

227340

16 MAR



PATENTE DE INVENCION

Le. A.2985-Sp.

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

✓Procedimiento para la obtención de derivados del
"mercaptano perclorometílico"

=====

SOLICITANTE: FARBENFABRIKEN BAYER, Aktiengesellschaft,
entidad alemana, domiciliada en Leverkusen
Bayerwerk, Alemania.

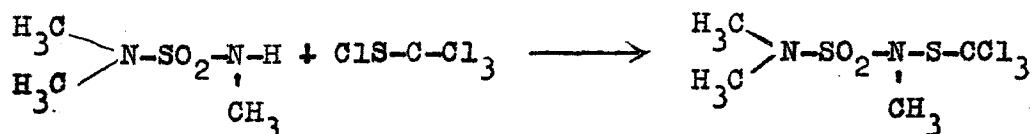
=====

- Se sabe que, mediante la reacción de amidas ácido sulfónicas alquílicas o arílicas N-monosustituidas con mercaptano perclorometílico se forman los correspondientes compuestos triclorometilosulfónicos, que se caracterizan por una elevada eficacia biológica. En el ensayo de esporas estos compuestos actúan como fungicidas de hojas, pierden sin embargo ámpliamente su eficacia en los ensayos sobre plantas. Además, estas substancias tienen, en parte, propiedades fitotóxicas.
- 5.
10. Se ha descubierto que, al reaccionar amidas



ácido sulfamínicas N-sustituidas, que por lo menos posean un átomo de hidrógeno libre en el nitrógeno, con mercaptano perclorometílico se obtienen compuestos nuevos altamente fungicidas. Para el caso de amida ácido trimetilosulfamínico se desarrolla la reacción en la forma siguiente:

15.



20.

La reacción se efectúa en presencia de hidróxidos o carbonatos de alcali o también bases terciarias como aceptores de ácido clorhídrico. Convenientemente se trabaja con disolventes orgánicos, como por ejemplo, benzol, cloro-benzol, cloroformo y otros más, pero también se puede trabajar en agentes acuosos.

25.

Los nuevos compuestos se deberán utilizar como agentes protectores de las plantas. Con gran compatibilidad con las plantas son en parte, en vivo, excelentemente eficaces contra hongos fitopatógenos. A continuación

30.

se señala la eficacia de algunos compuestos según la presente invención contra los provocadores de la peste de la patata (*phytophthora infestans*) y se compara su eficacia con aquella de algunos fungicidas ya conocidos, ante todo aquellos que tienen por base ácidos sulfónicos alquílicos y arílicos. Por esta comparación se puede apreciar la alta eficacia de los compuestos según la presente invención.

35.

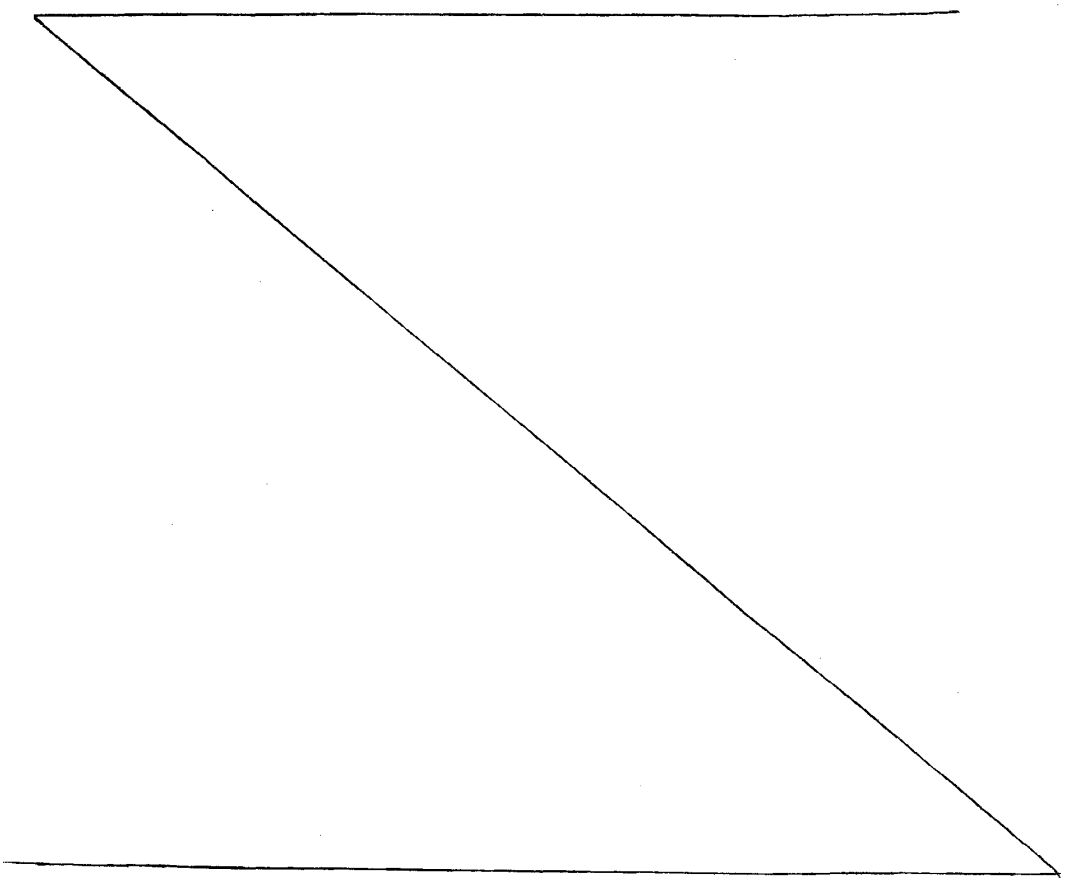
40.

Plantas de patatas (primerizas holandesas) se rociaron con soluciones de los preparados de la concentración indicada, se infectaron después de 24 horas artificial-



227340

mente con zoosporangios de Phyt.infest. y se introdujeron en la cámara de humedad. Al sexto día después de la infección se determinó el ataque expresándose en por cientos del ataque de los controles sin infestar, cuyo grado de ataque se puso igual a 100. Por los resultados de las siguientes relaciones se aprecia que la eficacia de los compuestos de acuerdo con la presente invención contra Phyt.infest. supera más aún a los mejores compuestos hasta ahora conocidos. Con respecto a los fungicidas cupríferos tienen además la ventaja de influenciar desfavorablemente el desarrollo de las plantas. Además de contra Phyt.infest. los compuestos tienen buena eficacia, entre otros, también contra otros hongos fitopatógenos, como, por ejemplo Plasmodium en las vides y Septoria api en el apio.

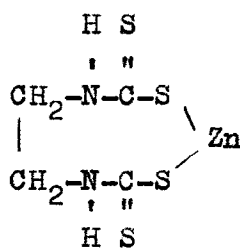


227340



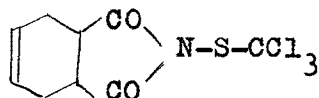
55. 1) Preparados de comparación

Cantidad utilizada
0,1 % 0,05 %



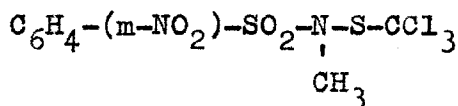
4 8

60.

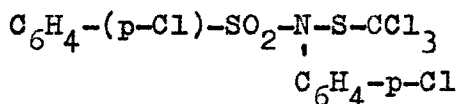


12 14

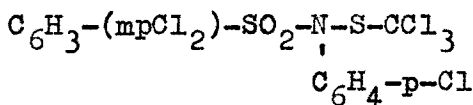
65.



3 4

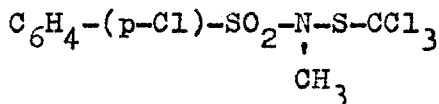


89 97

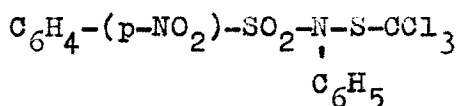


69 99

70.



41 46

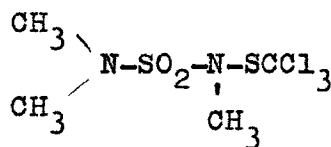


77 89

75.

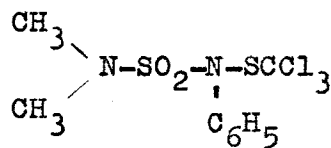
2) Compuestos de acuerdo con la presente invención.

Cantidad utilizada
0,1 % 0,05 %

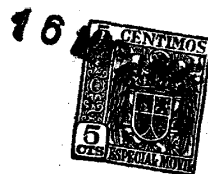


3 5

80.



0,9 4

EJEMPLO 1.

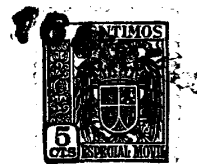
85. A la suspensión de 40 g. de amida de sodio-trimetilo-ácido sulfamínico en 200 ml. de benzol se gotean agitando bien y en el plazo de 15 minutos 46,5 g. de marcaptano perclorometílico. Durante este proceso sube la temperatura hasta aproximadamente 50° C. Se sigue agitando durante $\frac{1}{2}$ hora y a continuación se mezcla la solución con agua. La capa benzólica se separa de la fase acuosa y después de secar se aspira sobre sulfato de sodio. A continuación se reduce la solución en vacío. Se obtiene el compuesto N-triclorometilosulfónico en un rendimiento de unos 55 g. Fp 55-60° (de bencina de lavar).
- 95.

EJEMPLO 2.

100. 10 g. de amida N-N-dimetilo-N'-(2-clorofenilo)-ácido sulfamínico se transforman en una solución de 1,7 g. de NaOH en 50 ml. de agua en el correspondiente compuesto sódico. Después de disolverse totalmente se gotea a temperatura del ambiente la solución de 8 g. de mercaptano perclorometílico en 20 mg. de alcohol. Durante este proceso sube ligeramente la temperatura. Se sigue agitando durante 10 minutos y se aspira el compuesto triclorometilo sulfónico del amida de ácido sulfamínico arriba mencionado. Rendimiento 13 g. Fp 127-129° (de metanol).
- 105.

EJEMPLO 3.

110. 10 g. de amida N-N-dimetilo-N-fenilo-ácido sulfamínico se disuelven en 50 mg. de lejía sódica acuosa al 4% y se mezcla con la solución de 8 g. de mercaptano perclorometílico en 20 ml. de alcohol. Después de seguir agitando brevemente se aspira del compuesto triclorometilosulfónico



precipitado (12 g.) y se recristaliza de metanol. Fp 98-100°.

EJEMPLO 4.

115. 166 g (1/10 mol.) de amida de N-N-dietilo-N'-metilo-ácido sulfamínico se disuelven en una solución de 4 g. de NaOH en 40 ml. de agua. Agitando se añade a la temperatura ambiente, lentamente, la solución de 12 g. de mercaptano perclorometílico en 20ml. de alcohol y se agita durante una hora aproximadamente. El aceite precipitado se recibe en éter y la solución etérica se reduce, después de secar, en vacío. Queda como residuo aceitoso de color marrón, el compuesto triclorometilosulfónico.
- 120.

EJEMPLO 5.

125. 13,5 g. de amida de N,N-dimetilo-N'-(2,4-dicloro-fenilo)-ácido sulfamínico se disuelven en 200 cm³ de agua añadiendo 2,4 g. de NaOH. Agitando fuertemente se añade gota a gota, a la temperatura del ambiente, 9,3 g. de mercaptano perclorometílico dentro de esta solución.
130. Se separa un aceite que se recibe en benzol, se seca y se filtra con carbón animal y se reduce en vacío. El producto de reacción se obtiene en forma cristalina. (Fb 93-96° (de bencina de lavar).

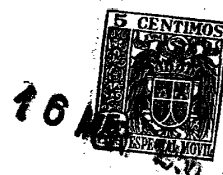
EJEMPLO 6.

135. 11,8 g. del compuesto sódico del amida N,N-dimetilo-N'-(4-nitrofenilo)-ácido sulfamínico se suspenden en 100 cm³ de benzol y al calor de ebullición se mezcla con 7 g. de mercaptano perclorometílico. Se sigue agitando durante breve tiempo, se aspira y el filtrado se reduce en vacío.
140. El producto de reacción funde a 192°.

EJEMPLO 7.

21,8 g. de amida de N,N-dimetilo-N'-(4-fluorofenilo)-

227340



- 7 -

145. ácido sulfamínico se disuelven en 150 cm³ de agua añadiendo 4,0 g. de NaOH. A 15-20° se agregan gota a gota y agitando bien, 18,6 g. de mercaptano perclorometílico. El producto se precipita entonces inmediatamente en forma sólida. Fp. 100°.

EJEMPLO 8.

150. 49 g. del compuesto sódico del amida N,N-dimetilo-N'-(2,4-dimetilofenilo)-ácido sulfamínico se mezclan en solución benzólica a temperatura de ebullición, gota a gota con 36,4 g. de mercaptano perclorometílico. Después de la elaboración usual se obtiene el producto de reacción del Fp.70-72°.

155. EJEMPLO 9.

160. 53,9 g. del compuesto sódico del amida del N,N-dimetilo-N'-(2-etilofenilo)-ácido sulfamínico se mezclan en toluol a 100° con 40,1 g. de mercaptano perclorometílico. Después de la elaboración usual se obtiene un producto final de Fp.78-79°.

EJEMPLO 10.

165. 50,9 g. del compuesto sódico del amida N,N-dimetilo-N'-(2-etilo-6-metilo-fenilo)-ácido sulfamínico se mezclan a 100° en solución toluólica con 35,9 g. de mercaptano perclorometílico. Después de la elaboración usual el producto de reacción es un aceite que no cristaliza.

EJEMPLO 11.

170. 3,8 g. del compuesto sódico del amida N,N-dimetilo-N'-bencilo-ácido sulfamínico se ponen en reacción en benzol hirviendo con 3,0 g. de mercaptano perclorometílico. El producto de reacción funde a 60-66°.

EJEMPLO 12.

18,8 g. del compuesto sódico del amida N,N-dimeti-



175. N'-(n-propilo)-ácido sulfamínico se agitan en 100 cm³ de benzol con 18,6 g. de mercaptano perclorometílico durante una hora a 50-50°. A continuación se aspira de la sal común precipitada y el filtrado se reduce en vacío. El producto de reacción queda como aceite de color amarillo-marrón.

180. EJEMPLO 13.

22 g. de amida N,N-dimetilo-N'-(4-metilciclohexil)-ácido sulfamínico se disuelven en 100 cm³ de agua añadiendo 4,4 g. de NaOH. A temperatura del ambiente se añaden gota a gota y agitando fuertemente la solución de 18,6 g. de mercaptano perclorometílico en 50 cm³ de alcohol. Se precipita en forma aceitosa del producto de reacción. Después de disolver y precipitar de metano el compuesto tiene un punto de fusión de 80-87°.

EJEMPLO 14.

190. 15,2 g. de amida N,N-dimetilo-N'-(2-metoxi-fenilo)-ácido sulfamínico se disuelven en 200 cm³ de agua añadiendo 3 g. de NaOH. Enfriando con agua se agregan gota a gota y lentamente 12,3 g. de mercaptano perclorometílico. Se sigue agitando durante 1/4 de hora y se aspira.

195. Fp. 125-127° (de metanol).

EJEMPLO 15.

200. 15 g. de sodio morfolinossulfoanilídico se mezclan en 150 cm³ de benzol con 10,6 g. de mercaptano perclorometílico y se agita durante 1 hora a la temperatura ambiente. A continuación se aspira de la sal común y se reduce el filtrado en vacío. El producto de reacción se precipita en este caso en forma cristalina. Fp 146-147° (después de recrystalizar de alcohol).

EJEMPLO 16.

205. 16 g. de sodio de morfolinosulfo-(4-cloroanilida) se ponen a reaccionar en 150 cm³ de benzol con 106 g. de mercaptano perclorometílico. Se sigue agitando durante breve tiempo, se aspira de la sal comun y la solución se reduce en vacío. El producto obtenido funde a 140-143°.

EJEMPLO 17.

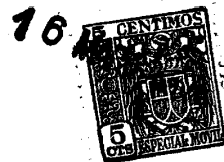
210. 30,5 g. de sodio pirrolidino-sulfoanilídico se reaccionan a 40° en 200 cm³ de benzol con 22,4 g. de mercaptano perclorometílico. Después de agitar brevemente se aspira de la sal común y la solución se reduce en vacío. El producto funde a 117-119° (después de disolver y precipitar de metanol).

EJEMPLO 18.

220. 40 g. de amida N-N-pentametileno-N'-fenilo ácido sulfamínico se transforman en el compuesto sódico en una solución de 6,7 g. de NaOH en 50 cm³ de agua. Se diluye la solución acuosa con 30 cm³ de metano, se agrega gota a gota, a temperatura ambiente lentamente 23 g. de mercaptano perclorometílico y a continuación se sigue agitando durante $\frac{1}{2}$ hora. De esta manera se obtiene el compuesto triclorometilosulfónico del amida ácido sulfamínico. Fp 113-115° (después de disolver y precipitar de alcohol).

EJEMPLO 19.

230. 10 g. de amida N-N-dimetilo-N'-(4-clorofenilo)-ácido sulfamínico se ponen a reaccionar en forma similar al ejemplo 2. El producto de reacción tiene un punto de fusión de 100-103° (después de disolver y precipitar de metanol).



EJEMPLO 20.

235. 21,4 g. de amina N-N-dimetilo-N'-(2-metilofenilo)-ácido sulfamínico se disuelven en una solución de 4 g. de NaOH en 80 cm³ de agua añadiendo 20 cm³ de metanol y a temperatura del ambiente se mezclan gota a gota con 18 g. de mercaptano perclorometílico. Se precipita entonces un
240. aceite que se recibe en éter. Después de vaporizar el éter queda un residuo cristalino que, después de disolver y precipitar de metanol, funde a 88°.

N O T A

245. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud
250. de patente presentada en Alemania, con fecha 7 de abril de 1955, n^o F 17 281 IVb/12q, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención,
255. por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL MERCAPTANO PERCLOROMETILICO"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1^o.- Procedimiento para la obtención de derivados del mercaptano perclorometílico, caracterizándose porque
260. el mercaptano perclorometílico se reacciona con amidas ácido sulfamínicas N-sustituídas que por lo menos contengan un átomo de hidrógeno libre en el nitrógeno, obteniéndose amidas ácido sulfamínicas N-perclorometilosulfónico sustituídas.

227340

76



265.

2º.- Procedimiento para la obtención de derivados del mercaptano perclorometílico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 MAR. 1950

FARRENFABRIKEN BAYER Aktiengesellschaft.

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJÉS
P. P.