

321196

PATENTE DE INVENCION

B. 1159.



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento para la preparación de derivados del  
aldehído salicílico de efecto fungicida".

-----

*Solicitante:* PECHINEY-FROGIL - SOCIETE POUR LE  
DEVELOPPMENT ET LE VENTE DE  
SPECIALITES CHIMIQUES,  
entidad francesa, residente en  
7 rue Lamennais, Paris 8<sup>ème</sup>, Francia.

-----

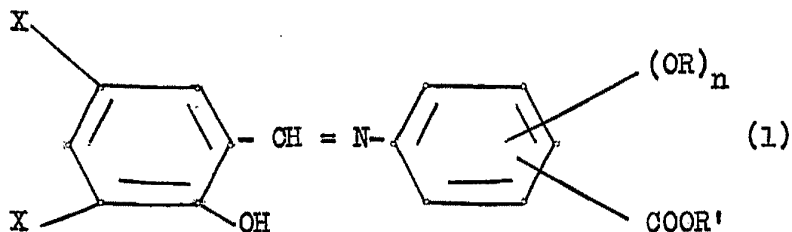
El presente invento se refiere a  
nuevos productos químicos que tienen por fórmula  
general:

# 321196



1965

-2-



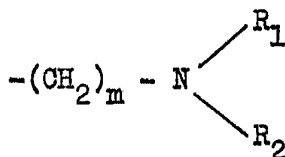
en la que:

X es un halógeno, de preferencia cloro o bromo;

R es hidrógeno ó un radical alcohilo saturado que contiene de 1 a 5 átomos de carbono y n=0 ó 1.

5.

R' es hidrógeno, un radical alcohilo saturado o un radical alcohil amino de fórmula:



en la que:

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son radicales alcohilos inferiores, 1 a 5 carbonos,

10.

m = número entero de 1 a 5.

Se refiere igualmente el invento a la aplicación de los referidos productos como fungicidas y a cualquier composición fungicida que contenga, como materia activa, uno o varios de los productos que respondan a la fórmula (1) adicionado o no de las cargas empleadas usualmente para la formulación de las composiciones antiparasitarias.

15.

La preparación de estos productos se efectúa en varias fases sucesivas:



1965

a) Preparación de aldehidos salicílicos

- dihalogenados: El aldehido 3,5 diclorosalicílico se prepara mediante paso de un exceso de cloro gaseoso, durante 2 horas, en una solución de aldehido salicílico a
5. 20% en ácido acético puro, manteniéndose la temperatura a 100°.
- Después de enfriamiento se añade agua. El aldehido dicloro 3,5 salicílico precipita. Se recristaliza en etanol, Funde a 95°C. El rendimiento de la
10. operación es próximo al 80%.
- El aldehido 3,5 dibromosalicílico se prepara de modo similar, reemplazando el paso de cloro mediante adición de 2 moles de bromo por mol de aldehido. El producto funde a 95°C. El rendimiento de la operación
15. es próximo al 90%.
- Preparación de aldehido diyodosalicílico.
- Se disuelve una molécula de aldehido salicílico en la solución acuosa de mol de sosa cáustica, luego se añade 0,7 mol de carbonato sódico en solución
20. acuosa al 30%. A la solución obtenida se añade, en pequeñas cantidades, 4 átomos-gramo de yodo disueltos en una solución acuosa concentrada de yoduro potásico. La sal de sodio del derivado yodado precipita progresivamente. Después de 24 horas se lava con agua fría para
25. retirar el exceso de yodo, y luego vuelve a tratarse con agua hirviendo. Se filtra para eliminar ciertos derivados poliyodados insolubles. El filtrado caliente que contiene en solución el derivado sódico del aldehido
30. diyodosalicílico, se trata con una solución acuosa de ácido clorhídrico. Después de enfriamiento, el aldehido

321196



-4-

diyodado precipita; se le purifica por cristalización en caliente en alcohol a 60°.

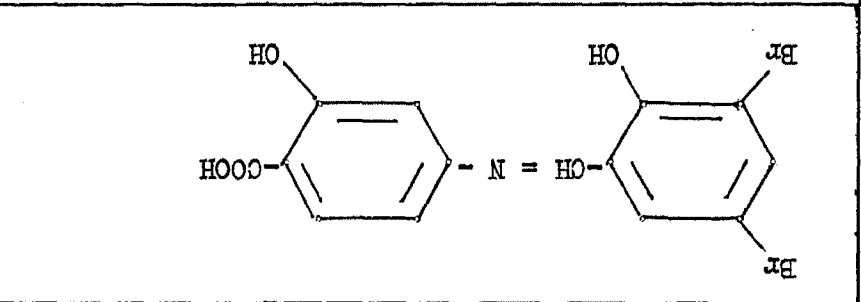
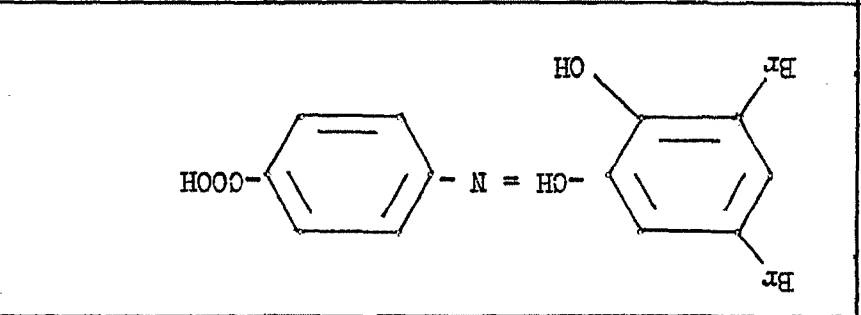
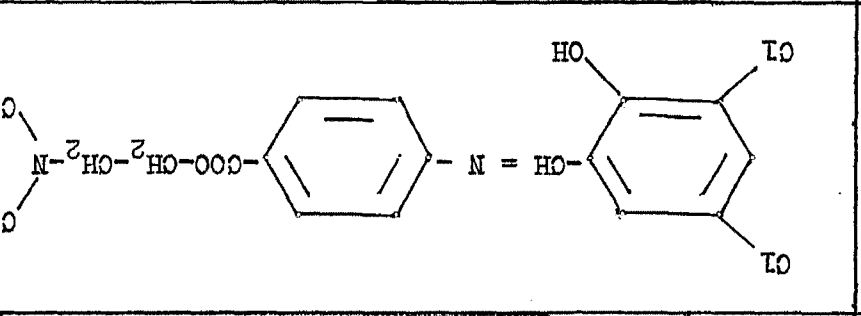
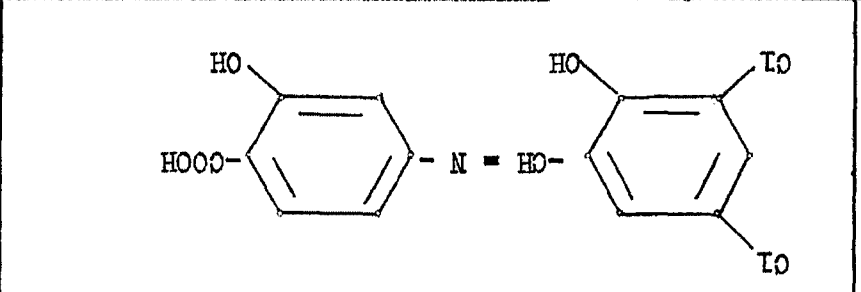
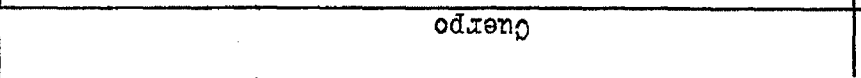
b) Preparación de la base de SCHIFF

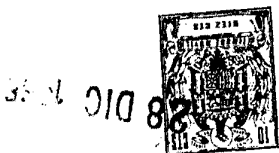
- El aldehído diclorado se pone en solución en la cantidad mínima de etanol hirviendo, luego se añade la cantidad equimolecular de la amina correspondiente a los productos a obtener y se deja hervir la mezcla a reflujo durante alrededor de 2 horas. Después se elimina, por destilación, una parte del alcohol, y la base de SCHIFF cristaliza por enfriamiento. Después de filtración, se la purifica por recristalización en alcohol.

EJEMPLO 1-

- El cuadro siguiente dá, a título de ejemplos, no limitativos, cierto número de compuestos preparados según el presente procedimiento.

Nº	Cuerpo	Rdt.	°C
1	<chem>Oc1cc(Cl)cc(Cl)c1C=Nc2ccccc2C(=O)O</chem>	80%	149°
2	<chem>Oc1cc(Cl)cc(Cl)c1C=Nc2ccccc2C(=O)OCC</chem>	69%	57°

№	Grupo	Rdt.	g.
7		95%	106g
6		91%	129g
5		92%	153g
4		85%	26g
3		73%	128g



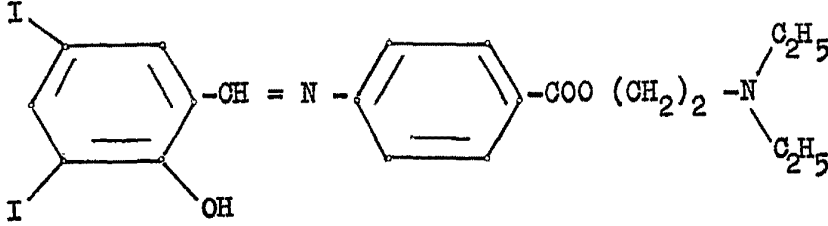
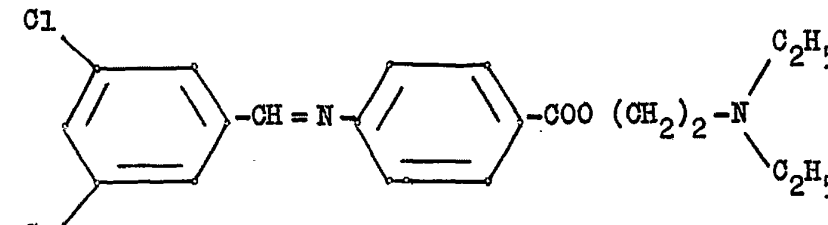
321196

321196



1965

-6-

Nº	Cuerpo	Rdt.	gC.
8			
9		69%	1g

Para medir el poder fungicida de estos compuestos, se han efectuado ensayos sobre diversos hongos parásitos de los vegetales. Los ensayos efectuados corresponden a un tratamiento preventivo.

5. Para ello, se tratan las plantas con una papilla preparada a partir de un polvo humectable a 20% del producto a ensayar, y diluida, de modo que se obtenga una solución de título 2 g/litro de materia activa. Se siembra después con esporas del hongo
10. y se observa la inhibición del crecimiento del hongo.

EJEMPLO 2 -

15. Se tratan plantas de trigo con el compuesto nº 6 según el anterior procedimiento. Se siembra después con esporas de "Erysiphe Graminis" responsable del oidio de los cereales.



Se obtiene una inhibición total del crecimiento del hongo.

EJEMPLO 3 -

5. En las mismas condiciones los compuestos 3, 5 y 6 dan una inhibición total del crecimiento de "Septoria Appi" responsable de la Septoriose del ápio. El compuesto 1 inhibe su crecimiento en un 80%.

EJEMPLO 4 -

10. En las mismas condiciones, los compuestos 1 y 5 dan una inhibición total del crecimiento del "Alternaria Solani" responsable de la alternariose del tomate.

EJEMPLO 5 -

15. En las mismas condiciones, el producto nº 8 utilizado en estado libre provoca la inhibición al 100% del oidio, de la septoriose, de la alternaria y de la roya de los cereales.

Es también extremadamente activo contra el mildio de la vid.

20. En forma de clorhidrato, este producto provoca la inhibición al 100% de la septoriose y la inhibición en un 90% de la roya y del oidio.

EJEMPLO 6 -

25. En las mismas condiciones, el producto nº 9, provoca la inhibición en un 100% de la roya, en un 90% del oidio y de la alternaria y en un 80% de la septoriose.

En forma de clorhidrato, provoca la inhibición de la roya en un 90%.

30. Estos ejemplos no limitan en modo algu-

321196



-8-

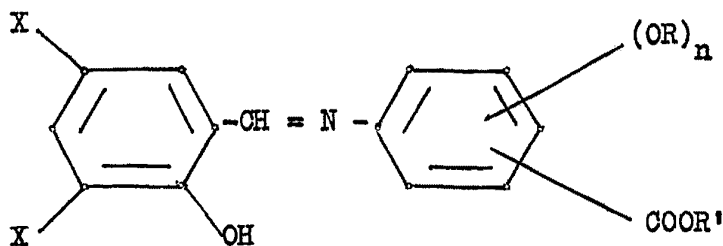
no la aplicación de los compuestos según el invento a los tratamientos contra los hongos precitados.

5. El efecto fungicida se manifiesta de un modo general en todos los hongos parásitos : mildio, hongos de la madera, etc..

N O T A

10. 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 Francia nº PV. 220 de 29 de diciembre de 1.964 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DEL ALDEHIDO SALICILICO DE EFECTO FUNGICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª - Procedimiento para la preparación de derivados del aldehido salicílico de efecto fungicida, que responden a la fórmula general:





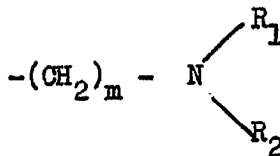
28 DIC 1965

en la que:

X es un halógeno, de preferencia cloro o bromo;

R es hidrógeno o un radical alcohilo saturado; conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono;  $n = 0$  ó  $1$ ;

R' es hidrógeno, un radical alcohilo saturado o un radical alcohil amino de fórmula



10. en la que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son radicales alcohilos ligeros, 1 a 5 carbonos,  $m$  está comprendido entre 1 y 5 inclusive, caracterizado porque en una primera etapa se prepara el aldehido 3,5 dihalógeno salicílico por tratamiento, con un exceso de halógeno, una solución ácida o básica de aldehido salicílico al 20%, y en una segunda etapa el aldehido 3,5 dihalogeno salicílico obtenido se convierte en la base de SCHIFF correspondiente.
- 15.

20. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque cuando X significa cloro la reacción se verifica a  $100^\circ\text{C}$ , y en solución acética.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque cuando X significa bromo se adicionan 2 moles de bromo por mol de aldehido en

321196



28 DIC 1965

-10-

solución acética.

5. 4<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque cuando X significa yodo se adicionan cuatro átomos-gramo de yodo, en solución de yodo potásico concentrado, por mol de aldehído salicílico y en solución alcalina.

10. 5<sup>a</sup> - Procedimiento para la preparación de derivados del aldehído salicílico de efecto fungicida, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 28 DIC 1965

PECHINEY-PROGIL - SOCIETE POUR LE  
DEVELOPPEMENT ET LE VENTE DE  
SPECIALITES CHIMIQUES,

J. GOMEZ ACEDO Y MODEI

Por Firmado: F. Hernández Ruiz