



209651

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

209651

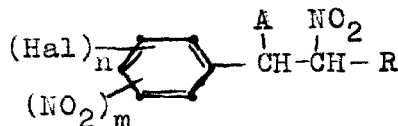
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ALFA-NITRO-
-HALOGENO-FENIL)-BETA-NITRO-ALCANOLES", a favor de la razón
social suiza J.R. GEIGY, Société Anonyme, residente en Basi-
lea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento
para la preparación de ésteres de alfa-(nitro-halógeno-fenil)-
-beta-nitro-alcnoles.

5. Hasta el presente no se han llegado a conocer ésteres
de alfa-(nitro-halógeno-fenil)-beta-nitro-alcnoles de la for-
mula general



en la cual significan

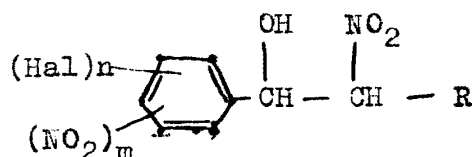
- R hidrógeno, o un radical alquilo de bajo peso molecular
- A el radical de un ácido, monobásico, orgánico o inorgánico
- 10. nico
- Hal cloro, flúor, o bromo, y
- m y n 1,   2.

209651



Ahora bien, se ha encontrado que estos nuevos compuestos presentan un efecto letal frente a ciertos hongos y sus esporos, como por ejemplo *Fusarium*, *Venturia*, *Penicillium*, *Alternaria*, etc.

5. Los nuevos compuestos pueden prepararse por reacción de correspondientes alfa-(nitro-halógeno-fenil)-beta-nitro-alcanoles de la formula general



10. en la cual R, Hal, m y n tienen los significados arriba indicados, como compuestos orgánicos o inorgánicos, que sirven para la introducción del radical del ácido monobásico A. Como compuestos de esta naturaleza entran en consideración, por ejemplo ácidos monobásicos o sus derivados funcionales, como ésteres o anhídricos, y halogenuros ácidos inorgánicos, como PCl_5 , o SOCl_2 , etc. Las reacciones pueden efectuarse en presencia o ausencia de disolventes inertes, por ejemplo benzol, o toluol, y acelerarse por adición de medios que disocian agua, o respectivamente, fijadores de ácidos, como ácido sulfúrico, piridina, dimetilanilina, carbonato sódico o potásico, o respectivamente, de catalizadores, como etilato sódico.
15. La elección de los medios que facilitan la reacción es principalmente limitada por la conversión, debido a la disociación de agua en beta-nitro-estiroles que en parte tiene lugar con extraordinaria facilidad en medio, conteniendo un ácido mineral. Los alfa-(nitro-halógeno-fenil)-beta-nitro-alcanoles, necesitados como productos de partida, son facilmente accesibles por reacción de benzaldehidos, substituídos de modo respectivo.
20. 25.



20651

con sales metálicas de nitro-alcanos de peso molecular inferior, particularmente la sal sódica o potásica y liberación del alfa-(nitro-halógeno-fenil)-beta-nitro-alcanol por un ácido débil, de manera análoga a la preparación de los compuestos ya conocidos: alfa-(4-cloro-fenil)-, alfa-(2-nitro-fenil)- y alfa-(nitro-fenil)-beta-nitro-etanol.

5.

Entran en consideración, por ejemplo los productos reaccionales de 2-nitro-4-cloro-benzaldehído, 2-nitro-6-cloro-, 3-nitro-4-cloro-, 3-nitro-6-cloro-, 4-nitro-2-cloro-, 2-nitro-3,6-dicloro-, 2-nitro-4,5-dicloro-, 3-nitro-2,6-dicloro, 3-nitro-4,6-dicloro-, 3,5-dinitro-2-cloro-, 3,5-dinitro-4-cloro- y 2,4-dinitro-5-cloro-benzaldehído, así como 2-nitro-4-bromo-, 2-nitro-5-bromo-, 2-nitro-6-bromo-, 3-nitro-4-bromo-, 3-nitro-5-bromo-, 2-nitro-3,5-dibromo-, 3-nitro-4,5-dibromo- y 3,5-dinitro-4-bromo-benzaldehído, por una parte, y nitrometano, nitroetano, y 1-nitro-propano, por la otra.

10.

15.

En caso deseado se pueden hacer reaccionar. asimismo, ésteres de los alfa-(nitro-halógeno-fenil)-beta-nitro-alcanoles con ácidos orgánicos, por ejemplo los acetatos, por reesterificación, en ésteres de otros ácidos orgánicos, monobásicos.

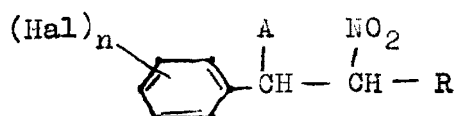
20.

En vez de hacer reaccionar alfa-(nitro-halógeno-fenil)-beta-nitro-alcanoles de la formula indicada arriba, como compuestos orgánicos o inorgánicos que sirven para la introducción del radical de ácido monobásico A, puede utilizarse en su lugar, asimismo, alfa-halógeno-fenil-beta-nitro-alcanoles de la fórmula general

25.



y tratar sus ésteres, así obtenidos, de la formula general

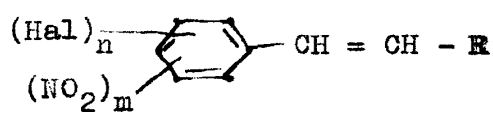


209651

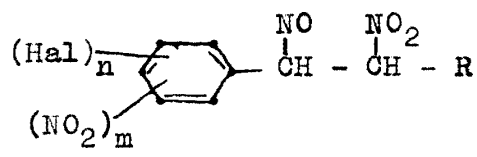
a cuyo efecto R, A, Hal y n tienen el significado indicado al principio, con medios nitrantes como por ejemplo ácido nítrico fumante, o mezclas de ácido nítrico y ácido sulfúrico.

5. Se puede llegar a los alfa-halógeno-fenil-beta-nitro-alcanoles, necesitados para este procedimiento como materias de partida, del mismo modo como a los alfa-(nitro-halógeno-fenil)-beta-nitro-alcanoles, haciendo reaccionar 2- y 4-cloro-benzaldehido, 4-fluo-benzaldehido, 4-bromo-benzaldehido, 2,4- , 2,5- , 2,6- ó 3,4-dicloro-benzaldehido, con nitrometano, nitroetano, ó 1-nitro-propano.

10. Pero para la preparación de ésteres orgánicos de los alfa-(nitro-halógeno-fenil)-beta-nitro-alcanoles, asimismo, se puede tratar un alquilen-nitro-halógenobenzol, es decir un estírol halogenado y nitrificado en el núcleo, como 4-cloro-nitro-estírol, o sus beta-alquil-homólogos de la fórmula general



en la cual, R, Hal, m y n tienen los significados arriba indicados, con gases nitrosos, o respectivamente, con una mezcla de nitro alcalino y ácido mineral, y hacer reaccionar con el nitroso-nitrocompuesto de la fórmula general



20. un anhídrico de un ácido orgánico, por ejemplo anhídrico acético.
- Los siguientes ejemplos dilucidarán más detenidamente la preparación de los nuevos compuestos. En los mismos las partes son partes en peso, las temperaturas están indicadas en grados centígrados.



EJEMPLO 1

209651

5. Se disuelven 19,2 partes de 3-nitro-4-cloro-benzaldehido y 7,0 partes de nitrometano en 100 partes en volumen de metanol absoluto, y se les adiciona gota a gota, paulatinamente entre 0 y 5° una solución de 2,4 partes de sódio en 30 partes, en volumen de metanol absoluto. La solución reacciona es vertida, después de haber estado en reposo durante una hora, a 0 - 5° en 200 partes en volumen de ácido acético normal. El aceite segregado es recogido en éter y lavado con solución de bicarbonato sódico diluída. El éter, seguidamente, es evaporado y el residuo es secado al vacío a 60-70° hasta la constancia ponderal. El alfa-(3-nitro-4-cloro-fenil)-beta-nitro-etanol, así obtenido, es un aceite viscoso, no destilable.

15. Se congelan 25 partes de este carbinol con 15 partes de anhídrido acético. Después de la adición de una gota de ácido sulfúrico concentrado, la temperatura va subiendo hasta 70-80°, siendo mantenida a este valor durante media hora. Seguidamente se amasa la mezcla reaccional en agua, se extrae con éter, se lavan los extractos etéreos con solución de bicarbonato sódico diluída, concentrándolos por evaporación hasta un volúmen pequeño. El acetato de alfa-(3-nitro-4-cloro-fenil)-beta-nitro-etilo se cristaliza y funde después de recristalizado en metanol a 85-86°.

25. Análisis: calculado N 9,70% Cl 12,28%
 encontrado N 9,70% Cl 12,17%

Al mismo compuesto se llega por nitración de acetato de alfa-(4-cloro-fenil)-beta-nitro-etilo con ácido nítrico fumante de modo análogo al ejemplo 2.

EJEMPLO 2

30. Se disuelven 17,5 partes de 2,6-dicloro-benzaldehido y

200651

53-



- 6,5 partes de nitrometano en 100 partes en volumen de metanol absoluto y se les adiciona paulatinamente, entre 0 y 5°, una solución de 2,4 partes de sodio en 30 partes en volumen de metanol absoluto. Al cabo de una hora se vierte la solución reaccional en 200 partes en volumen de ácido acético normal.
5. El aceite segregado es recogido en éter y lavado con solución de cicarbonato sódico diluída, evaporado y secado en el vacío a aproximadamente 20 mm Hg. hasta constancia ponderal. En esta operación se obtienen 20 partes de alfa-(2,6-dicloro-fenil)-beta-nitro-etanol bruto, como aceite.
- 10.

- Se disuelven 24 partes de este carbinol en 100 partes en volumen de tetracloruro de carbono anhidro y se les adicionan, a 10-20°, 22 partes de pentacloruro de fósforo en pequeñas porciones. Se sigue agitando durante aproximadamente 3 horas a temperatura ambiente, se adiciona seguidamente agua helada y se extrae con éter. Los extractos etéreos, lavados con solución de bicarbonato sódico diluída son evaporados. El residuo, el cloruro de alfa-(2,6-dicloro-fenil)-beta-nitro-etilo, hierve a 120-128° bajo presión de 0,3 mm y es un aceite incoloro.
- 15.

- 25,5 partes de cloruro de alfa-(2,6-dicloro-fenil)beta-nitro-etilo son incorporadas paulatinamente a gotas, a 0-5° en 150 partes en volumen de ácido nítrico fumante. Se agita a la misma temperatura aun 4 horas más, se vierte seguidamente en agua helada y se extrae con éter. Los extractos etéreos reunidos son neutralizados por lavado con agua y solución de bicarbonato sódico diluída, concentrados por evaporación, y secados al vacío.
- 25.

El cloruro de alfa-(3-nitro-2,6-dicloro-fenil)-beta-nitro-etilo es un aceite color miel que, bajo condiciones normales no puede ser destilado en el vacío sin descomposición

Análisis: Calculado N 9,35%

209651



encontrados N 9,57%

Conforme a los procedimientos indicados pueden prepararse asimismo, los ésteres siguientes:

Nº	Compuesto	Punto Fusión	Análisis			
			calculado		encontrado	
			%N	%Cl	%N	%Cl
1	<chem>ClC1=CC=C(C=C1)C(N)C</chem>	aceite	10.57	26.80	10.43	26.31
2	<chem>CC(=O)OC1=CC=C(C=C1)C(N)C</chem>	p.f. 76-77°	8.42	21.95	8.14	21.90
3	<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(N)C</chem>	aceite	8.94	33.92	8.64	33.92
4	<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(N)C</chem>	aceite	8.32	21.04	8.20	- -

Los nuevos ésteres de los alfa-(nitro-halógeno-fenil)-

5. -beta-nitro-alcanoles pueden utilizarse como tales, o en combinación con materias vehículo y dispersantes apropiados, así como, eventualmente, con otras materias de actividad fungicida o insecticida para la protección de plantas y partes de plantas contra la invasión por hongos nocivos. Pero resultan asimismo apropiados para el tratamiento de materiales orgánicos como por ejemplo madera, textiles, pieles y cueros.

10. Por ejemplo se puede combinar las materias activas con materias vehículo sólidas en forma de polvo como por ejemplo talco, caolín, bolo, bentonita, creta, piedra caliza molida, haciendo los medios fungicidas, obtenidos, en forma de polvo, en caso deseado suspensibles en agua mediante adición de medios de humectación y dispersantes. Además también se puede dispersar las materias

209651



activas con ayuda de emulgentes adecuados en agua, o disolverlas en disolventes orgánicos por ejemplo hidrocarburos clorados como tricloroetileno, o en fracciones intermedias de petróleo, eventualmente, bajo adición de disolventes auxiliares como acetona, o cetonas superiores. Pero asimismo pueden llegar a aplicación las materias activas en forma de aerosoles, humo, o vapor dispersadas en el aire, particularmente por ejemplo en locales de almacenamiento e invernáculos.

EJEMPLO 3

10. 2-5 partes de materia activa, por ejemplo acetato de alfa-(3-nitro-4-cloro-fenil)-beta-nitro-n-propilo, son molidas con 98-95 partes de talco. El agente fungicida en forma de polvo así obtenido, puede ser utilizado, por ejemplo, para la desinfección de tierra para semilleros de siembra, así como igualmente para el espolvoreado de plantas, o partes de plantas como bulbos y tubérculos.

15. Si se aumenta la cantidad de materia activa a 15 partes y se adiciona algo de materia adhesiva, se obtiene un desinfectante seco para semillas de marcada eficacia fungicida, no tóxico, que a la vez no perjudica la germinación.

EJEMPLO 4

20. Moliendo juntamente 10 partes de materia activa, por ejemplo cloruro de alfa-(3-nitro-2,6-dicloro-fenil)-beta-nitro-etilo y/o 82 partes de caolín, o creta, y mezclandolas con 8 partes de humectantes y dispersantes, por ejemplo 5v partes de lejía residual de sulfito, y 3 partes de productos de condensación de óxido de etileno, de alquilfenoles, se obtiene un concentrado que al ser mezclado con agua da un producto de pulverización fungicida, eminentemente apropiado para el tratamiento de las partes de plantas, situadas por encima del suelo.

25. 30.



209651

EJEMPLO 5

Se mezcla 20 partes de cloruro de alfa-(3-nitro-2,6-dicloro-fenil)-beta-nitro-n-propilo, 40 partes de xilol, y 30 partes de productos de condensación de óxido de etileno de alquifenoles y se obtiene un concentrado de emulsión que puede encontrar empleo para la preparación de emulsiones en la protección de las plantas.

5.

Un concentrado para la preparación de emulsiones, de menor efecto de humectación, es obtenido por mezclado de 25 partes de acetato de alfa-(2-nitro-4,5-dicloro-fenil)-beta-nitro-etilo, 67 partes de xilol, y 8 partes de productos de condensación de óxido de etileno.

10.

La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras variantes que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplos y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recabó. Podrá, pues, ser llevada a cabo con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

15.



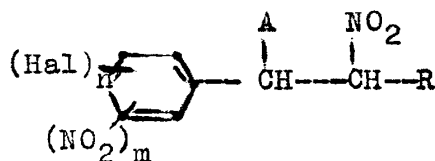
209651

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace constatar que la presente solicitud de patente se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 80.589 depositada el 6 de Junio de 1952, y se declaran como nuevas y de propia invención

5. las reivindicaciones siguientes:

1ª.-Procedimiento para la preparación de ésteres de alfa-(nitro-halógeno-fenil)-beta-nitro-alcoholes, caracterizado porque se obtienen compuestos de la formula genreal.

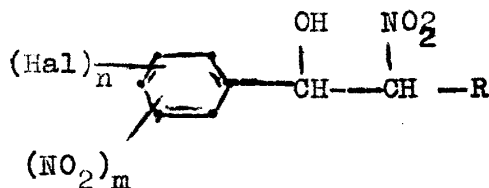


en la cual significan

- 10. R hidrógeno, o un radical alquilo de bajo peso molecular
- A el radical de un ácido monobásico, orgánico o inorgánico,
- Hal cloro, flúor, o bromo, y
- m y n 1, ó 2,

por reacción de un alfa-(nitro-halógeno-fenil)-beta-nitro-alca-

15. nol de la formula general



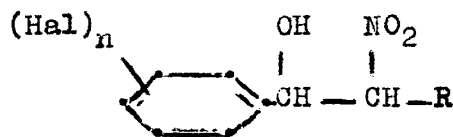
con un compuesto orgánico o inorgánico, que intróduce el radical

209651



ácido A monobásico, y que se prepara, en caso deseado, a base de ello, por reesterificación, un éster de otro ácido orgánico monobásico.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar un alfa-halógenofenil-beta-nitro-alcohol de la formula general



en la cual significan

R hidrógeno, o un radical alquilo de bajo peso molecular

Hal cloro, flúor, o bromo y

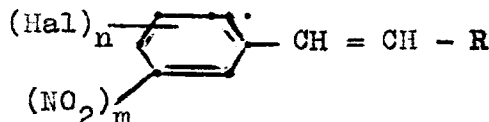
10. n 1, ó 2,

con un compuesto orgánico, o inorgánico, que introduce un radical del ácido A monobásico, tratando el éster, así obtenido de la formula general



15. con un medio nitrante y en caso deseado, preparando por reesterificación un éster de otro ácido orgánico monobásico.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de ésteres de ácidos monobásicos orgánicos, caracterizado porque se trata un alquilen-nitro-halógeno-benzol de la formula general



20. en la cual significan

R hidrógeno, o un radical alquilo de bajo peso molecular

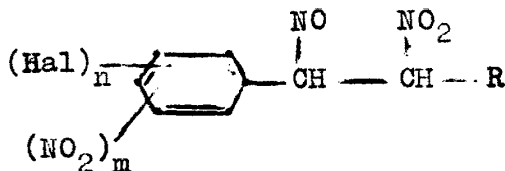
Hal cloro, flúor, o bromo, y

m y n 1, ó 2,

209651

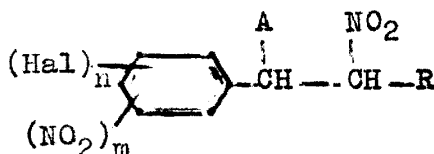


con gases nitrosos, o respectivamente, con una mezcla de nitrato alcalino y ácido mineral, y que se hace reaccionar con el nitroso-nitro-compuesto, así obtenido, de la formula general



5. un anhídrico de un ácido orgánico y que, en caso deseado, se prepara a base de ello, por reesterificación, un éster de otro ácido orgánico, monobásico.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 & 3 caracterizado porque se obtienen medio fungicidas que comprenden compuestos de la formula general



10. en la cual significan

R hidrógeno, o un radical alquilo de bajo peso molecular
A el radical de un ácido monobásico, orgánico, o inorgánico.

Hal Cloro, flúor, o bromo, y

15. m y n 1, ó 2,

en forma finamente dispersable, eventualmente, en combinación con materias vehículo apropiadas.

5ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres de alfa-nitro-halógeno-fenil)-beta-nitro-alcanoles.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Junio de 1953

J.R. GEIGY, S.A.

p.a. OF (SERV. MARCA) 22