

22 ABR. 1964

P.- 26.047

A 71426  
U.S. 257.069 IJ (AMS)



295494

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
d e

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

formulada el 20 de Enero de 1.964, con el número 295.494  
e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

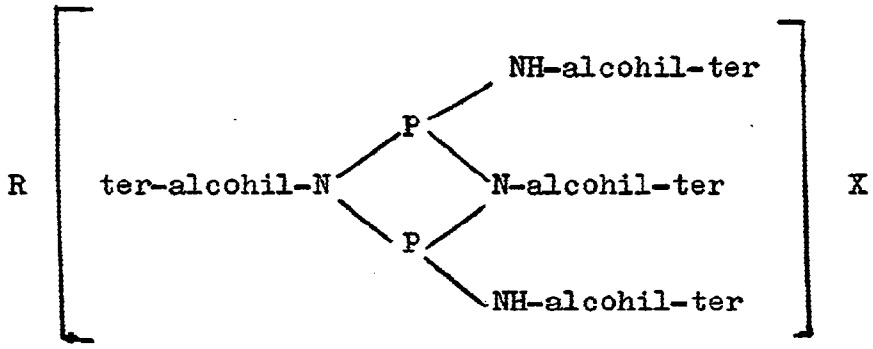
a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana,  
establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia,  
Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SALES DE DIAZADIFOSFETIDI-  
NIO"

-----

Esta invención se refiere a aductos o productos  
de adición de halogenuros de alcohol inferior, halogenu-  
ros de alcohol inferior-oximetilo, y halogenuros de alcohilo  
5 con tetraquis (ter-alcohol)-1,3,2,4-diazadifosfeti-  
dinas como compuestos nuevos, y a un procedimiento para  
su preparación.

Las sales de diazadifosfetidinio así formadas  
pueden estar representadas por la fórmula general



5

10

15

en la cual ter-alcohol es un grupo alcohol terciario que contiene hasta aproximadamente once átomos de carbono, R es un grupo alcohol inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcohol inferior-oximetilo de la fórmula R(-)OCH<sub>2</sub>-, en la cual R(-) es un grupo alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, y un grupo bencilo que puede estar no sustituido o sustituido con 1 ó 2 grupos alcohol que contienen un total de 1 a 13 átomos de carbono, y X es un halogenuro del cual son ejemplos el bromuro, el cloruro y el yoduro.

20

25

30

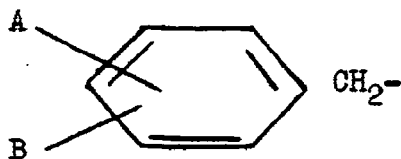
Las sales de diazadifosfetidinio son nuevas estructuras químicas. Poseen propiedades biocidas y son particularmente útiles como fungicidas y algicidas.

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento para la preparación de las sales de diazafosfetidinio se caracteriza por la reacción de un compuesto fosfazo de la fórmula (ter-alcoholNHP=Nalcohol-ter)<sub>m</sub> en la cual ter-alcohol es un grupo alcohol terciario que contiene de 4 a 11 átomos de carbono y m es un número que tiene un valor de 1 ó 2, con un agente cuaternizante de la fórmula RX en la cual R es un grupo alcohol inferior de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcohol inferior-oximetilo de la fórmula R(-)OCH<sub>2</sub>- en la cual R(-) es un grupo alcohol inferior de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo

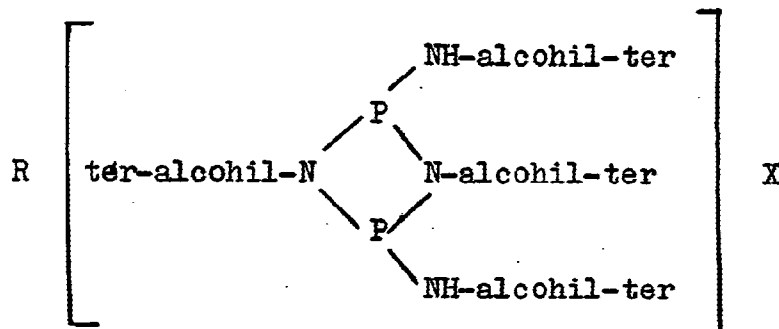
295494



bencilo de la fórmula



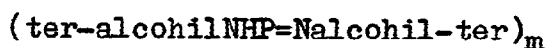
10 en la cual A y B son cada uno de ellos hidrógeno o un grupo alcoholo de 1 a 12 átomos de carbono, siendo la suma de átomos de carbono de 2 a 13 cuando A y B son ambos alcoholo y X es un anión que consiste en bromuro, cloruro, o ioduro, formándose así una sal de diazadifosfetidinio de la fórmula



20 en la cual ter-alcohol, R y X se definen como se ha indicado arriba.

Las sales de diazadifosfetidinio pueden ser preparadas, también por las siguientes etapas:

25 (1) Se hace reaccionar una ter-alcoholamina con triclorigen de fósforo para obtener un compuesto fosfazo el cual puede ser indicado por la estructura general



donde m es 1 ó 2;

30 (2) este compuesto fosfazo se hace reaccionar con un agente cuaternizante, RX, de los tipos del halogenuro de alcoholo inferior, halogenuro de alcoholo inferior-oxi

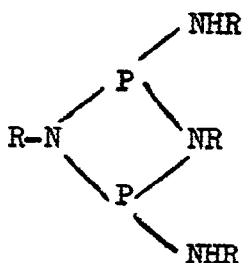
295494



metilo y halogenuro de bencilo. Con el compuesto fosfazo reacciona solamente un mol del agente cuaternizante, tanto si el fosfazo está en forma monómera o dímera.

5 Los compuestos fosfazo de la fórmula general,  $(RN=P-NHR)_n$ , donde n es 1 ó 2 y R es un grupo fenilo, han sido descritos en la bibliografía. Las patentes de Estados Unidos números 2.302.703 y 2.380.454 revelan el uso de "anilidas de fosfazo-aromáticos", es decir, cuando R en la fórmula general arriba indicada es arilo, como constituyentes de lubricantes. La estructura exacta de los compuestos de fosfazo está todavía expuesta a discusión y a la aportación de más pruebas. Los compuestos de fosfazo descritos en esta invención parecen existir como dímeros (n es 2 en la fórmula general) y se disocian parcialmente en los monómeros (n es 1 en la fórmula general) bajo ciertas condiciones, por ejemplo, cuando se calientan en solución. Esto está de acuerdo con las observaciones de Grimmel y otros tal como se expone en el Journal of the American Chemical Society 68, 539-542 (1946) y Goldschmidt y otros en Annalen der Chemie 595, 193-202 (1955), donde una estructura sugerida para el dímero es el anillo de 1, 3,2,4-diazadifosfetidina substituído

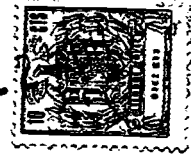
25



30

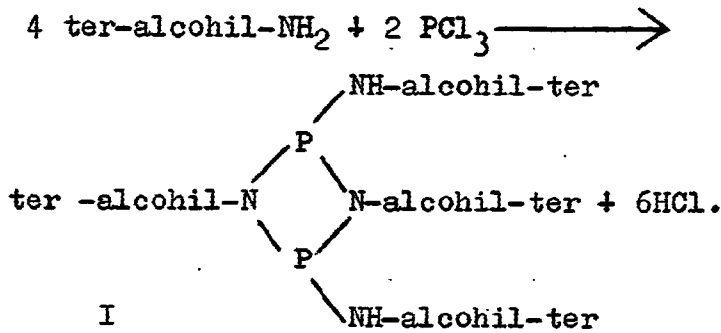
donde R es un grupo cicloalcohilo o n-alcohilo o un radical aromático. Los compuestos fosfazo son frecuentemente

295494



sensibles a la humedad y a los alcoholes. En general, parece que los compuestos derivados de las aminas aromáticas son menos estables que los derivados de las aminas alifáticas.

5 Cuando se hace reaccionar tricloruro de fósforo con ter-alcoholaminas para formar los compuestos fosfazo, los compuestos resultantes existen en estado monómero, ter-alcoholNHP=Nalcohol-ter, en estado dímero, (ter-alcoholNHP=Nalcohol-ter)<sub>2</sub>, o como mezclas de los dos. De las  
10 determinaciones de pesos moleculares y de las medidas de resonancias magnéticas nucleares, estos compuestos fosfazo parecen existir predominantemente en forma dímera, como el anillo de diazadifosfetidina de cuatro miembros y, por consiguiente, estas estructuras y esta nomenclatura  
15 son las utilizadas aquí. La reacción puede ser mostrada por la siguiente ecuación:



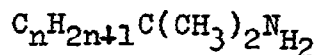
25 Las tetraquis(ter-alcohol)-1,3,2,4-diazadifosfetidinas resultantes descritas en la fórmula I, utilizadas aquí como intermediarios, son nuevas composiciones de materia. El método general para su preparación es hacer reaccionar tricloruro de fósforo con dos equivalentes molares por lo menos de una ter-alcoholamina entre aproximada  
30 mente -20° y 100°C, preferiblemente entre 20° y 80°C, mez

295494



clando en presencia de un aceptador de ácido, tal como un exceso de la ter-alcoholamina reaccionante, una amina terciaria, tal como trietilamina, piridina o bencildimetilamina, o una base inorgánica, tal como carbonato cálcico, mejor en un disolvente inerte y anhidro, tal como octano, tolueno, dicloruro de etileno, éter dipropílico o dioxano. Frecuentemente, se produce una reacción exotérmica y debe ser controlada. En general, es conveniente calentar la mezcla de reacción después del mezclado de los reactivos, para asegurar que la reacción sea completa; sin embargo, las diazadifosfetidinas han exhibido de vez en cuando una sensibilidad al calor y una descomposición definida por encima de los 100°C, y la temperatura debe ser controlada, por lo tanto, por debajo del punto para el cual existe una evidencia de descomposición. El producto puede ser aislado por separación del clorhidrato de amina o de la sal que se forma como precipitado, concentrando el filtrado y, si se desea, purificándolo por métodos usuales, tal como recristalización.

Las ter-alcoholaminas preferidas pueden estar representadas por la fórmula



en la cual n es un número de 1 a 8; es decir, el grupo alcohol terciario puede contener de 4 a 11 átomos de carbono. Las más usuales y mejor asequibles comercialmente de éstas son la ter-butilamina, la ter-octilamina, la ternonilamina, la cual se prepara generalmente como una mezcla en la cual n en la fórmula general tiene principalmente el valor de 6 a 7 y tiene un equivalente de neutralización



de 142 aproximadamente. Se pueden adquirir comercialmente ter-alcoholaminas de peso molecular más elevado, tales como aquéllas en las que el contenido de carbono del grupo alcohol terciario es de 12 a 24 átomos de carbono, pero reaccionan algo lentamente para dar productos mal definidos, y la reacción de estos compuestos de fosfazo con agentes cuaternizantes presenta dificultades y da como resultado productos que tienen propiedades fungicidas reducidas y que, generalmente, no son prácticas.

Las sales de diazadifosfetidinio de esta invención, se preparan por mezclado de halogenuros orgánicos reactivos y de tetraquis(ter-alcohol)-1,3,2,4-diazadifosfetidina de la fórmula I, con o sin la presencia de un disolvente inerte, lo más frecuentemente a la temperatura ambiente, seguido por un período de calentamiento hasta completar la reacción. Se pueden utilizar temperaturas entre 20 y 100°C, dependiendo de la actividad particular de los reaccionantes. En general, es conveniente mantener la temperatura por debajo del punto en el cual comienza la despolimerización de la diazadifosfetidina dímera y, sin embargo, tan elevada como sea posible para permitir que transcurra la reacción de cuaternización a una velocidad razonable. Es mejor utilizar un disolvente anhidro como medio de reacción, siendo medios de reacción típicos el éter diisopropílico, dioxano, metiletilcetona, xileno, acetonitrilo y nitrometano.

Los halogenuros orgánicos reactivos empleados en esta invención son:

- (1) bromuros, cloruros y ioduros de alcohol inferior, en los cuales el grupo alcohol contiene de 1 a 4

205404



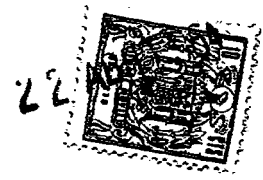
átomos de carbono, tales como ioduro de metilo, bromuro de etilo, bromuro de isopropilo y cloruro de butilo.

5 (2) bromuros, cloruros y ioduros de alcoholo inferior-oximetilo, en los cuales el grupo alcoholo inferior-oxi contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tales como cloruro de metoximetilo, ioduro de etoximetilo y ioduro de isobutoximetilo, y

10 (3) bromuros, cloruros o ioduros de bencilo, en los cuales el grupo bencilo puede estar no substituído o substituído con 1 ó 2 grupos alcoholo que contienen un total de 1 a 13 átomos de carbono, tales como bromuro de bencilo, cloruros de metilbencilo y ioduros de dodecilmencilo, dibutilfenilo y dodecilmetilbencilo. Estos halogenuros cuaternizantes se utilizan, preferiblemente, en proporciones  
15 aproximadamente estequiométricas con respecto a las diazadifosfetidinas. En el caso de los halogenuros reactivos más volátiles, tales como los que tienen puntos de ebullición por debajo de los 100°C, se emplea frecuentemente un exceso del halogenuro, realizándose con frecuencia estas reacciones bajo presión para reducir al mínimo  
20 la pérdida de los halogenuros. El halogenuro de diazadifosfetidinio resultante precipita frecuentemente de la mezcla de reacción y se aísla convenientemente por filtración. En los casos en que el producto es soluble en el disolvente de reacción, puede ser aislado por concentración  
25 de la mezcla de reacción. Los productos son frecuentemente sólidos, que pueden ser purificados por recristalización.

30 Los siguientes ejemplos ilustran simplemente la invención y no deben ser considerados como limitadores de

295494



ella. Las partes están en peso, a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

5 Preparación de ioduro de metil-1,2,3,4-tetraquis-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio

(a) Preparación de la amida de N,N'-di-ter-octil-fosfenimida dimérica,  $\left[ \text{ter-C}_8\text{H}_{17}\text{NHP}=\text{NC}_8\text{H}_{17}\text{-ter} \right]_2$

10 Un matraz de 5 litros, completamente seco, equipado con un agitador, condensador, termómetro y embudo de adición, se carga con una solución de 607 gramos (6 moles) de trietilamina y 517 gramos (4 moles) de ter-octilamina en 1,5 litros de octano. La solución se enfría hasta 5°C y se separa el baño de calentamiento. Se añade gota a gota una solución de 275 gramos (2 moles) de tricloruro de fósforo en 250 ml de octano. Se produce una reacción exotérmica y se deja que la temperatura ascienda hasta unos 80°C, ajustándose después la velocidad de adición para mantener esta temperatura. Durante la adición, se separa

15 clorhidrato de trietilamina. Una vez que la adición es completa, se deja la mezcla de reacción en reposo durante la noche. El sólido precipitado se separa por filtración y el residuo se lava con acetona. El filtrado y las aguas de lavado se mezclan, y los disolventes se eliminan por

20 concentración bajo presión reducida sobre un baño de vapor de agua. El residuo solidifica por enfriamiento, ascendiendo a 307 gramos de un sólido blanco que funde a 64-67°C. La recrystalización en acetona proporciona un sólido blanco que funde a 63-65°C. Este contiene por análisis 66,91% de C, 12,43% de H, 9,61% de N y 10,88% de P;

25

30

295494



calculado para  $(C_{16}H_{35}N_2P)_2$  es 67,07% de C, 12,33% de H, 9,77% de N y 10,81% de P. El peso molecular del sólido, determinado con una solución bencénica a 39°C en un osmómetro, mediante un método que implica rebajar la presión de vapor, resulta ser de 571. Calculado para  $(C_{16}H_{35}N_2P)_2$  es 572,9. La determinación del peso molecular por el método ebullioscópico da, en benceno, 531 y, en acetona, 425, lo cual demuestra que a temperaturas elevadas tiene lugar alguna disociación, en particular en un disolvente polar.

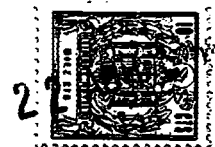
Las medidas de resonancia magnética nuclear indican que la estructura del producto no disociado es la de la 1,2,3,4-tetraquis-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidina, la cual es una amida de N,N'-di-ter-octilfosfenimida dimérica.

Cuando en la preparación anterior se reemplaza la ter-octilamina por una cantidad equivalente de ter-butilamina y se lleva a cabo la reacción en un autoclave a una temperatura límite de unos 70°C, se produce 1,2,3,4-tetraquis-ter-butil-1,3,2,4-diazadifosfetidina, la cual es una amida de N,N'-di-ter-butilfosfenimida dimérica. El producto es un aceite viscoso o una goma.

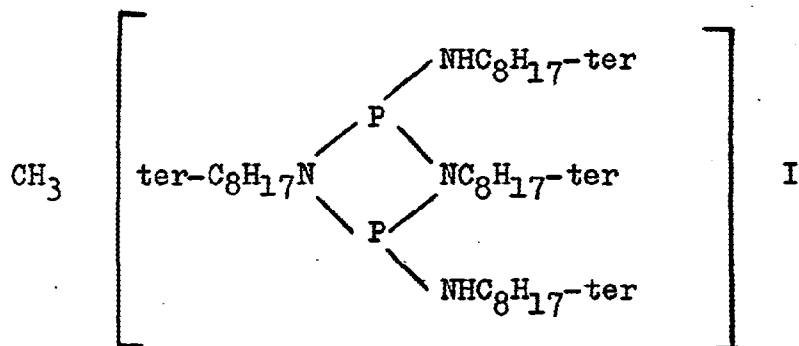
Si en la reacción anterior, se reemplaza la ter-octilamina por una cantidad equimolar de ter-nonilamina, la concentración del filtrado y de las aguas de lavado produce una goma que, por análisis, resulta ser 1,2,3,4-tetraquis-ter-nonil-1,3,2,4-diazadifosfetidina, la cual es una amida de N,N'-di-ter-nonilfosfenimida dimérica.

(b) Preparación de monoadducto de ioduro de metilo y amida de N,N'-di-ter-octilfosfenimida dimérica

Se introduce una solución de 11'4 partes (0'02 moles) de amida de N,N'-di-ter-octilfosfenimida dimérica

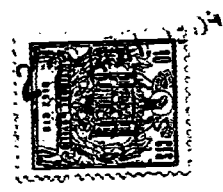


en 17 partes de éter isopropílico, en un matraz de tres bocas equipado con un agitador y un condensador de reflujo. Se añaden a éste, de una vez, 8 partes (0,055 moles) de ioduro de metilo. Seguidamente, se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante dos horas. Cuando se enfría la mezcla hasta la temperatura ambiente, precipita un sólido. Se aísla por filtración, se lava con éter anhidro y se seca en un desecador a vacío. El producto asciende a 7,5 partes de un polvo blanco, el cual funde a 134-137°C. Por análisis contiene 53,4% de C, 10,1% de H, 20,5% de I, 7,4% de N y 8,3% de P; calculado para  $C_{33}H_{73}IN_4P$  es de 55,50% de C, 10,22% de H, 17,75% de I, 7,70% de N y 8,67% de P. Por cálculo, el producto es una mezcla de un 80% aproximadamente de ioduro de metil-1,2,3,4-tetraquis-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio que tiene la estructura



y 20% de ioduro de metil-ter-octilamino-ter-octilimino-fosfonio,  $\text{CH}_3(\text{ter-C}_8\text{H}_{17}\text{NHP}=\text{NC}_8\text{H}_{17}\text{-ter})\text{I}$ .

Cuando se realiza la misma reacción con proporciones estequiométricas de 1,2,3,4-tetraquis-ter-butil-1,3,2,4-diazadifosfetidina y ioduro de metilo, se obtiene material gomoso que contiene una proporción principal de ioduro de metil-1,2,3,4-tetraquis-ter-butil-1,3,2,4-diaza



difosfetidinio.

De igual manera, cuando se hacen reaccionar como arriba 1,2,3,4-tetraquis-ter-nonil-1,3,2,4-diazadifosfetidina y ioduro de metilo, se produce, en forma de goma viscosa, una cantidad sustancial de ioduro de metil-1,2,3,4-tetraquis-ter-nonil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio.

Ejemplo 2

Preparación de cloruro de metil-1,2,3,4-tetraquis-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio

Dentro de la recámara de vidrio de un autoclave del tipo de bomba de Parr se coloca una solución enfriada de 7 partes (0,138 moles) de cloruro de metilo en 63 partes de éter dietílico anhidro. A éstas se añaden 14,3 partes (0,025 moles) de amida de N,N'-di-ter-octilfosfenimida di mérica. Seguidamente, se hace reaccionar la mezcla en la bomba de Parr a 75 a 80°C, durante 18 horas. La mezcla de reacción se enfría y se traslada a un evaporador rotatorio, separándose el éter bajo presión reducida a la temperatura ambiente. Quedan 15 partes de aceite viscoso. Este contiene, por análisis, 4,0% de Cl y 8,8% de N, a partir del cual se calcula un 70% de conversión en cloruro de metil-1,2,3,4-tetraquis-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio.

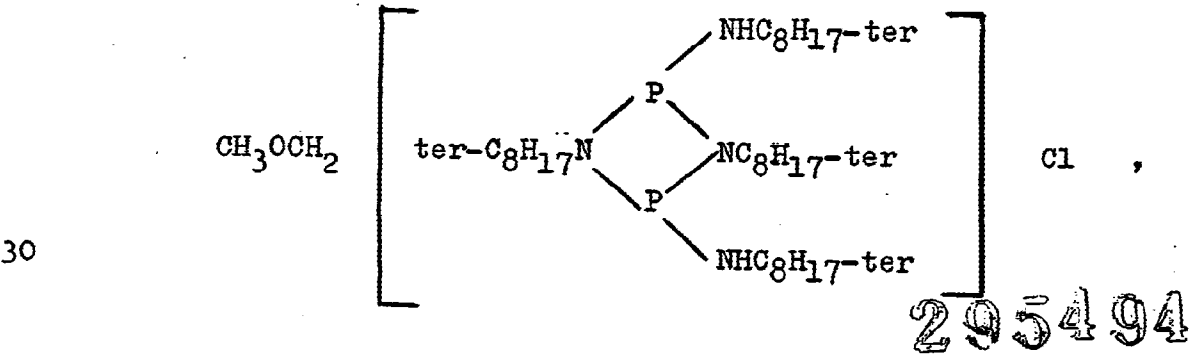
Cuando en la reacción anterior, se reemplaza el cloruro de metilo por una cantidad equimolar de bromuro de metilo, se realizan observaciones similares y se obtiene como resultado un rendimiento sustancial de bromuro de metil-1,2,3,4-tetraquis-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio, como aceite viscoso.

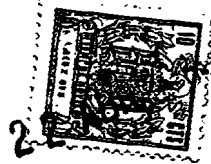


Ejemplo 3

Preparación de cloruro de metoximetil-1,2,3,4-tetraquis-  
-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio

En un matraz de tres bocas, equipado con un  
 5 agitador, un termómetro y un condensador de reflujo, se co-  
 locan 11,4 partes (0,02 moles) de amida de N,N'-di-ter-oc-  
 tilfosfenimida dimérica y 3,2 partes (0,04 moles) de éter  
 metilclorometílico destilado. La mezcla se agita durante  
 4 horas a 95°-100°C. El producto resultante se enfría pa-  
 10 ra dar un aceite verde claro, viscoso. Este aceite se tra-  
 ta con unas 50 partes de éter dietílico anhidro, el cual  
 deja un sólido insoluble y blanco, que se separa por fil-  
 tración y se seca en un desecador a vacío. El sólido blan-  
 co asciende a 0,5 partes y funde con efervescencia a  
 15 209-212°C. Se encuentra que este sólido contiene, por aná-  
 lisis, 9,69% de Cl y 7,74% de N, lo cual es menos del 5%  
 de rendimiento de cloruro de metoximetil-ter-octilamino-  
 -ter-octiliminofosfonio esencialmente puro,  
 $CH_3OCH_2(ter-C_8H_{17}NHP=NC_8H_{17}ter)Cl$ . Se retira el éter del  
 20 filtrado por calentamiento bajo presión reducida, y se ob-  
 tiene como resultado 10 partes de un residuo de aceite.  
 Por análisis se encuentra que este aceite contiene 2,2%  
 de Cl, 8,8% de P, y 8,1% de N, a partir del cual se calcu-  
 la una conversión de un 40% en cloruro de metoximetil-1,  
 25 2,3,4-tetraquis-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio,



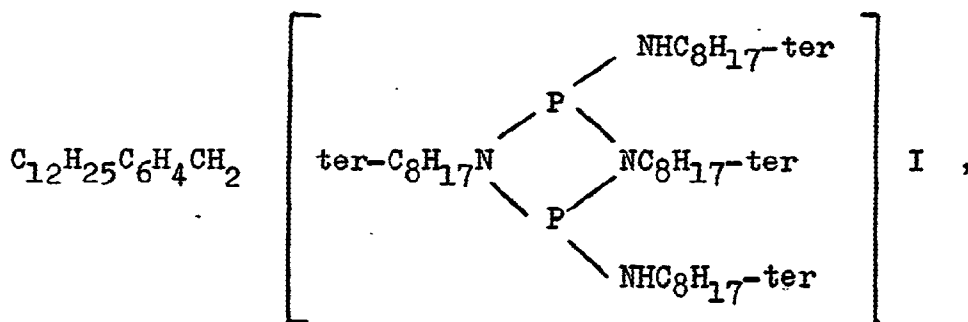


siendo la mayor impureza amida de N,N'-di-ter-octilfosfeni  
mida dimérica sin reaccionar.

Ejemplo 4

5 Preparación de ioduro de dodecilbenil-1,2,3,4-tetraquis-  
-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio

10 Un matraz de tres bocas, equipado con un agita-  
dor, un termómetro y un condensador de reflujo, se carga  
con 14,3 partes de amida de N,N'-di-ter-octilfosfenimida  
dimérica, 19,3 partes de ioduro de dodecilbencilo y 200  
partes de acetona de calidad reactivo. Por medio de una  
camisa de calentamiento eléctrica, se calienta la mezcla  
de reacción hasta la temperatura de reflujo, con agita-  
ción, durante unas 24 horas. No se forma precipitado cuan-  
do se enfría la mezcla de reacción. Se elimina el disol-  
vente por calentamiento bajo presión reducida y queda un  
residuo de 24 partes de aceite viscoso amarillo. Este  
aceite contiene por análisis, un 16,0% de I, lo que supone  
una mezcla al 50:50 de ioduro de dodecilbencil-1,2,3,4-te-  
traquis-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio,



y ioduro de dodecilbencil-ter-octilamino-ter-octilimino-  
fosfonio,  $C_{12}H_{25}C_6H_4CH_2(\text{ter-C}_8H_{17}\text{NHP}=\text{NC}_8H_{17}\text{-ter})\text{I}$ .

30 Los compuestos de esta invención son utilizables

205494

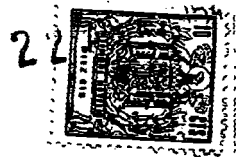


como pesticidas y, en particular, como fungicidas. Cuando se utilizan de este modo, se formulan, generalmente, para su diseminación subsiguiente como pesticidas, empleando métodos bien conocidos para los expertos en la técnica.

5 Las formulaciones adecuadas que son útiles para las sales de diazadifosfetidinio de esta invención, incluyen concentrados en emulsión, polvos humectables, polvos, gránulos, aerosoles, y concentrados en emulsión fluyentes. En estas formulaciones, las sales de diazadifosfetidinio se extienden  
10 den o diluyen con un portador o vehículo líquido o sólido y, si se desea, se incorporan agentes tensioactivos adecuados.

15 Cuando los compuestos han de ser formulados como concentrados en emulsión, se recogen en un disolvente orgánico, tal como xileno, naftalenos alcohilados, aceite de pino, o ftalato de dimetilo, o una mezcla de disolventes, junto con un agente emulsificante. Se puede preparar como emulsión fluyente, un tipo especial de concentrado en emulsión, en el cual la sal de diazadifosfetidinio se  
20 incorpora en un disolvente inerte inmisible con agua, que contiene agentes tensioactivos y, seguidamente, se añade agua en cantidad suficiente para producir una emulsión espesa que es justamente vertible. La concentración del ingrediente activo en los concentrados en emulsión es,  
25 generalmente, de 10 a 25%, mientras que en las formulaciones flúidas ésta puede ser tan alta como de un 75%.

30 Se pueden preparar formulaciones de polvos humectables por incorporación de los compuestos a sólidos finamente divididos, tales como arcillas y carbonatos y silicatos inorgánicos, y por mezclado con agentes humec-



tantes, agentes dispersantes y/u otros agentes tensioactivos. La concentración de ingredientes activos en estas formulaciones, está, generalmente, en el margen de 20 a 50%.

5                   Se preparan polvos por mezclado con sólidos inertes finamente divididos, que pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los materiales utilizables para esta finalidad incluyen harinas botánicas, sílices, silicatos, carbonatos y arcillas. Un método conveniente de preparar un polvo es diluir un polvo humectable con un portador finamente dividido. Se preparan comúnmente concentrados de polvo que contienen de 20 a 80% de los ingredientes activos y, subsiguientemente, se diluyen hasta una concentración de uso del 1 al 10%.

15                   Los compuestos fueron evaluados como fungicidas en el ensayo normalizado de germinación de esporas en portabjetos (compárese Phytopathology, 33, 627 (1943), utilizando esporas de Alternaria solani (A.s.), Monilinia fructicola (M.f.) y Stemphylium sarcinaeforme (S.s.). Los valores obtenidos para la concentración en partes por millón (p.p.m.) que reprimen eficazmente el 50% de las esporas (DE<sub>50</sub>) se dan en la Tabla I.

20                   La actividad de los compuestos representativos fue evaluada en ensayos de invernadero sobre el tizón tardío del tomate, Phytophthora infestans (P.i.). Se encontró que varios de ellos eran muy eficaces y proporcionaban represiones similares a los materiales normalizados utilizados para evitar esta enfermedad sin baño persistente para las plantas de tomate jóvenes. La Tabla I incluye valores típicos de DE<sub>50</sub> contra este organismo.

295494

TABLA I

Valores de DE<sub>50</sub> para sales de diazadifosfetidinio típicas

El compuesto del monoácido de amida de N,N'-di-ter-octilfosfenimida di-mérica con	DE <sub>50</sub> (ppm)			
	A.S	M.f	S.S	P.i.
Ioduro de metilo (Ejemplo 1b)	< 10	< 1	< 1	224
Cloruro de metilo (Ejemplo 2)	< 200	< 50	< 50	262
Cloruro de metoximetilo (Ejemplo 3)	< 1000	< 1000	< 1000	1029
Ioduro de dodecibencilo (Ejemplo 4)	< 1000	< 50	< 50	125

200494





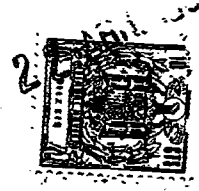
Los compuestos de esta invención poseen una actividad fungicida considerable y los ioduros de alcohol inferior 1,2,3,4-tetraquis-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio son particularmente sobresalientes como fungicidas.

En los ensayos en el campo se ha descubierto que el ioduro de metil-1,2,3,4-tetraquis-ter-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio muestra una prometedora represión de enfermedades sobre diversas enfermedades producidas por hongos como el mildiu veloso de los pepinos (Pseudoperonospora cubensis), mancha de hoja gris de los tomates (Stemphylium solani), tizón temprano del apio (Cercospora apii), tizón temprano de los tomates (Alternaria solani) y mildiu pulverulento de la calabaza (Erysiphe cichoracearum) sin una fitotoxicidad excesiva para las plantas huésped.

Los compuestos de esta invención exhiben también propiedades algicidas. No parecen poseer propiedades bacteriostáticas; prometedoras.

Las sales de diazadifosfetidinio de esta invención se preparan, convenientemente, de una manera directa en forma de sus bromuros, cloruros o ioduros. Si se desean sales que contengan aniones distintos de los halogenuros, pueden ser preparadas por sustitución de los iones halogenuro por métodos convencionales, tales como reacciones de doble descomposición con las sales sódicas de aniones, tales como para-toluenosulfonato, metanosulfonato, lignosulfonato, acetato y ferrocianuro.

Esta invención proporciona una nueva clase de compuestos de fósforo orgánico que son de naturaleza cua-



ternaria y que pueden denominarse como "sales de diazadi-  
fosfetidinio". Se preparan a partir de nuevos miembros de  
la clase de los compuestos de fosfazo, los cuales pueden  
ser denominados específicamente "amidas de N,N'-di-ter-al-  
5 cohilfosfenimida" y las cuales se conocen en su forma di-  
mérica como 1,2,3,4-tetraquis-ter-alcohol-1,3,2,4-diazadi-  
fosfetidinas. Los compuestos de esta invención se preparan  
fácilmente, mediante procedimientos convenientes y econó-  
micos a partir de materias primas fácilmente asequibles.  
10 Las sales de diazadifosfetidinio de esta invención propor-  
cionan nuevos agentes biocidas para diversos tipos de re-  
presión de plagas y son extraordinariamente útiles para  
la represión de algas y de los hongos que atacan a las  
plantas.

15 La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en los Estados Unidos de América, el 8 de Febrero  
de 1.963, bajo el número 257.069, se acoge a los benefi-  
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad  
Industrial.

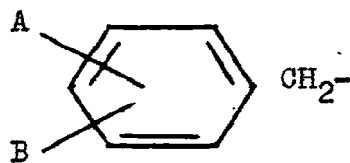
20  
  
N O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-  
te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-  
guientes:

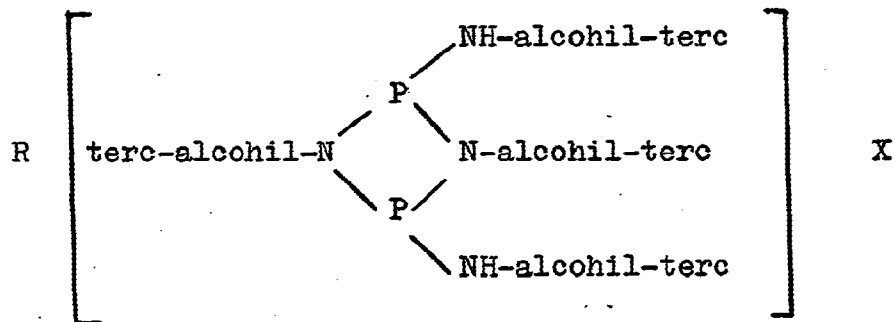
30 1.- Un procedimiento para preparar sales de dia-  
zadifosfetidinio caracterizado, por hacer reaccionar un



compuesto fosfazo de fórmula: (ter-alcohol-NHP=N-alcohol-  
 -terc)<sub>m</sub> en que terc-alcohol es un grupo alcoholo terciario  
 que contiene de 4 a 11 átomos de carbono y m es un número  
 que tiene un valor de 1 ó 2; con un agente cuaterni-  
 zante de fórmula RX, en que R es un grupo alcoholo bajo  
 de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoximetilo bajo de  
 fórmula R(-)OCH<sub>2</sub> en que R(-) es un grupo alcoholo bajo de  
 1 a 4 átomos de carbono o un grupo bencilo de fórmula:



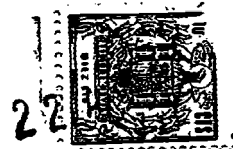
en que A y B son cada uno hidrógeno o un grupo alcoholo  
 de 1 a 12 átomos de carbono, siendo la suma de los átomos  
 de carbono de 1 a 13 cuando A y B son ambos alcoholos, y  
 X es un anion consistente en bromuro, cloruro o yoduro,  
 formando así una sal de diazadifosfetidinio de fórmula



25 en que terc-alcohol, R y X son como se han definido anteriormente.

2.- Un procedimiento según reivindicación 1, ca-  
 racterizado por que la reacción se desarrolla a una tempe-  
 ratura entre 20° y 100° centrigados.

3.- Un procedimiento según reivindicaciones 1 ó



2, caracterizado por que la reacción se desarrolla en presencia de un disolvente inerte que es preferiblemente anhidro.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por reaccionar amida dimérica N,N'-di-terc-butilfosfenimida con ioduro de metilo formando con ello ioduro de metil-1,2,3,4-tetraquis-terc-butil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por reaccionar amida dimérica N,N'-di-terc-octilfosfenimida con ioduro de metilo formando así ioduro de metil-1,2,3,4-tetraquis-terc-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por reaccionar amida dimérica N,N'-di-terc-octilfosfenimida con cloruro de metilo formando así cloruro de metil-1,2,3,4-tetraquis-terc-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio.

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por reaccionar amida dimérica de N,N'-di-terc-octilfosfenimida con cloruro de metoximetilo formando así cloruro de metoximetil-1,2,3,4-tetraquis-terc-octil-1,3,2,4-diazadifosfetidinio.

8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por reaccionar una amida de N,N'-di-terc-octilfosfenimida dimérica con yoduro de dodecilbencilo formando así ioduro de dodecilbencil-1,2,3,4-tetraquis-terc-octil-1,3,2,4-diazadifostidinio.

9.- Un procedimiento según cualquiera de las



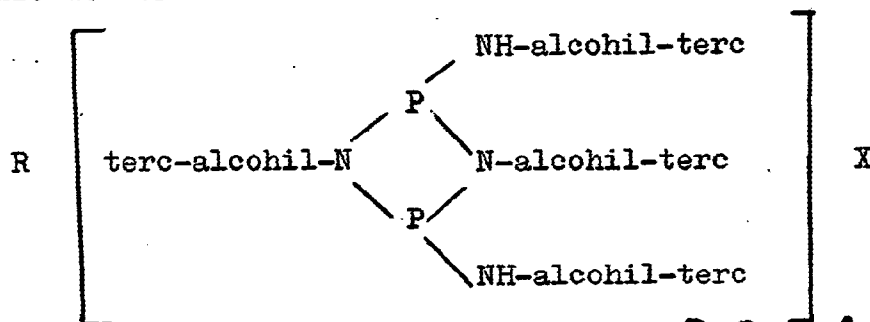
reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el referido compuesto fosfazo se prepara reaccionando tricloruro de fósforo con al menos 2 equivalentes molares de una alcohilamina terciaria de fórmula terc-alcohol-NH<sub>2</sub>, en que el terc-alcoholo es un grupo alcoholo terciario que contiene de 4 a 11 átomos de carbono.

10.- Un procedimiento según reivindicación 9, caracterizado por que la reacción se desarrolla a temperatura entre - 20° y 100°C.

11.- Un procedimiento según las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado por que la reacción se desarrolla en presencia de un aceptor de ácido.

12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que la referida terc-alcohilamina tiene la fórmula: C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, en que n es un número que tiene un valor de 1 a 8.

13.- Un procedimiento para preparar sales de diazadifosfetidinio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 9 a 12, caracterizado por primero reaccionar tricloruro de fosforo con al menos 2 equivalentes molares de una alcohilamina terciaria de fórmula terc-alcohol-NH<sub>2</sub> formando así un compuesto fosfazo de fórmula (terc-alcohol-NHP=N-alcohol-terc)<sub>m</sub> y segundo por reaccionar el referido compuesto fosfazo con un agente cuaternizante de fórmula RX formando así una sal de diazadifosfetidinio de fórmula





en que, en las fórmulas, terc-alcohol, R,X y m están defi-  
nidas en la reivindicación 8.

14.- Un procedimiento para preparar sales de  
diazadifosfetidinio.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitrés hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 ABR. 1954

P. A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder

295494