



2896 96  
2896 96

PATENTE DE INVENCION  
=====

Le A 7352-Spa.  
=====

*Memoria Descriptiva*  
*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de compues-  
tos heterocíclicos"

*Solicitante:*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, en-  
tidad alemana, residente en Leverkusen-Bayer  
werk, Alemania.

-----

La presente invención se refiere a  
nuevos compuestos heterocíclicos, que mues-  
tran propiedades fungicidas, así como a un  
procedimiento para su obtención.

Ya es conocido que los compuestos -

- 5 JUL

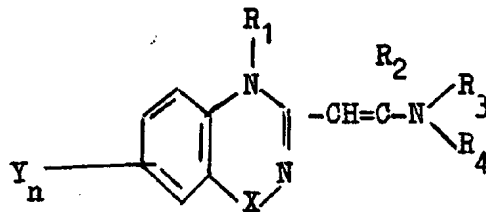


289696

heterocíclicos, que en su estructura química se asemejan a los compuestos heterocíclicos según la presente invención tienen propiedades fungicidas y también acaricidas (veáse - DAS 1 120 802).

5.

Se ha descubierto que los nuevos compuestos heterocíclicos de fórmula general

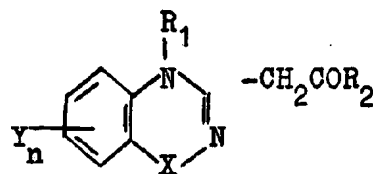


(I)

10. donde X representa  $-SO_2-$  ó  $-CO-$ ,  $R_1$  hidrógeno o alquilo,  $R_2$  alquilo,  $R_3$  hidrógeno, alquilo o cicloalquilo,  $R_4$  alquilo o cicloalquilo Y halógeno, nitro y/o alquilo y n significa 1 ó 2.

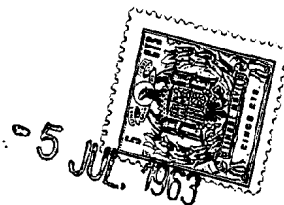
Tienen fuertes propiedades fungicidas.

15. Además se ha descubierto que se obtienen compuestos heterocíclicos de la fórmula I si los compuestos heterocíclicos de fórmula general.



(II)

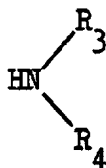
289696



donde X significa  $-SO_2-$  ó  $-CO-$ ,  $R_1$  hidrógeno o alquilo,  $R_2$  alquilo, Y halógeno, nitro y/o alquilo y n significa 1 ó 2.

Se hacen reaccionar con aminas de -

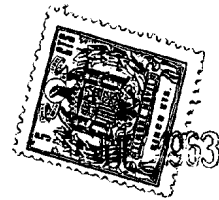
5. fórmula general



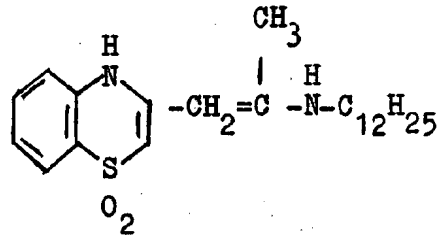
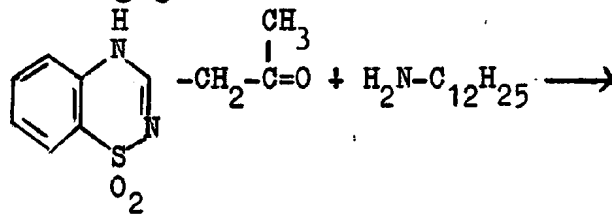
(III)

donde  $R_3$  significa hidrógeno, alquilo o cicloalquilo y  $R_4$  alquilo o cicloalquilo.

- Sorprendentemente los compuestos heterocíclicos según la presente invención -
10. muestran un efecto fungicida especialmente -  
alto. Los materiales según la presente invención representan por lo tanto un enriquecimiento de la técnica. Especialmente ventajoso es en los compuestos según la presente
15. invención que se pueden cristalizar bien y, por lo tanto, bajo adición de medios auxiliares y reticuladores se pueden poner en forma especialmente sencilla en preparados biológicamente eficaces y de aplicación práctica.
20. Si en la reacción según la presente invención se parte de 3-acetonil-benzotiadiacina-1-dióxido y amina dodecíclica, entonces la reacción se puede representar mediante el siguiente esquema de reacción:



289696

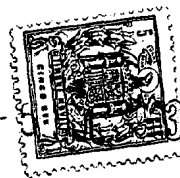


(IV)

Los compuestos heterocíclicos a emplear como materiales de partida están claramente caracterizados por la fórmula II arriba indicada. En esta fórmula X significa -SO<sub>2</sub>- ó -CO-. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, preferentemente un resto alquilo con 1-4 átomos de carbono. Y preferentemente cloro, bromo y fluor, así como nitro y restos de alquilo con 1-4 átomos de carbono, n es 1 ó 2.

10. Como ejemplos de los compuestos heterocíclicos a emplear se mencionan en detalle:

15. 3-acetonil-benz-1,2,4-tiadiacina-1-dióxido, 3-acetonil-7-nitrobenz-1,2,4-tiadiacina-1-dióxido, 3-acetonil-6-cloro-benztiadiacina-1-dióxido, 3-acetonil-1-oxi-benzodiadinona y 2-acetonil-7-acetamino-benzodiadinona.



289696

- Las aminas a emplear según la presente invención están claramente caracterizadas por la fórmula III arriba mencionada. -
- Aquí  $R_3$  significa preferentemente hidrógeno,
5. un resto alquílico con 1-6 átomos de carbono, cicloalquílico con 5 - 6 átomos de carbono. -
- $R_4$  preferentemente un resto alquílico con 4 - 22 átomos de carbono y cicloalquílico con 5 - 6 átomos de carbono.
10. Como aminas se mencionan en preferentemente: amina butílica, amina dodecíllica, amina N-metilododecíllica y amina estearílica.
- La reacción según la presente invención se puede efectuar en presencia de disolventes inertes orgánicos, especialmente adecuados han demostrado ser los alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropanol.
15. Las temperaturas de reacción pueden variarse en un amplio margen de temperaturas. Por lo general se trabaja entre 30 y 180°, - preferentemente entre 50 y 150°.
- Para la obtención de los materiales según la presente invención se disuelve preferentemente un compuesto heterocíclico y una
25. amina en el disolvente inerte y la solución se calienta a la temperatura de reacción. La elaboración se efectúa según los métodos usuales, por lo general se obtienen los materiales
30. directamente en forma cristalina de las solu--

289696<sup>6</sup> -



ciones después de enfriar y en caso dado con  
centar.

- Los materiales según la presente -  
invención muestran, con ligera toxicidad pa-  
5. ra los animales de sangre caliente y fitoto-  
xicidad, fuertes propiedades fungicidas y -  
por lo tanto se pueden emplear para combatir  
hongos fitopatógenos. Son especialmente ade-  
cuados para combatir aquellos hongos fitopató-  
10. genos que viven sobre o en los órganos, tales  
como raíces, brotes, hojas, flor o fruto de -  
las plantas.

- Entre estos hongos fitopatógenos se  
encuentran esencialmente los hongos tales como  
15. *Phytophthora infestans*, *Plasmopara viticola*, -  
*Podosphaera leucotricha* y los hongos provoca-  
dores de tracheomycosis, tales como los de las  
clase *Fusarium* y *Verticillium*.

- Los materiales según la presente in-  
20. vención pueden emplearse como tales en la for-  
ma de las formulaciones usuales, tales como -  
concentrados emulsionables, polvos de rociado,  
pastas, polvos solubles, medios de pulveriza-  
ción y granulados. Estos se obtienen en la -  
25. forma conocida (véase *Agricultural Chemicals* -  
*Marzo 1960*, págs. 35 - 38). Como materiales -  
auxiliares entran para ello en consideración:  
disolventes, tales como aromatos (por ejemplo  
xilol), aromatos clorados (por ejemplo cloro-  
30. benzoles), parafinas (por ejemplo fracciones -

289696 - 7 -



- de petróleo), alcoholes (por ejemplo metanol), aminas (por ejemplo amina etanólica) y agua; materiales vehículo, tales como harinas de - piedra natural (por ejemplo caolina, creta) y harinas de piedra sintética (por ejemplo ácido silícico altamente dispersado);
- 5.

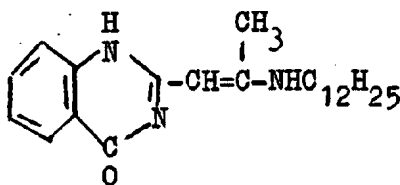
- Emulsionadores, tales como emulsionadores no ionógenos y aniónicos (por ejemplo polioxietileno, éster de ácido graso, sulfonatos alquílicos) y medios de dispersión, tales como lignina.
- 10.

- Los materiales activos según la presente invención se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos.
- 15.

Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95 por cientos en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90.

- La aplicación de los materiales según la presente invención respecto de sus formulaciones se efectúa en la forma usual, por ejemplo mediante rociado, nieblas, pulverizado, dispersión o riego.
- 20.

25. EJEMPLO 1

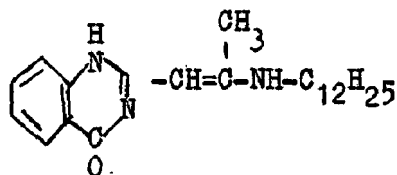


289696



- 23,8 g. del 3-acetonil-benztiadiacina-1-dióxido y 18,5 g. de amina dodecánica se calientan en 150 ml. de alcohol durante 3 horas hasta hervir. Al enfriar cristaliza el
5. 3-(2'-dodecilaminopropenil)-benztiadiacina-1-dióxido, que aquí se forma (36 g.), del P.F. 117-119°.

EJEMPLO 2

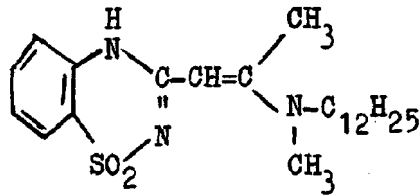


- 20,2 g. de 2-acetonil-benzodiacionona y 18,5 g. de amina dodecánica se calientan en 150 ml. de alcohol durante 2 horas hasta hervir. Se obtiene 18 g. de la 2(2'-dodecilaminopropenil) benzodiacionona que funde a 128-130°.
- 10.

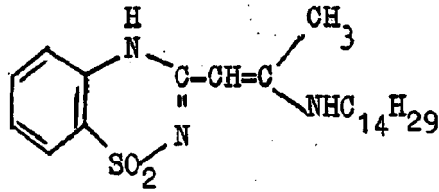
EJEMPLO 3

15. Trabajando en igual forma a como se ha indicado en el ejemplo 1, pero empleando otros materiales de partida correspondientes en cantidades moleculares iguales se obtienen los compuestos siguientes:

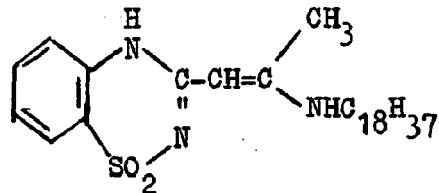
289696



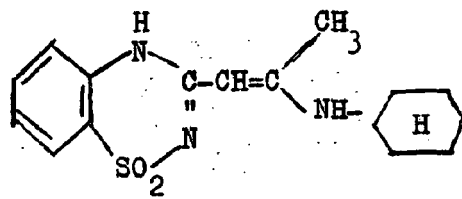
F 178 - 181<sup>o</sup>



F 132 - 134<sup>o</sup>



F 134 - 136<sup>o</sup>



F 277 - 279<sup>o</sup>

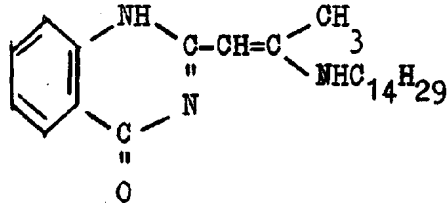
(VII)

EJEMPLO 4<sup>o</sup>

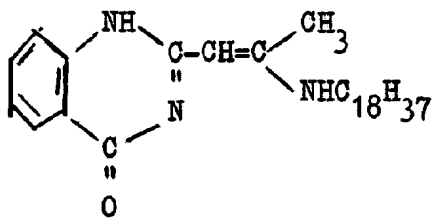
Trabajando en igual forma que en el ejemplo 2, pero empleando otros materiales de partida correspondientes, entonces se obtienen los compuestos siguientes:



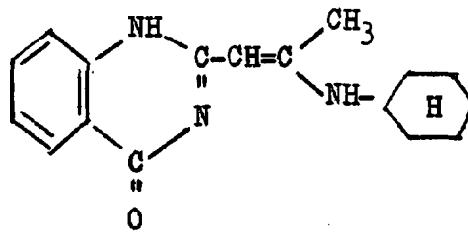
289696



F 127 - 129<sup>o</sup>



F 123 - 127<sup>o</sup>



F 233 - 235<sup>o</sup>

(VIII)

EJEMPLO 5

Plantas de tomate jóvenes (Bonny Best) se rocian hasta estar húmedas, goteando, con - suspensiones acuosas que contengan el material activo en las concentraciones abajo indicadas.

5. Después de 24 horas se inoculan artificialmente las plantas de tomate con una suspensión de esporas de *Phytophthora infestans*.

289696



5. A continuación se ponen las plantas en una cámara húmeda con una humedad relativa del aire de 100 % y una temperatura de 20°C. Después de un tiempo de estancia de 5 días se determina el ataque en porcentos de la planta sin tratar pero igualmente inoculada. El ataque de la planta de control sin tratar se pone igual a 100.

10. En la tabla siguiente se han resumido los resultados obtenidos:

T A B L A

Ensayo: *Phytophthora infestans* en tomates

Material activo	Concentracion en % mat.activo/suspension acuosa	Ataque en % del control sin tratar (=100). Valor medio de 5 ensayos.
15. Según ej. 1	0,025	37
	0,0125	55
20. Cinc-etileno-bis-ditiocarbamato.	0,025	60
	0,0125	75

Como se desprende de la tabla el material activo según la presente invención es con respecto a su efecto fungicida superior al reconocido Standard de cinc-etileno-bis-ditio--

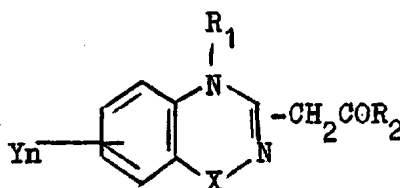
289696



carbamato. Las plantas tratadas con el fungicida según la presente invención muestran el menor ataque por Phythophtora infestans.

N O T A

- 5. 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 de patente presentada en Alemania, con fecha 17 de Julio de 1.962, bajo el nº F 37 339 IVd/12p, 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 por 20 años en España "PROCEDI-
- 10. MIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS HETEROCICLICOS"; caracterizandose por lo siguiente:
- 15. 1ª.- Procedimiento para la obtención de compuestos heterocíclicos, caracterizado - porque los compuestos heterocíclicos de fórmula general
- 20.
- 25.



(IX)

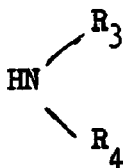


289696

donde X representa  $-SO_2-$  ó  $-CO-$ ,  $R_1$  hidrógeno o alquilo,  $R_2$  alquilo, Y halógeno, nitro y/o alquilo y n significa 1 ó 2.

Se hacen reaccionar con aminas de

5. fórmula general



(X)

donde  $R_3$  significa hidrógeno, alquilo o cicloalquilo y  $R_4$  por alquilo o cicloalquilo.

10. 2ª.- Procedimiento para la obtención del compuestos heterocíclicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, - 5 JUL. 1963

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODEI