



S.E.-

15 9512

MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de adición por, "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUMERO 155.993", a favor de la firma Schering Aktiengesellschaft, residente en Berlin (Alemania) Muellerstr. 170/172.

-----

5 En la patente 155.993 se han descrito medios insecticida y fungicidas activos para protección de las plantas, los cuales se distinguen por un contenido en productos de nitración de N-fenil-1-naftilaminas, sus productos de sustitución y sus homólogos o derivados. Han dado especiales buenos resultados las sustancias de este grupo que son solubles en ácido acético y contienen por lo menos dos grupos nitro. Según el procedimiento descrito en la citada patente 155.993 al nitrogenar las N-fenil-1-naftilaminas, junto con los productos de la nitración activos y solubles en ácido acético, se origina también un nitro-  
10 trocuerpo insoluble en ácido acético y el cual no presenta actividad alguna (vease los ejemplos 1 y 2).

El evitar esta porción inactiva que en parte se origina en cantidad considerable y a costa de la combinación activa, significaría una mejora esencial del método de nitración hasta ahora seguido.

15 Ahora bien, se ha descubierto que el producto secundario inactivo originado en la nitración puede evitarse cuando las N-fenil-1-naftilaminas, sus productos de sustitución, sus homólogos o derivados no se nitrogenan directamente, sino que se parte de sus nitrosaminas.



El grupo nitroso que está unido al nitrógeno del amino muy flojamente, se desprenderá de nuevo en el decurso de la nitración. Pero también se puede partir de las mismas N-fenil-1-naftilaminas, cuando la reacción se lleva de modo que en la nitración tenga lugar intermediariamente una nitrosación. El grupo nitroso desempeña en el nuevo método de nitración, por decirlo así, el papel de un director de la reacción, el cual impide se formen productos secundarios inactivos.

Se ha descubierto además de modo sorprendente que los productos de nitración obtenidos por el nuevo procedimiento se distinguen de los de la patente 155.993 por un aumento considerable de la acción insecticida. Finalmente el nuevo procedimiento de nitración tiene además la ventaja técnica de que no es necesario separar productos secundarios inactivos.

En los casos en que no se parte de las nitrosaminas completamente formadas, sino de las mismas N-fenil-1-naftilaminas, además de los medios de nitración habrá que emplear también medios de nitrosación como ácido nitroso o solo aquellos medios que además de la acción nitradora presentan también la nitrosadora, como por ejemplo, el ácido nitroso, los gases nitrosos o el bióxido de nitrógeno.

#### EJEMPLO 1:

22,6 g de N-fenil-1-naftilnitrosamina (véase Ber. Bd. 20. p. 124). Se disuelven en una mezcla de 180 cm<sup>3</sup> de ácido acético cristalizante y 90 cm<sup>3</sup> de anhídrido del ácido acético y agitando se tratan con 15 g de ácido nítrico (1,52). La incorporación a gotas del ácido nítrico se calcula de manera que se lleve la temperatura a unos 50° y se mantenga a este valor. Después de terminada la incorporación y de descender la temperatura a unos 40° se calienta durante breve tiempo para disociar el grupo nitroso hasta que no se desprendan más gases nitrosos. La mezcla de reacción enfriada se introduce en un litro de agua o mejor de disolución de cloruro sódico al 1%. El rendimiento en nitrocombinaciones es de unos 30 g con un contenido de N de unos 14%. Se tiene también aquí una mezcla de diversos nitrocuerpos activos, los cuales dado el caso pueden separarse por tratamiento con disolventes adecuados, por ejemplo ácido acético. Las porciones más solubles en ácido acético y



que constituyen la porción principal, son las que presentan más actividad.

EJEMPLO 2:

20 g de N-fenil-1-naftilamina se tratan en 180 cm<sup>3</sup> de ácido acético  
5 cristalizabile con 6,5 g de nitrito sódico y el conjunto se calienta  
a 33° durante diez minutos. Después de agregar 90 cm<sup>3</sup> de anhídrido del  
ácido acético se agregan a gotas 15 g de ácido nítrico, como se ha des-  
crito en el ejemplo 1. Después de terminada la reacción se separa am-  
pliamente al vacío el ácido acético cristalizabile por destilación y el  
10 residuo se agita con 500 cm<sup>3</sup> de una disolución de cloruro sódico al 1%.

EJEMPLO 3:

20 g de N-fenil-1-naftilamina se disuelven en una mezcla de 180 cm<sup>3</sup>  
de ácido acético cristalizabile y 70 cm<sup>3</sup> de anhídrido del ácido acéti-  
co y en la disolución se introducen gases nitrosos a 30° (de trióxido  
15 de arsenico y ácido nítrico concentrado) hasta que pueda comprobarse un  
aumento de peso de la disolución de unos 20 g. Luego la disolución se  
calienta a 60° hasta que no se desprenda más gases nitrosos. Agitando  
la mezcla enfriada de la reacción en un litro de disolución de cloruro  
sódico al 1% se obtienen unos 30 g de producto nitro con un contenido  
20 de nitrógeno de unos 14%.

EJEMPLO 4:

En una disolución de 20 g de N-(3-metilfenil)naftilamina-1 en 180 cm<sup>3</sup>  
de ácido acético cristalizabile se agitan 6 g de nitrito sódico y a la  
nitrosamina formada se agregan poco a poco 30 g de ácido nítrico (1,4),  
25 diluido con igual cantidad de ácido acético cristalizabile. Por caldeo  
a 80° se termina la reacción y vertiendo en agua se aísla el producto  
nitro. Se obtienen unos 30 g de un polvo de punto de fusión impreci-  
so con 13-14% de nitrógeno, que tratado con ácido acético cristaliza-  
ble puede descomponerse en una fracción poco soluble con 17% de nitró-  
30 geno y otra fracción más soluble con 12,4% de nitrógeno.

EJEMPLO 5:

En la disolución de ácido acético cristalizabile de 20 g de N(2-metil-  
fenil)-naftilamina-1 se introducen 6 g de nitrito sódico y después de



agregar 30 g de ácido nítrico (1,4) se nitra durante una hora a 50°. El rendimiento es de 25 g de un producto con un contenido de nitrógeno de 14-15%.

EJEMPLO 6:

Del mismo modo que en el ejemplo 4 puede transformarse la N-(4-metilfenil)-naftilamina-1 en un nitrocompuesto; de 20 g de amina se obtiene unos 29 g de un producto con unos 14% de nitrógeno.

EJEMPLO 7:

20 g de N-(2,5-dimetilfenil)-naftilamina-1, después de tratados con nitrito sódico en ácido acético cristalizante del modo explicado, dan 25 g de un producto que contiene unos 13% de nitrógeno.

EJEMPLO 8:

20 g de N-(2,5-dimetilfenil)-naftilamina-1 se disuelven en 180 cm<sup>3</sup> de ácido acético cristalizante y 90 cm<sup>3</sup> de anhídrido del ácido acético. Luego a 30° se incorporan a la disolución simultáneamente 7 g de nitrito sódico y 15 g de ácido nítrico en porciones. La reacción se completa por caldeo y el líquido de la misma se sigue tratando como en el ejemplo 1.

EJEMPLO 9:

Se nitran 20 g de N-(2,6-dimetilfenil)-naftilamina-1 como el isómero del ejemplo 7. Se obtienen 25 g de producto nitro.

EJEMPLO 10.

También la N-(2,4-dimetilfenil)-naftilamina-1 da un nitrocompuesto, obteniéndose de 20 g 23 g del producto final.

EJEMPLO 11:

En la disolución de 20 g de N-(4-metoxifenil)-naftilamina-1 en ácido acético cristalizante se agregan 5,6 g de nitrito sódico, se calienta a 33° y se nitra después de agregar anhídrido del ácido acético, con 17,4 g de ácido nítrico (1,52), según se ha descrito en el ejemplo 2. El nitroderivado precipitado con agua contiene unos 11% de nitrógeno.

EJEMPLO 12:

20 g de N-(4-clorofenil)-naftilamina-1 se hacen reaccionar con nitrito sódico en ácido acético cristalizante y luego se nitran. El rendimiento es de 25 g de un nitrocompuesto con P. 105-107° y con un contenido de nitrógeno de 11,8%. El producto contiene solo pequeñas cantidades de elementos poco solubles.

En el siguiente cuadro puede verse la buena actividad de las combinaciones en comparación con los medios obtenidos según la patente 155.993.



Preparado: 30 orugas de líparis se colocaron sobre hojas que se habían rociado con caldo al 0,25%. Murieron en el Día 1º día 2º día 3º día 4º día 5º

Polvo producido por los insectos.

Se rociaron hojas de vid y se infectaron con peronospora. La infección no prosperó con caldos de

Fenil-1-naftilamina nitrada directamente	13/30	19/30	26/30	30/30	0.015 g	0.02 %	
Fenil-1-naftilamina nitrada pasando por nitrosamina	22/30	29/30	30/30		0.010 g	0.02 %	
3-metil-fenil-1-naftilamina nitrada directamente	6/30	16/30	22/30	30/30	0.040 g	0.02 %	
3-metil-fenil-naftilamina-1 nitrada pasando por nitrosamina	12/30	24/30	30/30		0.020 g	0.02 %	
2-metil-fenil-1-naftilamina nitrada directamente	2/30	18/30	22/30	28/30	30/30	0.080 g	0.2 %
2-metil-fenil-1-naftilamina nitrada por nitrosamina	10/30	24/30	30/30		0.040 g	0.2 %	
4-clorofenil-1-naftilamina nitrada directamente	9/30	16/30	22/30	30/30	0.040 g	0.02 %	
4-clorofenil-1-naftilamina nitrada por nitrosamina	19/30	27/30	30/30		0.010 g	0.02 %	
Control	0/30	0/30	0/30		7.2 g	++++	
N (2,5-dimetil-fenil) naftilamina-1 nitrada	21/30	30/30			0.010 g	0.02 %	
N(2,6-dimetil-fenil) naftilamina-1 nitrada	9/30	13/30	20/30	27/30	30/30	0.040 g	0.02 %

15 95 12-6.-



Preparado	Concentración	Animal de ensayo		Polvo producido por los insectos.			
N-fenil-naftilamina directamente nitrada	0,25 %	Gusano de seda III					
		muertos el día 1 <sup>o</sup> 0/20	2 <sup>o</sup> 5/20	3 <sup>o</sup> 9/20	4 <sup>o</sup> 13/20	de éstos ya a las 6 horas 0	0,8 g
N-fenil-naftilamina nitrada por nitrosamina			13/20	17/20	20/20	8	0,55 g
Control			0/20	0/20	0/20	0	2,8 g

N-fenil-naftilamina directamente nitrada	0,25 %	Fasmidos del heno II					
		día 1 <sup>o</sup> 0/25	2 <sup>o</sup> 0/25	3 <sup>o</sup> 4/25	4 <sup>o</sup> 11/25	5 <sup>o</sup> 20/25	6 <sup>o</sup> 24/25

N-fenil-naftilamina nitrada por la nitrosamina			1/25	8/25	22/25	25/25	12 mg	
Control			0/25	1/25	1/25	1/25	1/25	87 mg

N-fenil-naftilamina nitrada directamente	0,25	Chrysomela factuosa (escarabajo)				
		día 1 <sup>o</sup> 0/20	2 <sup>o</sup> 2/20	3 <sup>o</sup> 5/20	4 <sup>o</sup> 12/20	

N-fenil-naftilamina nitrada por la nitrosamina			8/20	13/20	17/20	20/20
--	--	--	------	-------	-------	-------

Los anteriores ensayos comparativos se realizaron con tres órdenes diversos de insectos, a saber, en una clase de orugas de mariposas con reacción intestinal fuertemente alcalina, en los fasmidos del heno (reacción intestinal fuertemente ácida) y en escarabajos.

N O T A.-  
=====

La presente patente de adición comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 155.993, caracterizadas porque se emplean sustancias que se obtie-



nen por nitración de las aminas pasando por las nitrosaminas.

2.- Mejoras según lo reivindicado en el punto 1, caracterizadas porque la nitración de las aminas se realiza pasando por las nitrosaminas.

5 3.- Mejoras según lo reivindicado en el punto 1, caracterizadas porque antes de la nitración se preparan las nitrosaminas.

4.- Mejoras según lo reivindicado en el punto 1, caracterizadas porque la nitración se realiza en presencia de medios nitrosadores, como ácido nitroso, gases nitrosos o bióxido de nitrógeno.

10 5.- Mejoras según lo reivindicado en el punto 1, caracterizadas porque la nitración va acompañada de una nitrosación intermedia y se realiza con auxilio de ácido nitroso, gases nitrosos, bióxido de nitrógeno y similares.

15 6.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUMERO 155.993".- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta descripción de siete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 2 de Diciembre de 1942.