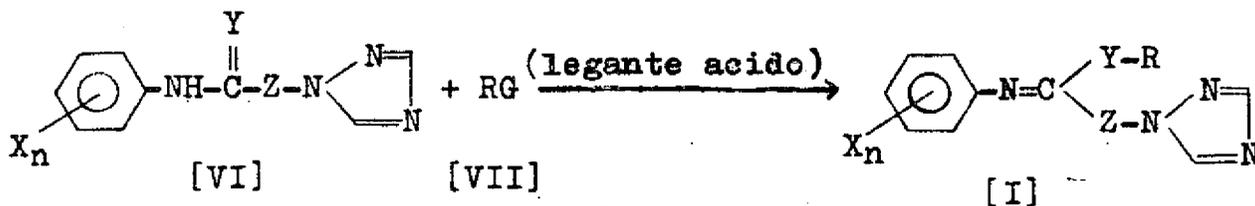
sodio. La reazione può essere effettuata a temperatura ambiente ma il tempo di reazione richiesto può essere ridotto riscaldando la miscela di reazione.

Quando nella reazione (b) viene usato il legante acido, la soluzione di reazione viene filtrata dopo il completamento della reazione per rimuovere il sale del legante acido formatosi durante la reazione. Il filtrato viene distillato per rimuovere il solvente organico e viene recuperato il composto di questa invenzione. Alternativamente, la soluzione di reazione può essere mescolata con un volume di solvente organico non miscibile ^{con} acqua come benzene, cloroformio, etilere o tetraidrofurano ed anche con un volume di acqua, e tutta la miscela viene agitata, a cui segue la separazione della fase organica dalla fase acquosa e ulteriormente la rimozione del solvente organico dalla fase organica per distillazione per dare il composto dell' invenzione.

Il secondo procedimento come sopra per produrre il composto dell' invenzione in base all' equazione di reazione (b) è illustrato dagli Esempi 5 e 6 dati in seguito.

In accordo con il terzo procedimento, il composto dell' invenzione può essere prodotto facendo reagire un composto di ammido N-sostituita di formula (VI) data sotto, con un composto alogenuro o un equivalente reattivo di questo avente formula (VII) data sotto, secondo la seguente equazione di reazione (c):-

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI



in cui X ,n, Y, e Z che appaiono nella formula generale (VI) sono come definiti fino a qui. Il composto di partenza di formula (VI) contiene il gruppo 1,2,4-triazolile e può essere fornito nella forma di un sale con un acido organico o inorganico o nella forma di un sale complesso di metallo. Nel composto reagente di formula generale (VII), il gruppo R ha lo stesso significato di quello presente nel composto di formula generale (I), e il gruppo G indica un atomo di alogeno come cloro o bromo, un gruppo alchilsolfonile come mesile o un gruppo arilsolfonile come tostile. Il composto reagente (VII) può essere facilmente preparato per mezzo di procedimenti chimici noti.

Il procedimento di produzione del composto (I) secondo l'equazione di reazione (c) può essere effettuato con vantaggio, particolarmente quando il composto di partenza (VI) contiene un atomo di zolfo come un valore di Y. La reazione del composto (VI) con il composto (VII) secondo l'equazione di reazione (c) può essere condotta senza alcun solvente come mezzo di reazione. Usualmente, comunque, può essere preferibilmente fornito un solvente organico come mezzo di reazione. Se desiderato, può essere utilizzato come solvente mezzo

di reazione un eccesso del composto (VII). Il solvente organico utilizzabile per questo scopo comprende idrocarburi, idrocarburi alogenati, eteri, esteri, chetoni, nitrili, alcoli, dimetilsolfossido e simili. Poiché il composto (VI) è basico, non è necessario fornire la presenza di un legante-acido addizionale nella miscela di reazione. Se desiderato, comunque, è preferibile usare un' ammina organica come trietilammina e piridina o una base inorganica come carbonato di potassio come legante acido. Il composto della formula (VI) può essere fornito nella forma del suo sale che è stato preparato precedentemente facendolo reagire con sodio metallico, potassio metallico, ammidi di sodio o idruro di sodio o con un alcoolato di metallo alcalino. La reazione può essere effettuata a temperatura ambiente ma un tempo di reazione richiesto può essere ridotto riscaldando la miscela di reazione. Quando nella reazione (c) è usato il legante-acido, la soluzione di reazione viene filtrata dopo completamento della reazione per rimuovere il sale del legante-acido depositatosi durante la reazione. Il filtrato viene distillato per rimuovere il solvente organico e viene recuperato il composto di questa invenzione. Alternativamente, la soluzione di reazione può essere mescolata con un volume di solvente organico non miscibile ^{con} acqua come benzene, cloroformio, etiletere o tetraidrofurano ed anche con un volume di acqua, e l' intera miscela viene agitata, a cui segue

la separazione della fase organica dalla fase acquosa e ulteriormente la rimozione del solvente organico dalla fase organica a mezzo di distillazione per dare il composto dell'invenzione.

Il terzo procedimento come sopra per produrre il composto dell'invenzione secondo l'equazione di reazione (c) è illustrato dall'Esempio 7 mostrato in seguito.

Il composto di 1,2,4-triazolo di formula (I) secondo l'invenzione può essere nella forma del suo sale che comprende un sale del composto di 1,2,4-triazolo con un acido inorganico o un sale del composto di 1,2,4-triazolo con un acido organico e un sale complesso del composto di 1,2,4-triazolo con un sale di metallo.

L'acido inorganico utilizzabile per la formazione del sale comprende:- acidi idroalogenici come acido iodidrico, bromidrico o cloridrico; acido solforico, acido nitrico, acido perclorico, acido fosforico e acido solfamico. La preparazione del sale del composto di 1,2,4-triazolo con un acido inorganico può essere ottenuta sciogliendo o sospendendo il composto di 1,2,4-triazolo (I) in acqua o in opportuno solvente organico e mescolando la risultante soluzione o sospensione con una quantità stechiometrica dell'acido che può essere fornito come tale o può essere stato diluito con il solvente organico. Se l'acido usato è gassoso, esso può essere soffiato nella soluzione o

sospensione del composto di 1,2,4-triazolo. Generalmente, questa reazione formante sale può procedere rapidamente a temperatura ambiente od anche sotto raffreddamento. Quando il sale acido inorganico formato si deposita come cristalli, questi possono essere separati per filtrazione. In alcuni casi, la soluzione di reazione formante sale può essere di stillata per rimuovere da questa il solvente, dando il composto di questa invenzione in forma di sale. La preparazione del sale dell'acido inorganico del composto di questa invenzione è illustrata dagli Esempi 8-9.

L'acido organico utilizzabile per la formazione del sale comprende:- un acido alifatico non saturato o saturato, sia sostituito che non sostituito; un acido arilcarbossilico come acido benzoico; un acido alchil- o aril-solfonico; un acido alchil- o aril-solfonico mono- o bi-sostituito; e esteri e ammidi dell'acido fosforico o dell'acido fosforoso, comprendenti i loro solfo omologhi. Particolari esempi degli acidi opportuni per questo scopo possono essere, per esempio acido dicloroacetico, acido tricloroacetico, acido ossalico, acido maleico, acido 2,4,6-trinitrobenzoico, acido metanosolfonico, acido ottilsolfonico, acido benzenesolfonico, acido toluenesolfonico, acido dimetilsolfammico, acido cicloesilsolfammico, acido fenilsolfammico, acido O,O-dietilfosforico, acido O,O-dietilmonotiofosforico, acido O,O-dietilditiofosforico, acido O-etil-fenilfo-

sfonico, acido O-etilfosforico o acido fenilfosfonico. La formazione del sale del composto di 1,2,4-triazolo con un acido organico può essere ottenuta sciogliendo o sospendendo il composto (I) in acqua o in un opportuno solvente organico e mescolando la risultante soluzione o sospensione con una quantità stechiometrica dell'acido organico che può essere stato opzionalmente diluito con acqua o con il solvente organico. La reazione formante sale può essere effettuata a temperatura ambiente o anche sotto raffreddamento. Se necessario, la miscela di reazione può essere riscaldata. Quando il sale dell'acido organico del composto di 1,2,4-triazolo così formato si deposita come cristalli, questi possono essere separati per filtrazione. In alcuni casi, il composto dell'invenzione nella forma di sale può essere recuperato rimuovendo il solvente dalla soluzione di reazione formante sale per mezzo di distillazione. La preparazione del sale dell'acido organico del composto di 1,2,4-triazolo dell'invenzione è illustrata dagli Esempi 10-11.

Il catione presente nel sale metallico adatto per la formazione del sale complesso del composto di 1,2,4-triazolo (I) comprende:- cationi di metallo come rame, manganese, zinco, cobalto, nichel, ferro, alluminio, argento, magnesio,

DEPT. OF CHEMISTRY
UNIVERSITY OF TORONTO

stagno, calcio e simili. L' anione presente in un tale sale metallico comprende un anione inorganico come anione di fluoro, iodio, bromo, cloro; anione dell' acido fosforico, nitrico o solforico; come anche un anione organico come anione di acido toluenesolfonico, metanosolfonico, acetico o formico e simili. La formazione del sale complesso del composto di 1,2,4-triazolo (I) con un sale di metallo può essere ottenuta usualmente facendo reagire il composto (I) con un sale di metallo in acqua o in un solvente organico inerte. Il solvente organico inerte utilizzabile per questo scopo può essere metanolo, acetonitrile, diossano, etiletere, diclorometano, cloroformio o esano. Il composto (I) e il sale metallico reagente si possono far reagire opportunamente l' uno con l' altro in una proporzione molare stechiometrica o sostanzialmente stechiometrica. Quando viene usato catione di metallo per la formazione del sale complesso, si formano due complessi i cui leganti sono diversi l' uno dall' altro. La reazione formante complesso può essere effettuata usualmente a temperatura ambiente senza la necessità di riscaldare la miscela di reazione. Se il sale complesso del composto dell' imidazolo con il sale di metallo si deposita come cristalli, questi ultimi possono essere recuperati a mezzo di filtrazione per dare il composto dell' invenzione nella forma di complesso. In alcuni casi, la soluzione di reazione formante complesso può essere

distillata per rimuovere da questa il solvente, producendo la forma di complesso del composto dell'invenzione. La preparazione del sale complesso di metallo è illustrata dagli Esempi 12-13 mostrati in seguito.

Il composto di 1,2,4-triazolo dell'invenzione può essere usato come tale come agente antifungo, ma più convenientemente può essere formulato in composizioni per tali scopi antifungo.

Questa invenzione, perciò, fornisce una composizione fungicida comprendente, come ingrediente attivo, un composto di 1,2,4-triazolo di formula generale (I) o un sale di questo, in associazione con un veicolo accettabile per l'ingrediente attivo.

L'invenzione fornisce ulteriormente un metodo per combattere i parassiti fungini delle piante, che comprende il trattare le piante, i semi o gli alberi con un composto di 1,2,4-triazolo di formula (I) o con un sale di questo come fin qui descritto.

Il composto dell'invenzione può essere usato per combattere i parassiti fungini delle piante o dei semi in una quantità di modi e, per esempio, il composto dell'invenzione come tale o in forma di una formulazione può essere applicato direttamente al fogliame di una pianta contagiata o che può essere contagiata, o può anche essere applicato a macchie ed alberi, a semi o ad altro mezzo nel quale le piante, le macchie o gli alberi stanno crescendo o devono

essere piantati, o può essere spruzzato, cosparso o applicato come una crema su i medesimi. L' applicazione può essere fatta in qualunque parte della pianta, macchia o albero, per esempio, al fogliame, ai fusti, ai rami o alle radici o al terreno circondante le radici.

Il termine "trattamento" usato significa tutti questi modi di applicazione e il termine "pianta" comprende pianticelle, macchie e alberi.

Il composto dell' invenzione è usato preferibilmente per scopi di agricoltura e orticoltura nella forma di una composizione. Il tipo di composizione usato in qualunque caso dipenderà dal particolare scopo considerato.

Generalmente, la composizione di questa invenzione può comprendere uno qualunque degli additivi che sono convenzionalmente impiegati nelle formulazioni per usi di agricoltura e orticoltura, come agenti emulsionanti, agenti bagnanti, agenti estendenti, agenti di dispersione e di prevenzione della degradazione, per mezzo dei quali gli effetti della composizione applicata possono essere assicurati per gli scopi pesticidi cioè antiparassitari voluti.

La composizione di questa invenzione può essere preparata formulando il composto di formula generale (I) nella forma di concentrato emulsionabile, polvere bagnabile, sol (polvere fluidificabile), polvere spargibile, polvere esente da sedimento (tipo DL), piccoli granuli o granuli ecc., secondo la

tecnica di formulazione convenzionale. Il materiale del veicolo che può essere mescolato con il composto attivo di questa invenzione può essere uno qualunque dei solidi o dei liquidi che sono stati usati convenzionalmente nelle preparazioni per usi di agricoltura e orticoltura. Il veicolo liquido utilizzabile nella formulazione di questa invenzione comprende vari solventi come acqua, idrocarburi aromatici, idrocarburi alifatici, alcoli, esteri, chetoni, amidi, acidi, dimetilsolfossido e simili. Il veicolo solido comprende polvere di minerale come argilla, talco, caolino, bentonite, terra diatomacea, carbonato di calcio e silice e simili, come anche polveri organiche come polvere di legno ed altre.

Più particolarmente, la composizione di questa invenzione può essere in forma di polvere spargibile, nella quale il composto attivo è mescolato con un veicolo solido come caolino, bentonite, o può essere in forma di granuli in cui il composto attivo è assorbito in un materiale granulare poroso come la pomice.

La composizione di questa invenzione può anche essere in forma di preparazioni liquide da usarsi come bagni o spruzzi, che sono usualmente una dispersione o emulsione acquosa del composto ingrediente attivo di questa invenzione insieme con uno o più degli agenti bagnanti, agenti disperdenti o agenti emulsionanti noti.

Gli agenti bagnanti, gli agenti disperdenti e gli agenti

emulsionanti possono essere del tipo cationico, anionico o non ionico .. Agenti idonei del tipo cationico possono essere per esempio, composti di ammonio quaternari, per esempio, bromuro di cetiltrimetilammonio. Agenti idonei del tipo anionico possono essere, per esempio, saponi, sali di monoesteri alifatici di acido solforico, per esempio laurilsolfato di sodio, sali di composti aromatici solfonati, per esempio dedecilbenzenesolfonato di sodio, lignosolfonato di ammonio, calcio o sodio, solfonato di butilnaftalene, e i sali di sodio di diisopropil- o triisopropilnaftalene solfonati. Agenti idonei del tipo non ionico possono essere, per esempio, i prodotti di condensazione dell' ossido di etilene con alcoli grassi come l' alcool oleilico o l' alcool cetilico, o con alchil-fenoli come octil-fenolo, nonil-fenolo e octil-cresolo. Altri agenti non ionici sono gli esteri parziali di acidi grassi a catena lunga e le esitol-anidridi e i prodotti di condensazione dei detti esteri parziali con ossido di etilene. La composizione dell' invenzione può contenere un agente di ispessimento come gomma, sale dell' acido alifatico, metilcellulosa e simili.

Le composizioni da usarsi a spruzzo possono essere nella forma di aerosol in cui la formulazione è caricata in un contenitore sotto pressione insieme con un propellente come fluorotriclorometano o diclorodifluorometano. Le composizioni da usare in forma di dispersioni o emulsioni acquose sono

generalmente fornite nella forma di un concentrato contenente un' elevata proporzione del composto ingrediente attivo, e detto concentrato può essere diluito con acqua prima dell' uso. Questi concentrati sono spesso richiesti per sopportare il magazzinaggio per periodi prolungati e, dopo tale magazzinaggio, essere capaci di diluirsi con l' acqua per formare preparazioni acquose che rimangono omogenee per un tempo sufficiente tale da consentire di essere applicate per mezzo di convenzionale equipaggiamento per spruzzo.

La composizione di questa invenzione in forma di concentrati come polvere bagnabile, preparazioni liquide e concentrato emulsionabile può contenere il composto attivo dell' invenzione in una quantità da 1 a 95% in peso e usualmente da 2 a 75% in peso basato sul peso totale della composizione. Queste preparazioni possono essere diluite con acqua in uso per dare una preparazione acquosa contenente da 0,0001 a 10% in peso del composto attivo. Le polveri e i granuli possono contenere da 0,1 a 10% in peso del composto attivo. Tali concentrati come soluzione o dispersione oleosa, concentrati emulsionabili e sol (polvere fluibile) possono essere applicati direttamente come la formulazione da spruzzo ad un tasso minimo di applicazione, senza essere diluiti con acqua prima dell' uso. La polvere bagnabile o altre polveri possono essere usate come tali come agente di trattamento del seme per coprire i semi delle piante

coltivate. I semi possono anche essere immersi nella formulazione liquida che è preparata diluendo la polvere bagnabile, il sol o il concentrato emulsionabile con acqua.

Quando il composto di questa invenzione viene usato come agente fungicida per impieghi in agricoltura e orticoltura, esso può essere applicato in mescolanze con insetticidi, altri fungicidi, battericidi, erbicidi, regolatori della crescita della pianta ed altri, per allargare la gamma di applicabilità per la quale il composto di questa invenzione può essere usato efficacemente per gli scopi pesticidi, cioè antiparassitari, voluti. In alcuni casi, ci si può attendere sinergismo dall'uso combinato del composto di questa invenzione con altri pesticidi.

Esempi di fungicidi e battericidi che possono essere usati in mescolanza con i composti di questa invenzione comprendono i seguenti:

Fungicidi carbammati come 3,3'-etilenebis(tetraidro-4,6-dimetil-2H-1,3,5-tiadiazina-2-tione), etilenebis(ditiocarbammato) di zinco o manganese, bis(dimetilditiocarbamoil)disolfuro, propilenebis(ditiocarbammato) di zinco, bis(dimetilditiocarbamoil)etilenediammina; dimetilditiocarbammato di nichel, 1-(butilcarbamoil)-2-benzimidazolocarbammato di metile, 1,2-bis(3-metossicarbonil-2-tioureido)benzene, 1-isopropilcarbamoil-3-(3,5-diclorofenil)idantoina, N-idrossimetil-N-metilditiocarbammato di potassio, e

5-metil-10-butossicarbonilammino-10,11-deidrodibenzo
(b,f)azepina; fungicidi di piridina come bis(1-idrossi-
2(1H)piridinationato) di zinco e 2-piridintiol-1-ossido
sale di sodio; fungicidi di fosforo come O,O-diisopropil-
S-benzilfosforotioato e O-etil-S,S-difenilditiofosfato;
fungicide di ftalimmide come N-(2,6-dietilfenil)ftalimmide
e N-(2,6-dietilfenil)-4-metilftalimmide; fungicidi di
dicarbossimmide come N-triclorometiltio-4-cicloesene-
1,2-dicarbossimmide e N-tetracloroetiltio-4-cicloesene-
1,2-dicarbossimmide; fungicidi di ossatina come 5,6-
diidro-2-metil-1,4-ossatina-3-carbossanilido-4,4-diossido
e 5,6-diidro-2-metil-1,4-ossatina-3-carbossanilide; fungi-
cidi di naftochinone come 2,3-dicloro-1,4-naftochinone,
2-ossi-3-cloro-1,4-naftochinone solfato di rame; pentacloro-
nitrobenzene; 1,4-dicloro-2,5-dimetossibenzene; 5-metil-
s-triazol(3,4-b)benzotiazolo; 2-(tiocianometiltio)benzotiazolo;
3-idrossi-5-metilisoossazolo; acido N-2,3-diclorofenilte-
tracloroftalammico; 5-etossi-3-triclorometil-1,2,4-tiadiazolo;
2,4-dicloro-6-(0-cloroanilino)-1,3,5-triazina; 2,3-diciano-
1,4-ditioantrachinone; 8-chinolinato di rame; poliossina;
varidamicina; cicloesimmide; metanoarsonato di ferro;
malonato di diisopropil-1,3-ditiolano-2-iridene; 3-allilossi-
1,2-benzoisotiazol-1,1-diossido; kasugamicina; Blastacidina S;
4,5,6,7-tetracloroftalide; 3-(3,5-diclorofenil)-5-etenil-
5-metilossazolizina-2,4-dione; N-(3,5-diclorofenil)-1,2-

dimetilciclopropano-1,2-dicarbossiimmide; S-n-butyl-5'-
para-t-butylbenzil-N-3-piridilditiocarbonilimmidato;
4-clorofenossi-3,3-dimetil-1-(1H,1,3,4-triazol-1-il)-2-
butanone; metil-D,L-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(2'-metossiacetil)
alaninato; N-propil-N-[2-(2,4,6-triclorofenossi)etil]imidazol-
1-carbossammide; N-(3,5-diclorofenil)succinimmide; tetra-
cloroisofalonnitrile; 2-dimetilammino-4-metil-5-n-butyl-
6-idrossi-pirimidina; 2,6-dicloro-4-nitroanilina; 3-metil-
4-clorobenzotiazol-2-one; 1,2,5,6-tetraidro-4H-pirrolo-
[3,2,1-i,j]chinolina-2-one; 3'-isopropossi-2-metilbenzanilide;
1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-etil-1,3-diossorano-2-ilmetil]-
1H,1,2,4-triazolo; 1,2-benzisotiazolina-3-one; cloruro di
rame basico; solfato di rame basico; N'-diclorofluorometiltio-
N,N-dimetil-N-fenilsolfammide; idrocloruro etil-N-(3-dimetil-
amminopropil)tiocarbammato; piomicina; S,S-6-metilchinossalina-
2,3-diilditiocarbonato; complesso di zinco e maneb; dizinco
bis(dimetilditiocarbammato) etilenebis(ditiocarbammato) ed
-altra.

Esempi di regolatori della crescita della pianta ed
erbicidi che possono essere usati in combinazione con i
composti di questa invenzione comprendono i seguenti:-
regolatori della crescita della pianta di isourea come
N-metossicarbonil-N'-4-metilfenilcarbamoiletilisourea e
1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-etossicarbonil-2-metilisourea;
un altro tipo di regolatori della crescita della pianta

come naftalene-acetato d' sodio, 1,2-diidropiridazina-3,6-dione e gibberelline; erbicidi di triazina come 2-metiltio-4,6-bisetilammino-1,3,5-triazina, 2-cloro-4,6-bisetilammino-1,3,5-triazina, 2-metossi-4-etilammino-6-isopropilammino-1,3,5-triazina, 2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina, 2-metiltio-4,6-bis(isopropilammino)-s-triazina e 2-metiltio-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina; erbicidi fenossi come l' acido 2,4-diclorofenossiacetico e i metil-, etil- e butilesteri di questo, l' acido 2-cloro-4-metilfenossiacetico, l' acido 4-cloro-2-metilfenossiacetico e etil-2-metil-4-clorofenossibutilato; erbicidi di difenilettere come 2,4,6-triclorofenil-4'-nitrofenilettere, 2,4-diclorofenil-4'-nitrofenilettere e 3,5-dimetilfenil-4'-nitrofenilettere; erbicidi di urea come 3-(3,4-diclorofenil)-1-metossi-1-metil urea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea e 3-(4-clorofenil)-1,1-dimetil urea; erbicidi carbammati come 3-metossicarbonilamminofenil-N-(3-metilfenil)carbammato, isopropil-N-(3-clorofenil)carbammato e metil-N-(3,4'-diclorofenil)carbammato; erbicidi di uracile come 5-bromo-3-sec-butil-6-metiluracile e 1-cicloesil-3,5-propileneuracile; erbicidi tiolcarbammati come S-(4-clorobenzil)-N,N-dietiltiolcarbammato, S-etil-N-cicloesil-N-etiltiolcarbammato e S-etil-esaidro-1H-azepina-1-carbotioato e S-etil-N,N-dipropiltiocarbammato; erbicidi di piridinio come dicloruro di 1,1'-dimetil-4,4'-bispiridinio; erbicidi fosforici come

N-(fosfonometil)glicina; erbicidi di anilina come α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-disopropil-p-toluidina, 4-(metilsolfonil)-2,6-dinitro-N,N-dipropilanilina e N³,N³-dietil-2,4-dinitro-6-trifluorometil-1,3-fenilene diammina; erbicidi di anilide acida come 2-cloro-2',6'-dietil-N-(butoossimetil)acetoanilide, 2-cloro-2',6'-dietil-N-(metossimetil)acetoanilide, e 3,4-dicloro-propioneanilide; erbicidi di pirazolo come 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-idrossipirazolo e 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(p-toluenesolfonilossi)pirazolo; 5-tert-butil-3-(2,4-dicloro-5-isopropossifenil)-1,3,4-ossadiazolina-2-one; 2-[N-isopropil,N-(4-clorofenil)carbamoil]-4-cloro-5-metil-4-isoossazolina-3-one; 3-isopropil-benzo-2-tia-1,3-diazinone-(4)-2,4-diossido e 3-(2-metilfenossi)piridazina.

Esempi di insetticidi che possono essere mescolati con i composti di questa invenzione comprendono i seguenti: -- insetticidi fosforici come O,O-dietil O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil)fosforotioato, O,O-dietil S-2-[(etiltio)etil] fosforoditioato, O,O-dimetil O-(3-metil-4-nitrofenil)tiofosfato, O,O-dimetil S-(N-metilcarbamoilmetil) fosforoditioato, O,O-dimetil S-(N-metil-N-formilcarbamoilmetil) fosforoditioato, O,O-dimetil S-2-[(etiltio)etil] fosforoditioato, O,O-dietil S-2-[(etiltio)etil] fosforoditioato, O,O-dimetil-1-idrossi-2,2,2-tricloroetilfosfonato, O,O-dietil-

O-(5-fenil-3-isoossazolil)fosforotioato, O,O-dimetil O-(2,5-dicloro-4-bromofenil)fosfontioato, O,O-dimetil O-(3-metil-4-metilmercaptofenil)tiofosfato, O-etil O-p-cianofenil fenilfosforotioato, O,O-dimetil-S-(1,2-dicarboetossietil)fosforoditioato, 2-cloro-(2,4,5-triclorofenil)vinildimetil fosfato, 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)vinildimetil fosfato, O,O-dimetil O-p-cianofenil fosfontioato, 2,2-diclorovinil dimetil fosfato, O,O-dietil O-2,4-diclorofenil fosforotioato, etil mercaptofenilacetato O,O-dimetil fosforditioato, S-[(6-cloro-2-osso-3-benzoossazolinil)metil]O,O-dietil fosforoditioato, 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)vinil dietilfosfato, O,O-dietil O-(3-osso-2-fenil-2H-piridazina-6-il) fosfontioato, O,O-dimetil S-(1-metil-2-etilsolfonil)-etil fosforotiolato, O,O-dimetil S-ftalimidometil fosforoditioato, O,O-dietil S-(N-etossi-carbonil-N-metilcarbomoilmetil)fosforoditioato, O,O-dimetil S-[2-metossi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-(4)-metil] ditiofosfato, 2-metossi-4H-1,3,2-benzoossafosforina 2-solfuro, O,O-dietil O-(3,5,6-tricloro-2-piridil)fosforotioato, O-etil O-2,4-diclorofenil tionobenzenefosfonato, S-[4,6-diamminos-triazina-2-il-metil]O,O-dimetil fosforoditioato, O-etil O-p-nitrofenil fenil fosfontioato, O,S-dimetil N-acetil fosforoammidotioato, 2-dietilammino-6-metilpirimidina-4-il-dietilfosforotionato, 2-dietilammino-6-metilpirimidina-4-il-dimetilfosforotionato, O,O-dietil O-N-(metilsolfinil) fenil fosforotioato, O-etil S-propil O-2,4-diclorofenil

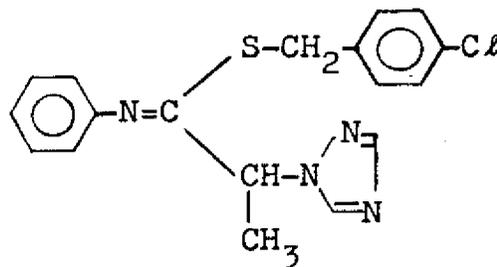
fosforoditioato e ammidie di cis-3-(dimetossifosfinossi)N-metil-cis-crotone; insetticidi carbammati come 1-naftil N-metilcarbammato, S-metil N-[metilcarbamoilossi] tioacetimidato, m-tolil metilcarbammato, 3,4-xilil metilcarbammato, 3,5-xilil metilcarbammato, 2-sec-butilfenil N-metilcarbammato, 2,3-diidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilmetilcarbammato, 2-isopropossifenil N-metilcarbammato, cloridrato di 1,3-bis(carbamoiltio)-2-(N,N-dimetilammino)propano e 2-dietilammino-6-metilpirimidina-4-il-dimetilcarbammato; ed altri insetticidi come cloridrato di N,N-dimetil N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina, solfato di nicotina, milbemicina, 6-metil-2,3-chinossalinaditio-ciclica S,S-ditiocarbonato, 2,4-dinitro-6-sec-butilfenil dimetilacrilato, 1,1-bis(p-clorofenil) 2,2,2-tricloroetano, 2-(p-tert-butilfenossi)isopropil-2'-cloroetilsolfito, azzossibenzene, di-(p-clorofenil)-ciclopropil carbinolo, ossido di di[tri(2,2-dimetil-2-feniletil)stagno], 1-(4-clorofenil)-3-(2,6-difluorobenzoil) urea e S-tricloroesiltin 0,0-diisopropilfosforoditioato.

Il composto di questa invenzione può anche essere mescolato con fertilizzanti come fertilizzanti contenenti azoto e fertilizzanti contenenti fosforo. La composizione può comprendere granuli di fertilizzante che sono stati rivestiti con il composto di questa invenzione o nei quali il composto di questa invenzione è stato incorporato.

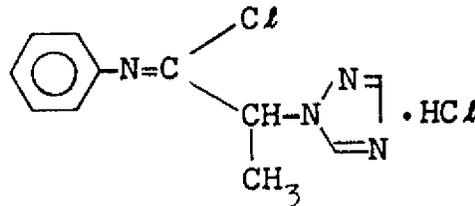
Questa invenzione viene ora illustrata con riferimento agli Esempi che seguono. Gli Esempi da 1 a 13 sono illustrativi della produzione del nuovo composto di questa invenzione. Gli Esempi da 14 a 19 sono illustrativi delle formulazioni contenenti il composto di questa invenzione. Gli Esempi da 20 a 29 sono illustrativi delle prove di valutazione delle attività fungicide del composto di questa invenzione.

Esempio 1

Produzione del Composto No. 12 (indicato nella Tabella 1 data più avanti) di formula



A una miscela di 27,1 g del composto di formula



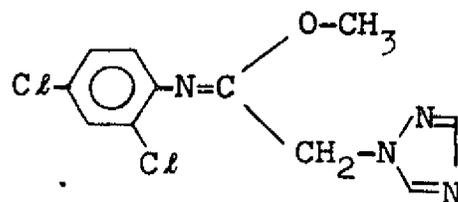
(cioè acido α -(1,2,4-triazol-1-il)-propionico fenilimidoil cloruro cloridrato), 16,0 g di p-clorobenzilmercaptano e 200 ml di acetonitrile furono aggiunti a gocce 21,0 g di trietilammina (come legante acido) sotto raffreddamento

con ghiaccio. Tutta la miscela fu agitata per 30 minuti a temperatura ambiente, e la soluzione di reazione risultante fu mescolata con acqua e benzene. Dopo aver agitato la miscela, lo strato organico fu separato dalla fase acquosa e lavato con idrossido di sodio acquoso 1 N e quindi con acqua, a cui seguì essiccazione mediante solfato di sodio anidro. La soluzione essiccata fu distillata a pressione ridotta per rimuovere il solvente, e fu recuperato il composto No. 12 del titolo di cui sopra (cioè acido α -(1,2,4-triazol-1-il)-isotiopropionico anilide S-p-clorobenziletere) come un olio leggermente colorato di giallo in una resa di 34,2 g. Quando questo olio fu lasciato in quiete per un pò a temperatura ambiente cristallizzò. La ricristallizzazione di questo olio da un solvente miscelato di n-esano ed acetone dette un prodotto puro come cristalli bianchi di p.f. 71-72,5°C.

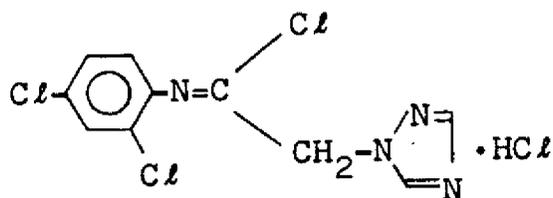
Il composto No. 12 può, alternativamente, essere indicato come 4-clorobenzil N-fenil-2-(1,2,4-triazolo-1-il)propanotioimidato.

Esempio 2

Produzione del Composto No. 106 (indicato nella Tabella 1) di formula



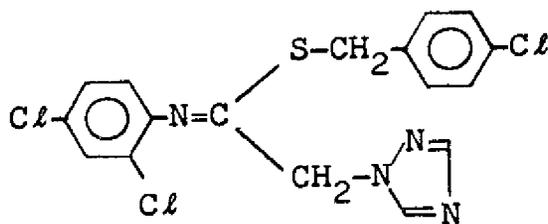
A una miscela di 32,6 g del composto di formula



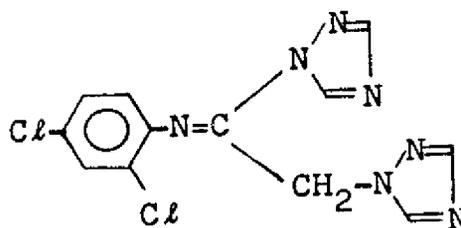
(cioè acido 1,2,4-triazol-1-il-acetico 2',4'-diclorofenil-imidoil cloruro cloridrato) e 100 ml di metanolo fu aggiunta a gocce sotto raffreddamento con ghiaccio una soluzione di metossido di sodio in metanolo che fu preparata da 4,6 g di sodio metallico e 50 ml di metanolo. Tutta la miscela fu agitata per 30 minuti a temperatura ambiente, e la miscela di reazione fu filtrata mediante aspirazione per rimuovere il sale (cloruro di sodio) precipitato. Il filtrato fu concentrato a pressione ridotta per dare il composto No. 106 del titolo di cui sopra (cioè acido 1,2,4-triazol-1-il-isoacetico 2',4'-dicloroanilide O-metiletere) come un olio leggermente colorato di giallo in una resa di 27,6 g. Questo olio fu purificato mediante cromatografia a colonna su gel di silice per dare un prodotto puro come un olio incolore che mostrò un indice di rifrazione n_D^{23} 1,5753.

Esempio 3

Produzione del composto No. 123 (indicato nella Tabella 1) di formula



Il composto di formula

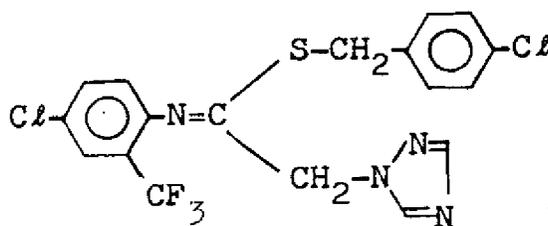


(cioè, acido 1-(1,2,4-triazol-1-il)-acetico 2',4'-
-diclorofenilimidoil)-1,2,4-triazolo) (32,2 g) e p-cloro-
benzilmercaptano (16,0 g) furono sciolti in un volume di
metilisobutilchetone, e la soluzione risultante fu sotto-
posta a riflusso per 5 ore. Dopo raffreddamento, la
soluzione di reazione fu mescolata con acqua e benzene.
Lo strato organico fu separato dalla fase acquosa e lavato
con idrossido di sodio acquoso 1 N e quindi con acqua,
a cui seguì essiccazione mediante solfato di sodio anidro.
La soluzione organica essiccata fu distillata a pressione
ridotta per rimuovere il solvente, e fu prodotto il
composto No. 123 del titolo di cui sopra (cioè, acido
1,2,4-triazol-1-ilisotioacetico 2',4'-dicloroanilide S-p-
clorobenziletere) come cristalli leggermente colorati

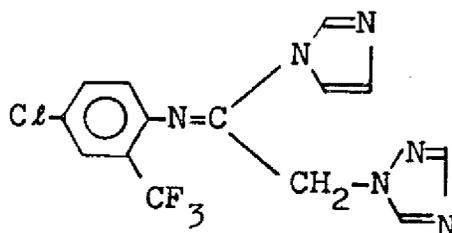
di giallo in una resa di 40,3 g. La ricristallizzazione di questo prodotto da un solvente miscelato di n-esano ed acetone dette cristalli incolori di p.f. 88-90°C.

Esempio 4

Produzione del Composto No. 280 (indicato nella Tabella 1) di formula



Il composto di formula

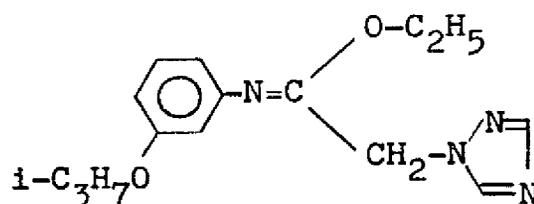


(cioè, acido 1-(1,2,4-triazol-1-il-acetico 4'-cloro-2'-trifluorometilfenilimidoil)imidazolo) (35,5 g) e p-cloro-benzilmercaptano (16,0 g) furono sciolti in 150 ml di acetonitrile, e la soluzione risultante fu sottoposta a riflusso per 1 ora. Dopo raffreddamento, la soluzione di reazione fu mescolata con acqua e benzene. Lo strato organico fu separato dalla fase acquosa e lavato con idrossido di sodio acquoso 1 N e quindi con acqua, a cui

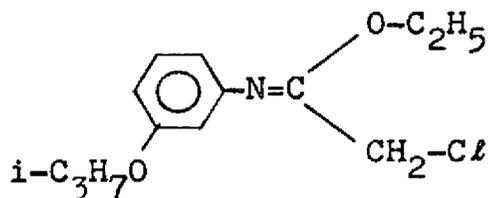
seguì essiccazione mediante solfato di sodio ^{anidro.} La soluzione organica essiccata fu distillata a pressione ridotta per rimuovere il solvente. Il composto No. 280 del titolo di cui sopra (cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 4'-cloro-2'-trifluorometilnilide S-p-clorobenziletere) fu prodotto come un olio leggermente colorato di giallo in una resa di 43,6 g. Questo olio fu purificato mediante cromatografia a colonna su gel di silice per dare un prodotto puro come cristalli incolori che mostrò un p.f. 45,5-48°C.

Esempio 5

Produzione del Composto No. 80 (indicato in Tabella 1) di formula



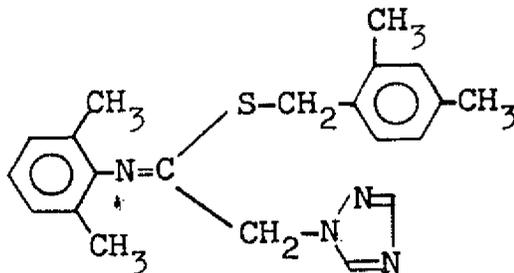
1,2,4-Triazolo (6,9 g) fu aggiunto ad una soluzione di etossido di sodio in etanolo che era stato preparato da 2,3 g di sodio metallico e 200 ml di etanolo, e la miscela risultante fu sottoposta a riflusso per 2 ore. La soluzione di reazione fu raffreddata e quindi mescolata con 25,6 g del composto di formula



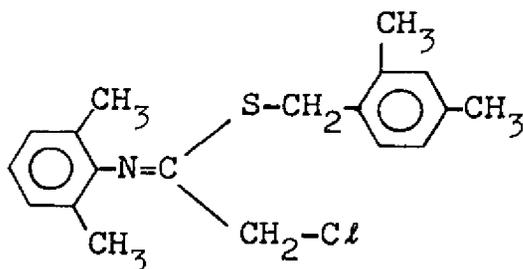
(cioè, acido cloro-isoacetico 3-isopropossianilide 0-etiletere), a cui seguì refluxo per 2 ore. Dopo raffreddamento, la soluzione di reazione ottenuta fu filtrata mediante aspirazione per rimuovere il sale (cloruro di sodio) precipitato. Il filtrato fu concentrato a pressione ridotta per dare il composto No. 80 del titolo di cui sopra (cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 3'-isopropossianilide 0-etiletere) come un olio leggermente colorato di giallo in una resa di 26,2 g. Questo olio purificato mediante una cromatografia a colonna su gel di silice per dare un prodotto puro come un olio incolore che mostrò un indice di rifrazione n_D^{23} 1,6081.

Esempio 6

Produzione del Composto No. 250 (indicato nella Tabella 1)



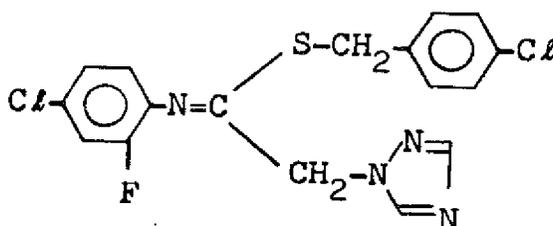
Il composto di formula



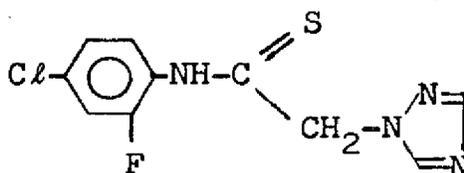
(cioè, acido cloro-isotioacetico 2,6-dimetilanilide S-2',4'-dimetilbenziletere) (33,2 g) e 1,2,4-triazolo (7,2 g) furono sciolti in 100 ml di dimetilformammide, e la soluzione risultante fu riscaldata a 100°C per 2 ore per effettuare la reazione. Dopo raffreddamento, la soluzione di reazione fu mescolata con acqua e benzene. Lo strato organico formatosi fu separato dalla fase acquosa e lavato con idrossido di sodio acquoso 1 N e quindi con acqua, a cui seguì essiccazione mediante solfato di sodio anidro. La soluzione organica essiccata fu distillata a pressione ridotta per rimuovere il solvente, e fu prodotto il composto No. 250 del titolo di cui sopra (cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2',6'-dimetil-anilide S-2'',4''-dimetilbenziletere) come cristalli leggermente colorati di giallo in una resa di 32,8 g. La ricristallizzazione di questo prodotto da un solvente miscelato di cicloesano ed acetone dette un prodotto puro come cristalli bianchi di p.f. 103-104°C.

Esempio 7

Produzione del Composto No. 228 (indicato nella Tabella 1) di formula



Il composto di formula

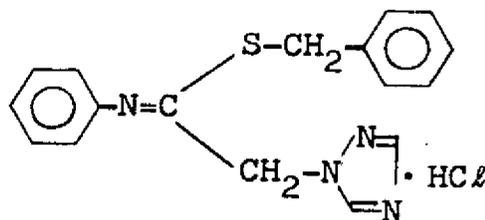


(cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-tioacetico 4'-cloro-2'-fluoroanilide) (23,9 g) fu mescolato con una soluzione di etossido di sodio in etanolo che era stata preparata da 2,3 g di sodio metallico e 100 ml di etanolo. Alla miscela risultante fu aggiunta una soluzione di 16,1 g di p-clorobenzilcloruro in 30 ml di etanolo, e tutta la miscela fu sottoposta a riflusso per 1 ora. Dopo raffreddamento, la soluzione di reazione fu filtrata mediante aspirazione per rimuovere il sale (cloruro di sodio), e il filtrato fu concentrato a pressione ridotta, dando 33,4 g del composto No. 228 del titolo di cui sopra (cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 4'-cloro-

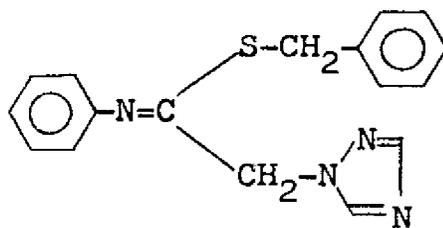
2'-fluoroanilide S-p-clorobenziletere) come cristalli leggermente colorati di giallo. La ricristallizzazione di questo prodotto da un solvente miscelato di cicloesano ed acetone dette un prodotto puro come cristalli bianchi di p.f. 102-103,5°C. Questo prodotto può, alternativa-mente, essere indicato come 4-clorobenzil N-(4-cloro-2-fluorofenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)etanotioimidato.

Esempio 8

Produzione del Composto No. 5 (indicato nella Tabella 1 e in forma di un sale acido inorganico) di formula



Il composto No. 4 di formula

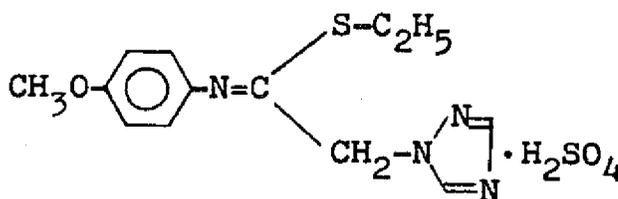


(cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico anilide S-benziletere) (3,1 g) fu sciolto in 50 ml di acetone, e la soluzione risultante fu mescolata con una soluzione di 2 ml di acido cloridrico acquoso 5 N in 10 ml di acetone. La miscela ottenuta fu lasciata in quiete per

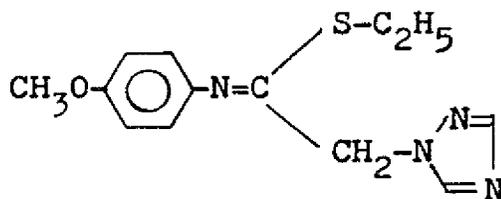
1 ora a temperatura ambiente, a cui seguì la rimozione dei cristalli depositati mediante filtrazione. I cristalli così recuperati furono lavati con acetone, dando 3,0 g del composto No. 5 del titolo di cui sopra (cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico anilide S-benziletere cloridrato) come cristalli bianchi mostranti p.f. 77-79,5°C.

Esempio 9

Produzione del Composto No. 77 (indicato nella Tabella 1. e in forma di sale acido inorganico) di formula



Il composto No. 76 di formula

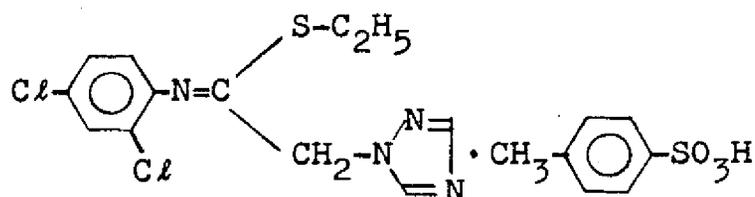


(cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 4'-metossi-anilide S-etiletere) (2,8 g) fu sciolto in 100 ml di acetone, al quale furono aggiunti 50 ml di n-esano, a cui seguì agitazione della soluzione risultante per 10 minuti a temperatura ambiente. I cristalli depositati furono rimossi mediante filtrazione e lavati con un solvente miscelato di n-esano ed acetone, producendo 2,9 g del

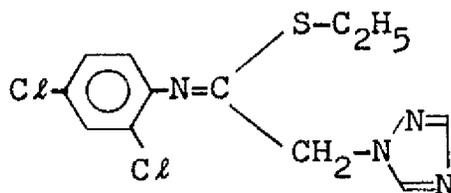
composto No. 77 del titolo di cui sopra (cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 4'-metossianilide S-etleletere solfato) come cristalli leggermente colorati di giallo mostranti p.f. 106-109°C.

Esempio 10

Produzione del Composto No. 112 (indicato nella Tabella 1 ed in forma di un sale acido organico) di formula



Il composto No. 111 di formula

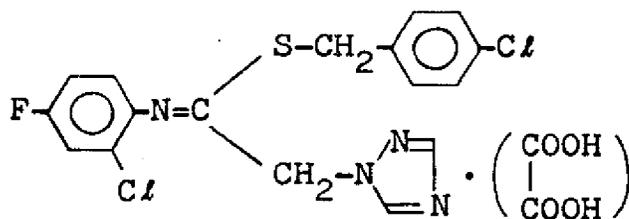


(cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2',4'-dicloroanilide S-benziletere) (3,2 g) fu sciolto in 100 ml di acetone, a cui fu aggiunta una soluzione di 2,0 g di acido p-toluenesolfonico monoidrato in 30 ml di acetone. La miscela ottenuta fu lasciata in quiete per 2 ore a temperatura ambiente, a cui seguì la rimozione dei cristalli depositati mediante filtrazione. I cristalli così recuperati furono lavati con acetone, producendo 4,7 g del composto No. 112 del titolo di cui sopra (cioè,

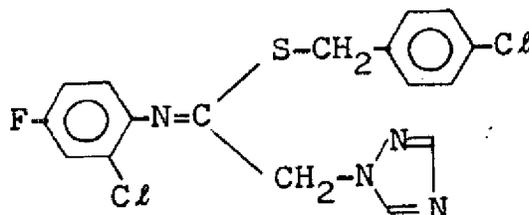
acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2',4'-dicloro-anilide S-etiletere p-toluenesolfonato) come cristalli bianchi mostranti p.f. 142-144°C.

Esempio 11

Produzione del Composto No. 205 (indicato nella Tabella 1 e in forma di un sale acido organico) di formula



Il composto No. 204 di formula

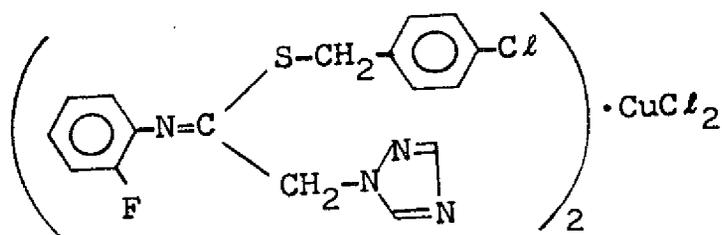


(cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2'-cloro-4'-fluoroanilide S-p-clorobenziletere) (4,0 g) fu sciolto in 100 ml di etiletere, a cui fu poi aggiunta una soluzione di 1 g di acido ossalico in 100 ml di etiletere. La miscela fu lasciata in quiete per 2 ore a temperatura ambiente. I cristalli depositati furono rimossi mediante filtrazione e lavati con etiletere, dando 4,4 g del composto No. 205 del titolo di cui sopra (cioè, acido

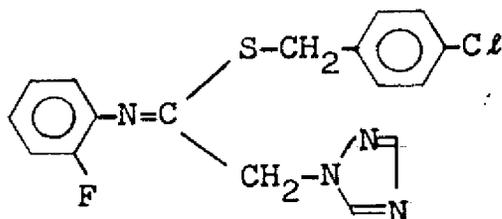
1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2'-cloro-4'-fluoroanilide S-p-clorobenzilettere ossalato) come cristalli bianchi mostranti p.f. 143-145°C.

Esempio 12

Produzione del Composto No. 39 (indicato nella Tabella 1 e in forma di complesso di sale metallico) di formula



Il composto No. 38 di formula

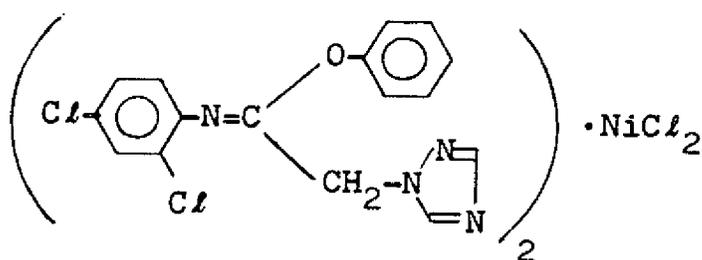


(cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2'-fluoroanilide S-p-clorobenzilettere) (3,6 g) fu sciolto in 100 ml di etanolo, a cui furono poi aggiunti 0,8 g di cloruro rameico anidro. La miscela fu lasciata in quiete per 1 ora a temperatura ambiente, e i cristalli depositati furono rimossi mediante filtrazione e lavati con etanolo, producendo 3,5 g del composto No. 39 del titolo di cui sopra, cioè bis-(acido 1,2,4-triazol-1-il-

isotioacetico 2'-fluoroanilide S-p-clorobenzilettere)
complesso cloruro rameico come cristalli bianco bluastri
mostranti p.f. 163-165°C.

Esempio 13

Produzione del Composto No. 109 (indicato nella Tabella
1 ed in forma di un complesso di sale metallico)
di formula

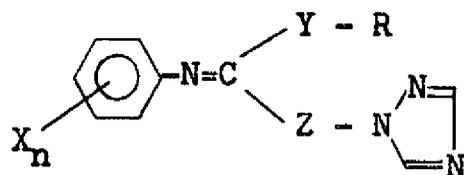


Il composto No. 108 (3,5 g, in forma di base libera)
della Tabella 1 (cioè, acido 1,2,4-triazol-1-il-isoacetico
2',4'-dicloroanilide O-fenilettere) fu sciolto in 10 ml
di metanolo, a cui furono poi aggiunti 0,7 g di cloruro
di nichel anidro. La miscela fu agitata per 10 minuti
a temperatura ambiente e la soluzione di reazione risultante
fu poi mescolata con 100 ml di n-esano. I cristalli
depositati furono rimossi mediante filtrazione e lavati
con n-esano, producendo 3,4 g del composto No. 109 del
titolo di cui sopra, cioè bis-(acido 1,2,4-triazol-1-il-
isoacetico 2',4'-dicloroanilide O-fenilettere) complesso
cloruro di nichel come cristalli colorati di bianco
bluastro mostranti p.f. 130-133°C.

In modo simile ai procedimenti degli Esempi da 1 a 13,

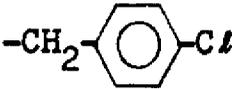
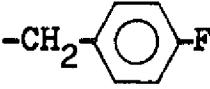
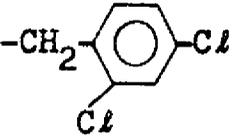
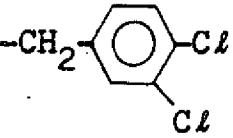
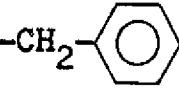
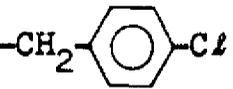
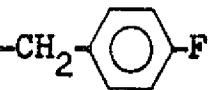
furono prodotti altri esempi del nuovo composto di formula (I). Composti rappresentativi sono elencati nella Tabella 1 seguente. Nella Tabella 1, la colonna dei "Sali" indica la natura dell'acido inorganico, dell'acido organico o del sale metallico formante il complesso del composto (I) dell'invenzione, come anche la proporzione molare del composto (I) nella forma libera che è richiesta per costituire una mole del complesso del composto dell'invenzione. I numeri dei composti indicati nella Tabella 1 si riferiscono agli Esempi che precedono e che seguono.

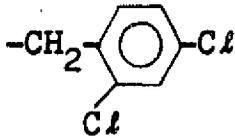
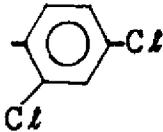
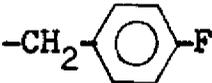
TABELLA 1

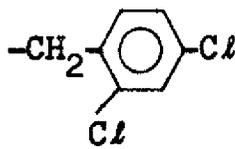
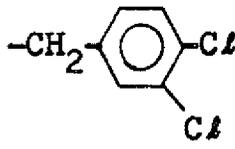
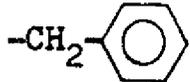
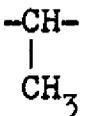
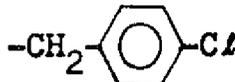
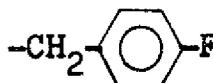
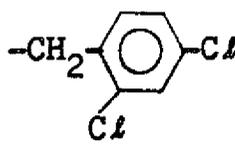


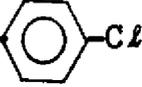
e sali di esso

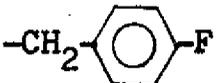
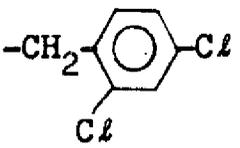
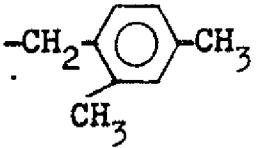
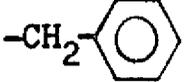
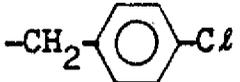
Composto No	X _n	R	Y	Z	Sali		Indice di rifrazione o m.p. (cioè punto fusione)°C
					formante	Componente moli sale	
1	H	-CH ₃	O	-CH ₂ -		n _D ²³	1.6021
2	"	-CH ₂ -	"	"		n _D ²³	1.6003
3	"	-C ₂ H ₅	S	"		n _D ²³	1.5933
4	"	-CH ₂ -	"	"		n _D ²³	1.6205
5	"	"	"	"	HCl	1	m.p. 77-79.5

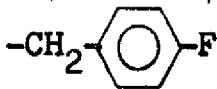
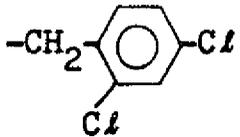
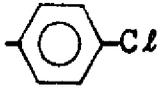
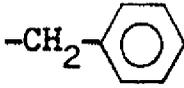
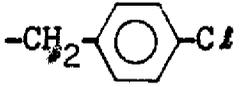
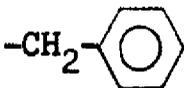
6	H		S	$-\text{CH}_2-$	n_D^{23} 1.6306
7	"		"	"	n_D^{23} 1.6115
8	"		"	"	m.p. 83.5-85.5
9	"		"	"	n_D^{23} 1.6330
10	"	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"	$-\text{CH}-$ CH_3	n_D^{23} 1.5817
11	"		"	"	n_D^{23} 1.6146
12	"		"	"	m.p. 71-72.5
13	"		"	"	m.p. 97-98

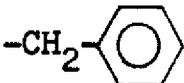
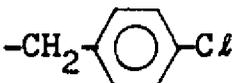
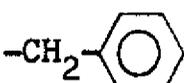
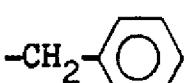
14	H		S	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{23}	1.6180
15	"	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	"	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n_D^{23}	1.6166
16	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 	"	"	n_D^{23}	1.6123
17	"		O	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{n-C}_4\text{H}_9 \end{array}$	n_D^{23}	1.6153
18	2-Cl	$-\text{n-C}_3\text{H}_7$	"	$-\text{CH}_2-$	n_D^{23}	1.6145
19	"	$-\text{CH}_2-$ 	S	"	n_D^{23}	1.6257
20	"	$-\text{CH}_2-$ 	"	"	n_D^{23}	1.6159
21	"	$-\text{CH}_2-$ 	"	"	n_D^{23}	1.6108

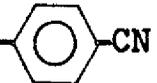
22	2-Cl		S	-CH ₂ -	m.p. 79.5-82.5
23	"		"	"	n _D ²³ 1.6367
24	"		O		n _D ²³ 1.6136
25	"	"	S	"	n _D ²³ 1.6128
26	"		"	"	n _D ²³ 1.6156
27	"		"	"	m.p. 60.5-62
28	"		"	"	n _D ²³ 1.6203
29	3-Cl		O	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.6201

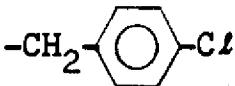
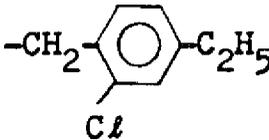
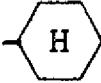
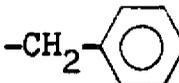
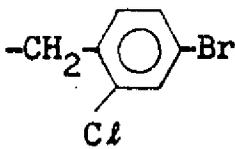
30	3-Cl	-C ₂ H ₅	S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6024
31	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6257
32	4-Cl	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.6069
33	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	55.5-57.5
34	"		O	-CH- n-C ₃ H ₇	n _D ²³	1.6026
35	2-F	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	O	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6114
36	"	-n-C ₃ H ₇	S	"	n _D ²³	1.6097
37	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6098
38	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	46-48

39	2-F		S	-CH ₂ -	CuCl ₂	2	m.p. 163-165
40	"		"	"	"		n _D ²³ 1.6048
41	"		"	"	"		m.p. 75-77
42	"		"	"	"		m.p. 94.5-96.5
43	"		"	"	"		m.p. 94-96
44	"		"	"	"		n _D ²³ 1.6012
45	"		"	-CH-	"		n _D ²³ 1.6022
				CH ₃			
46	"		"	"	"		n _D ²³ 1.6000

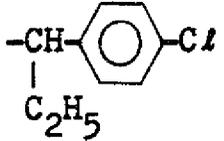
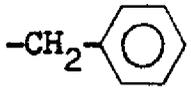
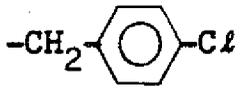
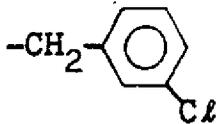
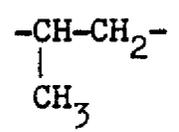
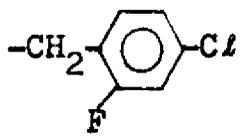
47	2-F		S	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	m.p. 92-93.5
48	"		"	"	m.p. 56-59
49	"		O	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	n_D^{23} 1.6006
50	3-F		S	$-\text{CH}_2-$	n_D^{23} 1.6014
51	"		"	"	n_D^{23} 1.5985
52	"	$-1-\text{C}_3\text{H}_7$	O	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{23} 1.5998
53	4-F	$\begin{array}{c} -\text{CHC}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	"	$-\text{CH}_2-$	n_D^{23} 1.6032
54	"		S	"	n_D^{23} 1.6147

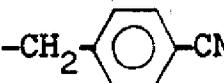
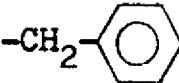
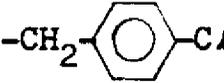
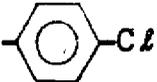
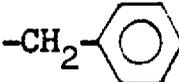
55	4-F		S	-CH ₂ -	m.p. 55-56.5
56	2-Br	-t-C ₄ H ₉	O	"	n _D ²³ 1.6145
57	"		S	"	n _D ²³ 1.6170
58	"		"	"	m.p. 55.5-58
59	"		"	-CH ₂ -CH ₂ -	n _D ²³ 1.6036
60	2-I	-C ₂ H ₅	O	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.6121
61	"		S	"	n _D ²³ 1.6098
62	2-CH ₃		"	"	n _D ²³ 1.6153
63	"		"	"	n _D ²³ 1.6174

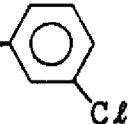
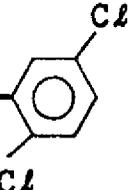
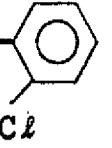
64	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	O	-CH- i-C ₃ H ₇	n _D ²³	1.6114
65	4-CH ₃	-C ₂ H ₅	S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.5889
66	"	"	"	"	1	m.p. 68-71 (dec)
67	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6193
68	"	-CH ₂ CH ₂ - 	O	-CH- CH ₃	n _D ²³	1.6274
69	4-n-C ₄ H ₉	-CH ₂ -  -CN	"	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6185
70	"	-CH ₃	S	"	n _D ²³	1.6124
71	"	-CH ₂ CH=CH ₂	"	"	n _D ²³	1.6115

72	2-CH ₃ O		S	-CH ₂ -		n_D^{23}	1.6202
73	"		O	-CH- n-C ₃ H ₇		n_D^{23}	1.6274
74	"	-t-C ₄ H ₉	S	"		n_D^{23}	1.6215
75	4-CH ₃ O		O	-CH ₂ -		n_D^{23}	1.6226
76	"	-C ₂ H ₅	S	"		m.p.	86-88
77	"	"	"	"	H ₂ SO ₄	l	m.p. 106-109
78	"		"	"		n_D^{23}	1.6159
79	"		O	-CH- CH ₃		n_D^{23}	1.6036
80	3-i-C ₃ H ₇ O	-C ₂ H ₅	"	-CH ₂ -		n_D^{23}	1.6081

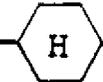
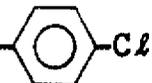
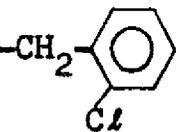
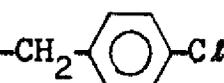
-63-

81	3-1-C ₃ H ₇ O		0	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6024
82	"		S	"	n _D ²³	1.5999
83	"		"	"	n _D ²³	1.6033
84	4-CH ₃ S-		0	"	n _D ²³	1.6115
85	"	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	S	"	n _D ²³	1.6111
86	"	-n-C ₃ H ₇	"		n _D ²³	1.6106
87	3-C ₂ H ₅ SO-	-i-C ₃ H ₇	"	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6008
88	"		"	"	n _D ²³	1.6094

89	4-CH ₃ SO ₂ -	-CH ₂ - 	O	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6154
90	"	-n-C ₄ H ₉	S	"	n _D ²³	1.6135
91	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6175
		<i>Cl</i>				
92	2-CF ₃	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.5816
93	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	87-89
94	"		O	-CH- CH ₃	n _D ²³	1.5946
95	"	-CH ₂ - 	"	-CH- i-C ₃ H ₇	n _D ²³	1.5932
		<i>CH₃</i>				
96	4-CF ₃	-C ₂ H ₅	S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.5452
97	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	100-103

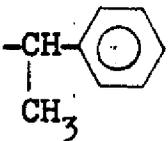
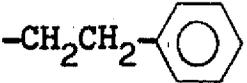
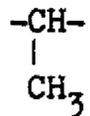
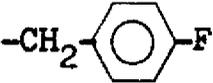
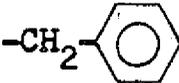
98	4-CF ₃		S	-CH- n-C ₄ H ₉	n _D ²³ 1.5876
99	4-NO ₂	-n-C ₃ H ₇	O	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.6043
100	"	-CH ₂ CH ₂ - 	S	"	n _D ²³ 1.6085
101	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³ 1.6074
102	4-CN	-n-C ₄ H ₉	O	"	n _D ²³ 1.6111
103	"	-CH ₂ - 	S	"	n _D ²³ 1.6093
104	2,3-Cl ₂	-CH ₂ - 	O	"	n _D ²³ 1.6125
105	"	-C ₂ H ₅	S	"	m.p. 50.5-53

106	2,4-Cl ₂	-CH ₃	0	-CH ₂ -		n _D ²³	1.5753
107	"	-CH ₂ CH=CH ₂	"	"		n _D ²³	1.5895
108	"		"	"		n _D ²³	1.5896
109	"	"	"	"	NiCl ₂	2	m.p. 130-133
110	"	-CH ₃	S	"		n _D ²³	1.6190
111	"	-C ₂ H ₅	"	"			m.p. 65.5-68
112	"	"	"	"	p-TsOH	1	m.p. 130-133
113	"	-n-C ₃ H ₇	"	"		n _D ²³	1.5954
114	"	-i-C ₃ H ₇	"	"		n _D ²³	1.5818

115	2,4-Cl ₂	-n-C ₄ H ₉	S	-CH ₂ -		m.p. 55-56.5
116	"	-CH ₂ CH=CH ₂	"	"		n _D ²³ 1.6223
117	"		"	"		n _D ²³ 1.5924
118	"		"	"		m.p. 91.5-93.5
119	"	"	"	"	COCl ₂	2 m.p. 162-164
120	"		"	"		n _D ²³ 1.6391
121	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p. 88-89
122	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p. 91-93
123	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p. 88-90

1001

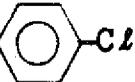
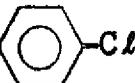
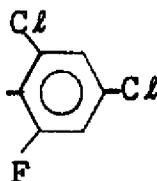
124	2,4-Cl ₂		S	-CH ₂ -		m.p. 100-101.5
125	"		"	"		m.p. 83-85
126	"		"	"		n _D ²³ 1.6088
127	"		"	"		m.p. 77-79
128	"		"	"		m.p. 101-103.5
129	"		"	"		m.p. 115-117
130	"	"	"	"	HCl	1 m.p. 158-160
131	"		"	"		m.p. 94-96.5
132	"		"	"		m.p. 85-88

133	2,4-Cl ₂		S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6099
134	"		"	"	n _D ²³	1.6145
135	"	-C ₂ H ₅	O		n _D ²³	1.6021
136	"	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.6114
137	"		"	"	n _D ²³	1.6036
138	"	-CH ₃	S	"	m.p.	65-67
139	"	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.5950
140	"	-n-C ₃ H ₇	"	"	n _D ²³	1.5880
141	"		"	"	m.p.	66-68
142	"		"	"	m.p.	77-78.5

-70-

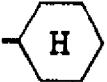
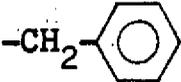
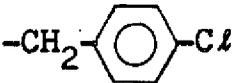
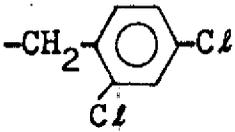
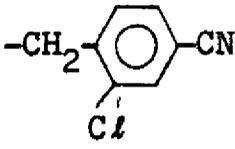
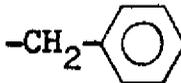
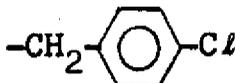
143	2,4-Cl ₂		S			1	m.p. 102-104
144	"		"	"	"		n _D ²³ 1.6031
145	"		"	"	"		m.p. 75.5-78
146	"		"	"	"		n _D ²³ 1.6198
147	"		"	"	"		n _D ²³ 1.5815
148	"	-i-C ₃ H ₇	O		"		n _D ²³ 1.6105
149	"		"	"	"		n _D ²³ 1.6023
150	"		"	"	"		n _D ²³ 1.6048

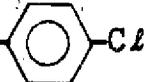
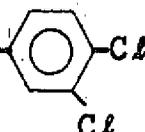
-71-

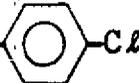
151	2,4-Cl ₂	-C ₂ H ₅	S	-CH- C ₂ H ₅	n _D ²³	1.6015
152	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6084
153	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6143
154	"	-CH ₂ - 	"	-CH- n-C ₃ H ₇	n _D ²³	1.6071
155	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6034
156	"	"	"	-CH- sec-C ₄ H ₉	n _D ²³	1.6056
157	2,5-Cl ₂		O	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6087
158	"	-C ₂ H ₅	S	"	n _D ²³	1.6037

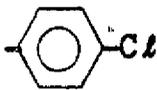
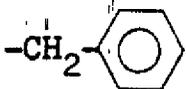
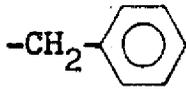
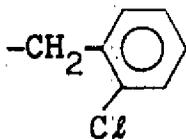
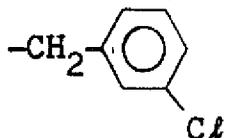
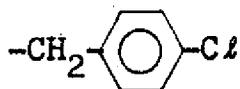
159	2,6-Cl ₂		0	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6006
160	"	-C ₂ H ₅	S	"	n _D ²³	1.5560
161	3,4-Cl ₂	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.6134
162	"		"	"	n _D ²³	1.6299
163	"	"	"	"	FeCl ₂	2 m.p. 70-72 (dec)
164	"		0		n _D ²³	1.6220
165	3,5-Cl ₂		"	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6193
166	"	-C ₂ H ₅	S	"	n _D ²³	1.6023
167	"		"	"	n _D ²³	1.6223
168	"		"	"	n _D ²³	1.6274

RECEIVED

169	2,4-F ₂		0	-CH ₂ -		n _D ²³ 1.5995
170	"		S	"		n _D ²³ 1.5983
171	"		"	"		n _D ²³ 1.5990
172	"		"	"		m.p. 94-96
173	"		0	-CH- CH ₃		n _D ²³ 1.5994
174	2,4-Br ₂	-C ₂ H ₅	S	-CH ₂ -		n _D ²³ 1.6009
175	"		"	"		m.p. 99.5-101
176	"	"	"	"	CuSO ₄	2 m.p. 101-103 (dec)
177	"		"	"		m.p. 92.5-94

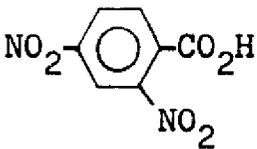
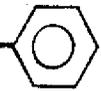
178	2-Cl, 4-Br	-C ₂ H ₅	0	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6198
179	"	-CH ₃	S	"	n _D ²³	1.6310
180	"	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.6295
181	"	-n-C ₃ H ₇	"	"	n _D ²³	1.6274
182	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	103~104
183	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	85.5-88.5
184	"	-CH-  CH ₃	0	-CH- CH ₃	n _D ²³	1.6221
185	"	-CH ₂ - 	S	"	n _D ²³	1.6195
186	2-Br, 4-Cl	-CH ₂ - 	0	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6231

187	2-Br,4-Cl	-CH ₃	S	-CH ₂ -		n_D^{23}	1.6105
188	"	-C ₂ H ₅	"	"		m.p.	55.5-57
189	"	-n-C ₃ H ₇	"	"		n_D^{23}	1.6070
190	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	77-78.5
191	"	"	"	"	HCl	l	m.p. 128-131
192	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	70-72
193	"	-CH ₂ - 	O	-CH- CH ₃		n_D^{23}	1.6098
194	"	-CH ₂ CH=CH ₂	"	-CH- i-C ₄ H ₉		n_D^{23}	1.6152
195	2-Cl,4-F	-CH ₃	"	-CH ₂ -		n_D^{23}	1.6148

196	2-Cl,4-F		0	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.6088
197	"		"	"	n _D ²³ 1.6137
198	"	-CH ₃	S	"	m.p. 108-110
199	"	-C ₂ H ₅	"	"	m.p. 87-90
200	"	-n-C ₃ H ₇	"	"	n _D ²³ 1.5716
201	"		"	"	n _D ²³ 1.6115
202	"		"	"	m.p. 76-77.5
203	"		"	"	n _D ²³ 1.6065
204	"		"	"	m.p. 59-61

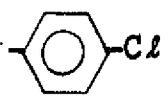
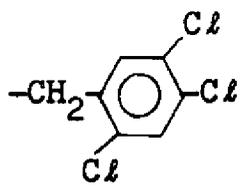
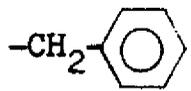
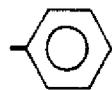
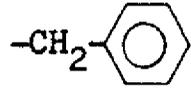
205	2-Cl,4-F		S	-CH2-	(CO ₂ H) ₂	1	m.p. 143-145
206	"		"	"	"	"	m.p. 45-48
207	"		"	"	"	"	m.p. 48-50
208	"		"	"	"	"	n _D ²³ 1.6003
209	"		"	"	"	"	m.p. 109-111
210	"		"	"	"	"	m.p. 72-75
211	"		"	"	"	"	m.p. 79-81
212	"	-t-C ₄ H ₉	0		"	"	n _D ²³ 1.6006

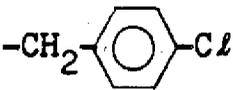
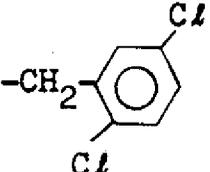
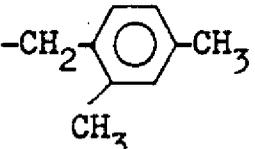
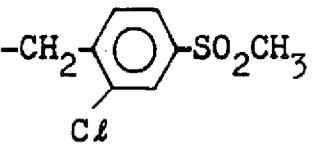
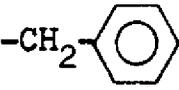
213	2-Cl,4-F		S	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{23} 1.6142
214	"		"	"	n_D^{23} 1.6039
215	"		"	"	n_D^{23} 1.6117
216	"		"	"	m.p. 105.5-108
217	"		"	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n_D^{23} 1.5901
218	"		"	"	m.p. 79.5-81
219	"		"	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{n-C}_3\text{H}_7 \end{array}$	n_D^{23} 1.5787
220	"		"	"	n_D^{23} 1.5875

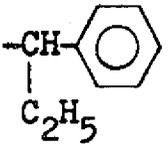
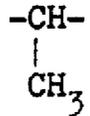
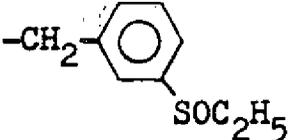
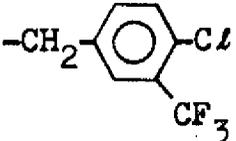
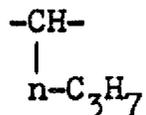
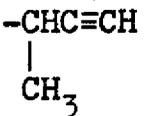
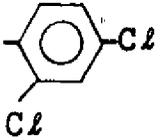
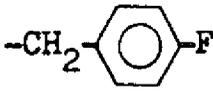
221	2-F, 4-Cl	-CH ₃	0	-CH ₂ -		n_D^{23} 1.6075
222	"	-CH-C≡CH CH ₃	"	"		n_D^{23} 1.6109
223	"	-CH ₃	S	"		m.p. 82-84
224	"	"	"	"		1 m.p. 84-86
225	"	-C ₂ H ₅	"	"		m.p. 60-63
226	"	-n-C ₃ H ₇	"	"		n_D^{23} 1.6040
227	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p. 57-58.5
228	"	-CH ₂ -  -Cl	"	"		m.p. 102-103.5
229	"	-CH ₂ -  -F	"	"		m.p. 62-64

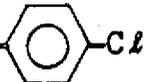
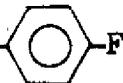
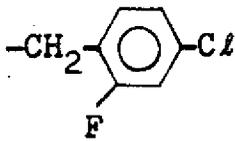
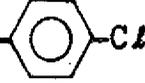
1
0
1

230	2-F,4-Cl		S	-CH ₂ -	n_D^{23}	1.6071
231	"		"	"	n_D^{23}	1.6104
232	"		"	"	m.p.	116.5-119
233	"		"	"	m.p.	104-106
234	"		"	"	m.p.	102.5-105.5
235	"		O		n_D^{23}	1.6025
236	"		S	"	n_D^{23}	1.6114
237	"		"		n_D^{23}	1.6095

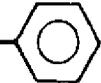
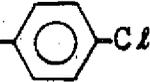
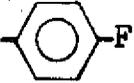
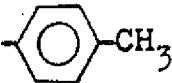
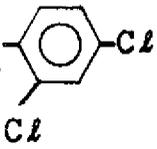
238	2-Cl,4-I		0	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6006
239	"	-n-C ₄ H ₉	S	"	n _D ²³	1.5973
240	"		"	"	n _D ²³	1.5980
241	2,4-(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.5791
242	"		"	"	m.p.	47-50
243	"		0	-(CH ₂) ₃ -	n _D ²³	1.5820
244	2,6-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ - 	"	-CH ₂ -	n _D ²³	1.5907
245	"	-C ₂ H ₅	S	"	n _D ²³	1.5778
246	"		"	"	n _D ²³	1.6074

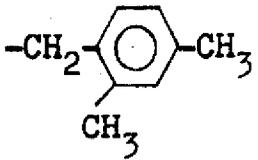
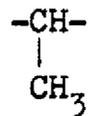
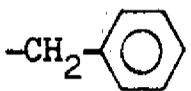
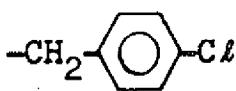
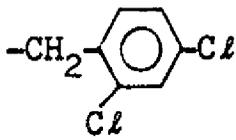
247	2,6-(CH ₃) ₂		S	-CH ₂ -		n_D^{23}	1.6085	
248	"	"	"	"	NiCl ₂	2	m.p. 176-178	
249	"		"	"			n_D^{23}	1.6104
250	"		"	"			m.p.	103-104
251	"		"	-CH- n-C ₄ H ₉			n_D^{23}	1.5993
252	2-Me, 4-Cl		O	-CH ₂ -			n_D^{23}	1.5941
253	"	-C ₂ H ₅	S	"			n_D^{23}	1.5959
254	"	-t-C ₄ H ₉	"	"			n_D^{23}	1.6036
255	2-Cl, 4-CH ₃ O	-C ₂ H ₅	"	"			n_D^{23}	1.6003

256	2-Cl, 4-CH ₃ O		S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6084
257	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	O		n _D ²³	1.6110
258	"		S	"	n _D ²³	1.6092
259	"		"		n _D ²³	1.6145
260	2-Br, 4-CH ₃ SO ₂ -		O	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6082
261	"		S	"	n _D ²³	1.6009
262	"		"	"	n _D ²³	1.6035
263	2-Cl, 4-CF ₃		O	"	n _D ²³	1.5877

264	2-Cl, 4-CF ₃	-C ₂ H ₅	S	-CH ₂ -		n _D ²³ 1.5957
265	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p. 93-95
266	"	"	"	"	H ₂ SO ₄	l m.p. 149-150.5
267	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p. 91-92.5
268	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p. 96-98
269	"	-CH ₂ - 	O	-CH- CH ₃		n _D ²³ 1.5886
270	2-CF ₃ , 4-Cl	-n-C ₃ H ₇	"	-CH ₂ -		n _D ²³ 1.5711
271	"		"	"		n _D ²³ 1.5639
272	"	-CH ₂ - 	"	"		n _D ²³ 1.5521
273	"	-CH ₃	S	"		n _D ²³ 1.5628
274	"	-C ₂ H ₅	"	"		n _D ²³ 1.5563

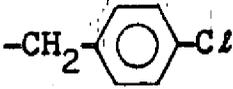
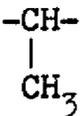
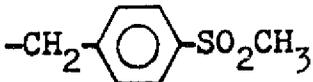
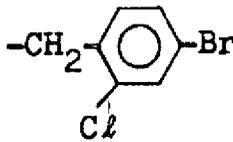
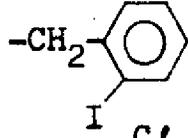
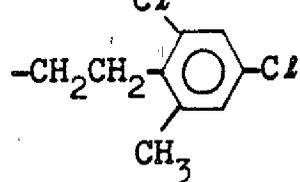
-35-

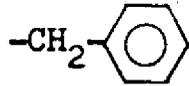
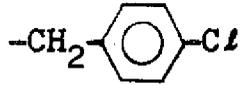
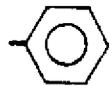
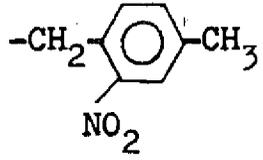
275	2-CF ₃ , 4-Cl	-n-C ₃ H ₇	S	-CH ₂ -		n _D ²³	1.5552
276	"	-i-C ₃ H ₇	"	"		n _D ²³	1.5474
277	"	-n-C ₄ H ₉	"	"		m.p.	54-55.5
278	"	-CH ₂ CH=CH ₂	"	"		n _D ²³	1.5451
279	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	59-61
280	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	45.5-48
281	"	"	"	"	(CO ₂ H) ₂	1	m.p. 200-202
282	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	49-50.5
283	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	60.5-62
284	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	98.5-100

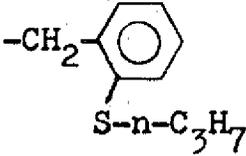
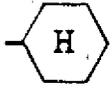
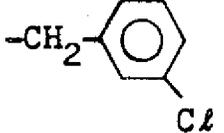
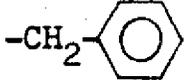
285	2-CF ₃ , 4-Cl		S	-CH ₂ -		m.p. 58-60
286	"	-CH ₃	O			n _D ²³ 1.5605
287	"		"	"		n _D ²³ 1.5573
288	"	-CH ₃	S	"		n _D ²³ 1.5541
289	"	-C ₂ H ₅	"	"		n _D ²³ 1.5501
290	"	-n-C ₃ H ₇	"	"		n _D ²³ 1.5397
291	"	"	"	"	p-TsOH	1 m.p. 102-105
292	"		"	"		n _D ²³ 1.5779
293	"		"	"		n _D ²³ 1.5663
294	"		"	"		m.p. 94-96

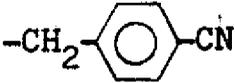
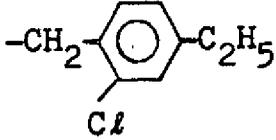
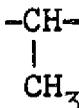
295	2-CF ₃ , 4-Cl		S	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n _D ²³	1.5741
296	"		"	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n _D ²³	1.5761
297	"		"	"	n _D ²³	1.5795
298	"		"	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{n-C}_3\text{H}_7 \end{array}$	n _D ²³	1.5706
299	"		"	"	n _D ²³	1.5710
300	2-CH ₃ , 4-CF ₃	-C ₂ H ₅	"	-CH ₂ -	n _D ²³	1.5621
301	"		"	"	n _D ²³	1.5830
302	"		"	"	n _D ²³	1.5776
303	2-CH ₃ , 6-NO ₂		"	"	n _D ²³	1.6053

|
∞
|

304	2-CH ₃ , 6-NO ₂		S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6115
305	"	-n-C ₄ H ₉	O		n _D ²³	1.6097
306	"		S	"	n _D ²³	1.6131
307	2-CH ₃ , 4-CN	-i-C ₃ H ₇	O	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6129
308	"		S	"	n _D ²³	1.6086
309	2,3,4-Cl ₃	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	O	"	n _D ²³	1.6104
310	"	-C ₂ H ₅	S	"	m.p.	87.5-89.5
311	"		"	"	n _D ²³	1.6121
312	2,4,5-Cl ₃		O	"	n _D ²³	1.6076

313	2,4,5-Cl ₃	-C ₂ H ₅	S	-CH ₂ -		n _D ²³	1.6208
314	"	"	"	"	CuCl ₂	2	m.p. 121-122.5
315	"		"	"		n _D ²³	1.6111
316	"		"	"			m.p. 109-110.5
317	"		O	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{i-C}_4\text{H}_9 \end{array}$		n _D ²³	1.6031
318	2,4,6-Cl ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	"	-CH ₂ -		n _D ²³	1.5946
319	"	-C ₂ H ₅	S	"		n _D ²³	1.5756
320	"		"	"		n _D ²³	1.5898
321	2,4-Cl ₂ ,5-F	-C ₂ H ₅	"	"		n _D ²³	1.5941

322	2,4-Cl ₂ ,5-F	-i-C ₃ H ₇	O	-CH- CH ₃	n _D ²³	1.5976
323	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	S	"	n _D ²³	1.6072
324	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6008
325	2,4-Cl ₂ , 5-CF ₃	-C ₂ H ₅	O	-CH ₂ -	n _D ²³	1.5994
326	"		S	"	n _D ²³	1.5871
327	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.5914
328	2,6-Cl ₂ , 4-CH ₃ O	-CH ₂ - 	O	"	n _D ²³	1.5989
329	"	-C ₂ H ₅	S	"	n _D ²³	1.6046
330	"	"	"	"	p-TsOH	l m.p. 89-92

331	2,6-Cl ₂ , 4-CH ₃ O		S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6014
332	2,4-Cl ₂ , 6-CH ₃ O	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.6008
333	"		"	"	n _D ²³	1.6035
334	"	-n-C ₄ H ₉	O		n _D ²³	1.6109

Nota: p-TsOH indica acido p-toluenesolfonico nella tabella di cui sopra.

Gli Esempi che seguono da 14 a 19 illustrano i procedimenti per preparare le composizioni fungicide di questa invenzione ma non sono limitative di questa invenzione. Negli Esempi dal 14 a 19 le "parti" sono date in peso.

Esempio 14 Polvere bagnabile

20 Parti del Composto No. 123, 5 parti di alchilarileteri di poliossietilene, 3 parti di lignin-solfonato di calcio e 72 parti di terra diatomacea furono mescolate insieme e macinate uniformemente per dare una polvere bagnabile contenente il 20% in peso del composto ingrediente attivo.

Esempio 15 Concentrato emulsionabile

30 Parti del Composto No. 38 50 parti di xilene e 20 parti di alchilarileteri di poliossietilene furono mescolate insieme per fare una dissoluzione uniforme, producendo un concentrato emulsionabile contenente il 30% in peso del composto ingrediente attivo.

Esempio 16 Formulazione oleosa

50 Parti del Composto No. 206 e 50 parti di cellosolve di etile furono mescolate insieme per fare una dissoluzione uniforme, producendo una formulazione oleosa contenente il 50% in peso del composto ingrediente attivo.

Esempio 17 Sol (polvere fluibile)

40 Parti di Composto No. 316 finemente diviso avente dimensione media di particella di non più di 10 microns, 2 parti di laurilsolfato, 2 parti di alchilnaftalene-

C.F. TETA. INC. A. M. S. 1951

solfonato di sodio, 1 parte di idrossipropilcellulosa e 55 parti di acqua furono mescolate insieme uniformemente per dare un sol contenente il 40% in peso del composto ingrediente attivo.

Esempio 18 Polvere spargibile

0,5 Parti del Composto No. 280², 0,5 parti di silice finemente divisa, 0,5 parti di stearato di calcio, 50 parti di argilla e 48,5 parti di talco furono mescolate insieme e macinate uniformemente per dare una polvere spargibile contenente l' 1% del composto ingrediente attivo.

Esempio 19 Granuli

3 Parti del Composto No. 117, 1 parte di ligninsolfonato di calcio, 30 parti di bentonite e 66 parti di argilla furono mescolate insieme e macinate uniformemente. La miscela polverulenta ottenuta fu granulata con l' aggiunta di acqua, seguita da essiccazione e vagliatura. Si ottennero granuli contenenti il 3% del composto ingrediente attivo.

Esempio 20

Questo Esempio illustra le prove di controllo della ruggine fogliare nel grano per il trattamento preventivo.

Piante di grano (varietà: Norin No. 61) furono coltivate nel terreno in vasi porosi di 9 cm di diametro in una serra. Allo stadio della prima vera foglia, le pianticelle di grano furono spruzzate con la composizione in prova

che fu preparata diluendo la polvere bagnabile dell' Esempio 14 con acqua ad una particolare concentrazione del composto attivo indicato nella Tabella 2 seguente. Il tasso di applicazione della composizione spruzzata fu di 20 ml per tre vasi. Un giorno dopo il trattamento, il fogliame trattato fu spruzzato per l' inoculazione con una sospensione di uredospore della ruggine fogliare (Puccinis recondita), ad una dimensione dell' inoculo tale che il numero delle spore inoculate sulla foglia : osservate nel campo visivo di un microscopio (150 ingrandimenti) ammontava a circa 50. La sospensione di spora usata fu preparata sospendendo le uredospore che erano state prodotte precedentemente su altre foglie di grano, in un volume di acqua sterilizzata contenente 50 ppm. di un agente di dispersione (un nome registrato del monolaurato di poliossietilen-sorbitano, un prodotto della Kao Atlas Co., Giappone). Le piante di grano inoculate con spore furono incubate per una notte intera in una stanza con elevata umidità a 20°C e quindi trasferite in una serra a 20°C in cui l' ambiente era appropriato per permettere all' infezione di aver luogo. 10 giorni dopo l' inoculazione, le piante di grano infette furono tolte dalla serra per valutare il grado di sviluppo della malattia. A questo scopo fu accertato il numero degli uredosori per foglia e fu valutato il grado di controllo (%)

secondo l' equazione data più avanti. Il grado di fitotossicità del composto in prova verso la pianta del grano fu accertato secondo la sottomenzionata classificazione. Le prove furono condotte con tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto in prova, e fu calcolata la media del grado valutato di controllo percentuale. I risultati di prova (espressi come media del controllo percentuale) sono indicati nella Tabella 2 seguente.

$$\text{Controllo (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Numero di uredosori in zona trattata}}{\text{Numero di uredosori in zona non trattata}} \right) \times 100$$

Gradi per la valutazione della fitotossicità

- 5 --- Severissimo
- 4 --- Severo
- 3 --- Forte
- 2 --- Leggero
- 1 --- Leggerissimo
- 0 --- Nessuno

Esempio 21

Questo Esempio illustra le prove di controllo del mal bianco nel cetriolo.

Piante di cetriolo (varietà: Sagami-Hanjiro) furono coltivate nel terreno in vasi porosi di 9 cm di diametro dentro una serra. Allo stadio della prima vera foglia, le piantine di cetriolo furono spruzzate con 10 ml per

TABELLA 2

Controllo (%)

Concentrazione del composto
ingrediente attivo spruzzato
(ppm)

Composto No.	Ruggine fogliare del grano	Malbianco del cetriolo	Fitotossicità	
	50	50	Grano	Cetriolo
1	88	92	0	0
2	91	96	"	"
3	89	100	"	"
4	100	100	"	"
5	98	100	"	"
6	100	84	"	"
7	92	83	"	"
8	96	83	"	"
9	89	84	"	"
10	96	86	"	"
11	95	99	"	"
12	100	94	"	"
13	89	89	"	"
14	93	99	"	"
15	85	89	"	"
16	83	86	"	"
17	92	100	"	"
18	90	87	"	"
19	98	100	"	"
20	100	100	"	"
21	93	85	"	"
22	98	87	"	"

23	87	100	0	0
24	83	89	"	"
25	98	88	"	"
26	96	90	"	"
27	99	94	"	"
28	92	98	"	"
29	95	94	"	"
30	85	88	"	"
31	87	86	"	"
32	90	89	"	"
33	91	100	"	"
34	90	88	"	"
35	87	88	"	"
36	89	89	"	"
37	91	83	"	"
38	100	100	"	"
39	100	99	"	"
40	100	83	"	"
41	97	88	"	"
42	99	86	"	"
43	98	83	"	"
44	98	86	"	"
45	89	85	"	"
46	100	86	"	"
47	94	85	"	"
48	92	90	"	"

49	84	87	0	0
50	86	83	"	"
51	89	83	"	"
52	83	88	"	"
53	87	90	"	"
54	91	83	"	"
55	92	83	"	"
56	85	84	"	"
57	86	86	"	"
58	88	89	"	"
59	89	91	"	"
60	90	96	"	"
61	91	90	"	"
62	92	83	"	"
63	94	85	"	"
64	87	86	"	"
65	98	83	"	"
66	92	84	"	"
67	99	96	"	"
68	85	90	"	"
69	86	91	"	"
70	90	86	"	"
71	93	85	"	"
72	94	83	"	"
73	90	98	"	"
74	87	96	"	"

75	92	85	0	0
76	87	83	"	"
77	85	86	"	"
78	87	89	"	"
79	92	87	"	"
80	94	89	"	"
81	88	87	"	"
82	99	99	"	"
83	100	100	"	"
84	85	92	"	"
85	85	90	"	"
86	84	85	"	"
87	83	86	"	"
88	89	91	"	"
89	84	87	"	"
90	85	99	"	"
91	90	96	"	"
92	86	98	"	"
93	88	100	"	"
94	92	89	"	"
95	93	90	"	"
96	98	83	"	"
97	85	83	"	"
98	87	85	"	"
99	91	87	"	"
100	93	86	"	"

101	96	91	0	0
102	92	90	"	"
103	89	93	"	"
104	96	91	"	"
105	85	89	"	"
106	100	100	"	"
107	94	98	"	"
108	88	100	"	"
109	86	100	"	"
110	96	90	"	"
111	100	100	"	"
112	98	98	"	"
113	97	100	"	"
114	90	93	"	"
115	95	94	"	"
116	94	100	"	"
117	88	89	"	"
118	93	87	"	"
119	95	84	"	"
120	90	90	"	"
121	100	100	"	"
122	89	98	"	"
123	100	100	"	"
124	98	100	"	"
125	98	100	"	"
126	86	100	"	"

127	100	100	0	0
128	97	96	"	"
129	99	100	"	"
130	98	100	"	"
131	86	87	"	"
132	100	100	"	"
133	83	90	"	"
134	90	85	"	"
135	99	99	"	"
136	96	96	"	"
137	98	98	"	"
138	92	83	"	"
139	89	100	"	"
140	87	100	"	"
141	100	100	"	"
142	100	100	"	"
143	100	100	"	"
144	98	100	"	"
145	100	100	"	"
146	100	100	"	"
147	99	100	"	"
148	89	87	"	"
149	91	94	"	"
150	90	92	"	"
151	98	89	"	"
152	100	100	"	"

153	100	100	0	0
154	97	100	"	"
155	100	100	"	"
156	98	100	"	"
157	92	90	"	"
158	87	86	"	"
159	91	89	"	"
160	85	87	"	"
161	83	86	"	"
162	87	86	"	"
163	90	85	"	"
164	86	87	"	"
165	98	99	"	"
166	97	92	"	"
167	91	96	"	"
168	94	98	"	"
169	86	86	"	"
170	99	84	"	"
171	100	89	"	"
172	97	86	"	"
173	90	90	"	"
174	94	100	"	"
175	99	100	"	"
176	97	98	"	"
177	100	100	"	"
178	83	93	"	"

179	91	91	0	0
180	86	98	"	"
181	92	100	"	"
182	100	100	"	"
183	100	100	"	"
184	87	84	"	"
185	100	99	"	"
186	91	89	"	"
187	93	92	"	"
188	89	100	"	"
189	98	100	"	"
190	100	100	"	"
191	100	100	"	"
192	100	100	"	"
193	97	91	"	"
194	90	87	"	"
195	94	90	"	"
196	98	88	"	"
197	100	85	"	"
198	94	84	"	"
199	88	93	"	"
200	95	96	"	"
201	100	100	"	"
202	86	87	"	"
203	87	89	"	"
204	100	100	"	"

Dr. J. E. A. A. A. A. A.

205	100	100	0	0
206	100	98	"	"
207	98	99	"	"
208	94	88	"	"
209	100	83	"	"
210	86	100	"	"
211	99	94	"	"
212	94	98	"	"
213	93	86	"	"
214	100	86	"	"
215	98	96	"	"
216	96	100	"	"
217	94	97	"	"
218	100	100	"	"
219	92	98	"	"
220	100	99	"	"
221	87	86	"	"
222	86	89	"	"
223	93	90	"	"
224	90	91	"	"
225	90	92	"	"
226	92	91	"	"
227	98	100	"	"
228	100	100	"	"
229	99	99	"	"
230	96	92	"	"

231	96	98	0	0
232	98	99	"	"
233	87	100	"	"
234	94	98	"	"
235	88	89	"	"
236	98	92	"	"
237	83	87	"	"
238	86	85	"	"
239	89	90	"	"
240	88	92	"	"
241	87	84	"	"
242	90	96	"	"
243	83	90	"	"
244	88	92	"	"
245	87	88	"	"
246	98	100	"	"
247	100	100	"	"
248	100	100	"	"
249	100	99	"	"
250	100	92	"	"
251	89	87	"	"
252	84	83	"	"
253	83	89	"	"
254	86	95	"	"
255	83	86	"	"
256	82	82	"	"

UFF. TECN. ING. A. MANUCCI

257	85	86	0	0
258	87	87	"	"
259	98	94	"	"
260	86	86	"	"
261	85	89	"	"
262	84	94	"	"
263	85	100	"	"
264	98	99	"	"
265	96	100	"	"
266	98	100	"	"
267	100	100	"	"
268	100	100	"	"
269	86	98	"	"
270	89	90	"	"
271	91	88	"	"
272	93	100	"	"
273	85	95	"	"
274	86	94	"	"
275	94	100	"	"
276	92	99	"	"
277	92	100	"	"
278	94	100	"	"
279	90	100	"	"
280	100	100	"	"
281	100	100	"	"
282	100	100	"	"

283	100	100	0	0
284	100	100	"	"
285	100	100	"	"
286	87	94	"	"
287	94	98	"	"
288	96	85	"	"
289	92	98	"	"
290	100	100	"	"
291	100	99	"	"
292	97	100	"	"
293	100	100	"	"
294	100	100	"	"
295	100	100	"	"
296	96	98	"	"
297	98	98	"	"
298	93	94	"	"
299	100	98	"	"
300	98	87	"	"
301	95	92	"	"
302	100	93	"	"
303	95	89	"	"
304	100	94	"	"
305	83	86	"	"
306	87	89	"	"
307	89	86	"	"
308	91	88	"	"

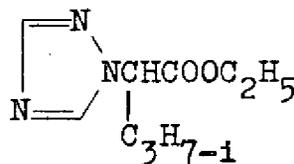
309	84	85	0	0
310	83	87	"	"
311	85	84	"	"
312	83	91	"	"
313	89	100	"	"
314	85	100	"	"
315	96	100	"	"
316	100	100	"	"
317	83	88	"	"
318	85	95	"	"
319	85	91	"	"
320	86	90	"	"
321	83	100	"	"
322	85	93	"	"
323	87	99	"	"
324	89	92	"	"
325	83	96	"	"
326	85	95	"	"
327	85	93	"	"
328	87	87	"	"
329	86	87	"	"
330	84	89	"	"
331	82	89	"	"
332	83	86	"	"
333	87	88	"	"
334	90	90	"	"

OFF. GEN. INV. A. MANUEL

Composto comparativo A	16	21	0	0
" B	38	63	"	"
" C	0	28	"	"
" D	82	-	"	-
" E	-	83	-	"
<hr/>				
Nessun trattamento	0	0	-	-
<hr/>				

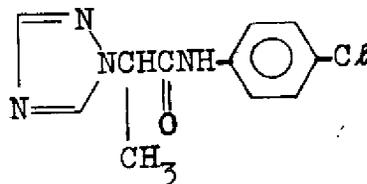
Note:

Composto comparativo A:



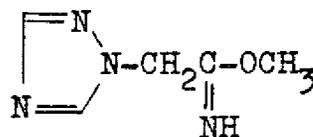
(un composto descritto nella pre-pubblicazione di domanda di brevetto giapponese "Kokai" Sho 52-27767 non esaminata)

Composto comparativo B:



(un composto descritto nella pre-pubblicazione di domanda di brevetto giapponese "Kokai" Sho 52-27767 non esaminata)

Composto comparativo C:



(un composto descritto nella pre-pubblicazione di domanda di brevetto giapponese "Kokai" Sho 52-27767 non esaminata)

Composto comparativo D: Sale di manganese di-etilenebis(acido ditiocarbamico) (noto sotto il nome depositato di "Manneb")

Composto comparativo E: S,S-6-metilchinossalina-2,3-di-il-estere dell'acido ditiocarbonico (noto sotto il nome depositato di "Chinometionato")

Esempio 22

Questo Esempio illustra le prove per controllare la ruggine fogliare nel grano in trattamento preventivo quando il composto in prova è applicato a basse concentrazioni.

Gli effetti dei composti in prova contro la malattia della ruggine fogliare nel grano furono valutati nello stesso modo come nell'Esempio 20, mentre i composti in prova erano applicati a basse concentrazioni come indicato nelle Tabelle 3 e 4 seguenti. Le prove furono condotte in tre repliche. I risultati di prova (espressi come media del Controllo percentuale) sono dati nelle Tabelle 3 e 4.

TABELLA 3

Composto No.	Controllo (%)		
	Concentrazione del composto ingrediente attivo spruzzato (ppm)		
	<u>25</u>	<u>12.5</u>	<u>6.25</u>
6	99	92	88
12	95	97	98
20	98	94	90
38	100	95	90
39	93	91	86
40	90	89	82
46	98	92	89
83	92	90	87
106	92	87	84
111	87	78	73
112	84	80	70
121	98	91	81
123	98	100	100
124	95	92	90
127	96	98	98
129	95	91	82
130	96	94	83
132	96	92	95
135	92	87	78
141	100	99	97
142	100	99	100

143	99	94	90
145	99	90	71
146	94	87	73
147	96	89	78
151	92	84	71
152	100	83	68
153	100	92	87
155	91	82	70
171	91	86	81
177	98	100	100
182	95	96	93
183	96	98	100
185	97	94	89
190	98	99	97
191	97	93	89
192	97	98	99
197	92	87	73
201	96	95	98
204	97	99	100
205	96	98	95
206	96	97	99
211	96	92	90
214	94	92	86
215	93	93	85
218	91	83	69
220	94	90	81

OFF. J. A. H. INC. A. H. H. H. H.

236	92	87	68
247	99	91	84
248	98	94	87
249	100	90	77
250	97	84	80
267	95	98	99
268	97	94	84
280	97	99	99
281	99	98	96
283	95	85	67
284	100	92	87
285	98	95	90
290	98	91	79
291	95	92	81
293	100	99	100
294	96	93	90
295	100	90	87
299	95	90	84
302	91	83	76
304	94	90	81
316	97	97	95
<hr/>			
Composto A comparativo	7	0	0
" B	12	5	0
" C	0	0	0
" D	65	46	18
<hr/>			

TABELLA 4

Composto No.	Controllo (%)		
	Concentrazione del composto ingrediente attivo spruzzato (ppm)		
	<u>3.13</u>	<u>1.56</u>	<u>0.78</u>
12	94	96	87
38	85	82	75
121	80	73	68
123	98	89	89
124	85	82	76
127	95	95	87
141	87	86	78
142	98	97	81
177	98	97	89
183	97	95	87
190	98	92	79
192	95	94	83
201	95	92	82
204	98	96	95
205	94	90	87
206	93	87	79
267	97	90	81
280	98	95	94
281	96	90	89
293	94	85	80
316	92	86	81

Composto comparativo A	0	0	0
Composto comparativo B	0	0	0
Composto comparativo C	0	0	0
Composto comparativo D	7	0	0

Esempio 23

Questo Esempio illustra le prove per controllare la ruggine fogliare nel grano in trattamento curativo.

Furono ripetuti i procedimenti dell'Esempio 20 per controllare la ruggine fogliare del grano eccetto che lo spruzzamento della composizione in prova fu fatto un giorno dopo l'inoculazione dei funghi della ruggine fogliare del grano. I risultati di prova ottenuti sono indicati nella Tabella 5 seguente.

TABELLA 5

<u>Composto N°</u>	<u>Concentrazione del composto in prova spruzzato (ppm)</u>	<u>Controllo (%)</u>	<u>Fitotos= sicità</u>
4	50	92	0
6	"	100	"
12	"	100	"
19	"	98	"
20	"	100	"
38	"	100	"
39	"	99	"
46	"	98	"
83	"	98	"
106	"	98	"
111	"	100	"
112	"	95	"
121	"	100	"
123	"	100	"
124	"	98	"
125	"	91	"
127	"	100	"
129	"	94	"
132	"	93	"
135	"	93	"
141	"	100	"
142	"	100	"
143	"	100	"

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

145	50	100	0
146	"	100	"
147	"	97	"
152	"	100	"
153	"	100	"
155	"	100	"
171	"	99	"
175	"	92	"
177	"	100	"
182	"	94	"
183	"	100	"
185	"	100	"
190	"	100	"
191	"	99	"
192	"	100	"
201	"	100	"
204	"	100	"
205	"	100	"
206	"	100	"
214	"	96	"
228	"	97	"
236	"	95	"
247	"	100	"
248	"	94	"
249	"	100	"
250	"	95	"

UFF. TECH. ING. A. MANUCCI

267		50	100	0
268		"	97	"
279		"	92	"
280		"	100	"
281		"	100	"
283		"	92	"
284		"	100	"
285		"	100	"
290		"	94	"
291		"	92	"
292		"	93	"
293		"	95	"
294		"	98	"
295		"	100	"
299		"	92	"
304		"	99	"
316		"	98	"
<hr/>				
Composto comparativo	A	"	10	"
"	B	"	23	"
"	C	"	0	"
"	D	"	36	"
<hr/>				
Nessun trattamento		-	0	-
<hr/>				

Esempio 24

Questo Esempio illustra prove per controllare il mal bianco nel cetriolo quando il composto in prova fu applicato a basse concentrazioni.

Gli effetti dei composti in prova per controllare la malattia del mal bianco nel cetriolo furono valutati nello stesso modo come nell'Esempio 21, mentre i composti in prova erano applicati a basse concentrazioni come indicato nella Tabella 6 seguente. I risultati di prova ottenuti (espressi come media del Controllo percentuale) sono tabulati nella Tabella 6 che segue.

TABELLA 6

<u>Composto N°</u>	<u>Controllo (%)</u>		
	<u>Concentrazione del composto in prova spruzzato (ppm)</u>		
	<u>20</u>	<u>5</u>	<u>1.25</u>
3	100	70	66
17	96	81	62
19	98	82	76
23	100	100	83
83	95	84	63
93	100	98	83
106	100	92	74
108	100	99	64
113	100	81	66
121	100	100	94
123	100	95	91
124	100	94	84
125	100	99	78
129	100	100	100
130	100	99	96
132	100	100	100
141	100	95	80
142	100	100	87
152	100	100	62
154	100	83	68

155	100	92	73
168	90	74	61
177	100	100	89
188	100	97	93
189	100	67	61
192	100	85	85
204	98	81	73
205	95	79	75
210	100	97	91
216	100	81	74
218	100	92	84
220	94	83	70
227	100	92	81
228	100	92	67
229	98	73	67
233	100	99	75
247	100	100	100
248	100	94	89
263	91	79	62
265	100	96	82
266	99	98	85
267	100	98	79
272	96	84	73
279	100	100	97
280	100	100	100
281	100	100	97

282	100	98	92
283	100	100	89
284	100	100	98
285	100	100	100
292	100	100	86
293	100	100	97
294	100	90	82
295	99	97	89
315	100	88	92
316	100	100	95
321	100	99	68
<hr/>			
Composto A comparativo	15	0	0
" B	38	16	0
" C	18	0	0
" E	63	21	0
<hr/>			

Esempio 25

Questo Esempio illustra prove per controllare la elmintosporiosi nel riso.

Piante di riso (varietà: Asahi) furono coltivate in vasi porosi di 9 cm di diametro dentro una serra. Allo stadio della quarta vera foglia, le piante di riso furono spruzzate con la composizione in prova che fu preparata diluendo la polvere bagnabile dell'Esempio 14 con acqua ad una concentrazione del composto attivo come indicato nella Tabella 7 seguente. Un giorno dopo il trattamento, le piante di riso trattate furono inoculate con una sospensione di conidiospore dei funghi dell'elmintosporiosi del riso (Cochliobolus miyabeanus). 5 giorni dopo l'inoculazione, fu contato il numero delle lesioni sulla quarta foglia sviluppate dall'infezione. Fu quindi valutato il grado di controllo (%) secondo l'equazione sotto menzionata. Fu anche stimato il grado di fitotossicità del composto in prova per mezzo della stessa classificazione dell'Esempio 20. I risultati di prova sono indicati nella Tabella 7 seguente.

$$\text{Controllo (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Numero di lesioni sviluppate dall' infezione in una foglia trattata}}{\text{Numero di lesioni sviluppate dall' infezione in una foglia non trattata}} \right) \times 100$$

LEE TONG INC. A HANNOVER

TABELLA 7

<u>Composto N°</u>	<u>Concentrazione del composto in prova spruzzato (ppm)</u>	<u>Controllo (%)</u>	<u>Fitotossi- cità</u>
1	100	92	0
3	"	95	"
4	"	100	"
5	"	100	"
6	"	100	"
11	"	100	"
12	"	100	"
17	"	93	"
19	"	100	"
20	"	100	"
24	"	87	"
25	"	89	"
30	"	94	"
32	"	93	"
38	"	100	"
39	"	100	"
41	"	100	"
42	"	100	"
45	"	89	"
55	"	98	"
58	"	98	"
63	"	94	"

72	100	94	0
76	"	92	"
77	"	90	"
83	"	89	"
89	"	88	"
94	"	84	"
96	"	86	"
105	"	99	"
106	"	100	"
107	"	92	"
108	"	91	"
109	"	90	"
111	"	100	"
112	"	100	"
121	"	100	"
123	"	100	"
124	"	97	"
125	"	100	"
127	"	100	"
135	"	85	"
139	"	95	"
141	"	86	"
152	"	95	"
158	"	98	"
160	"	97	"
161	"	95	"

166	100	84	0
170	"	92	"
171	"	98	"
174	"	92	"
180	"	90	"
182	"	89	"
183	"	86	"
187	"	88	"
188	"	98	"
190	"	82	"
192	"	96	"
195	"	87	"
196	"	90	"
197	"	95	"
200	"	82	"
201	"	100	"
204	"	100	"
205	"	100	"
206	"	100	"
207	"	100	"
208	"	100	"
214	"	87	"
218	"	86	"
222	"	86	"
227	"	96	"
228	"	97	"

229	100	92	0
230	"	98	"
231	"	94	"
236	"	94	"
241	"	89	"
242	"	94	"
246	"	96	"
247	"	98	"
248	"	98	"
249	"	96	"
253	"	99	"
267	"	90	"
279	"	94	"
280	"	89	"
281	"	86	"
282	"	98	"
283	"	89	"
302	"	85	"
303	"	99	"
304	"	100	"
310	"	98	"
319	"	98	"
321	"	100	"
325	"	87	"
329	"	87	"
330	"	85	"

Composto comparativo A	100	0	0
Composto comparativo B	"	8	"
Composto comparativo C	"	0	"
Composto comparativo F	"	82	"
<hr/>			
Nessun trattamento	-	0	-
<hr/>			

Nota: Composto comparativo F:

2,4-dicloro-6-(0-cloroanilino)-1,3,5-
triazina (noto come Triazina).

Esempio 26

Questo Esempio illustra prove per controllare la elmintosporiosi nel riso quando il composto in prova è applicato a basse concentrazioni.

Gli effetti dei composti in prova contro la malattia dell'elmintosporiosi nel riso furono valutati nello stesso modo dell' Esempio 25, mentre i composti in prova erano applicati a basse concentrazioni come indicato nella Tabella 8. Le prove furono condotte con tre repliche. I risultati di prova (espressi come media del Controllo percentuale) sono indicati nella Tabella 8.

TABELLA 8

<u>Composto N°</u>	<u>Controllo (%)</u>		
	<u>Concentrazione del composto ingrediente attivo spruzzato (ppm)</u>		
	<u>50</u>	<u>25</u>	<u>12.5</u>
4	96	90	78
6	97	81	70
12	98	83	68
19	99	80	69
20	98	91	84
38	98	98	92
39	99	96	91
41	97	85	82
42	95	82	79
55	90	74	64
58	94	81	73
63	88	76	68
72	89	84	68
105	94	83	69
111	100	95	86
112	99	92	77
121	97	82	70
123	87	80	73
124	94	82	65
125	94	88	79
127	93	89	82

158	97	84	71
171	96	92	74
201	97	82	72
204	100	97	91
205	100	92	85
206	99	90	81
207	100	90	76
208	100	89	79
230	94	87	63
304	97	89	69
321	100	74	62

Composto A comparativo	0	0	0
" B	0	0	0
" C	0	0	0
" F	76	61	23

Esempio 27

Questo Esempio illustra prove di valutazione delle attività dei composti in prova contro vari generi di funghi fito-patogeni.

Un composto di questa invenzione fu sciolto in acetone, e 1 ml della soluzione risultante fu mescolato con 20 ml di un mezzo PSA (pH 5,8) a 60°C in una capsula di Petri di 9 cm di diametro per preparare una piastra di agar contenente il composto in prova ad una predeterminata concentrazione come indicato nella Tabella 9 seguente. La capsula di Petri, senza il coperchio superiore, fu lasciata in quiete tutta una notte per evaporare l'acetone, e la piastra di agar così preparata fu inoculata con un quantitativo ad anello di una sospensione di spore del microorganismo in prova che erano state incubate precedentemente su un supporto inclinato di PSA. Dopo incubazione per 48 ore a 24°C, furono accertati i gradi di crescita dei microorganismi in prova per mezzo della seguente classificazione. I risultati sono elencati nella Tabella 9 seguente.

Gradi di crescita dei funghi:-

- : Nessuna crescita

1 : Fu osservata la formazione di poche colonie nella regione inoculata della piastra di agar dove era stata applicata la sospensione di spore, e la

crescita era impedita in larga misura.

+ : Fu osservata la formazione di molte colonie nella regione inoculata della piastra di agar dove era stata applicata la sospensione di spore, ma la crescita era impedita al punto di non coprire l'intera superficie di detta regione.

++: La crescita ^{copriva} tutta la superficie della regione inoculata della piastra di agar dove era stata applicata la sospensione di spore, ma la crescita era ancora scarsa.

+++: La crescita ^{copriva} l'intera superficie della regione inoculata della piastra di agar dove era stata applicata la sospensione di spore e la crescita era buona.

TABELLA 9

Funghi in prova e gradi di crescita del fungo

Composto N°	Concentrazione del compostoin prova (ppm)	Funghi in prova e gradi di crescita del fungo									
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
2	10	-	⊥	⊥	-	++	-	-	⊥	-	-
6	"	-	-	-	-	+	-	-	⊥	-	-
17	"	-	⊥	⊥	⊥	++	-	-	⊥	⊥	-
20	"	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-
23	"	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
38	"	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
39	"	-	-	-	-	⊥	-	-	-	-	-
42	"	-	-	⊥	-	+	-	-	-	-	-
55	"	-	⊥	⊥	-	++	-	-	⊥	⊥	-
72	"	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
80	"	-	⊥	+	-	++	-	-	⊥	-	⊥
89	"	-	⊥	⊥	+	++	-	⊥	⊥	⊥	-
93	"	-	⊥	⊥	⊥	++	-	-	-	-	-

-135-

107	10	-	⊥	⊥	+	++	-	-	⊥	-	⊥
111	"	-	⊥	⊥	⊥	⊥	-	⊥	⊥	⊥	-
112	"	-	⊥	⊥	⊥	+	-	⊥	⊥	⊥	-
118	"	-	⊥	-	⊥	++	-	⊥	⊥	-	-
119	"	-	⊥	-	+	++	-	⊥	⊥	-	-
123	"	-	-	-	-	+	-	-	⊥	-	-
125	"	-	-	⊥	-	+	-	-	⊥	-	-
127	"	-	-	-	-	+	-	-	⊥	-	-
129	"	-	-	⊥	⊥	++	-	-	⊥	⊥	⊥
136	"	⊥	⊥	+	+	++	-	+	⊥	⊥	⊥
142	"	-	-	+	-	+	-	-	⊥	-	-
170	"	-	-	+	-	+	-	-	⊥	-	-
171	"	-	-	-	-	⊥	-	-	⊥	-	-
177	"	-	-	⊥	-	+	-	-	⊥	-	-
183	"	-	⊥	⊥	-	+	-	-	⊥	⊥	⊥

284	10	-	⊥	+	-	+	-	-	-	-	⊥
285	"	-	+	+	+	++	-	⊥	+	+	+
292	"	-	+	⊥	⊥	++	-	⊥	⊥	⊥	⊥
294	"	-	+	⊥	⊥	++	-	⊥	+	⊥	⊥
303	"	-	-	-	-	⊥	-	-	-	-	-
304	"	-	-	-	-	⊥	-	-	-	-	-
305	"	-	-	-	⊥	+	-	-	-	-	-
307	"	⊥	+	+	+	++	-	+	⊥	⊥	+
316	"	-	⊥	⊥	⊥	++	-	-	⊥	⊥	⊥

Nessuna aggiunta +++ +++ +++ +++ +++ +++ +++ +++ +++ +++ +++

Note: A - Cladosporium fulvum nel pomodoro
 B - Gibberella fujikuroi nel riso
 C - Glomerella cingulata nella vite
 D - Alternaria kikuchiana nella pera
 E - Valsa mali nella mela
 F - Piricularia oryzae nel riso
 G - Cochliobolus miyabeanus nel riso
 H - Cercospora beticola nella barbabietola
 I - Colletotrichum lagenarium nel cetriolo
 J - Fusarium oxysporum nel cetriolo

Esempio 28

Questo Esempio illustra prove per controllare la necrosi appiccicosa dello stelo nel cetriolo.

Piante di cetriolo (varietà: Sagami-Hanjiro) furono in terra coltivate in vasi porosi di 9 cm di diametro dentro una serra. Allo stadio della prima vera foglia, le piantine di cetriolo furono spruzzate con 10 ml per vaso della composizione in prova che fu preparata diluendo la polvere bagnabile dell'Esempio 14 con acqua per una predeterminata concentrazione del composto attivo indicato nella Tabella 10 seguente. Un giorno dopo il trattamento, le foglie trattate delle piante di cetriolo furono inoculate ponendo sulla superficie delle foglie trattate un frammento del mezzo PSA contenente il fungo della necrosi appiccicosa dello stelo (Mycoshaerella melonis) come inoculo. Questo frammento del mezzo PSA come inoculo era stato preparato incubando il fungo sulla superficie del mezzo PSA a 24°C per 4 giorni e quindi trafiggendo le estremità della colonia con un fora-tappi di 8 mm di diametro. Le piante di cetriolo inoculate furono poi confinate in una stanza umida a 24°C per 3 giorni per promuovere lo sviluppo di lesioni per l'infezione. Il grado di infezione fu valutato misurando la lunghezza delle lesioni sulle foglie infette e valutando il grado di controllo (%) secondo l'equazione sotto menzionata. Il grado di

fito-tossicità del composto in prova verso la pianta di cetriolo fu valutato con la stessa classificazione dell' Esempio 20.

Le prove furono condotte con tre repliche. I risultati di prova sono dati nella Tabella 10 seguente.

$$\text{Controllo (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Lunghezza media delle lesioni in zona trattata}}{\text{Lunghezza media delle lesioni in zona non trattata}}\right) \times 100$$

Tabella 10

<u>Composto No.</u>	<u>Concentrazione del composto ingrediente attivo spruzzato (p.p.m.)</u>	<u>Controllo (%)</u>	<u>Fitotossicità</u>
6	200	97	0
39	"	94	"
83	"	90	"
106	"	88	"
111	"	89	"
123	"	100	"
127	"	98	"
131	"	98	"
141	"	96	"
177	"	94	"
183	"	97	"
192	"	96	"
204	"	100	"
220	"	93	"
250	"	90	"
267	"	95	"
280	"	99	"

284	"	9	"
304	"	90	"
316	"	92	"
<hr/>			
Composto comparativo A	200	0	"
Composto comparativo B	"	12	"
Composto comparativo C	"	0	"
Composto comparativo G	"	62	"
<hr/>			

Composto comparativo G: Metil 1-(butilcarbamoil)-2-benzimidazol carbammato (noto come Benomil)

Esempio 29

Questo Esempio illustra prove per controllare la fusariosi nel cetriolo.

In un terreno di piante di cetriolo dentro una serra dove era stata prevalente la fusariosi, la superficie del terreno fu mescolata bene con 100 g/m^2 di un inoculo di funghi di fusariosi (Fusarium oxysporum f. sp. cucumerinum) che era stato incubato in una miscela di terra e crusca di grano, allo scopo di favorire lo sviluppo della malattia. 3 giorni dopo l'inoculazione, la superficie del terreno fu trattata versando su questa 3 l/m^2 della composizione in prova che era stata preparata diluendo la polvere bagnabile dell'Esempio 14 con acqua ad una particolare concentrazione del composto attivo come indicato nella

IST. TIPOG. ING. A. MANFREDI

Tabella 11 seguente. Un giorno dopo la somministrazione della composizione in prova, semi di cetriolo (varietà: Sagami-Hamjiro) furono seminati con un ritmo di 100 pezzi di semenza per zona e quindi lasciati germinare e crescere. 30 giorni più tardi, fu contato il numero delle piante di cetriolo marcite a causa dell'infezione fungina e la percentuale delle piante di cetriolo marcite fu calcolato in base al numero della semenza seminata per zona. Il grado di controllo (%) fu valutato secondo l'equazione sotto menzionata. Fu anche stimato il grado di fito-tossicità mediante la stessa classificazione dell'Esempio 20.

Le prove furono condotte con tre repliche, usando zone di prova aventi ciascuna area di 0,5 m² per una particolare concentrazione di un composto in prova. I risultati di prova ottenuti sono indicati nella Tabella 11 seguente.

$$\text{Controllo (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Media (\%)} \text{ di piante marcite in zona trattata}}{\text{Media (\%)} \text{ di piante marcite in zona non trattata}}\right) \times 100$$

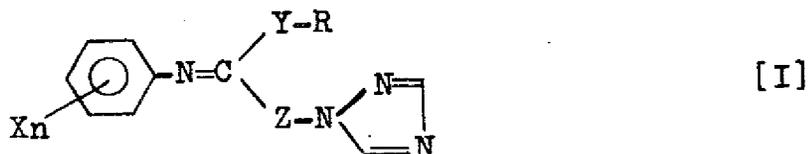
TABELLA 11

Composto N°	Quantitativo di appl. di composto ingrediente attivo (Kg per 10 are)		Controllo %	Fitotossicità
123	1.0	kg	96	0
"	0.5	"	80	0
"	0.25	"	70	0
131	1.0	"	100	0
"	0.5	"	95	0
"	0.25	"	80	0
204	1.0	"	98	0
"	0.5	"	83	0
"	0.25	"	75	0
<hr/>				
Composto comparativo A	1.0	"	12	0
"	0.5	"	5	0
"	0.25	"	0	0
Composto comparativo B	1.0	"	9	0
"	0.5	"	3	0
"	0.25	"	0	0
Composto comparativo C	1.0	"	5	0
"	0.5	"	0	0
"	0.25	"	0	0
Cloropicrina (comparativa) *	30	l	68	0

* Il trattamento comparativo con cloropicrina fu condotto secondo il trattamento abituale. Perciò, 2 ml di cloropicrina per 30 cm² del terreno furono interrati nel suolo a 15 cm di profondità e la superficie fu immediatamente coperta con un foglio di cloruro di polivinile. 10 giorni più tardi, il foglio fu tolto e la superficie del suolo fu arata per una profondità di 15 cm per rimuovere il gas di cloropicrina. 7 giorni dopo, furono seminati i semi di cetriolo.

RIVENDICAZIONI

1. Un derivato di 1,2,4-triazolo di formula generale



in cui X può essere lo stesso o diverso e denota un atomo di alogeno, un gruppo (C₁-C₄)alchile, un gruppo (C₁-C₄)alcossile, un gruppo (C₁-C₄)alchiltio, un gruppo (C₁-C₄)alchilsolfinile, un gruppo (C₁-C₄)alchilsolfonile, un gruppo trifluorometile, un gruppo nitro o un gruppo ciano;

n è un numero intero da 0 a 5;

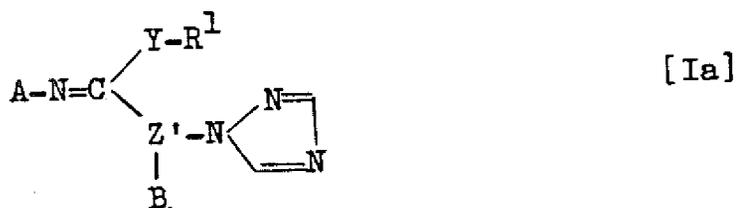
R denota un gruppo (C₁-C₄)alchile, un gruppo (C₂-C₄)alchenile, un gruppo (C₂-C₄)alchinile, un gruppo (C₁-C₄)alcossi-(C₁-C₄)alchile, un gruppo (C₁-C₄)alchiltio-(C₁-C₄)alchile, un gruppo (C₃-C₆)cicloalchile, un

gruppo (C₃- C₆)cicloalchil-(C₁- C₄)alchile, un gruppo fenile, un gruppo mono-alofenile, un gruppo di-alofenile, un gruppo tri-alofenile, o un gruppo fenil-(C₁- C₄)alchile, del quale il fenile può opzionalmente portare fino a tre sostituenti selezionati da un atomo di alogeno, un gruppo (C₁- C₄)alchile, un gruppo (C₁- C₄)alcossile, un gruppo (C₁- C₄)alchiltio, un gruppo (C₁- C₄)alchilsolfonile, un gruppo trifluorometile, un gruppo ciano e un gruppo nitro, questi sostituenti essendo gli stessi o diversi l'uno dall'altro;

Y denota un atomo di ossigeno o un atomo di zolfo; e

Z denota un gruppo (C₁- C₆)alchilene lineare o ramificato, e un sale di detto derivato di 1,2,4-triazolo.

2. Un derivato di 1,2,4-triazolo della rivendicazione 1, che è di formula generale



in cui A denota un gruppo fenile, un gruppo clorofenile, un gruppo bromofenile, un gruppo fluorofenile, un gruppo iodofenile, un gruppo cianofenile, un gruppo nitrofenile, un gruppo trifluorometilfenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo di-bromofenile, un gruppo difluorofenile, un gruppo bromoclorofenile, un gruppo clorofluorofenile,

un gruppo cloroiodofenile, un gruppo trifluorometilclorofenile, un gruppo triclorofenile, un gruppo diclorofluorofenile, un gruppo metilclorofenile, un gruppo metilnitrofenile, un gruppo metilcianofenile, un gruppo trifluorometil-metilfenile, un gruppo trifluorometil-diclorofenile, un gruppo metossidiclorofenile, un gruppo metossiclorofenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilfenile, un gruppo di- $(C_1 - C_4)$ alchilfenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossifenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchiltiofenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilsolfinilfenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilsolfonilfenile o un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilsolfonilbromofenile;

R^1 denota un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo $(C_2 - C_4)$ alchenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossi- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo metiltio- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo cicloesile, un gruppo ciclopentile, un gruppo ciclopentil- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo benzile, un gruppo clorobenzile, un gruppo fluorobenzile, un gruppo iodobenzile, un gruppo cianobenzile, un gruppo nitrobenzile, un gruppo diclorobenzile, un gruppo triclorobenzile, un gruppo clorobromobenzile, un gruppo clorofluorobenzile, un gruppo clorocianobenzile, un gruppo cloro-trifluorometilbenzile, un gruppo mono- o di- $(C_1 - C_4)$ alchilbenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossibenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchil-clorobenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchil-nitrobenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchiltiobenzile, un gruppo metilsolfonilbenzile, un

gruppo metilsolfonil-clorobenzile, un gruppo etilsolfinil-benzile, un gruppo feniletile, un gruppo metildiclorofeniletile, un gruppo l-fenil-propile, un gruppo l-clorofenil-propile, un gruppo l-fenil-etile, un gruppo fenile, un gruppo clorofenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo diclorofluorofenile, o un gruppo (C₂- C₄)alchinile.

Y è un atomo di ossigeno o un atomo di zolfo;

Z' è un gruppo (C₁- C₃)alchilene lineare; e

B è un atomo di idrogeno o un gruppo (C₁- C₄)alchile, e un sale di detto derivato di 1,2,4-triazolo.

3. Il composto della rivendicazione 2, in cui A è un gruppo clorofenile, un gruppo fluorofenile, un gruppo trifluorometilfenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo clorofluorofenile o un gruppo trifluorometil-clorofenile.

4. Il composto della rivendicazione 2, in cui R¹ è un gruppo benzile, un gruppo monoclorobenzile, o un gruppo diclorobenzile.

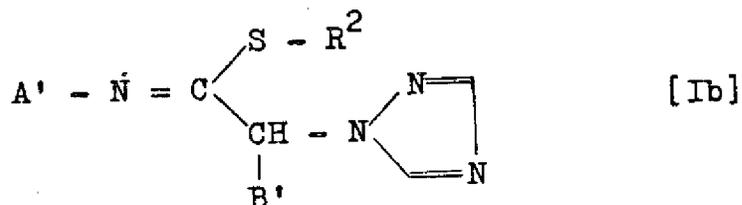
5. Il composto della rivendicazione 2, in cui Z' è un gruppo metilene (-CH₂-) quando B è l'atomo di idrogeno.

6. Il composto della rivendicazione 2, in cui Z' è un gruppo metine quando B è un gruppo metile.

7. Il composto della rivendicazione 2, in cui Y è l'atomo di zolfo; A è un gruppo clorofenile, un gruppo fluorofenile, un gruppo trifluorometilfenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo clorofluorofenile, o un gruppo trifluorometil-

-clorofenile; R^1 è un gruppo benzile, un gruppo monoclorobenzile o un gruppo diclorobenzile; Z' è un gruppo metilene quando B è l'atomo di idrogeno, o Z' è un gruppo metino quando B è il gruppo metile.

8. Un derivato di 1,2,4-triazolo della rivendicazione 2, che è di formula generale

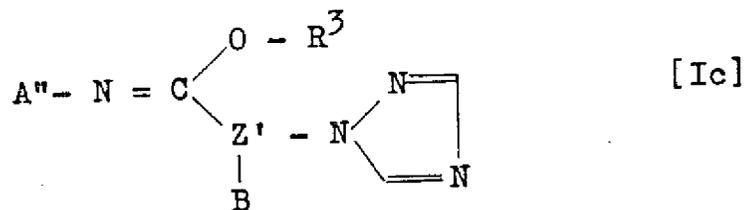


in cui A' denota un gruppo 2,4-diclorofenile, un gruppo 2-cloro-4-fluorofenile, o un gruppo 2-trifluorometil-4-clorofenile;

R^2 denota un gruppo benzile, un gruppo 4-clorobenzile, un gruppo 2,4-diclorobenzile o un gruppo 3,4-diclorobenzile, e

B' denota un atomo di idrogeno o un gruppo metile, e un sale di detto derivato di 1,2,4-triazolo.

9. Un derivato di 1,2,4-triazolo della rivendicazione 2, che è di formula generale



in cui A'' denota un gruppo fenile, un gruppo clorofenile,

un gruppo bromofenile, un gruppo fluorofenile, un gruppo iodofenile, un gruppo cianofenile, un gruppo nitrofenile, un gruppo trifluorometilfenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo difluorofenile, un gruppo bromoclorofenile, un gruppo clorofluorofenile, un gruppo cloriodofenile, un gruppo trifluorometilclorofenile, un gruppo triclorofenile, un gruppo diclorofluorofenile, un gruppo metilclorofenile, un gruppo metilnitrofenile, un gruppo metilcianofenile, un gruppo trifluorometil-diclorofenile, un gruppo metossiclorofenile, un gruppo metossi-diclorofenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilfenile, un gruppo di- $(C_1 - C_4)$ alchilfenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossifenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchiltiofenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilsolfonilfenile, o un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchilsolfonilbromofenile;

R^3 denota un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo $(C_2 - C_4)$ alchenile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossi- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo metiltio- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo cicloesile, un gruppo ciclopentile, un gruppo ciclopentil- $(C_1 - C_4)$ alchile, un gruppo benzile, un gruppo clorobenzile, un gruppo fluorobenzile, un gruppo cianobenzile, un gruppo diclorobenzile, un gruppo clorobromobenzile, un gruppo clorofluorobenzile, un gruppo clorocianobenzile, un gruppo mono- o di- $(C_1 - C_4)$ alchilbenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alcossiben-zile, un gruppo $(C_1 - C_4)$ alchil-clorobenzile, un gruppo $(C_1 - C_4)$

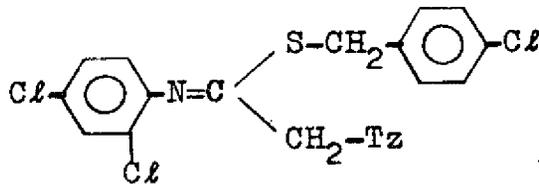
alchiltiobenzile, un gruppo metilsolfonilbenzile, un gruppo feniletile, un gruppo metildiclorofeniletile, un gruppo 1-clorofenil-propile, un gruppo 1-fenil-etile, un gruppo fenile, un gruppo clorofenile, un gruppo diclorofenile, un gruppo diclorofluorofenile, o un gruppo (C₂- C₄)alchinile;

Z' è un gruppo (C₁- C₃)alchilene lineare; e

B è un atomo di idrogeno o un gruppo (C₁- C₄)alchile, e un sale di detto derivato di 1,2,4-triazolo.

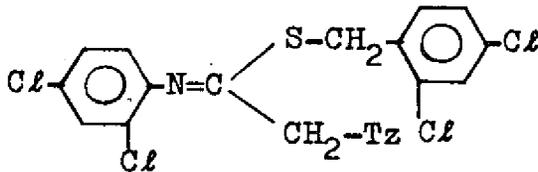
10. Un derivato di 1,2,4-triazolo come rivendicato nella rivendicazione 1, che è:-

il composto di formula



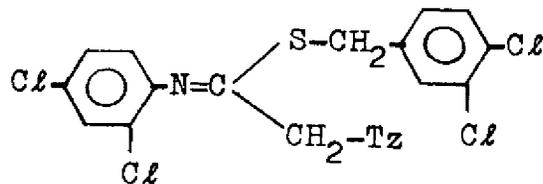
(Composto No. 123),

il composto di formula



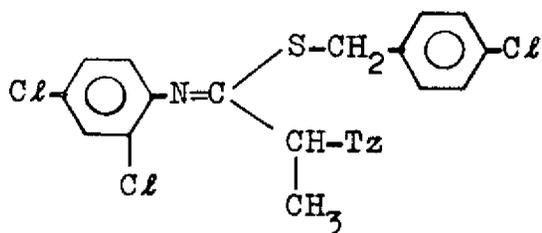
(Composto No. 129),

il composto di formula



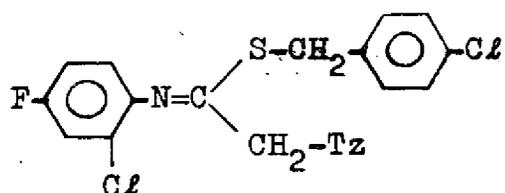
(Composto No. 131),

il composto di formula



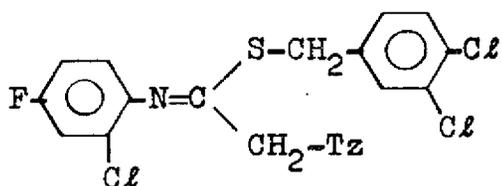
(Composto No. 142),

il composto di formula



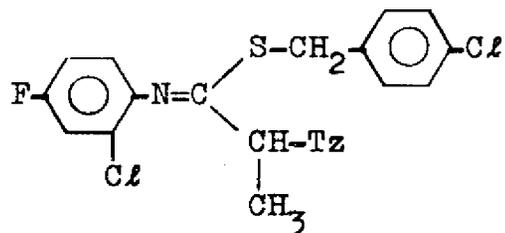
(Composto No. 204),

il composto di formula



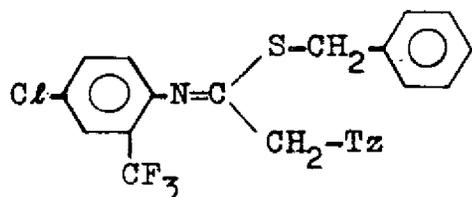
(Composto No. 210),

il composto di formula



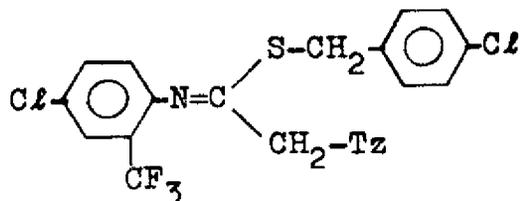
(Composto No. 214),

il composto di formula



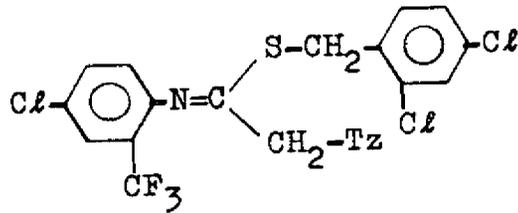
(Composto No. 279),

il composto di formula



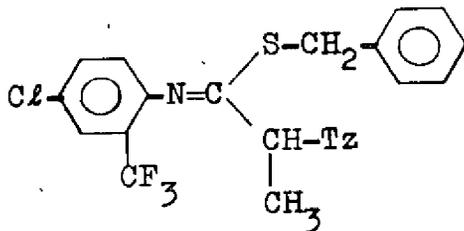
(Composto No. 280),

il composto di formula



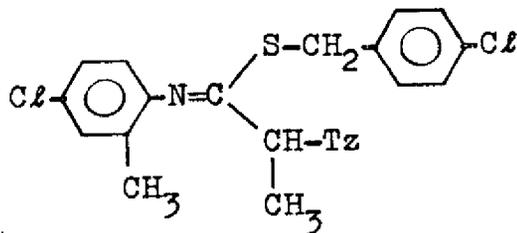
(Composto No. 284)

il composto di formula



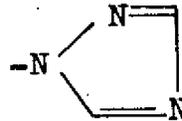
(Composto No. 292)

o il composto di formula



(Composto No. 293)

dove ciascun Tz denota il gruppo 1,2,4-triazol-1-ile di formula



11. Una composizione fungicida comprendente come ingrediente attivo una quantità efficace come fungicida di un derivato di 1,2,4-triazolo come definito nella rivendicazione 1, o un sale di questo, in associazione con un veicolo accettabile per l'ingrediente attivo.

12. Un metodo per combattere i parassiti fungini delle piante, che comprende trattare le piante, le sementi, o gli alberi con una quantità efficace come fungicida di un derivato di 1,2,4-triazolo come definito nella rivendicazione 1 o di un sale di questo.

FIRENZE 15 OTT. 1982

UFFICIO TECNICO ING. A. MANNUGGI

PER N. 184239



L'UFFICIALE ROGANTE

Mannuggi

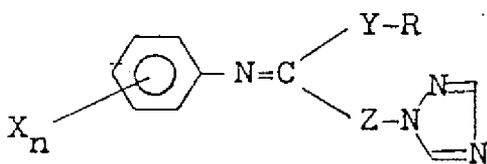
DESCRIZIONE

1. TITOLO DELL'INVENZIONE

Derivati di 1,2,4-triazolo e un fungicida per usi
in agricoltura e orticoltura

2. SCOPO DELLE RIVENDICAZIONI

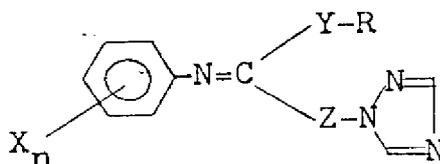
1) Derivati di 1,2,4-triazolo di formula generale:



in cui X può essere lo stesso o diverso ed è un atomo di alogeno, un gruppo alchile inferiore, un gruppo alcossi inferiore, un gruppo alchiltio inferiore, un gruppo alchilsolfinile inferiore, un gruppo alchilsolfonile inferiore, un gruppo trifluorometile, un gruppo nitro o un gruppo ciano; n è un numero intero da 0 a 5; R è un gruppo alchile inferiore, un gruppo alchenile inferiore, un gruppo alchinile inferiore, un gruppo alcossi inferiore-alchile inferiore, un gruppo alchiltio inferiore-alchile inferiore, un gruppo cicloalchile, un gruppo cicloalchile-alchile inferiore, un gruppo fenile che può essere sostituito fino a tre atomi di alogeno, un gruppo fenile-alchile inferiore di cui il fenile può essere sostituito con fino a tre sostituenti

che possono essere gli stessi o diversi e che possono essere selezionati da un atomo di alogeno, un gruppo alchile inferiore, un gruppo alcossi inferiore, un gruppo alchiltio inferiore, un gruppo alchilsolfonile inferiore, un gruppo trifluorometile e un gruppo nitro; Y è un atomo di ossigeno o un atomo di zolfo; e Z è un gruppo alchilene lineare o ramificato, e i loro sali.

2) Un fungicida per usi in agricoltura e orticoltura comprendente come ingrediente attivo uno o più derivati di 1,2,4-triazolo di formula generale

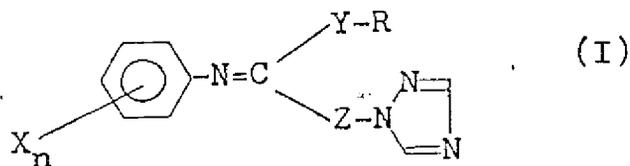


in cui X può essere lo stesso o diverso ed è un atomo di alogeno, un gruppo alchile inferiore, un gruppo alcossi inferiore, un gruppo alchiltio inferiore, un gruppo alchilsolfonile inferiore, un gruppo alchilsolfonile inferiore, un gruppo trifluorometile, un gruppo nitro o un gruppo ciano; \underline{n} è un numero intero da 0 a 5; R è un gruppo alchile inferiore, un gruppo alchenile inferiore, un gruppo alchinile inferiore, un gruppo alcossi inferiore-alchile inferiore, un gruppo alchiltio inferiore-alchile inferiore, un gruppo cicloalchile, un gruppo cicloalchile-

alchile inferiore, un gruppo fenile che può essere sostituito fino a tre atomi di alogeno, un gruppo fenile-alchile inferiore di cui il fenile può essere sostituito con fino a tre sostituenti che possono essere gli stessi o diversi e che sono selezionati da un atomo di alogeno, un gruppo alchile inferiore, un gruppo alcossi inferiore, un gruppo alchiltio inferiore, un gruppo alchilsolfonile inferiore, un gruppo trifluorometile e un gruppo nitro; Y è un atomo di ossigeno o un atomo di zolfo; e Z è un gruppo alchilene lineare o ramificato, o i loro sali.

3. SPIEGAZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Questa invenzione si riferisce a nuovi derivati di 1,2,4-triazolo e ai loro sali e ai loro usi come fungicidi per impieghi in agricoltura e orticoltura. Più particolarmente, questa invenzione si riferisce a derivati di 1,2,4-triazolo rappresentati dalla formula generale (I)



in cui X può essere lo stesso o diverso ed è un atomo di alogeno, un gruppo alchile inferiore, un gruppo alcossi inferiore, un gruppo alchiltio inferiore, un

gruppo alchilsolfinile inferiore, un gruppo alchilsolfonile inferiore, un gruppo trifluorometile, un gruppo nitro o un gruppo ciano; n è un numero intero da 0 a 5; R è un gruppo alchile inferiore, un gruppo alchenile inferiore, un gruppo alchinile inferiore, un gruppo alcossi inferiore-alchile inferiore, un gruppo alchiltio inferiore-alchile inferiore, un gruppo cicloalchile, un gruppo cicloalchile-alchile inferiore, un gruppo fenile che può essere sostituito fino a tre atomi di alogeno, un gruppo fenile-alchile inferiore di cui il fenile può essere sostituito con fino a tre sostituenti che possono essere gli stessi o diversi e che sono selezionati da un atomo di alogeno, un gruppo alchile inferiore, un gruppo alcossi inferiore, un gruppo alchiltio inferiore, un gruppo alchilsolfonile inferiore, un gruppo trifluorometile e un gruppo nitro; Y è un atomo di ossigeno o un atomo di zolfo; e Z è un gruppo alchilene lineare o ramificato, e i loro sali. Questa invenzione si riferisce ulteriormente a un fungicida per applicazioni in agricoltura e orticoltura comprendente come ingrediente attivo uno o più derivati di 1,2,4-triazolo o i loro sali specificati sopra.

Gli attuali inventori hanno sintetizzato un numero di derivati di triazolo e studiato sulla loro utilità fungicida con l'intenzione di sviluppare un fungicida

a largo spettro di bassa tossicità e buona sicurezza.

Come risultato, essi hanno ora trovato che i nuovi derivati di 1,2,4-triazolo rappresentati dalla formula generale (I) summenzionata e i loro sali come quelli con acidi inorganici e organici e sali complessi di metallo hanno ottime proprietà come fungicidi per usi in agricoltura e orticoltura.

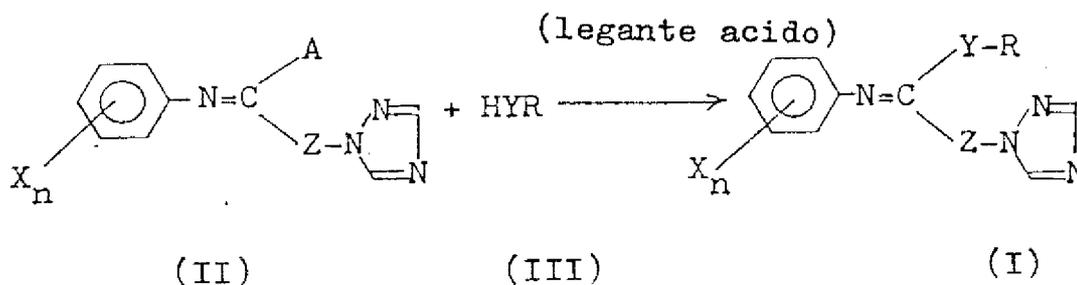
E' già noto come descritto nel brevetto giapponese KOKAI sho 52-27767 che gli esteri, le anilidi e le immine degli acidi grassi 1,2,4-triazol-1-ile sono utilizzabili come fungicidi in agricoltura e in orticoltura. Comunque, i derivati di isoammide e di isotioammide secondo questa invenzione sono nuovi composti non ancora descritti nella letteratura. I composti secondo questa invenzione possiedono un'attività fungicida molto più alta di quella dei composti di triazolo già noti. Quindi, i composti di questa invenzione mostrano un largo spettro antifungo e sono efficaci per il trattamento di una grande varietà di malattie fungine delle piante. In particolare, i composti di questa invenzione sono efficaci per controllare le malattie da funghi dei cereali come la ruggine e il mal bianco nel grano e nell'orzo; l'elmintosporiosi nel riso e nel granoturco; la ruggine nella soia e nelle fave; l'antracnosi nei

fagioli nani; come anche le malattie da funghi dei vegetali come il mal bianco nel cetriolo, cocomero, melanzana e nel peperone; l'antracnosi nel cetriolo, nel cocomero e nel melone; la ruggine nella cipolla e nel porro. I composti di questa invenzione sono anche efficaci persino ad un basso tasso di applicazione per controllare malattie da funghi delle piante da frutta come la ruggine, la ticchiolatura e il mal bianco nella mela; la ruggine e la ticchiolatura nella pera; e la ruggine e il marciume amaro nella vite. Quando i composti di questa invenzione vengono usati come disinfettanti del seme, essi sono notevolmente efficaci per prevenire l'elmintosporiosi e la fusariosi sul riso, e il carbone e la carie sull'orzo e sul grano, e altre. I composti di questa invenzione sono molto più efficaci per il trattamento preventivo di malattie da funghi delle piante e anche molto più efficaci per il trattamento curativo delle malattie da funghi, confrontati con i composti di triazolo fungicidi noti precedentemente. Fra i composti fungicidi che sono stati usati come agenti antifungini per il trattamento delle malattie da funghi delle piante, in pratica, solo pochi di essi sono noti per esercitare un effetto curativo in misura soddisfacente nei campi, e pochi composti sono noti per esercitare risultati altamente

favorevoli in entrambi i trattamenti di prevenzione e cura delle malattie da funghi delle piante. Sebbene i composti di questa invenzione mostrino una elevata attività fungicida, essi hanno poca o nessuna fitotossicità verso le piante utili e non hanno alcuna tossicità indesiderabile verso gli uomini e gli animali ed anche verso i pesci. Di conseguenza, i composti di questa invenzione possono essere utilizzati con sicurezza. Quindi, i composti di questa invenzione sono di sicurezza elevata come fungicidi per usi in agricoltura e orticoltura ed inoltre sono altamente efficaci non solo nei trattamenti preventivi ma anche nei trattamenti curativi di varie malattie da funghi delle piante, cosicché i composti di questa invenzione sono largamente promettenti nei campi dell'agricoltura e dell'orticoltura.

I composti di formula (I) di questa invenzione possono essere prodotti mediante tre diversi procedimenti che sono indicati dalle equazioni di reazione (a), (b) e (c) date sotto, rispettivamente.

Equazione di reazione (a)



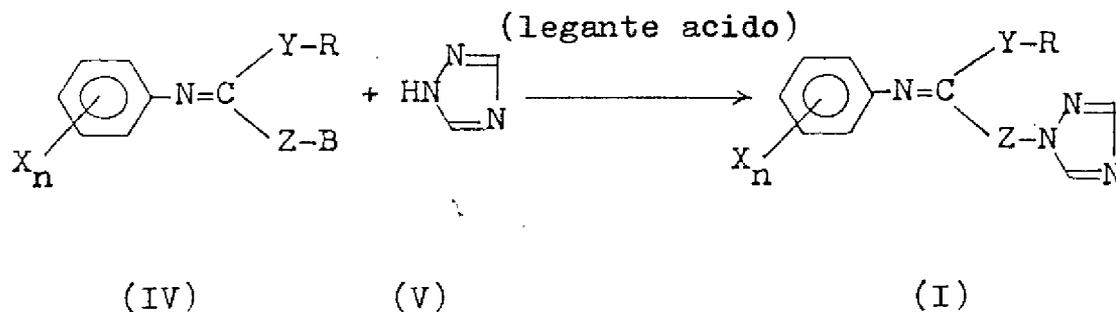
in cui X, n e Z che compaiono nella formula generale (II) hanno gli stessi significati come definito sopra e A è un atomo di alogeno, un gruppo imidazol-1-ile, un gruppo 1,2,4-triazol-1-ile, un gruppo acido alchilsolfonico o un gruppo acido arilsolfonico.

Poiché i composti di formula generale (II) hanno il gruppo 1,2,4-triazolile in modo simile nei composti di formula generale (I), essi possono essere usati anche in forma di un sale con un acido inorganico o un acido organico o di un sale complesso di metallo. Nella formula generale (III), R e Y hanno gli stessi significati come definito sopra. Questi composti appartengono alla classe degli alcoli o dei mercaptani e possono essere preparati facilmente mediante un metodo noto.

Nel realizzare la reazione del composto (II) con il composto (III) secondo l'equazione di reazione (a), non è essenziale l'uso di un solvente, sebbene usualmente possa essere usato preferibilmente un solvente organico. In alcuni casi, può essere usato come solvente un eccesso del composto (III). Il solvente organico utilizzabile per questo scopo comprende idrocarburi, idrocarburi alogenati, eteri, esteri, chetoni, nitrili, ammidi acide, dimetilsolfossido e simili. L'uso di un legante acido non è sempre richiesto, poiché sia il composto (II) che il composto (I) sono essi stessi

composti basici, ma può essere usata, se necessario, un'ammina organica come trietilammina e piridina o una base **inorganica** come carbonato di potassio e simili. Il composto di formula (III) può essere usato nella forma del suo sale di sodio o di potassio che è stato preparato facendolo reagire con sodio metallico, potassio metallico, ammidi di sodio o idruro di sodio. La reazione può procedere a temperatura ambiente, ma può essere promossa sotto riscaldamento per essere completata in un tempo di reazione più breve. Quando viene usato un legante acido, la soluzione di reazione può essere filtrata dopo il completamento della reazione, in modo che il sale del legante acido depositato nella soluzione di reazione possa essere rimosso. Il filtrato viene quindi distillato per rimuovere il solvente per il recupero del composto dell'invenzione. Alternativamente, il composto in oggetto può essere ottenuto aggiungendo alla soluzione di reazione un solvente organico come benzene, cloroformio, etiletere o tetraidrofurano e acqua, separando lo strato organico e rimuovendo il solvente organico per distillazione. Il primo procedimento per la produzione dei composti di questa invenzione secondo l'equazione di reazione (a) è illustrato con riferimento agli Esempi 1-4 dati in seguito.

Equazione di reazione (b)



Nella formula generale (IV), X, n, R, Y e Z hanno gli stessi significati come definito sopra e B è un atomo di alogeno, un gruppo acido alchilsolfonico o un gruppo acido arilsolfonico. Il composto di formula (V), cioè 1,2,4-triazolo, è amfoterico e può essere usato o come un sale di tipo anionico come un sale di metallo alcalino, o come un sale di tipo cationico come un sale con un acido inorganico od organico o come un sale complesso di metallo.

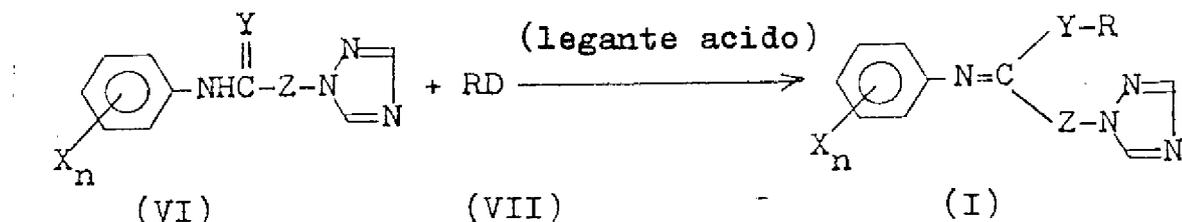
Nell'effettuare la reazione del composto (IV) con il composto (V) secondo l'equazione di reazione (b), non è richiesto l'uso di un solvente, ma usualmente può essere preferibilmente usato un solvente organico. In alcuni casi, può essere usato come solvente un eccesso del composto di formula (V). Il solvente organico utilizzabile per questo scopo comprende idrocarburi, idrocarburi alogenati, eteri, esteri, chetoni, nitrili, alcoli, ammidi acide, dimetilsolfossido e simili. La presenza di un solvente polare è utile per ridurre il tempo di reazione richiesto. Poiché il composto (V) è basico, non è sempre necessario usare un legante acido,

ma è possibile usare un'ammina organica come trietilammina e piridina o una base inorganica come carbonato di potassio come legante acido. Il composto di formula (V) può essere usato nella forma del suo sale che è stato preparato facendolo reagire con sodio metallico, potassio metallico, ammidi di sodio o idruro di sodio. La reazione può procedere a temperatura ambiente, ma il tempo di reazione richiesto può essere ridotto riscaldando la miscela di reazione.

Quando viene usato un legante acido, la soluzione di reazione viene filtrata dopo il completamento della reazione per rimuovere il sale del legante acido depositato durante la reazione. Il filtrato è quindi distillato per rimuovere il solvente e recuperare il composto di questa invenzione. Alternativamente, il composto in oggetto può essere ottenuto aggiungendo un solvente come benzene, cloroformio, etilere e tetraidrofurano e acqua, alla soluzione di reazione, separando lo strato organico e rimuovendo il solvente organico per distillazione.

Il secondo procedimento per la produzione dei composti di questa invenzione secondo l'equazione di reazione (b) è illustrato mediante gli Esempi 5 e 6 dati in seguito.

Equazione di reazione (c)



Nella formula generale (VI), X, n, Y e Z hanno gli stessi significati come definito sopra. Il composto di formula (VI) contiene un gruppo 1,2,4-triazolo e quindi può essere usato nella forma di un sale con un acido inorganico od organico o di un sale complesso di metallo. Nella formula generale (VIII), il gruppo R ha lo stesso significato come definito nella formula generale (I), e il gruppo D indica un atomo di alogeno, un gruppo acido alchilsolfonico o un gruppo acido arilsolfonico. Il composto (VII) può essere preparato facilmente mediante i procedimenti in sé noti.

Il procedimento di produzione dei composti di formula generale (I) secondo l'equazione di reazione (c) possono essere effettuati con vantaggio, particolarmente quando il composto (VI) contiene un atomo di zolfo come X. La reazione del composto (VI) con il composto (VII) secondo l'equazione di reazione (c) può essere condotta senza usare un solvente, ma usualmente è preferita la presenza di un solvente organico. Se desiderato, può essere utilizzato come solvente un eccesso del composto (VII). Il solvente organico utilizzabile per questo

scono comprende idrocarburi, idrocarburi alogenati, eteri, esteri, chetoni, nitrili, alcoli, dimetilsolfossido e simili. La presenza di un solvente polare è utile per ridurre il tempo di reazione richiesto. Poiché il composto (VI) è basico, non è sempre necessario usare un legante acido, ma è preferibile usare un'ammina organica come trietilammina e piridina o una base inorganica come carbonato di potassio come legante acido. Il composto di formula (VI) può essere usato nella forma del suo sale che è stato preparato facendolo reagire con sodio metallico, potassio metallico, ammidi di sodio, idruro di sodio o un alcoolato di metallo. La reazione può procedere a temperatura ambiente ma il tempo di reazione richiesto può essere ridotto riscaldando la miscela di reazione. Quando viene usato un legante acido, la soluzione di reazione viene filtrata dopo il completamento della reazione per rimuovere il sale del legante acido depositato durante la reazione. Il filtrato viene quindi distillato per rimuovere il solvente e recuperare il composto di questa invenzione. Alternativamente, il composto in oggetto è ottenuto aggiungendo un solvente come benzene, cloroformio, etilere e tetraidrofurano e acqua, separando lo strato organico e rimuovendo il solvente organico per distillazione.

Il terzo procedimento di produzione del composto dell'invenzione secondo l'equazione di reazione (c) è illustrato mediante l'Esempio 7 mostrato in seguito.

I composti di formula (I) secondo l'invenzione possono essere nella forma dei loro sali che includono sali con un acido inorganico e con un acido organico e sali complessi di metallo.

Gli acidi inorganici adatti per la formazione di sale comprendono acidi idroalogenici, acido solforico, acido nitrico, acido perclorico, acido fosforico e acido solfamminico. La preparazione di sali acidi inorganici può essere ottenuta sciogliendo o sospendendo il composto (I) in acqua o in un solvente organico e aggiungendo ad esso una quantità stechiometrica dell'acido che può essere fornito come tale o può essere stato diluito con il solvente organico. Se l'acido usato è gassoso, esso può essere soffiato direttamente nella soluzione o nella sospensione. Generalmente, la reazione può procedere rapidamente a temperatura ambiente o sotto raffreddamento, ma può essere accelerata sotto riscaldamento, se necessario. Quando il sale acido inorganico formato si è depositato come cristalli, questi cristalli possono essere separati per filtrazione. In alcuni casi, il prodotto in oggetto può essere recuperato rimuovendo il solvente per

distillazione. La preparazione di sali di acidi inorganici dei composti di questa invenzione è illustrata mediante gli Esempi 8 e 9.

Gli acidi organici utilizzabili per la formazione di sale comprendono un acido alifatico non saturato o saturato, sostituito o non sostituito, un acido arilcarbossilico, un acido alchil- o aril-solfonico, un acido alchil- o aril-solfammico mono- o di-sostituito, esteri e ammidi dell'acido fosforico o dell'acido fosforoso compresi i loro omologhi di zolfo. Esempi particolari degli acidi utilizzabili per questo scopo possono essere, per esempio, acido dicloroacetico, acido tricloroacetico, acido ossalico, acido maleico, acido 2,4,6-trinitrobenzoico, acido metanosolfonico, acido ottil-solfonico, acido benzenesolfonico, acido toluenesolfonico, acido dimetilsolfammico, acido cicloesilsolfammico, acido fenilsolfammico, acido O,O-dietilfosforico, acido O,O-dietilmonotiofosforico, acido O,O-dietilditiofosforico, acido O-etil-fenilfosfonico, acido O-etilfosforico o acido fenilfosfonico. La formazione di sali da acido organico può essere ottenuta sciogliendo o sospendendo il composto (I) in acqua o in un solvente organico e aggiungendo ad esso una quantità stechiometrica dell'acido organico che può essere stato opzionalmente diluito con acqua o con il solvente organico. La reazione può procedere a temperatura ambiente o anche

sotto raffreddamento, ma può essere accelerata sotto riscaldamento, se necessario. Quando il sale di acido organico così formato si è depositato come cristalli, questi cristalli possono essere separati per filtrazione. In alcuni casi, il composto dell'invenzione in forma di sale può essere recuperato rimuovendo il solvente mediante distillazione. La preparazione dei sali di acidi organici dell'invenzione è illustrata mediante gli Esempi 10 e 11.

I cationi presenti nei sali di metallo comprendono cationi di rame, manganese, zinco, cobalto, nichel, ferro, alluminio, argento, magnesio, stagno e calcio. Gli anioni presenti in tali sali di metallo comprendono anioni inorganici come anioni di cloro, bromo, iodio, fluoro e di acido solforico, nitrico e fosforico; come anche anioni organici come anioni di acido formico, acetico, metanosolfonico e toluenesolfonico. La formazione di sali complessi di metallo può essere ottenuta usualmente miscelando il composto (I) con un sale di metallo in un solvente inerte. Il solvente inerte utilizzabile per questo scopo può essere acqua, metanolo, acetonitrile, diossano, etiletere, diclorometano, cloroformio o esano. Il composto (I) e il reagente sale di metallo possono essere miscelati opportunamente l'uno con l'altro in una proporzione molare stechiometrica

o sostanzialmente stechiometrica. Quando vengono usati alcuni cationi di metallo per la formazione del sale complesso, si formano due complessi di cui i leganti sono diversi l'uno dall'altro. La reazione può procedere usualmente a temperatura ambiente senza riscaldamento. Se il sale complesso è depositato come cristalli, essi possono essere recuperati mediante filtrazione. In alcuni casi, la soluzione di reazione formante complesso può essere distillata per rimuovere il solvente da essa, producendo la forma complessa dei composti dell'invenzione. La preparazione dei sali complessi di metallo è illustrata mediante gli Esempi 12 e 13.

Sebbene non sia fatto alcun particolare riferimento nella descrizione, si può aggiungere che i composti di formula (I) contengono l'unione a doppio legame $-C=N-$ nella molecola di essi e quindi possono includere isomeri geometrici di essi e qualche volta includono isomeri geometrici e/o isomeri ottici di essi, dipendentemente dalla natura dei gruppi R e Z indicati nella formula. I nuovi composti di questa invenzione comprendono tutti gli isomeri di essi, o isolati o in una miscela in qualunque rapporto con i rispettivi isomeri.

Esempio 1

Produzione del Composto No. 12 (Procedimento a)

A una miscela di 27,1 g di acido α -(1,2,4-triazol-1-il)-propionico fenilimidoil cloruro cloridrato, 16,0 g di p-clorobenzilmercaptano e 200 ml di acetonitrile furono aggiunti a gocce 21,0 g di trietilammina sotto raffreddamento con ghiaccio. Tutta la miscela fu agitata per 30 minuti a temperatura ambiente, dopo di che acqua e benzene furono aggiunti alla miscela. Dopo aver agitato la miscela, lo strato organico fu separato dalla fase acquosa e lavato con idrossido di sodio acquoso 1 N e quindi con acqua, a cui seguì essiccazione mediante solfato di sodio anidro. La soluzione essiccata fu distillata a pressione ridotta per rimuovere il solvente, e fu recuperato acido α -(1,2,4-triazol-1-il)-isotiopropionico anilide S-p-clorobenziletere come un olio giallo pallido in una resa di 34,2 g, che cristallizzò quando fu lasciato in quiete per un po' a temperatura ambiente. La ricristallizzazione da un solvente miscelato di n-esano/acetone dette un prodotto puro come cristalli bianchi di p.f. 71-72,5°C.

Esempio 2

Produzione del Composto No. 106 (Procedimento a)

A una miscela di 32,6 g di acido 1,2,4-triazol-1-il-acetico 2',4'-diclorofenilimidoil cloruro cloridrato e 100 ml di metanolo fu aggiunta a gocce sotto raffreddamen

to con ghiaccio una soluzione di metossido di sodio in metanolo che fu preparata da 4,6 g di sodio metallico e 50 ml di metanolo. La miscela risultante fu agitata per 30 minuti a temperatura ambiente e filtrata mediante aspirazione per rimuovere il sale depositato. Il filtrato fu concentrato a pressione ridotta per dare acido 1,2,4-triazol-1-il-isoacetico 2',4'-dicloroanilide O-metiletere come un olio giallo pallido in una resa di 27,6 g. Questo olio fu purificato mediante cromatografia a colonna su gel di silice per dare un prodotto puro come un olio incolore che mostrò un indice di rifrazione n_D^{23} 1,5753.

Esempio 3

Produzione del composto No. 123 (Procedimento a)

Acido 1-(1',2',4'-triazol-1'-il)-acetico 2",4"-diclorofenilimidoil)-1,2,4-triazolo (32,2 g) e p-clorobenzilmercaptano (16,0 g) furono sciolti in un volume di metil-isobutilchetone, e la soluzione risultante fu sottoposta a riflusso per 5 ore. Dopo raffreddamento, acqua e benzene furono aggiunti alla soluzione di reazione e lo strato organico formato fu separato dalla fase acquosa e lavato con idrossido di sodio acquoso 1 N e quindi con acqua, a cui seguì essiccazione mediante solfato di sodio anidro. La soluzione organica essiccata fu distillata a pressione ridotta per rimuovere il solvente, e fu prodotto acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2',4'-dicloroani

lide S-p-clorobenzil etere come cristalli giallo pallido in una resa di 40,3 g. La ricristallizzazione di questo prodotto da un solvente miscelato di n-esano/acetone dette cristalli incolori di p.f. 88-90°C.

Esempio 4

Produzione del Composto No. 280 (Procedimento a)

Acido 1-(1',2',4'-triazol-1'-il-acetico 4"-cloro-2"-trifluorometilfenilimidoil)imidazolo (35,5 g) e p-clorobenzil mercaptano (16,0 g) furono sciolti in 150 ml di acetonitrile, e la soluzione risultante fu sottoposta a riflusso per 1 ora. Dopo raffreddamento, acqua e benzene furono aggiunti alla soluzione di reazione e lo strato organico formato fu separato dalla fase acquosa e lavato con idrossido di sodio acquoso 1 N e quindi con acqua, a cui seguì essiccazione mediante solfato di sodio anidro. La soluzione organica essiccata fu distillata a pressione ridotta per rimuovere il solvente e per dare acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 4'-cloro-2'-trifluorometilani lide S-p-clorobenzil etere come un olio giallo pallido in una resa di 43,6 g. Questo olio fu purificato mediante cromatografia a colonna su gel di silice per dare un prodotto puro come cristalli incolori che mostrò un p.f. 45,5-48°C.

Esempio 5

Produzione del Composto No. 80 (Procedimento b)

1,2,4-Triazolo (6,9 g) fu aggiunto ad una soluzione di

etossido di sodio in etanolo che era stato preparato da 2,3 g di sodio metallico e 200 ml di etanolo, e la miscela risultante fu sottoposta a riflusso per 2 ore. Dopo raffreddamento, alla miscela di reazione furono aggiunti 25,6 g di acido cloro-isoacetico 3-isopropossianilide 0-etiletere e la miscela fu sottoposta a riflusso per 2 ore. Dopo raffreddamento, la miscela risultante fu filtrata mediante aspirazione per rimuovere il sale depositato. Il filtrato fu concentrato a pressione ridotta per dare acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 3'-isopropossianilide 0-etiletere come un olio leggermente colorato di giallo in una resa di 26,2 g. Questo olio fu purificato mediante una cromatografia a colonna su gel di silice per dare un prodotto puro come un olio incolore che mostrò un indice di rifrazione n_D^{23} 1,6081.

Esempio 6

Produzione del Composto No. 250 (Procedimento b)

Acido cloro-isotioacetico 2',6'-dimetilanilide S-2",4"-dimetilbenziletere (33,2 g) e 1,2,4-triazolo (7,2 g) furono sciolti in 100 ml di dimetilformammide, e la soluzione risultante fu riscaldata a 100°C per 2 ore per effettuare la reazione. Dopo raffreddamento, acqua e benzene furono aggiunti alla soluzione di reazione, e lo strato organico così formatosi fu separato dalla fase acquosa e lavato con idrossido di sodio acquoso 1 N e quindi con acqua, a cui

segui essiccazione mediante solfato di sodio anidro. La soluzione organica essiccata fu distillata a pressione ridotta per rimuovere il solvente, producendo acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2',6'-dimetilanilide S-2",4"-dimetilbenziletere come cristalli giallo pallido in una resa di 32,8 g. La ricristallizzazione di questo prodotto da un solvente miscelato di cicloesano/acetone dette un prodotto puro come cristalli bianchi di p.f. 103-104°C.

Esempio 7

Produzione del Composto No. 228 (Procedimento c)

Acido 1,2,4-triazol-1-il-tioacetico 4'-cloro-2'-fluoroanilide (23,9 g) fu aggiunto ad una soluzione di etossido di sodio in etanolo che era stata preparata da 2,3 g di sodio metallico e 100 ml di etanolo. Alla miscela risultante fu aggiunta una soluzione di 16,1 g di p-clorobenzil cloruro in 30 ml di etanolo, e tutta la miscela fu sottoposta a riflusso per 1 ora. Dopo raffreddamento, la soluzione di reazione fu filtrata mediante aspirazione per rimuovere il sale formato, ed il filtrato fu concentrato a pressione ridotta, dando 33,4 g di acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 4'-cloro-2'-fluoroanilide S-p-clorobenziletere come cristalli giallo pallido. La ricristallizzazione di questo prodotto da un solvente miscelato di cicloesano/acetone dette un prodotto puro come cristalli bianchi di p.f. 102-103,5°C.

Esempio 8

Produzione del Composto No. 5 (nella forma di un sa
le acido inorganico)

Acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico anilide S-ben-
ziletere (3,1 g) fu sciolto in 50 ml di acetone, ed alla
soluzione risultante fu aggiunta una soluzione di 2 ml di
acido cloridrico acquoso 5 N in 10 ml di acetone. La mi-
scela fu lasciata in quiete per 1 ora a temperatura ambien-
te, a cui seguì la rimozione dei cristalli depositati me-
diante filtrazione. I cristalli così recuperati furono la-
vati con acetone, dando 3,0 g di acido 1,2,4-triazol-1-
-il-isotioacetico anilide S-benziletere cloridrato come
cristalli bianchi mostranti p.f. 77-79,5°C.

Esempio 9

Produzione del Composto No. 77 (nella forma di un sa
le acido inorganico)

Acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 4'-metossiani-
lide S-etiletere (2,8 g) fu sciolto in 100 ml di acetone,
a cui fu aggiunta una soluzione di 2 g di acido solforico
al 50% in 10 ml di acetone, a cui seguì l'aggiunta di 50 ml
di n-esano. La miscela fu agitata per 10 minuti a tempera-
tura ambiente. I cristalli depositati furono rimossi me-
diante filtrazione e lavati con un solvente miscelato di
n-esano/acetone, producendo 2,9 g di acido 1,2,4-triazol-
-1-il-isotioacetico 4'-metossianilide S-etiletere solfato.

come cristalli giallo pallido mostranti p.f. 106-109°C.

Esempio 10

Produzione del Composto No. 112 (nella forma di un sale acido organico)

Acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2',4'-dicloroanilide S-benziletere (3,2 g) fu sciolto in 100 ml di acetone, a cui fu aggiunta una soluzione di 2,0 g di acido p-toluenesolfonico monoidrato in 30 ml di acetone. La miscela ottenuta fu lasciata in quiete per 2 ore a temperatura ambiente, a cui seguì la rimozione dei cristalli depositati mediante filtrazione. I cristalli così recuperati furono lavati con acetone, producendo 4,7 g di acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2',4'-dicloroanilide S-etiletere p-toluenesolfonato come cristalli bianchi mostranti p.f. 142-144°C.

Esempio 11

Produzione del Composto No. 205 (nella forma di un sale acido organico)

Acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2'-cloro-4'-fluoroanilide S-p-clorobenziletere (4,0 g) fu sciolto in 100 ml di etiletere, a cui fu poi aggiunta una soluzione di 1 g di acido ossalico in 100 ml di etiletere. La miscela fu lasciata in quiete per 2 ore a temperatura ambiente. I cristalli depositati furono rimossi mediante filtrazione e lavati con etiletere, dando 4,4 g di acido 1,2,4-

-triazol-1-il-isotioacetico 2'-cloro-4'-fluoroanilide
S-p-clorobenzilettere ossalato come cristalli bianchi mo-
stranti p.f. 143-145°C.

Esempio 12

Produzione del Composto No. 39 (nella forma di un
complesso metallico)

Acido 1,2,4-triazol-1-il-isotioacetico 2'-fluoroani-
lide S-p-clorobenzilettere (3,6 g) fu sciolto in 100 ml
di etanolo, a cui furono poi aggiunti 0,8 g di cloruro
rameico anidro. La miscela fu lasciata in quiete per
1 ora a temperatura ambiente, e i cristalli depositati
furono rimossi mediante filtrazione e lavati con etanolo,
producendo 3,5 g di bis-(acido 1,2,4-triazol-1-il-isotio-
acetico 2'-fluoroanilide S-p-clorobenzilettere) complesso clo-
ruro rameico come cristalli bianco bluastrì mostranti
p.f. 163-165°C.

Esempio 13

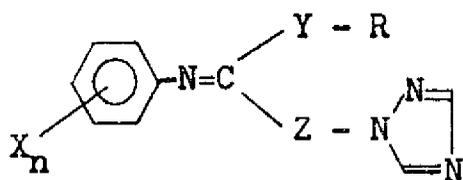
Produzione del Composto No. 109 (nella forma di un
complesso metallico)

Acido 1,2,4-triazol-1-il-isoacetico 2',4'-dicloroani-
lide O-fenilettere (3,5 g) fu sciolto in 10 ml di metanolo,
a cui furono poi aggiunti 0,7 g di cloruro di nichel ani-
dro. La miscela fu agitata per 10 minuti a temperatura am-
biente e la soluzione di reazione risultante fu poi mesco-
lata con 100 ml di n-esano. I cristalli depositati furono

rimossi mediante filtrazione e lavati con n-esano, pro
ducendo 3,4 g di bis-(acido 1,2,4-triazol-1-il-isoacetiti
co 2',4'-dicloroanilide O-fenilettere) complesso cloruro
di nichel come cristalli bianco bluastrì mostranti
p.f. 130-133°C.

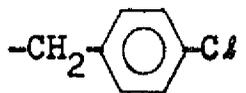
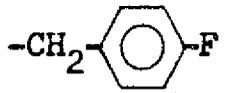
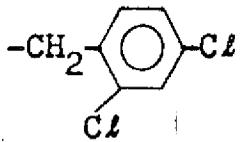
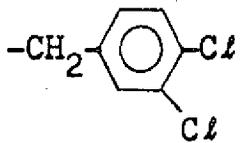
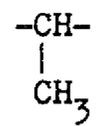
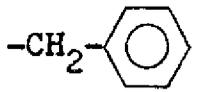
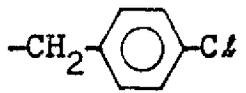
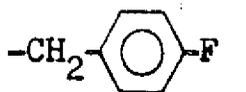
Altri composti di formula generale (I) furono prepa
rati usando procedimenti simili agli esempi dati sopra.
Composti rappresentativi sono elencati nella Tabella 1
seguente. Nella Tabella 1, la colonna dei "Sali" indica
la natura dell'acido inorganico, dell'acido organico o
del sale metallico formante i sali dei composti dell'in-
venzione, come anche la proporzione molare del composto
libero che è richiesta per costituire una mole del sale
del composto dell'invenzione. I numeri dei composti indi
cati nella Tabella 1 si riferiscono agli Esempi che seguo
no.

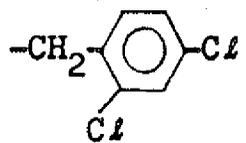
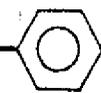
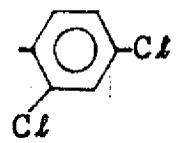
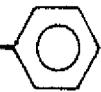
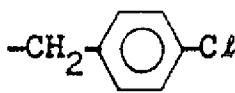
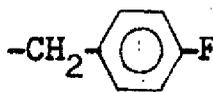
TABELLA 1

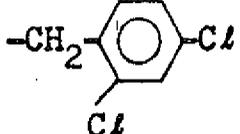
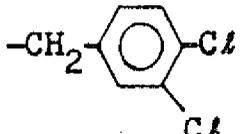
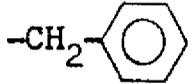
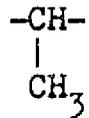
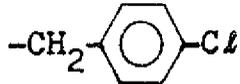
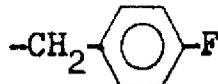
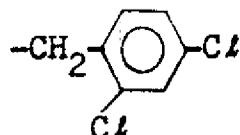


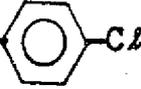
e sali di esso

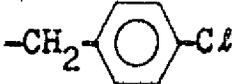
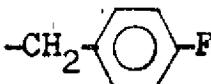
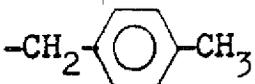
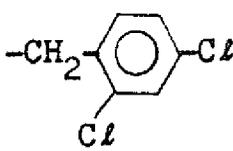
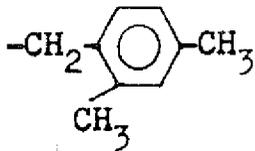
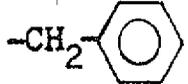
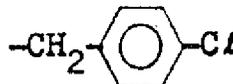
Composto No	X _n	R	Y	Z	Sali		Indice di rifrazione o m.p. (cioè punto fusione)°C
					formante	Componente moli sale	
1	H	-CH ₃	O	-CH ₂ -		n _D ²³	1.6021
2	"	-CH ₂ - 	"	"		n _D ²³	1.6003
3	"	-C ₂ H ₅	S	"		n _D ²³	1.5933
4	"	-CH ₂ - 	"	"		n _D ²³	1.6205
5	"	"	"	"	HCl	1	m.p. 77-79.5

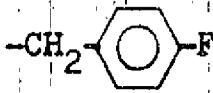
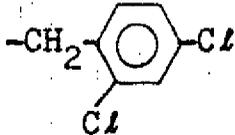
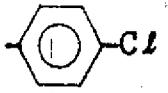
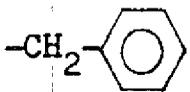
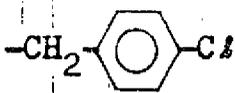
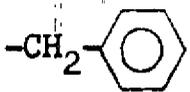
6	H		S	-CH ₂ -	n_D^{23} 1.6306
7	"		"	"	n_D^{23} 1.6115
8	"		"	"	m.p. 83.5-85.5
9	"		"	"	n_D^{23} 1.6330
10	"	-C ₂ H ₅	"		n_D^{23} 1.5817
11	"		"	"	n_D^{23} 1.6146
12	"		"	"	m.p. 71-72.5
13	"		"	"	m.p. 97-98

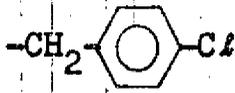
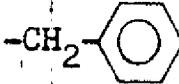
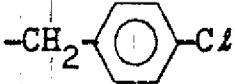
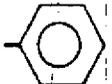
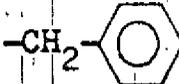
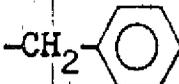
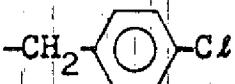
14	H		S	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{23}	1.6180
15	"	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	"	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n_D^{23}	1.6166
16	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 	"	"	n_D^{23}	1.6123
17	"		O	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{n-C}_4\text{H}_9 \end{array}$	n_D^{23}	1.6153
18	2-Cl	$-\text{n-C}_3\text{H}_7$	"	$-\text{CH}_2-$	n_D^{23}	1.6145
19	"	$-\text{CH}_2-$ 	S	"	n_D^{23}	1.6257
20	"	$-\text{CH}_2-$ 	"	"	n_D^{23}	1.6159
21	"	$-\text{CH}_2-$ 	"	"	n_D^{23}	1.6108

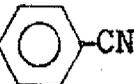
22	2-Cl		S	-CH ₂ -	m.p. 79.5-82.5
23	"		"	"	n _D ²³ 1.6367
24	"		O		n _D ²³ 1.6136
25	"	"	S	"	n _D ²³ 1.6128
26	"		"	"	n _D ²³ 1.6156
27	"		"	"	m.p. 60.5-62
28	"		"	"	n _D ²³ 1.6203
29	3-Cl		O	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.6201

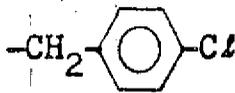
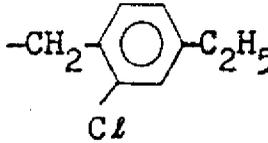
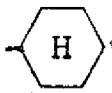
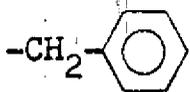
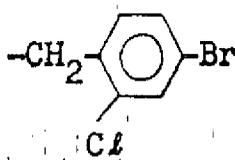
30	3-Cl	$-C_2H_5$	S	$-CH_2-$	n_D^{23} 1.6024
31	"	$-CH_2-$ 	"	"	n_D^{23} 1.6257
32	4-Cl	$-C_2H_5$	"	"	n_D^{23} 1.6069
33	"	$-CH_2-$ 	"	"	m.p. 55.5-57.5
34	"		O	$-CH-$ $n-C_3H_7$	n_D^{23} 1.6026
35	2-F	$-CH_2CH_2SCH_3$	O	$-CH_2-$	n_D^{23} 1.6114
36	"	$-n-C_3H_7$	S	"	n_D^{23} 1.6097
37	"	$-CH_2-$ 	"	"	n_D^{23} 1.6098
38	"	$-CH_2-$ 	"	"	m.p. 46-48

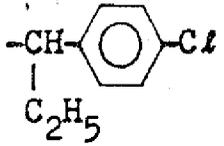
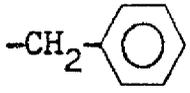
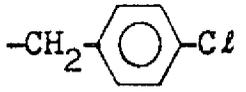
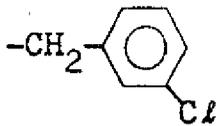
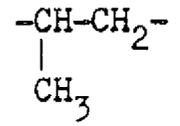
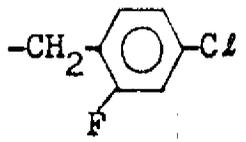
39	2-F		S	-CH ₂ -	CuCl ₂	2	m.p. 163-165
40	"		"	"			n _D ²³ 1.6048
41	"		"	"			m.p. 75-77
42	"		"	"			m.p. 94.5-96.5
43	"		"	"			m.p. 94-96
44	"		"	"			n _D ²³ 1.6012
45	"		"	-CH- CH ₃			n _D ²³ 1.6022
46	"		"	"			n _D ²³ 1.6000

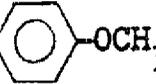
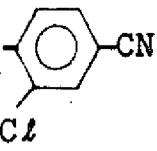
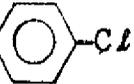
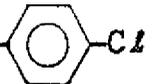
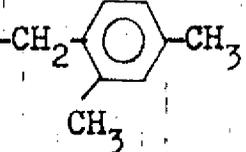
47	2-F		S	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	m.p. 92-93.5
48	"		"	"	m.p. 56-59
49	"		O	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	n_D^{23} 1.6006
50	3-F		S	$-\text{CH}_2-$	n_D^{23} 1.6014
51	"		"	"	n_D^{23} 1.5985
52	"	$-1-\text{C}_3\text{H}_7$	O	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{23} 1.5998
53	4-F	$\begin{array}{c} -\text{CHC}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	"	$-\text{CH}_2-$	n_D^{23} 1.6032
54	"		S	"	n_D^{23} 1.6147

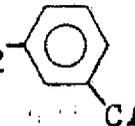
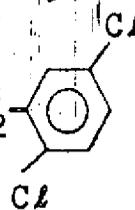
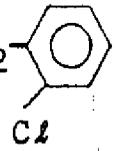
55	4-F		S	-CH ₂ -	m.p. 55-56.5
56	2-Br	-t-C ₄ H ₉	O	"	n _D ²³ 1.6145
57	"		S	"	n _D ²³ 1.6170
58	"		"	"	m.p. 55.5-58
59	"		"	-CH ₂ -CH ₂ -	n _D ²³ 1.6036
60	2-I	-C ₂ H ₅	O	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.6121
61	"		S	"	n _D ²³ 1.6098
62	2-CH ₃		"	"	n _D ²³ 1.6153
63	"		"	"	n _D ²³ 1.6174

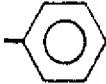
64	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	O	-CH- i-C ₃ H ₇	n _D ²³	1.6114
65	4-CH ₃	-C ₂ H ₅	S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.5889
66	"	"	"	"	1	m.p. 68-71 (dec)
67	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6193
68	"	-CH ₂ CH ₂ - 	O	-CH- CH ₃	n _D ²³	1.6274
69	4-n-C ₄ H ₉	-CH ₂ - 	"	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6185
70	"	-CH ₃	S	"	n _D ²³	1.6124
71	"	-CH ₂ CH=CH ₂	"	"	n _D ²³	1.6115

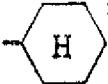
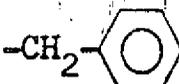
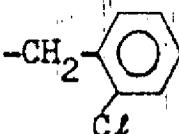
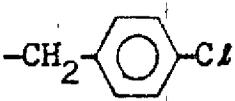
72	2-CH ₃ O		S	-CH ₂ -		n_D^{23}	1.6202
73	"		O	-CH- n-C ₃ H ₇		n_D^{23}	1.6274
74	"	-t-C ₄ H ₉	S	"		n_D^{23}	1.6215
75	4-CH ₃ O		O	-CH ₂ -		n_D^{23}	1.6226
76	"	-C ₂ H ₅	S	"		m.p.	86-88
77	"	"	"	"	H ₂ SO ₄	1	m.p. 106-109
78	"		"	"		n_D^{23}	1.6159
79	"		O	-CH- CH ₃		n_D^{23}	1.6036
80	3-i-C ₃ H ₇ O	-C ₂ H ₅	"	-CH ₂ -		n_D^{23}	1.6081

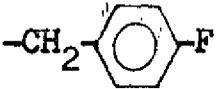
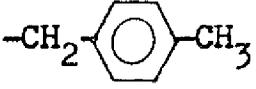
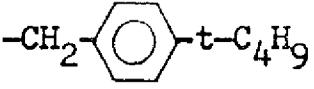
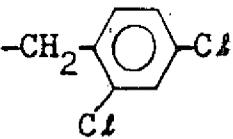
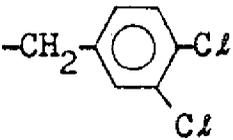
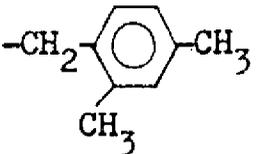
81	3-i-C ₃ H ₇ O		0	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6024
82	"		S	"	n _D ²³	1.5999
83	"		"	"	n _D ²³	1.6033
84	4-CH ₃ S-		0	"	n _D ²³	1.6115
85	"	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	S	"	n _D ²³	1.6111
86	"	-n-C ₃ H ₇	"		n _D ²³	1.6106
87	3-C ₂ H ₅ SO-	-i-C ₃ H ₇	"	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6008
88	"		"	"	n _D ²³	1.6094

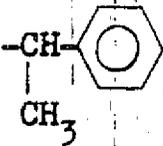
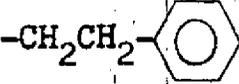
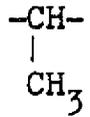
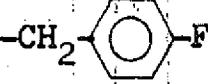
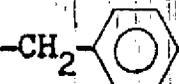
89	4-CH ₃ SO ₂ -	-CH ₂ - 	O	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.6154
90	"	-n-C ₄ H ₉	S	"	n _D ²³ 1.6135
91	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³ 1.6175
92	2-CF ₃	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³ 1.5816
93	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p. 87-89
94	"		O	-CH- CH ₃	n _D ²³ 1.5946
95	"	-CH ₂ - 	"	-CH- 1-C ₃ H ₇	n _D ²³ 1.5932
96	4-CF ₃	-C ₂ H ₅	S	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.5452
97	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p. 100-103

98	4-CF ₃		S	$\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ \\ \text{n-C}_4\text{H}_9 \end{array}$	n _D ²³ 1.5876
99	4-NO ₂	-n-C ₃ H ₇	O	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.6043
100	"	-CH ₂ CH ₂ 	S	"	n _D ²³ 1.6085
101	"	-CH ₂ 	"	"	n _D ²³ 1.6074
102	4-CN	-n-C ₄ H ₉	O	"	n _D ²³ 1.6111
103	"	-CH ₂ 	S	"	n _D ²³ 1.6093
104	2,3-Cl ₂	-CH ₂ 	O	"	n _D ²³ 1.6125
105	"	-C ₂ H ₅	S	"	m.p. 50.5-53

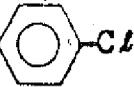
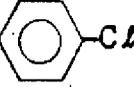
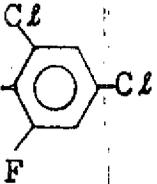
106	2,4-Cl ₂	-CH ₃	O	-CH ₂ -		n _D ²³	1.5753
107	"	-CH ₂ CH=CH ₂	"	"		n _D ²³	1.5895
108	"		"	"		n _D ²³	1.5896
109	"	"	"	"	NiCl ₂	2	m.p. 130-133
110	"	-CH ₃	S	"		n _D ²³	1.6190
111	"	-C ₂ H ₅	"	"			m.p. 65.5-68
112	"	"	"	"	p-TsOH	1	m.p. 130-133
113	"	-n-C ₃ H ₇	"	"		n _D ²³	1.5954
114	"	-i-C ₃ H ₇	"	"		n _D ²³	1.5818

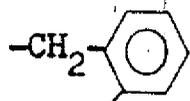
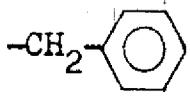
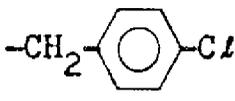
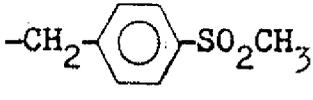
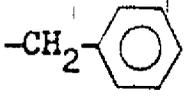
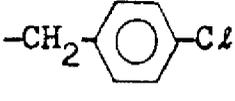
115	2,4-Cl ₂	-n-C ₄ H ₉	S	-CH ₂ -		m.p. 55-56.5
116	"	-CH ₂ CH=CH ₂	"	"		n _D ²³ 1.6223
117	"		"	"		n _D ²³ 1.5924
118	"		"	"		m.p. 91.5-93.5
119	"	"	"	"	COCl ₂	2 m.p. 162-164
120	"		"	"		n _D ²³ 1.6391
121	"		"	"		m.p. 88-89
122	"		"	"		m.p. 91-93
123	"		"	"		m.p. 88-90

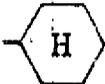
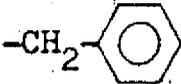
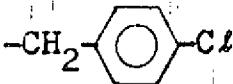
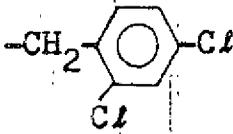
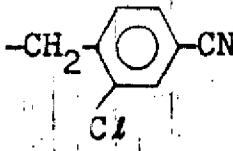
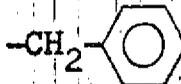
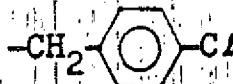
124	2,4-Cl ₂		S	-CH ₂ -		m.p. 100-101.5
125	"		"	"		m.p. 83-85
126	"		"	"		n _D ²³ 1.6088
127	"		"	"		m.p. 77-79
128	"		"	"		m.p. 101-103.5
129	"		"	"		m.p. 115-117
130	"	"	"	"	HCl	1 m.p. 158-160
131	"		"	"		m.p. 94-96.5
132	"		"	"		m.p. 85-88

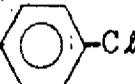
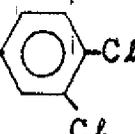
133	2,4-Cl ₂		S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6099
134	"		"	"	n _D ²³	1.6145
135	"	-C ₂ H ₅	O		n _D ²³	1.6021
136	"	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.6114
137	"		"	"	n _D ²³	1.6036
138	"	-CH ₃	S	"	m.p.	65-67
139	"	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.5950
140	"	-n-C ₃ H ₇	"	"	n _D ²³	1.5880
141	"		"	"	m.p.	66-68
142	"		"	"	m.p.	77-78.5

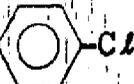
143	2,4-Cl ₂		S			1	m.p. 102-104
144	"		"	"	"		n _D ²³ 1.6031
145	"		"	"	"		m.p. 75.5-78
146	"		"	"	"		n _D ²³ 1.6198
147	"		"	"	"		n _D ²³ 1.5815
148	"	-1-C ₃ H ₇	O		"		n _D ²³ 1.6105
149	"		"	"	"		n _D ²³ 1.6023
150	"		"	"	"		n _D ²³ 1.6048

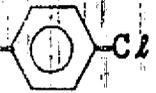
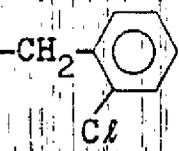
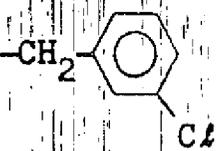
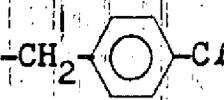
151	2,4-Cl ₂	-C ₂ H ₅	S	-CH- C ₂ H ₅	n _D ²³ 1.6015
152	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³ 1.6084
153	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³ 1.6143
154	"	-CH ₂ - 	"	-CH- n-C ₃ H ₇	n _D ²³ 1.6071
155	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³ 1.6034
156	"	"	"	-CH- sec-C ₄ H ₉	n _D ²³ 1.6056
157	2,5-Cl ₂		O	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.6087
158	"	-C ₂ H ₅	S	"	n _D ²³ 1.6037

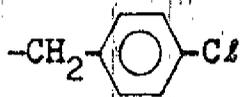
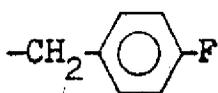
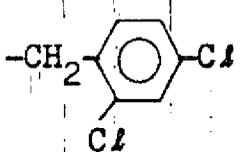
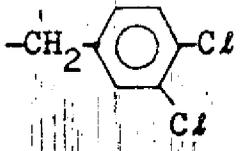
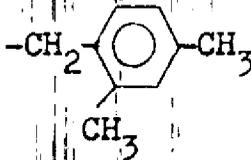
159	2,6-Cl ₂		0	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6006
		S-n-C ₃ H ₇				
160	"	-C ₂ H ₅	S	"	n _D ²³	1.5560
161	3,4-Cl ₂	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.6134
162	"		"	"	n _D ²³	1.6299
163	"	"	"	"	FeCl ₂	2 m.p. 70-72 (dec)
164	"		0		n _D ²³	1.6220
165	3,5-Cl ₂		"	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6193
166	"	-C ₂ H ₅	S	"	n _D ²³	1.6023
167	"		"	"	n _D ²³	1.6223
168	"		"	"	n _D ²³	1.6274

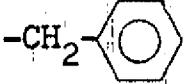
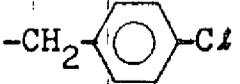
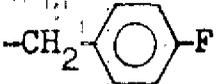
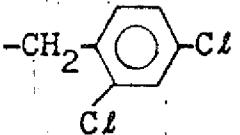
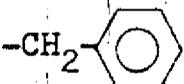
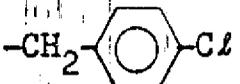
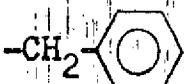
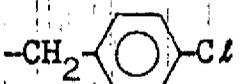
169	2,4-F ₂		O	-CH ₂ -	n _D ²³	1.5995
170	"		S	"	n _D ²³	1.5983
171	"		"	"	n _D ²³	1.5990
172	"		"	"	m.p.	94-96
173	"		O	-CH- CH ₃	n _D ²³	1.5994
174	2,4-Br ₂	-C ₂ H ₅	S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6009
175	"		"	"	m.p.	99.5-101
176	"	"	"	"	CuSO ₄	2 m.p. 101-103 (dec)
177	"		"	"	m.p.	92.5-94

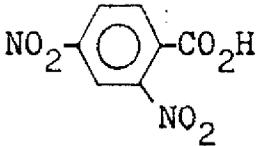
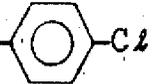
178	2-Cl, 4-Br	$-C_2H_5$	0	$-CH_2-$	n_D^{23}	1.6198
179	"	$-CH_3$	S	"	n_D^{23}	1.6310
180	"	$-C_2H_5$	"	"	n_D^{23}	1.6295
181	"	$-n-C_3H_7$	"	"	n_D^{23}	1.6274
182	"	$-CH_2-$ 	"	"	m.p.	103-104
183	"	$-CH_2-$ 	"	"	m.p.	85.5-88.5
184	"	$-CH-$  CH_3	0	$-CH-$ CH_3	n_D^{23}	1.6221
185	"	$-CH_2-$ 	S	"	n_D^{23}	1.6195
186	2-Br, 4-Cl	$-CH_2-$ 	0	$-CH_2-$	n_D^{23}	1.6231

187	2-Br, 4-Cl	-CH ₃	S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6105
188	"	-C ₂ H ₅	"	"	m.p.	55.5-57
189	"	-n-C ₃ H ₇	"	"	n _D ²³	1.6070
190	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	77-78.5
191	"	"	"	"	HCl	1 m.p. 128-131
192	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	70-72
193	"	-CH ₂ - 	O	-CH- CH ₃	n _D ²³	1.6098
194	"	-CH ₂ CH=CH ₂	"	-CH- i-C ₄ H ₉	n _D ²³	1.6152
195	2-Cl, 4-F	-CH ₃	"	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6148

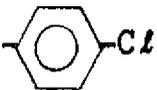
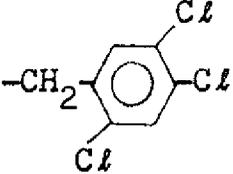
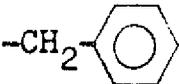
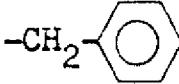
196	2-Cl,4-F		O	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6088
197	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6137
198	"	-CH ₃	S	"	m.p.	108-110
199	"	-C ₂ H ₅	"	"	m.p.	87-90
200	"	-n-C ₃ H ₇	"	"	n _D ²³	1.5716
201	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6115
202	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	76-77.5
203	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³	1.6065
204	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	59-61

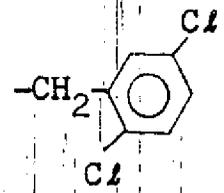
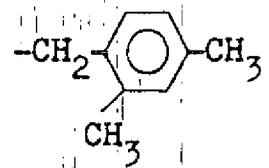
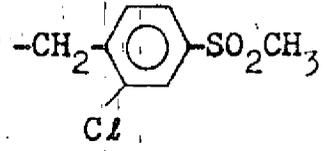
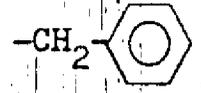
205	2-Cl, 4-F		S	-CH ₂ -	(CO ₂ H) ₂	l	m.p. 143-145
206	"		"	"	"	"	m.p. 45-48
207	"		"	"	"	"	m.p. 48-50
208	"		"	"	"	"	n _D ²³ 1.6003
209	"		"	"	"	"	m.p. 109-111
210	"		"	"	"	"	m.p. 72-75
211	"		"	"	"	"	m.p. 79-81
212	"	-t-C ₄ H ₉	0	-CH-		"	n _D ²³ 1.6006

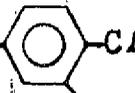
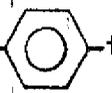
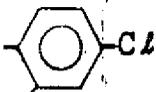
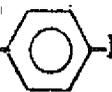
213	2-Cl, 4-F		S	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{23} 1.6142
214	"		"	"	n_D^{23} 1.6039
215	"		"	"	n_D^{23} 1.6117
216	"		"	"	m.p. 105.5-108
217	"		"	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n_D^{23} 1.5901
218	"		"	"	m.p. 79.5-81
219	"		"	$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{n-C}_3\text{H}_7 \end{array}$	n_D^{23} 1.5787
220	"		"	"	n_D^{23} 1.5875

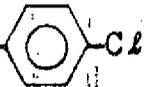
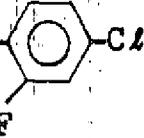
221	2-F,4-Cl	-CH ₃	O	-CH ₂ -	n_D^{23}	1.6075		
222	"	-CH-C≡CH CH ₃	"	"	n_D^{23}	1.6109		
223	"	-CH ₃	S	"	m.p.	82-84		
224	"	"	"	"		1	m.p.	84-86
225	"	-C ₂ H ₅	"	"	m.p.	60-63		
226	"	-n-C ₃ H ₇	"	"	n_D^{23}	1.6040		
227	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	57-58.5		
228	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	102-103.5		
229	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p.	62-64		

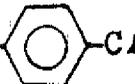
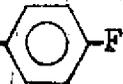
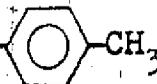
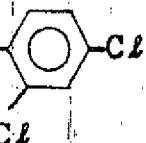
230	2-F,4-Cl		S	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.6071
231	"		"	"	n _D ²³ 1.6104
232	"		"	"	m.p. 116.5-119
233	"		"	"	m.p. 104-106
234	"		"	"	m.p. 102.5-105.5
235	"		O		n _D ²³ 1.6025
236	"		S	"	n _D ²³ 1.6114
237	"		"		n _D ²³ 1.6095

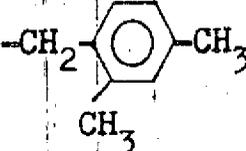
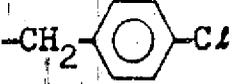
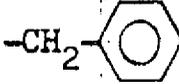
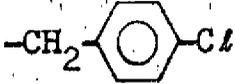
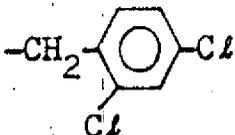
238	2-Cl,4-I		O	-CH ₂ -	n_D^{23}	1.6006
239	"	-n-C ₄ H ₉	S	"	n_D^{23}	1.5973
240	"		"	"	n_D^{23}	1.5980
241	2,4-(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	"	"	n_D^{23}	1.5791
242	"		"	"	m.p.	47-50
243	"		O	-(CH ₂) ₃ -	n_D^{23}	1.5820
244	2,6-(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ - 	"	-CH ₂ -	n_D^{23}	1.5907
245	"	-C ₂ H ₅	S	"	n_D^{23}	1.5778
246	"		"	"	n_D^{23}	1.6074

247	2,6-(CH ₃) ₂		S	-CH ₂ -		n _D ²³	1.6085
248	"	"	"	"	NiCl ₂	2	m.p. 176-178
249	"		"	"			n _D ²³ 1.6104
250	"		"	"			m.p. 103-104
251	"		"	-CH- n-C ₄ H ₉		n _D ²³	1.5993
252	2-Me, 4-Cl		O	-CH ₂ -		n _D ²³	1.5941
253	"	-C ₂ H ₅	S	"		n _D ²³	1.5959
254	"	-t-C ₄ H ₉	"	"		n _D ²³	1.6036
255	2-Cl, 4-CH ₃ O	-C ₂ H ₅	"	"		n _D ²³	1.6003

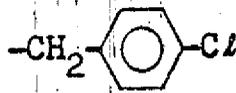
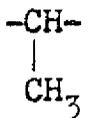
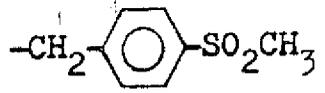
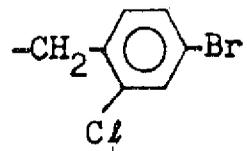
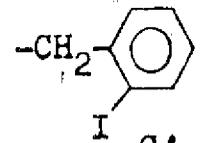
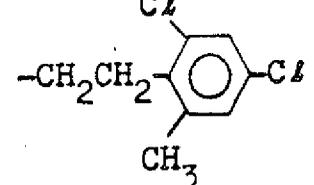
256	2-Cl, 4-CH ₃ O	$\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ 	S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6084
257	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	O	$\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n _D ²³	1.6110
258	"	-CH ₂ -	S	"	n _D ²³	1.6092
						
259	"	-CH ₂ -	"	$\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ \\ \text{n-C}_3\text{H}_7 \end{array}$	n _D ²³	1.6145
						
260	2-Br, 4-CH ₃ SO ₂ -	-CH ₂ -	O	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6082
						
261	"	$\begin{array}{c} \text{---CHC=CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	S	"	n _D ²³	1.6009
262	"		"	"	n _D ²³	1.6035
263	2-Cl, 4-CF ₃	-CH ₂ -	O	"	n _D ²³	1.5877
						

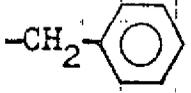
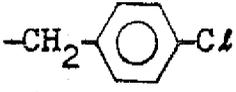
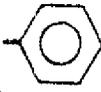
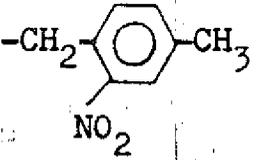
264	2-Cl, 4-CF ₃	-C ₂ H ₅	S	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.5957
265	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p. 93-95
266	"	"	"	" H ₂ SO ₄	l m.p. 149-150.5
267	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p. 91-92.5
268	"	-CH ₂ - 	"	"	m.p. 96-98
269	"	-CH ₂ - 	O	-CH- CH ₃	n _D ²³ 1.5886
270	2-CF ₃ , 4-Cl	-n-C ₃ H ₇	"	-CH ₂ -	n _D ²³ 1.5711
271	"		"	"	n _D ²³ 1.5639
272	"	-CH ₂ - 	"	"	n _D ²³ 1.5521
273	"	-CH ₃	S	"	n _D ²³ 1.5628
274	"	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³ 1.5563

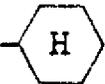
275	2-CF ₃ ,4-Cl	-n-C ₃ H ₇	S	-CH ₂ -		n _D ²³	1.5552
276	"	-i-C ₃ H ₇	"	"		n _D ²³	1.5474
277	"	-n-C ₄ H ₉	"	"		m.p.	54-55.5
278	"	-CH ₂ CH=CH ₂	"	"		n _D ²³	1.5451
279	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	59-61
280	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	45.5-48
281	"	"	"	"	(CO ₂ H) ₂	l	m.p. 200-202
282	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	49-50.5
283	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	60.5-62
284	"	-CH ₂ - 	"	"		m.p.	98.5-100

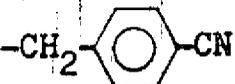
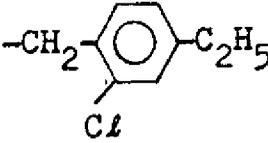
285	2-CF ₃ , 4-Cl		S	-CH ₂ -		m.p. 58-60
286	"	-CH ₃	O		n _D ²³	1.5605
287	"		"	"	n _D ²³	1.5573
288	"	-CH ₃	S	"	n _D ²³	1.5541
289	"	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.5501
290	"	-n-C ₃ H ₇	"	"	n _D ²³	1.5397
291	"	"	"	"	p-TsOH	l m.p. 102-105
292	"		"	"	n _D ²³	1.5779
293	"		"	"	n _D ²³	1.5663
294	"		"	"		m.p. 94-96

295	2-CF ₃ , 4-Cl		S		n _D ²³	1.5741
296	"		"		n _D ²³	1.5761
297	"		"	"	n _D ²³	1.5795
298	"		"		n _D ²³	1.5706
299	"		"	"	n _D ²³	1.5710
300	2-CH ₃ , 4-CF ₃	-C ₂ H ₅	"		n _D ²³	1.5621
301	"		"	"	n _D ²³	1.5830
302	"		"	"	n _D ²³	1.5776
303	2-CH ₃ , 6-NO ₂		"	"	n _D ²³	1.6053

304	2-CH ₃ , 6-NO ₂		S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6115
305	"	-n-C ₄ H ₉	O		n _D ²³	1.6097
306	"		S	"	n _D ²³	1.6131
307	2-CH ₃ , 4-CN	-i-C ₃ H ₇	O	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6129
308	"		S	"	n _D ²³	1.6086
309	2,3,4-Cl ₃	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	O	"	n _D ²³	1.6104
310	"	-C ₂ H ₅	S	"	m.p.	87.5-89.5
311	"		"	"	n _D ²³	1.6121
312	2,4,5-Cl ₃		O	"	n _D ²³	1.6076

313	2,4,5-Cl ₃	-C ₂ H ₅	S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6208
314	"	"	"	"	CuCl ₂	2 m.p. 121-122.5
315	"		"	"	n _D ²³	1.6111
316	"		"	"		m.p. 109-110.5
317	"		O	-CH- i-C ₄ H ₉	n _D ²³	1.6031
318	2,4,6-Cl ₃	-CH-C≡CH CH ₃	"	-CH ₂ -	n _D ²³	1.5946
319	"	-C ₂ H ₅	S	"	n _D ²³	1.5756
320	"		"	"	n _D ²³	1.5898
321	2,4-Cl ₂ ,5-F	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.5941

322	2,4-Cl ₂ ,5-F	-i-C ₃ H ₇	0	-CH- CH ₃	n _D ²³	1.5976
323	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	S	"	n _D ²³	1.6072
324	"	-CH ₂ -  S-n-C ₃ H ₇	"	"	n _D ²³	1.6008
325	2,4-Cl ₂ , 5-CF ₃	-C ₂ H ₅	0	-CH ₂ -	n _D ²³	1.5994
326	"		S	"	n _D ²³	1.5871
327	"	-CH ₂ -  Cl	"	"	n _D ²³	1.5914
328	2,6-Cl ₂ , 4-CH ₃ O	-CH ₂ - 	0	"	n _D ²³	1.5989
329	"	-C ₂ H ₅	S	"	n _D ²³	1.6046
330	"	"	"	"	p-TsOH	l m.p. 89-92

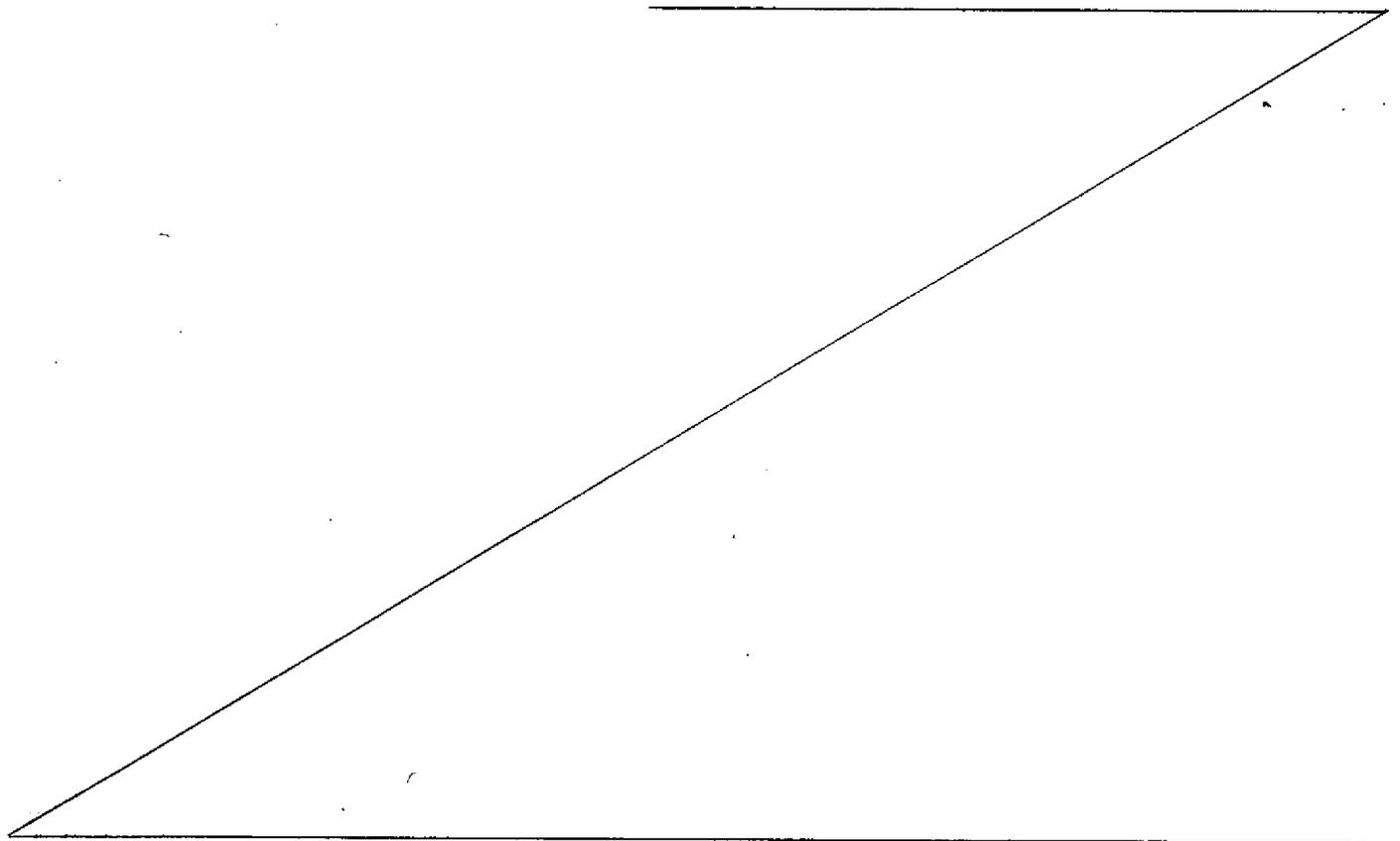
331	2,6-Cl ₂ , 4-CH ₃ O		S	-CH ₂ -	n _D ²³	1.6014
332	2,4-Cl ₂ , 6-CH ₃ O	-C ₂ H ₅	"	"	n _D ²³	1.6008
333	"		"	"	n _D ²³	1.6035
334	"	-n-C ₄ H ₉	O	-CH- CH ₃	n _D ²³	1.6109

Nota: p-TsOH indica acido p-toluenesolfonico nella tabella di cui sopra.

Se i composti di questa invenzione sono usati come fungicidi per scopi di agricoltura e orticoltura, essi possono essere usati come tali o nella forma di una composizione come polvere bagnabile, olio, liquido, emulsione, sol (preparazione fluidificabile), polvere, polvere tipo DL (esente da sedimento), piccoli granuli, granuli e simile, che può essere formulata mediante diluizione con un veicolo liquido come acqua o un solvente organico e, se necessario, mediante addizione di additivi ausiliari come agente bagnante, diffondente, disperdente, emulsionante, adesivo e simile. Il veicolo liquido utilizzabile nella formulazione comprende vari solventi come per esempio acqua, idrocarburi aromatici, idrocarburi alifatici, alcoli, esteri, chetoni, amidi acidi, dimetilsolfossido e simili. Il veicolo solido comprende polveri di minerale come argilla, talco, caolino, bentonite, terra diatomacea, carbonato di calcio, silice e simili, come anche polveri organiche come polvere di legno ed altre. Come additivi ausiliari possono essere usati, per esempio, agenti tensio-attivi non ionici, anionici, cationici ed anfoteri, acido solfonico di lignina o sali di esso, gomma, sali alifatici, un agente di ispessimento come metilcellulosa e simile.

La composizione di questa invenzione in forma di polvere bagnabile, preparazioni liquide ed emulsioni può con

tenere il composto attivo dell'invenzione in una quantità da 1 a 95% in peso, e usualmente da 2 a 75% in peso. Queste preparazioni possono essere diluite con acqua in uso per dare una preparazione acquosa contenente da 0,0001 a 10% in peso del composto attivo. Le polveri e i granuli possono contenere da 0,1 a 10% in peso dell'ingrediente attivo. Tali concentrati come olio, emulsione e sol (preparazione fluibile) possono essere applicati direttamente come la formulazione da spruzzo ad un tasso minimo di applicazione, senza essere diluiti con acqua prima dell'uso. La polvere bagnabile o altre polveri possono essere usate come tali come agente di disinfezione del seme per coprire i semi delle piante



coltivate. I semi possono anche essere immersi nella formulazione liquida che è preparata diluendo la polvere bagnabile, il sol o l'emulsione con acqua.

Quando il composto di questa invenzione viene usato come agente fungicida per impieghi in agricoltura e orticoltura, esso può essere applicato in mescolanza con insetticidi,

fungicidi, battericidi, erbicidi, regolatori della crescita della pianta ed altri, per allargare la gamma di applicabilità per la quale il composto di questa invenzione può essere usato efficacemente per gli scopi pesticidi, cioè antiparassitari, voluti. In alcuni casi, ci si può attendere sinergismo dall'uso combinato del composto di questa invenzione con altri pesticidi.

Esempi di fungicidi e battericidi che possono essere usati in mescolanza con i composti di questa invenzione comprendono i seguenti:

Fungicidi carbammati come 3,3'-etilenebis(tetraidro-4,6-dimetil-2H-1,3,5-tiadiazina-2-tione), etilenebis(ditiocarbammato) di zinco o manganese, bis(dimetilditiocarbamoil) disolfuro, propilenebis(ditiocarbammato) di zinco, bis(dimetilditiocarbamoil)etilenediammina; dimetilditiocarbammato di nichel, 1-(butilcarbamoil)-2-benzimidazolocarbammato di metile, 1,2-bis(3-metossicarbonil-2-tioureido)benzene, 1-isopropilcarbamoil-3-(3,5-diclorofenil)idantoina, N-idrossimetil-N-metilditiocarbammato di potassio e

5-metil-10-butossicarbonilammino-10,11-deidrodibenzo
(b,f)azepina; fungicidi di piridina come bis(1-idrossi-
2(1H)piridinationato) di zinco e 2-piridintiol-1-ossido
organico
sale di sodio; fungicidi di fosforo/come 0,0-diisopropil-
S-benzilfosforotioato e O-etil-S,S-difenilditiofosfato;
fungicidi di ftalimide come N-(2,6-dietilfenil)ftalimide
e N-(2,6-dietilfenil)-4-metilftalimide; fungicidi di
dicarbossiimide come N-triclorometiltio-4-cicloesene-
1,2-dicarbossiimide e N-tetracloroetiltio-4-cicloesene-
1,2-dicarbossiimide; fungicidi di ossatina come 5,6-
diidro-2-metil-1,4-ossatina-3-carbossanilido-4,4-diossido
e 5,6-diidro-2-metil-1,4-ossatina-3-carbossanilide; fungi-
cidi di naftochinone come 2,3-dicloro-1,4-naftochinone,
2-ossi-3-cloro-1,4-naftochinone solfato di rame; pentacloro-
nitrobenzene; 1,4-dicloro-2,5-dimetossibenzene; 5-metil-
s-triazol(3,4-b)benzotiazolo; 2-(tiocianometiltio)benzotiazolo;
3-idrossi-5-metilisoossazolo; acido N-2,3-diclorofenilte-
tracloroftalammico; 5-etossi-3-triclorometil-1,2,4-tiadiazolo;
2,4-dicloro-6-(0-cloroanilino)-1,3,5-triazina; 2,3-diciano-
1,4-ditioantrachinone; 8-chinolinato di rame; poliossina;
validamicina; cicloesimide; metanoarsonato di ferro;
malonato di diisopropil-1,3-ditiolano-2-iridene; 3-allilossi-
1,2-benzoisotiazol-1,1-diossido; kasugamicina; Blastocidina S;
4,5,6,7-tetracloroftalide; 3-(3,5-diclorofenil)-5-etenil-
5-metilossazolizina-2,4-dione; N-(3,5-diclorofenil)-1,2-

dimetilciclopropano-1,2-dicarbossiimmide; S-n-butyl-5'-
 para-t-butylbenzil-N-3-piridilditiocarbonilimmidato;
 4-clorofenossi-3,3-dimetil-1-(1H,1,3,4-triazol-1-il)-2-
 butanone; metil-D,L-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(2'-metossiacetil)
 alaninato; N-propil-N-[2-(2,4,6-triclorofenossi)etil]imidazol-
 1-carbossammide; N-(3,5-diclorofenil)succinimmide; tetra-
 cloroisofalonnitrile; 2-dimetilammino-4-metil-5-n-butyl-
 6-idrossi-pirimidina; 2,6-dicloro-4-nitroanilina; 3-metil-
 4-clorobenzotiazol-2-one; 1,2,5,6-tetraidro-4H-pirrolo-
 [3,2,1-i,j]chinolina-2-one; 3'-isopropossi-2-metilbenzanilide;
 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-etil-1,3-diossorano-2-ilmetil]-
 1H,1,2,4-triazolo; 1,2-benzisotiazolina-3-one; cloruro di
 rame basico; solfato di rame basico; N'-diclorofluorometiltio-
 N,N-dimetil-N-fenilsolfammide; idrocloruro etil-N-(3-dimetil-
 aminopropil)tiocarbammato; piomicina; S,S-6-metilchinossalina-
 2,3-diilditiocarbonato; complesso di zinco e maneb;
 bis(dimetilditiocarbammato), dizinco etilenebis (ditiocar-
 bammato).

Esempi di regolatori della crescita della pianta, erbicidi ed
 insetticidi che possono essere usati in combinazione con i
 composti di questa invenzione comprendono i seguenti:-
 regolatori della crescita della pianta di isourea come
 N-metossicarbonil-N'-4-metilfenilcarbamoiletilisourea e
 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-etossicarbonil-2-metilisourea;
 un altro tipo di regolatori della crescita della pianta

come naftalene-acetato d' sodio, 1,2-diidropiridazina-3,6-dione e gibberelline; erbicidi di triazina come 2-metiltio-4,6-bisetilammino-1,3,5-triazina, 2-cloro-4,6-bisetilammino-1,3,5-triazina, 2-metossi-4-etilammino-6-isopropilammino-1,3,5-triazina, 2-cloro-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina, 2-metiltio-4,6-bis(isopropilammino)-s-triazina e 2-metiltio-4-etilammino-6-isopropilammino-s-triazina; erbicidi fenossi come l' acido 2,4-diclorofenossiacetico e i metil-, etil- e butilesteri di questo, l' acido 2-cloro-4-metilfenossiacetico, l' acido 4-cloro-2-metilfenossiacetico e etil-2-metil-4-clorofenossibutilato; erbicidi di difenilettere come 2,4,6-triclorofenil-4'-nitrofenilettere, 2,4-diclorofenil-4'-nitrofenilettere e 3,5-dimetilfenil-4'-nitrofenilettere; erbicidi di urea come 3-(3,4-diclorofenil)-1-metossi-1-metil urea, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea e 3-(4-clorofenil)-1,1-dimetil urea; erbicidi carbammati come 3-metossicarbonilamminofenil-N-(3-metilfenil)carbammato, isopropil-N-(3-clorofenil)carbammato e metil-N-(3,4'-diclorofenil)carbammato; erbicidi di uracile come 5-bromo-3-sec-butil-6-metiluracile e 1-cicloesil-3,5-propileneuracile; erbicidi tiolcarbammati come S-(4-clorobenzil)-N,N-dietiltiolcarbammato, S-etil-N-cicloesil-N-etiltiolcarbammato e S-etil-esaidro-1H-azepina-1-carbotioato e S-etil-N,N-din-propiltiocarbammato; erbicidi di piridinio come dicloruro di 1,1'-dimetil-4,4'-bispiridinio; erbicidi fosforici come

N-(fosfonometil)glicina; erbicidi di anilina come
 α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-disopropil-p-toluidi
 na, 4-(metilsolfonil)-2,6-dinitro-N,N-dipropil-anilina
 e N³, N³-dietil-2,4-dinitro-6-trifluorometil-1,3-fenile
 ne diammina; erbicidi di anilide acida come 2-cloro-2',6'-
 -dietil-N-(butossimetil)acetoanilide, 2-cloro-2',6'-
 -dietil-N-(metossimetil)acetoanilide, e 3,4-dicloro-
 propioneanilide; erbicidi di pirazolo come 1,3-dimetil-
 -4-(2,4-diclorobenzoil)-5-idrossipirazolo e 1,3-dimetil-
 -4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(p-toluenesolfonilossi)pirazo
 lo; 5-tert-butil-3-(2,4-dicloro-5-isopropossifenil)-
 -1,3,4-ossadiazolina-2-one; 2- [N-isopropil, N-(4-cloro-
 fenil)carbamoil] -4-cloro-5-metil-4-isoossazolina-3-one;
 3-isopropil-benzo-2-tia-1,3-diazinone-(4)-2,4-diossido e
 3-(2-metilfenossi) piridazina; insetticidi fosforici come
 O,O-dietil O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil)fosforo-
 tioato, O,O-dietil S-2- [(etiltio)etil] fosforoditioato,
 O,O-dimetil O-(3-metil-4-nitrofenil)tiofosfato, O,O-di-
 metil S-(N-metilcarbamoilmetil) fosforoditioato, O,O-di-
 metil S-(N-metil-N-formilcarbamoilmetil) fosforoditioato,
 O,O-dimetil S-2- [(etiltio)etil] fosforo-ditioato, O,O-die-
 til S-2- [(etiltio)etil] fosforoditioato, O,O-dimetil-1-
 -idrossi-2,2,2-tricloroetilfosfonato, O,O-dietil

O-(5-fenil-3-isoossazolil)fosforotioato, O,O-dimetil O-(2,5-dicloro-4-bromofenil)fosfontioato, O,O-dimetil O-(3-metil-4-metilmercaptofenil)tiofosfato, O-etil O-p-cianofenil fenilfosforotioato, O,O-dimetil-S-(1,2-dicarboetossietil)fosforoditioato, 2-cloro-(2,4,5-triclorofenil)vinildimetil fosfato, 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)vinildimetil fosfato, O,O-dimetil O-p-cianofenil fosfontioato, 2,2-diclorovinil dimetil fosfato, O,O-dietil O-2,4-diclorofenil fosforotioato, etil mercaptofenilacetato O,O-dimetil fosforditioato, S-[(6-cloro-2-osso-3-benzoossazolinil)metil]O,O-dietil fosforoditioato, 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)vinil dietilfosfato, O,O-dietil O-(3-osso-2-fenil-2H-piridazina-6-il) fosfontioato, O,O-dimetil S-(1-metil-2-etilsolfonil)-etil fosforotiolato, O,O-dimetil S-ftalimidometil fosforoditioato, O,O-dietil S-(N-etossi-carbonil-N-metilcarbomoilmetil)fosforoditioato, O,O-dimetil S-[2-metossi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-(4)-metil] ditiofosfato, 2-metossi-4H-1,3,2-benzoossafosforina 2-solfuro, O,O-dietil O-(3,5,6-tricloro-2-piridil)fosforotioato, O-etil O-2,4-diclorofenil tionobenzene fosfonato, S-[4,6-diamminos-triazina-2-il-metil]O,O-dimetil fosforoditioato, O-etil O-p-nitrofenil fenil fosfontioato, O,S-dimetil N-acetil fosforoamidotioato, 2-dietilammino-6-metilpirimidina-4-il-dietilfosforotionato, 2-dietilammino-6-metilpirimidina-4-il-dimetilfosforotionato, O,O-dietil O-N-(metilsolfonil) fenil fosforotioato, O-etil S-propil O-2,4-diclorofenil

fosforoditioato e ammidie di cis-3-(dimetossifosfinos
 si)N-metil-cis-crotone; insetticidi carbammati come
 1-naftil N-metilcarbammato, S-metil N- [metilcarba-
 moilossi] tioacetoimmidato, m-tolil metilcarbammato,
 3,4-xilil metilcarbammato, 3,5-xilil metilcarbammato,
 2-sec-butilfenil N-metilcarbammato, 2,3-diidro-2,2-di
 metil-7-benzofuranilmetilcarbammato, 2-isopropossifenil
 N-metilcarbammato, cloridrato di 1,3-bis(carbamioiltio)-
 -2-(N,N-dimetilammino)propano e 2-dietilammino-6-metil
 pirimidina-4-il-dimetilcarbammato; ed altri insettici-
 di come cloridrato di N,N-dimetil N'-(2-metil-4-cloro
 fenil)formamidina, solfato di nicotina, milbemicina,
 6-metil-2,3-chinossalinaditiociclica S,S-ditiocarbonato,
 2,4-dinitro-6-sec-butilfenil dimetilacrilato, 1,1-bis(p-
 -clorofenil) 2,2,2-tricloroetanolo, 2-(p-tert-butilfenos
 si)isopropil-2'-cloroetilsolfito, azossibenzene, di-(p-clo
 rofenil)-ciclopropil carbinolo, ossido di di [tri(2,2-di
 metil-2-feniletile)stagno] , 1-(4-clorofenil)-3-(2,6-di-
 fluorobenzoil) urea e S-tricloroesilstagno O,O-diisopro-
 pilfosforoditioato. Il composto di questa invenzione può
 anche essere mescolato con fertilizzanti.

Gli Esempi che seguono illustrano i procedimenti per
 preparare le composizioni fungicide di utilità in agricol-
 tura ed orticoltura secondo questa invenzione ma non sono
 limitative di questa invenzione. Negli Esempi seguenti le

"parti" sono date in peso.

Esempio 14 Polvere bagnabile

20 parti del Composto No. 123, 5 parti di alchilaril_l eteri di poliossietilene, 3 parti di lignin-solfonato di calcio e 72 parti di terra diatomacea furono mescolate in_lsieme e macinate uniformemente per dare una polvere bagna_lbile contenente il 20% in peso del composto ingrediente attivo.

Esempio 15 Concentrato emulsionabile

30 parti del Composto No. 38, 50 parti di xilene e 20 parti di alchilarileteri di poliossietilene furono me_lscolate insieme per fare una dissoluzione uniforme, producendo un concentrato emulsionabile contenente il 30% in peso del composto ingrediente attivo.

Esempio 16 Formulazione oleosa

50 parti del Composto No. 206 e 50 parti di cellosolve di etile furono mescolate insieme per fare una dissoluzione uniforme, producendo una formulazione oleosa contenente il 50% in peso del composto ingrediente attivo.

Esempio 17 Sol(polvere fluibile)

40 parti di Composto No. 316 finemente diviso avente dimensione di particella di non più di 10 microns, 2 parti di laurilsolfato, 2 parti di alchilnaftalene solfonato di sodio, 1 parte di idrossipropilcellulosa e 55 parti di acqua furono mescolate insieme uniformemente per dare un

sol. contenente il 40% in peso del composto ingrediente attivo.

Esempio 18 Polvere spargibile

0,5 parti del Composto No. 280, 0,5 parti di silice finemente divisa, 0,5 parti di stearato di calcio, 50 parti di argilla e 48,5 parti di talco furono mescolate insieme e macinate uniformemente per dare una polvere spargibile contenente l'1% del composto ingrediente attivo.

Esempio 19 Granuli

3 parti del Composto No. 117, 1 parte di ligninsolfonato di calcio, 30 parti di bentonite e 66 parti di argilla furono mescolate insieme e macinate uniformemente. La miscela polverulenta ottenuta fu granulata con l'aggiunta di acqua, seguita da essiccazione e vagliatura. Si ottennero granuli contenenti il 3% del composto ingrediente attivo.

Prova 1

Prove di controllo della ruggine fogliare nel grano (per il trattamento preventivo).

Piante di grano (varietà: Norin No. 61) furono coltivate nel terreno in vasi porosi di 9 cm di diametro in una serra. Allo stadio della prima vera foglia, le piante di grano furono spruzzate con la composizione in prova che fu preparata diluendo la polvere bagnabile del-

l'Esempio 14 con acqua ad una concentrazione predeterminata del composto attivo. Il tasso di applicazione della composizione spruzzata fu di 20 ml per tre vasi. Un giorno dopo il trattamento, il fogliame trattato fu inoculato con una sospensione di uredospore della ruggine fogliare ad una densità dell'inoculo tale che il numero delle uredospore inoculate sulla foglia osservate nel campo visivo di un microscopio (150 ingrandimenti) ammontava a circa 50. La sospensione di spore usata fu preparata sospendendo le uredospore che erano state prodotte precedentemente su altre foglie di grano, in un volume di acqua sterilizzata contenente 50 ppm. di "Tween 20" (un nome registrato del monolaurato di poliossietilen-sorbitano, un prodotto della Kao Atlas Co.). Le piante di grano inoculate con spore furono incubate per una notte intera in una stanza con elevata umidità a 20°C e quindi trasferite in una serra a 20°C in cui l'ambiente era appropriato per permettere all'infezione di aver luogo. 10 giorni dopo l'inoculazione, le piante di grano infette furono tolte dalla serra per valutare il grado di sviluppo della malattia. A questo scopo, fu accertato il numero degli uredosori per foglia e fu valutato il grado di controllo (%) secondo l'equazione data più avanti. Il grado di fitotossicità del composto in prova verso la pianta del grano fu accertato secondo la sottomenzionata classificazione. Le

UFF. TECN. ING. A. MANFREDI

prove furono condotte con tre repliche per un particolare valore della concentrazione del composto in prova, e fu calcolata la media del grado valutato di controllo (%). I risultati di prova sono indicati nella Tabella 2 seguente.

$$\text{Controllo (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Numero di uredosori in zona trattata}}{\text{Numero di uredosori in zona non trattata}} \right) \times 100$$

Gradi per la valutazione della fitotossicità

- 5 --- Severissimo
- 4 --- Severo
- 3 --- Forte
- 2 --- Leggero
- 1 --- Leggerissimo
- 0 --- Nessuno

Prova 2

Prove di controllo del mal bianco nel cetriolo.

Piante di cetriolo (varietà: Sagami-Hanjiro) furono coltivate nel terreno in vasi porosi di 9 cm di diametro dentro una serra. Allo stadio della prima vera foglia, le piantine di cetriolo furono spruzzate con 10 ml per vaso della composizione in prova che fu preparata diluendo il concentrato emulsionabile dell'Esempio 15 con acqua ad una concentrazione predeterminata del composto attivo. Le piante di cetriolo trattate furono fatte riposare tutta una notte e quindi spruzzate per inoculazione con una

sospensione di spore di funghi del mal bianco del cetriolo. 10 giorni dopo l'inoculazione, fu accertato il tasso (%) dell'area del sintomo sulle foglie infettate, e fu valutato il grado di controllo (%) secondo la sottoindicata equazione. Il grado di fitotossicità del composto in prova verso la pianta di cetriolo fu stimato per mezzo della stessa classificazione come nella prova 1. Le prove furono condotte con tre repliche. I risultati sono dati in Tabella 2.

$$\text{Controllo (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Tasso dell'area di sintomo in zona trattata}}{\text{Tasso dell'area di sintomo in zona non trattata}} \right) \times 100$$

TABELLA 2

Controllo (%)

Composto No.	Concentrazione del composto ingrediente attivo spruzzato (ppm)			
	Ruggine fogliare del grano	Malbianco del cetriolo	Fitotossicità	
	50	50	Grano	Cetriolo
1	88	92	0	0
2	91	96	"	"
3	89	100	"	"
4	100	100	"	"
5	98	100	"	"
6	100	84	"	"
7	92	83	"	"
8	96	83	"	"
9	89	84	"	"
10	96	86	"	"
11	95	99	"	"
12	100	94	"	"
13	89	89	"	"
14	93	99	"	"
15	85	89	"	"
16	83	86	"	"
17	92	100	"	"
18	90	87	"	"
19	98	100	"	"
20	100	100	"	"
21	93	85	"	"
22	98	87	"	"

23	87	100	0	0
24	83	89	"	"
25	98	88	"	"
26	96	90	"	"
27	99	94	"	"
28	92	98	"	"
29	95	94	"	"
30	85	88	"	"
31	87	86	"	"
32	90	89	"	"
33	91	100	"	"
34	90	88	"	"
35	87	88	"	"
36	89	89	"	"
37	91	83	"	"
38	100	100	"	"
39	100	99	"	"
40	100	83	"	"
41	97	88	"	"
42	99	86	"	"
43	98	83	"	"
44	98	86	"	"
45	89	85	"	"
46	100	86	"	"
47	94	85	"	"
48	92	90	"	"

49	84	87	0	0
50	86	83	"	"
51	89	83	"	"
52	83	88	"	"
53	87	90	"	"
54	91	83	"	"
55	92	83	"	"
56	85	84	"	"
57	86	86	"	"
58	88	89	"	"
59	89	91	"	"
60	90	96	"	"
61	91	90	"	"
62	92	83	"	"
63	94	85	"	"
64	87	86	"	"
65	98	83	"	"
66	92	84	"	"
67	99	96	"	"
68	85	90	"	"
69	86	91	"	"
70	90	86	"	"
71	93	85	"	"
72	94	83	"	"
73	90	98	"	"
74	87	96	"	"

75	92	85	0	0
76	87	83	"	"
77	85	86	"	"
78	87	89	"	"
79	92	87	"	"
80	94	89	"	"
81	88	87	"	"
82	99	99	"	"
83	100	100	"	"
84	85	92	"	"
85	85	90	"	"
86	84	85	"	"
87	83	86	"	"
88	89	91	"	"
89	84	87	"	"
90	85	99	"	"
91	90	96	"	"
92	86	98	"	"
93	88	100	"	"
94	92	89	"	"
95	93	90	"	"
96	98	83	"	"
97	85	83	"	"
98	87	85	"	"
99	91	87	"	"
100	93	86	"	"

101	96	91	0	0
102	92	90	"	"
103	89	93	"	"
104	96	91	"	"
105	85	89	"	"
106	100	100	"	"
107	94	98	"	"
108	88	100	"	"
109	86	100	"	"
110	96	90	"	"
111	100	100	"	"
112	98	98	"	"
113	97	100	"	"
114	90	93	"	"
115	95	94	"	"
116	94	100	"	"
117	88	89	"	"
118	93	87	"	"
119	95	84	"	"
120	90	90	"	"
121	100	100	"	"
122	89	98	"	"
123	100	100	"	"
124	98	100	"	"
125	98	100	"	"
126	86	100	"	"

127	100	100	0	0
128	97	96	"	"
129	99	100	"	"
130	98	100	"	"
131	86	87	"	"
132	100	100	"	"
133	83	90	"	"
134	90	85	"	"
135	99	99	"	"
136	96	96	"	"
137	98	98	"	"
138	92	83	"	"
139	89	100	"	"
140	87	100	"	"
141	100	100	"	"
142	100	100	"	"
143	100	100	"	"
144	98	100	"	"
145	100	100	"	"
146	100	100	"	"
147	99	100	"	"
148	89	87	"	"
149	91	94	"	"
150	90	92	"	"
151	98	89	"	"
152	100	100	"	"

153	100	100	0	0
154	97	100	"	"
155	100	100	"	"
156	98	100	"	"
157	92	90	"	"
158	87	86	"	"
159	91	89	"	"
160	85	87	"	"
161	83	86	"	"
162	87	86	"	"
163	90	85	"	"
164	86	87	"	"
165	98	99	"	"
166	97	92	"	"
167	91	96	"	"
168	94	98	"	"
169	86	86	"	"
170	99	84	"	"
171	100	89	"	"
172	97	86	"	"
173	90	90	"	"
174	94	100	"	"
175	99	100	"	"
176	97	98	"	"
177	100	100	"	"
178	83	93	"	"

179	91	91	0	0
180	86	98	"	"
181	92	100	"	"
182	100	100	"	"
183	100	100	"	"
184	87	84	"	"
185	100	99	"	"
186	91	89	"	"
187	93	92	"	"
188	89	100	"	"
189	98	100	"	"
190	100	100	"	"
191	100	100	"	"
192	100	100	"	"
193	97	91	"	"
194	90	87	"	"
195	94	90	"	"
196	98	88	"	"
197	100	85	"	"
198	94	84	"	"
199	88	93	"	"
200	95	96	"	"
201	100	100	"	"
202	86	87	"	"
203	87	89	"	"
204	100	100	"	"

205	100	100	0	0
206	100	98	"	"
207	98	99	"	"
208	94	88	"	"
209	100	83	"	"
210	86	100	"	"
211	99	94	"	"
212	94	98	"	"
213	93	86	"	"
214	100	86	"	"
215	98	96	"	"
216	96	100	"	"
217	94	97	"	"
218	100	100	"	"
219	92	98	"	"
220	100	99	"	"
221	87	86	"	"
222	86	89	"	"
223	93	90	"	"
224	90	91	"	"
225	90	92	"	"
226	92	91	"	"
227	98	100	"	"
228	100	100	"	"
229	99	99	"	"
230	96	92	"	"

231	96	98	0	0
232	98	99	"	"
233	87	100	"	"
234	94	98	"	"
235	88	89	"	"
236	98	92	"	"
237	83	87	"	"
238	86	85	"	"
239	89	90	"	"
240	88	92	"	"
241	87	84	"	"
242	90	96	"	"
243	83	90	"	"
244	88	92	"	"
245	87	88	"	"
246	98	100	"	"
247	100	100	"	"
248	100	100	"	"
249	100	99	"	"
250	100	92	"	"
251	89	87	"	"
252	84	83	"	"
253	83	89	"	"
254	86	95	"	"
255	83	86	"	"
256	82	82	"	"

257	85	86	0	0
258	87	87	"	"
259	98	94	"	"
260	86	86	"	"
261	85	89	"	"
262	84	94	"	"
263	85	100	"	"
264	98	99	"	"
265	96	100	"	"
266	98	100	"	"
267	100	100	"	"
268	100	100	"	"
269	86	98	"	"
270	89	90	"	"
271	91	88	"	"
272	93	100	"	"
273	85	95	"	"
274	86	94	"	"
275	94	100	"	"
276	92	99	"	"
277	92	100	"	"
278	94	100	"	"
279	90	100	"	"
280	100	100	"	"
281	100	100	"	"
282	100	100	"	"

283	100	100	0	0
284	100	100	"	"
285	100	100	"	"
286	87	94	"	"
287	94	98	"	"
288	96	85	"	"
289	92	98	"	"
290	100	100	"	"
291	100	99	"	"
292	97	100	"	"
293	100	100	"	"
294	100	100	"	"
295	100	100	"	"
296	96	98	"	"
297	98	98	"	"
298	93	94	"	"
299	100	98	"	"
300	98	87	"	"
301	95	92	"	"
302	100	93	"	"
303	95	89	"	"
304	100	94	"	"
305	83	86	"	"
306	87	89	"	"
307	89	86	"	"
308	91	88	"	"

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

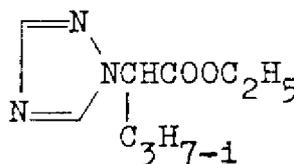
309	84	85	0	0
310	83	87	"	"
311	85	84	"	"
312	83	91	"	"
313	89	100	"	"
314	85	100	"	"
315	96	100	"	"
316	100	100	"	"
317	83	88	"	"
318	85	95	"	"
319	85	91	"	"
320	86	90	"	"
321	83	100	"	"
322	85	93	"	"
323	87	99	"	"
324	89	92	"	"
325	83	96	"	"
326	85	95	"	"
327	85	93	"	"
328	87	87	"	"
329	86	87	"	"
330	84	89	"	"
331	82	89	"	"
332	83	86	"	"
333	87	88	"	"
334	90	90	"	"

DEF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Composto comparativo A	16	21	0	0
" B	38	63	"	"
" C	0	28	"	"
" D	82	-	"	-
" E	-	83	-	"
<hr/>				
Nessun trattamento	0	0	-	-
<hr/>				

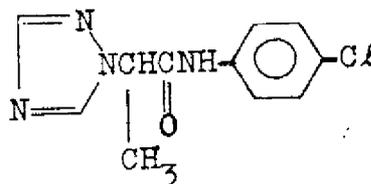
Note:

Composto comparativo A:



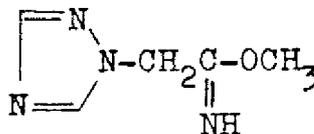
(un composto descritto nella pre-pubblicazione di domanda di brevetto giapponese "Kokai" Sho 52-27767 non esaminata)

Composto comparativo B:



(un composto descritto nella pre-pubblicazione di domanda di brevetto giapponese "Kokai" Sho 52-27767 non esaminata)

Composto comparativo C:



(un composto descritto nella pre-pubblicazione di domanda di brevetto giapponese "Kokai" Sho 52-27767 non esaminata)

- Composto comparativo D: Sale di manganese di-etilene-
bis(acido ditiocarbamico)
(noto sotto il nome depositato
di "Manneb")
- Composto comparativo E: S,S-6-metilchinossalina-2,3-
di-il-estere dell'acido
ditiocarboneo (noto sotto il
nome depositato di "Chinometio
nato")

Prova 3

Prove per controllare la ruggine fogliare nel grano
(per trattamento preventivo quando il composto in prova
è applicato a basse concentrazioni).

Gli effetti dei composti in prova contro la malattia
della ruggine fogliare nel grano furono valutati nello
stesso modo come nella prova 1, mentre i composti in pro-
va erano applicati a basse concentrazioni. I risultati
sono dati nelle Tabelle 3 e 4.

TABELLA 3

Composto No.	Controllo (%)		
	Concentrazione del composto ingrediente attivo spruzzato (ppm)		
	25	12.5	6.25
6	99	92	88
12	95	97	98
20	98	94	90
38	100	95	90
39	93	91	86
40	90	89	82
46	98	92	89
83	92	90	87
106	92	87	84
111	87	78	73
112	84	80	70
121	98	91	81
123	98	100	100
124	95	92	90
127	96	98	98
129	95	91	82
130	96	94	83
132	96	92	95
135	92	87	78
141	100	99	97
142	100	99	100

143	99	94	90
145	99	90	71
146	94	87	73
147	96	89	78
151	92	84	71
152	100	83	68
153	100	92	87
155	91	82	70
171	91	86	81
177	98	100	100
182	95	96	93
183	96	98	100
185	97	94	89
190	98	99	97
191	97	93	89
192	97	98	99
197	92	87	73
201	96	95	98
204	97	99	100
205	96	98	95
206	96	97	99
211	96	92	90
214	94	92	86
215	93	93	85
218	91	83	69
220	94	90	81

236		92	87	68
247		99	91	84
248		98	94	87
249		100	90	77
250		97	84	80
267		95	98	99
268		97	94	84
280		97	99	99
281		99	98	96
283		95	85	67
284		100	92	87
285		98	95	90
290		98	91	79
291		95	92	81
293		100	99	100
294		96	93	90
295		100	90	87
299		95	90	84
302		91	83	76
304		94	90	81
316		97	97	95
<hr/>				
Composto A comparativo		7	0	0
"	B	12	5	0
"	C	0	0	0
"	D	65	46	18
<hr/>				

TABELLA 4

Composto No.	Controllo (%)		
	Concentrazione del composto ingrediente attivo spruzzato (ppm)		
	<u>3.13</u>	<u>1.56</u>	<u>0.78</u>
12	94	96	87
38	85	82	75
121	80	73	68
123	98	89	89
124	85	82	76
127	95	95	87
141	87	86	78
142	98	97	81
177	98	97	89
183	97	95	87
190	98	92	79
192	95	94	83
201	95	92	82
204	98	96	95
205	94	90	87
206	93	87	79
267	97	90	81
280	98	95	94
281	96	90	89
293	94	85	80
316	92	86	81

Composto comparativo A	0	0	0
Composto comparativo B	0	0	0
Composto comparativo C	0	0	0
Composto comparativo D	7	0	0

Prova 4

Prove per controllare la ruggine fogliare nel grano (per trattamento curativo).

Furono ripetuti i procedimenti della prova 1, eccetto che lo spruzzamento della composizione in prova fu fatto un giorno dopo l'inoculazione dei funghi della ruggine fogliare del grano. I risultati sono indicati nella Tabella 5 seguente.

TABELLA 5

<u>Composto N°</u>	<u>Concentrazione del composto in prova spruzzato (ppm)</u>	<u>Controllo (%)</u>	<u>Fitotos= sicità</u>
4	50	92	0
6	"	100	"
12	"	100	"
19	"	98	"
20	"	100	"
38	"	100	"
39	"	99	"
46	"	98	"
83	"	98	"
106	"	98	"
111	"	100	"
112	"	95	"
121	"	100	"
123	"	100	"
124	"	98	"
125	"	91	"
127	"	100	"
129	"	94	"
132	"	93	"
135	"	93	"
141	"	100	"
142	"	100	"
143	"	100	"

145	50	100	0
146	"	100	"
147	"	97	"
152	"	100	"
153	"	100	"
155	"	100	"
171	"	99	"
175	"	92	"
177	"	100	"
182	"	94	"
183	"	100	"
185	"	100	"
190	"	100	"
191	"	99	"
192	"	100	"
201	"	100	"
204	"	100	"
205	"	100	"
206	"	100	"
214	"	96	"
228	"	97	"
236	"	95	"
247	"	100	"
248	"	94	"
249	"	100	"
250	"	95	"

267		50	100	0
268		"	97	"
279		"	92	"
280		"	100	"
281		"	100	"
283		"	92	"
284		"	100	"
285		"	100	"
290		"	94	"
291		"	92	"
292		"	93	"
293		"	95	"
294		"	98	"
295		"	100	"
299		"	92	"
304		"	99	"
316		"	98	"
<hr/>				
Composto	A	"	10	"
comparativo				
"	B	"	23	"
"	C	"	0	"
"	D	"	36	"
<hr/>				
Nessun trattamento		-	0	-
<hr/>				

Prova 5

Prove per controllare il mal bianco nel cetriolo (quando il composto in prova fu applicato a basse concentrazioni).

Gli effetti dei composti in prova per controllare la malattia del mal bianco nel cetriolo furono valutati nello stesso modo come nella prova 2. I risultati sono tabulati nella Tabella 6 che segue.

TABELLA 6

<u>Composto N°</u>	<u>Controllo (%)</u>		
	<u>Concentrazione del composto in prova spruzzato (ppm)</u>		
	<u>20</u>	<u>5</u>	<u>1.25</u>
3	100	70	66
17	96	81	62
19	98	82	76
23	100	100	83
83	95	84	63
93	100	98	83
106	100	92	74
108	100	99	64
113	100	81	66
121	100	100	94
123	100	95	91
124	100	94	84
125	100	99	78
129	100	100	100
130	100	99	96
132	100	100	100
141	100	95	80
142	100	100	87
152	100	100	62
154	100	83	68

155	100	92	73
168	90	74	61
177	100	100	89
188	100	97	93
189	100	67	61
192	100	85	85
204	98	81	73
205	95	79	75
210	100	97	91
216	100	81	74
218	100	92	84
220	94	83	70
227	100	92	81
228	100	92	67
229	98	73	67
233	100	99	75
247	100	100	100
248	100	94	89
263	91	79	62
265	100	96	82
266	99	98	85
267	100	98	79
272	96	84	73
279	100	100	97
280	100	100	100
281	100	100	97

282		100	98	92
283		100	100	89
284		100	100	98
285		100	100	100
292		100	100	86
293		100	100	97
294		100	90	82
295		99	97	89
315		100	88	92
316		100	100	95
321		100	99	68
<hr/>				
Composto	A	15	0	0
comparativo				
"	B	38	16	0
"	C	18	0	0
"	E	63	21	0
<hr/>				

Prova 6

Prove per controllare la elmintosporiosi nel riso.

Piante di riso acquatico (varietà: Asahi) furono coltivate in vasi porosi di 9 cm di diametro dentro una serra. Allo stadio della quarta vera foglia, le piante di riso furono spruzzate con la composizione in prova che fu preparata diluendo la polvere bagnabile dell'Esempio 14 con acqua ad una concentrazione predeterminata del composto attivo. Un giorno dopo il trattamento, le piante di riso trattate furono inoculate con una sospensione di conidiospore dei funghi dell'elmintosporiosi del riso. 5 giorni dopo l'inoculazione, fu contato il numero delle lesioni sulla quarta foglia sviluppate dall'infezione. Fu quindi valutato il grado di controllo (%) secondo l'equazione sotto menzionata. Fu anche stimato il grado di fitotossicità del composto in prova sulle piante di riso per mezzo della stessa classificazione della Prova 1. I risultati sono indicati nella Tabella 7 seguente.

$$\text{Controllo (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Numero di lesioni sviluppate dall'infezione in una foglia trattata}}{\text{Numero di lesioni sviluppate dalla infezione in una foglia non trattata}} \right) \times 100$$

TABELLA 7

<u>Composto N°</u>	<u>Concentrazione del composto in prova spruzzato (ppm)</u>	<u>Controllo (%)</u>	<u>Fitotossicità</u>
1	100	92	0
3	"	95	"
4	"	100	"
5	"	100	"
6	"	100	"
11	"	100	"
12	"	100	"
17	"	93	"
19	"	100	"
20	"	100	"
24	"	87	"
25	"	89	"
30	"	94	"
32	"	93	"
38	"	100	"
39	"	100	"
41	"	100	"
42	"	100	"
45	"	89	"
55	"	98	"
58	"	98	"
63	"	94	"

72	100	94	0
76	"	92	"
77	"	90	"
83	"	89	"
89	"	88	"
94	"	84	"
96	"	86	"
105	"	99	"
106	"	100	"
107	"	92	"
108	"	91	"
109	"	90	"
111	"	100	"
112	"	100	"
121	"	100	"
123	"	100	"
124	"	97	"
125	"	100	"
127	"	100	"
135	"	85	"
139	"	95	"
141	"	86	"
152	"	95	"
158	"	98	"
160	"	97	"
161	"	95	"

166	100	84	0
170	"	92	"
171	"	98	"
174	"	92	"
180	"	90	"
182	"	89	"
183	"	86	"
187	"	88	"
188	"	98	"
190	"	82	"
192	"	96	"
195	"	87	"
196	"	90	"
197	"	95	"
200	"	82	"
201	"	100	"
204	"	100	"
205	"	100	"
206	"	100	"
207	"	100	"
208	"	100	"
214	"	87	"
218	"	86	"
222	"	86	"
227	"	96	"
228	"	97	"

229	100	92	0
230	"	98	"
231	"	94	"
236	"	94	"
241	"	89	"
242	"	94	"
246	"	96	"
247	"	98	"
248	"	98	"
249	"	96	"
253	"	99	"
267	"	90	"
279	"	94	"
280	"	89	"
281	"	86	"
282	"	98	"
283	"	89	"
302	"	85	"
303	"	99	"
304	"	100	"
310	"	98	"
319	"	98	"
321	"	100	"
325	"	87	"
329	"	87	"
330	"	85	"

Composto comparativo A	100	0	0
Composto comparativo B	"	8	"
Composto comparativo C	"	0	"
Composto comparativo F	"	82	"
Nessun trattamento	-	0	-

Nota: Composto comparativo F:

2,4-dicloro-6-(0-cloroanilino)-1,3,5-triazina (Triazina).

Prova 7

Prove per controllare la elmintosporiosi nel riso (quando il composto in prova è applicato a basse concentrazioni).

Gli effetti dei composti in prova contro la malattia dell'elmintosporiosi nel riso furono valutati nello stesso modo della Prova 6, mentre i composti in prova erano applicati a basse concentrazioni. I risultati sono indicati nella Tabella 8.

TABELLA 8

<u>Composto N°</u>	<u>Controllo (%)</u>		
	<u>Concentrazione del composto ingrediente attivo spruzzato (ppm)</u>		
	<u>50</u>	<u>25</u>	<u>12.5</u>
4	96	90	78
6	97	81	70
12	98	83	68
19	99	80	69
20	98	91	84
38	98	98	92
39	99	96	91
41	97	85	82
42	95	82	79
55	90	74	64
58	94	81	73
63	88	76	68
72	89	84	68
105	94	83	69
111	100	95	86
112	99	92	77
121	97	82	70
123	87	80	73
124	94	82	65
125	94	88	79
127	93	89	82

158		97	84	71
171		96	92	74
201		97	82	72
204		100	97	91
205		100	92	85
206		99	90	81
207		100	90	76
208		100	89	79
230		94	87	63
304		97	89	69
321		100	74	62
<hr/>				
Composto A		0	0	0
comparativo				
"	B	0	0	0
"	C	0	0	0
"	F	76	61	23
<hr/>				

Prova 8

Prove di valutazione delle attività dei composti in prova contro vari generi di funghi patogeni.

Un composto di questa invenzione fu sciolto in acetone, e 1 ml della soluzione risultante fu mescolato con 20 ml di un mezzo PSA (pH 5,8) a 60°C in una capsula di Petri di 9 cm di diametro per preparare una piastra di agar contenente il composto in prova ad una predeterminata concentrazione. La capsula di Petri, senza il coperchio superiore, fu lasciata in quiete tutta una notte per evaporare l'acetone, e la piastra di agar così preparata fu inoculata con un quantitativo ad anello di una sospensione di spore del microorganismo in prova che erano state incubate precedentemente su un supporto inclinato. Dopo incubazione per 48 ore a 24°C, furono accertati i gradi di crescita dei microorganismi in prova per mezzo della seguente classificazione. I risultati sono elencati nella Tabella 9 seguente.

Base di valutazione (Gradi di crescita del fungo): -

- : Nessuna crescita
- ⊥ : Fu osservata la formazione di poche colonie nella regione inoculata della piastra di agar dove era stata applicata la sospensione di spore, e la crescita era impedita in larga misura.
- + : Fu osservata la formazione di molte colonie nella

regione inoculata della piastra di agar dove era stata applicata la sospensione di spore, ma la crescita era impedita al punto di non coprire l'intera superficie di detta regione.

++ : La crescita copriva tutta la superficie della regione inoculata della piastra di agar dove era stata applicata la sospensione di spore, ma la crescita era ancora scarsa.

+++ : La crescita copriva l'intera superficie della regione inoculata della piastra di agar dove era stata applicata la sospensione di spore e la crescita era buona.

TABELLA 9

Funghi in prova e gradi di crescita del fungo

Composto N°	Concentrazione del composto in prova (ppm)	Funghi in prova e gradi di crescita del fungo									
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
2	10	-	⊥	⊥	-	++	-	-	⊥	-	-
6	"	-	-	-	-	+	-	-	⊥	-	-
17	"	-	⊥	⊥	⊥	++	-	-	⊥	⊥	-
20	"	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-
23	"	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
38	"	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
39	"	-	-	-	-	⊥	-	-	-	-	-
42	"	-	-	⊥	-	+	-	-	-	-	-
55	"	-	⊥	⊥	-	++	-	-	⊥	⊥	-
72	"	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
80	"	-	⊥	+	-	++	-	-	⊥	-	⊥
89	"	-	⊥	⊥	+	++	-	⊥	⊥	⊥	-
93	"	-	⊥	⊥	⊥	++	-	-	-	-	-

1021

192	10	-	-	⊥	-	+	-	-	-	-	-
196	"	-	⊥	⊥	⊥	++	-	-	⊥	⊥	⊥
203	"	-	⊥	-	-	+	-	-	-	⊥	-
204	"	-	-	-	-	⊥	-	-	-	-	-
205	"	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
206	"	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
228	"	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
242	"	-	⊥	⊥	⊥	++	-	-	⊥	⊥	⊥
247	"	-	-	⊥	-	+	-	-	-	-	-
248	"	-	-	+	-	+	-	-	⊥	-	-
267	"	-	-	⊥	-	+	-	-	-	⊥	-
271	"	-	+	+	+	++	-	⊥	⊥	⊥	⊥
272	"	-	⊥	⊥	-	++	-	-	⊥	⊥	⊥
279	"	-	+	+	-	+	-	-	⊥	-	⊥
280	"	-	+	+	-	+	-	-	-	⊥	-

284	10	-	⊥	+	-	+	-	-	-	-	⊥
285	"	-	+	+	+	++	-	⊥	+	+	+
292	"	-	+	⊥	⊥	++	-	⊥	⊥	⊥	⊥
294	"	-	+	⊥	⊥	++	-	⊥	+	⊥	⊥
303	"	-	-	-	-	⊥	-	-	-	-	-
304	"	-	-	-	-	⊥	-	-	-	-	-
305	"	-	-	-	⊥	+	-	-	-	-	-
307	"	⊥	+	+	+	++	-	+	⊥	⊥	+
316	"	-	⊥	⊥	⊥	++	-	-	⊥	⊥	⊥
Nessuna aggiunta		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

- Note:
- A - Cladosporium fulvum nel pomodoro
 - B - Gibberella fujikuroi nel riso
 - C - Glomerella cingulata nella vite
 - D - Alternaria kikuchiana nella pera
 - E - Valsa mali nella mela
 - F - Piricularia oryzae nel riso
 - G - Cochliobolus miyabeanus nel riso
 - H - Cercospora beticola nella barbabietola
 - I - Colletotrichum lagenarium nel cetriolo
 - J - Fusarium oxysporum nel cetriolo

Richiedente: Hokko Chemical Industry Co., Ltd.

Agente: Agente brevetti, Kigoshi Yamashita

Il testo italiano qui sopra steso è la fedele traduzione dell'annessa Copia Autentica.-

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

