

21 00
PATENTE DE INVENCION

=====
Your Case Nº 21.041.
=====

332591

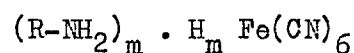
Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CIANOFERRATOS
DE AMINA".

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, residente en : Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

La presente invención se relaciona con nuevos cianoferratos de amina y con métodos para prepararlos, de la fórmula:



5. donde R es un alquilo que contiene 6 a 18 átomos de



5. carbono o el grupo ($R' X R''$), donde R' es un alquilo que contiene 4 a 14 átomos de carbono o un grupo alcoxialcoxialquilo que contiene 6 a 16 átomos de carbono; X es oxígeno o azufre; R'' es un puente alquile no que contiene 2 a 4 átomos de carbono; y m es un entero de un valor de 3 o 4, así como con métodos para prepararlos.

10. Los cianoferratos de amina definidos más arriba encuentran utilidad como antioxidantes, aditivos para aceite lubricante y poseen también actividad nematocida bacteriana, fungicida y algicida. Ventajosamente, cada uno de los nuevos cianoferratos de amina puede ser preparado haciendo reaccionar una amina apropiada ya sea con un ácido ferriciánico o

15. ácido ferrociánico.

En general, los compuestos de la presente invención pueden ser preparados fácilmente haciendo reaccionar (I) una amina apropiada, tal como (a) una alquilamina, como por ejemplo, hexilamina, octilamina,

20. dodecilamina u octadecilamina, (b) una alquioxialquilamina, tal como 3-deciloxipropilamina, (c) una alquiltioalquilamina, tal como 3-(dodeciltio)propilamina o (d) una alcoxialcoxialcoxialquilamina, tal como 3-(etoxietoxietoxi)etilamina o 3-(metoxipropoxipropoxi)-

25. etilamina, con (II) ya sea ácido ferrociánico o bien ferriciánico. Si se emplea ácido ferrociánico, se hace reaccionar aproximadamente cuatro proporciones molares de la amina apropiada con 1 proporción molar del correspondiente ácido. Si se emplea ácido ferriciánico,

30. se hace reaccionar aproximadamente 3 proporciones



5. molares de la amina apropiada con una proporción molar del ácido ferriciánico. En una de las formas de poner en práctica la presente invención, la reacción tiene lugar en un medio alcohólico. Este último incluye ilustrativamente metanol, etanol y propanol. Luego se precipita el producto deseado y se le recupera, por ejemplo, por filtración.

10. En una forma preferida de poner en práctica la presente invención, se puede también hacer reaccionar una sal de amina soluble en agua, tal como la sal de clorhidrato o de acetato de la amina apropiada, en un medio acuoso, con un ferrocianuro soluble en agua o ferricianuro soluble en agua, como puede ser por ejemplo, ferrocianuro de potasio, ferricianuro de sodio o ferrocianuro de amonio. Otra posibilidad involucra la reacción entre una amina apropiada propiamente dicha y una solución acuosa acidificada de una sal de metal alcalino, tal como ferrocianuro de sodio o ferricianuro de potasio, en que este último reactivo se forma in situ como un ácido.

20. Para facilitar que se pueda comprender mejor la presente invención, se presentan los siguientes ejemplos principalmente con la finalidad de ilustrar ciertos detalles más específicos de la misma. No se debe considerar estos ejemplos como limitando el alcance de la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes son por peso y los análisis son en por ciento.

25.



EJEMPLO I -

PREPARACION DE FERROCIANURO DE DODECILAMINA.

5. Se diluye hasta 75 ml una solución de 18,5 g (0,10 mol) de dodecilamina en agua que contiene un leve exceso de ácido clorhídrico, y se le agrega entonces con agitación a una solución de 12,1 g (0,025 mol) de decahidrato de ferrocianuro de sodio en 39 ml de agua. Se diluye la mezcla aproximadamente hasta 400 ml con agua, y se filtra el precipitado de color cremoso, se
10. le lava completamente con agua, etanol y éter, respectivamente, y se le seca bajo presión reducida. Se obtiene un rendimiento de 23,4 g del producto deseado que tiene un punto de fusión indefinido comprendido entre 270 y 320°C. Por análisis en por ciento, se obtienen los siguientes datos.
- 15.

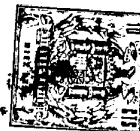
Calc. para $C_{54}H_{112}FeN$: C, 67,74; H, 11,79;
N, 14,63; Fe, 5,83

Hallado : C, 67,14; H, 11,78;
N, 14,37; Fe, 5,67

20. EJEMPLO II -

PREPARACION DE FERROCIANURO DE TETRADECILAMINA.

25. A una solución de 8,54 g (0,040 mol) de tetradecilamina en 300 ml de etanol se agrega, con agitación, una solución de 2,16 g (0,010 mol) de ácido ferrocianúrico (preparado por precipitación con ácido clorhídrico en una solución acuosa de trihidrato de ferrocianuro de potasio y subsiguiente filtración). Se filtra el precipitado sólido, se le lava con etanol y se le seca bajo presión reducida. Se obtiene un rendimiento de 8,46 g de un sólido de color verde claro
- 30.



cuyo punto de fusión es indefinido, con cambios de color por encima de 150°C, cuyo análisis en porcentaje es el siguiente:

5. Calc. para $C_{62}H_{128}FeN_{10}$: C, 69,62; H, 12,06
 N, 13,10; Fe, 5,22
 Hallado : C, 69,44; H, 12,19
 N, 13,10; Fe, 5,41

EJEMPLO III -

PREPARACION DE FERROCIANURO DE DECILAMINA.

10. A una solución de 8,69 g (0,040 mol) de acetato de decilamina en 200 ml de agua se agrega con agitación una solución de 4,84 g (0,010 mol) de decahidrato de ferrocianuro de sodio en 50 ml de agua. Se filtra el precipitado, se le lava completamente con agua y etanol y se le seca bajo presión reducida.

15. Se obtiene un rendimiento de 7,70 g de un sólido de color cremoso que se vuelve amarillento por exposición al aire y cuyo punto de fusión es indefinido, con cambios de color por encima de 150°C, cuyo análisis (en porcentaje) es el siguiente

20.

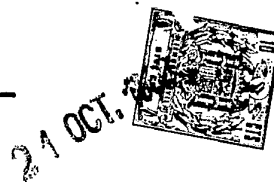
Calc. para $C_{46}H_{96}FeN_{10}$: C, 65,37; H, 11,45;
 N, 16,57; Fe, 6,61.
 Hallado : C, 64,83; H, 11,34;
 N, 16,42; Fe, 6,72.

25. EJEMPLO IV -

PREPARACION DE FERROCIANURO DE 1-METILDODECILAMINA.

A una solución de 13,0 g (0,05 mol) de acetato de 1-metildodecilamina, que se prepara con 1-metil dodecilamina y ácido acético en éter, en 200 ml de agua,

30. se agrega gradualmente con agitación una solución de



5. 6,1 g (0,013 mol) de decahidrato de ferrocianuro de sodio en 200 ml de agua. Se filtra el precipitado resultante, se le lava completamente con agua, se le seca, luego se le lava con éter y se le vuelve a secar. El rendimiento de producto deseado es 11,5 g y posee un punto indefinido de fusión, con cambios de color por encima de aproximadamente 140°C. El análisis (en porciento) es el siguiente:

10. Calc. para $C_{58}H_{120}FeN_{10}$: C, 68,73; H, 11,94;
N, 13,82; Fe, 5,51.
Hallado : C, 68,72; H, 11,97
N, 13,53; Fe, 5,59.

EJEMPLO V -

PREPARACION DE FERROCIANURO DE OCTILAMINA.

15. A una solución de 1,1 g (0,005 mol) de ácido ferrocianúrico en 50 ml de etanol, se agrega una solución de 2,6 g (0,02 mol) de octilamina en 200 ml de etanol. Se filtra el precipitado resultante, se le lava con etanol y se le seca bajo presión reducida. El rendimiento es 2,0 g (55% de la teoría) y el punto de fusión es indefinido, con cambios de color por encima de aproximadamente 190°C. Por análisis se comprueba que el producto contiene 2/3 molécula de etanol de cristalización por molécula de sal de ferrocianuro. El análisis (en porciento) es el siguiente:

25. Calc. para $C_{38}H_{80}FeN_{10} \cdot 2/3C_2H_5OH$: C, 61,86; H, 11,09
N, 18,34; Fe, 7,31.
Hallado : C, 61,53; H, 10,65;
N, 18,46; Fe, 7,83.



EJEMPLO VI -

PREPARACION DE FERRICIANURO DE DECILAMINA.

- A una solución de 10,0 g (0,046 mol) de acetato de decilamina en 75 ml de agua se agrega lentamente, con agitación, una solución de 4,8 g (0,015 mol) de ferricianuro de potasio en 50 ml de agua. Se filtra el precipitado pegajoso resultante, de color amarillo, se le lava con agua y se le disuelve nuevamente en etanol. Se filtra la solución etanólica y se diluye con éter el filtrado. Se filtra el precipitado ceroso rojizo, se le disuelve nuevamente en etanol y se le precipita con éter. Se filtra y se seca el precipitado final. Se obtiene un rendimiento de 3,9 g del producto deseado cuyo punto de fusión es indefinido. El análisis, en por ciento, es el siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.

Calc. para $C_{36}H_{72}FeN_9$: C, 62,95; H, 10,57;
N, 18,36; Fe, 8,13.
Hallado : C, 62,53; H, 10,60;
N, 18,49; Fe, 8,35.

20. EJEMPLO VII -

PREPARACION DE FERRICIANURO DE DODECILAMINA.

- A una solución de 2,5 g (0,01 mol) de acetato de dodecilamina en 15 ml de agua se le agrega lentamente con agitación una solución de 1,1 g (0,003 mol) de ferricianuro de potasio en 5 ml de agua. Se filtra el precipitado amarillo resultante, se le lava con agua, se le disuelve en etanol y se filtra y diluye con éter la solución. Se filtra el sólido de color amarillo, se le lava con éter y se le seca para recuperar 2,4 g del producto deseado que tiene un punto de
- 25.
- 30.



fusión indefinido con cambio de color por encima de 85°C. El análisis (en porciento) es el siguiente:

Calc. para $C_{42}H_{84}FeN_9$: C, 65,42; H, 10,98;
N, 16,35; Fe, 7,24.

5. Hallado : C, 65,33; H, 10,93;
N, 16,37; Fe, 7,39.

EJEMPLO VIII -

PREPARACION DE FERROCIANURO DE HEXADECILAMINA.

10. A una solución de 1,6 g (0,075 mol) de ácido ferrocianúrico en 15 ml de etanol se agrega una solución de 7,2 g (0,03 mol) de hexadecilamina en 150 ml de etanol. Se filtra el precipitado resultante, se le lava con etanol, luego con éter y se le seca bajo presión reducida. Se obtiene un rendimiento de 8,2 g, teniendo un punto indefinido de fusión con cambios de color aproximadamente por encima de 150°C. El análisis (en porciento) es el siguiente:

Calc. para $C_{72}H_{144}FeN_{10}$: C, 71,91; H, 12,04;
N, 11,62; Fe, 4,63.

20. Hallado : C, 71,97; H, 12,17;
N, 11,70; Fe, 4,50.

EJEMPLO IX -

PREPARACION DE FERRICIANURO DE HEXADECILAMINA.

25. A una solución de ácido ferriciánico en etanol se agrega lentamente una solución saturada de hexadecilamina en etanol, en una cantidad levemente más allá del punto para el cual deja de formarse un precipitado. Se filtra el precipitado, se le lava con etanol y se le seca. El punto de fusión del producto deseado es indefinido, con cambios de color aproxima-

30.



mente desde 150°C, y el análisis en por ciento es el siguiente:

- Calc. para $C_{54}H_{108}FeN_9$: C, 69,04 ; H, 11,59;
N, 13,42 ; Fe, 5,95.
5. Hallado : C, 69,35 ; H, 11,83;
N, 12,58 ; Fe, 5,87.

EJEMPLO X -

PREPARACION DE FERROCIANURO DE 3-(OCTILOXI)PROPILAMINA.

10. En 200 ml de agua caliente se disuelve una mezcla de 7,5 g (0,04 mol) de 3-(octiloxi)propilamina y 2,4 g (0,04 mol) de ácido acético. Con agitación se agrega una solución de 4,8 g (0,01 mol) de decahidrato de ferrocianuro de sodio en 50 ml de agua. Se filtra el precipitado resultante, se le lava con agua y luego
15. con etanol, y se le seca bajo presión reducida. Se le tritura con cloruro de metileno y se le seca nuevamente. Se obtiene un rendimiento de 7,8 g del producto deseado cuyo punto de fusión es 170-180°C, con descomposición, y el análisis en por ciento es:

20. Calc. para $C_{50}H_{104}FeO_4N_{10}$: C, 62,21; H, 10,86;
N, 14,51; Fe, 5,79.
- Hallado : C, 62,04; H, 10,70;
N, 14,26; Fe, 6,11.

EJEMPLO XI -

25. PREPARACION DE FERROCIANURO DE COCOAMINA.

30. A una solución de 66,8 g de decahidrato de ferrocianuro de sodio en 230 ml de agua se agrega con agitación una solución de 99,3 g (aproximadamente 0,5 mol) de cocoamina ("Armeen CD", que es un producto comercial de Armour Industrial Chemical Co., que, según



5. se informa, contiene aproximadamente 8% de octilamina, 9% de decilamina, 47% de dodecilamina, 18% de tetradecilamina, 8% de hexadecilamina, 5% de octadecilamina y 5% de octadefenilamina) en una mezcla de 500 ml de agua y 33.5 g de ácido acético glacial. Se agregan otros 100 ml de agua al término de la operación precedente, para mejorar la agitabilidad. Se agita la mezcla varios minutos más y luego se la filtra. Se lava bien con agua el producto sólido de color claro, y luego con metanol, y se le seca con aire. Se obtiene un rendimiento de 124 g.

EJEMPLO XII -

PREPARACION DE FERROCIANURO DE OCTADECILAMINA.

15. Con suave calentamiento se prepara una solución de 6,0 g (0,018 mol) de acetato de octadecilamina en una mezcla de 620 ml de agua, 2 ml de ácido y 150 ml de etanol. Con agitación se agrega gradualmente una solución de 2,17 g (0,0045 mol) de decahidrato de ferrocianuro de sodio en 10 ml de agua. Se agita la mezcla durante otros 10 minutos y se filtra el sólido de color verdoso, se le lava con agua y con metanol, y se le seca con aire. Como producto deseado, se obtiene un rendimiento de 3,5 g cuyo punto de fusión es indefinido, siendo su análisis (en porciento) el siguiente:

Calc. para $C_{78}H_{160}FeN_{10}$: C, 72,40; H, 12,46;
N, 10,82; Fe, 4,31.

Hallado : C, 72,62; H, 12,30;
N, 10,89; Fe, 4,18.



EJEMPLO XIII -

PREPARACION DE FERROCIANURO DE 3-(DECILOXI)PROPILAMINA.

- Se evapora hasta sequedad una mezcla de 5,0 g (0,023 mol) de 3-(deciloxi)propilamina y 3,0 g (0,050 mol) de ácido acético glacial en éter. En 50 ml de agua se disuelve el acetato de amina sólido resultante y se le trata gradualmente con agitación mediante una solución de 2,75 g (0,0057 mol) de decahidrato de ferrocianuro de sodio en aproximadamente 20 ml de agua. Se agita la mezcla durante otros 5 minutos, se separa por filtración el precipitado sólido blancuzco y se le lava bien con agua, y luego con cloruro de metileno. Se le seca bajo presión reducida. El rendimiento de producto deseado es 4,9 g y el análisis (en porciento) es el siguiente:

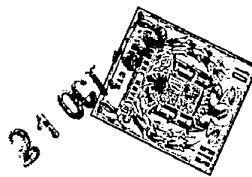
Calc. para $C_{58}H_{120}N_{10}O_4Fe$: C, 64,65; H, 11,23;
N, 13,00; Fe, 5,18.

Hallado : C, 64,49; H, 11,26;
N, 12,87; Fe, 5,35.

20. EJEMPLO XIV -

PREPARACION DE FERROCIANURO DE 3-(DODECILTIO)PROPILAMINA.

- A una solución de 5,00 g (0,0156 mol) de acetato de 3-(dodeciltio)propilamina en 50 ml de agua se agrega gradualmente con agitación una solución de decahidrato de ferrocianuro de sodio (1,88 g 0,0039 mol) en aproximadamente 10 ml de agua. Se agita la mezcla durante otros 10 minutos, se separa por filtración el precipitado sólido de color claro, se le lava completamente con agua, luego con acetona y se le seca. Se obtiene un rendimiento de 3,7 g del producto deseado



cuyo punto de fusión es indefinido. El análisis (en por ciento) es el siguiente:

5. Calc. para $C_{66}H_{136}FeN_{10}S_4$: C, 63,21; H, 10,93;
N, 11,17; S, 10,22;
Fe, 4,45.
- Hallado : C, 63,05; H, 10,95;
N, 10,89; S, 10,83;
Fe, 4,79.

10. En el precedente ejemplo, se prepara fácilmente la 3-(dodeciltio)propilamina a partir de una reducción de 3-(dodeciltio)propionitrilo mediante hidruro de litio aluminio y seguido por conversión a la sal del acetato por tratamiento en solución etérea con ácido acético glacial.

15. EJEMPLO XV -

PREPARACION DE FERRICIANURO DE 3-(DODECILTIO)PROPILAMINA.

- A una solución de 7,2 g (0,0023 mol de acetato de 3-(dodeciltio)propilamina en 50 ml de agua se agrega gradualmente con agitación una solución de 2,48 g (0,0076 mol) de ferricianuro de potasio en 6 ml de agua. Se continúa la agitación durante otros 10 minutos, se filtra el precipitado y se le lava escasamente con agua. La trituration con acetona convierte el producto en un sólido amarillo al cual se filtra nuevamente y se le lava sobre el embudo con acetona. El secado con aire provee 6,1 g de sólido (82 % de la teoría). El análisis (en por ciento) es el siguiente:

25. Calc. para $C_{51}H_{102}N_9S_3Fe$: C, 61,65; H, 10,34;
N, 12,69; S, 9,68; Fe, 5,62.
30. Hallado : C, 61,90; H, 10,45;
N, 12,51; S, 9,47; Fe, 5,68.



EJEMPLO XVI -

PREPARACION DE FERROCIANURO DE 3-(ETOXIETOXIETOXI)-
PROPILAMINA.

5. A una solución agitada y enfriada de 10,5 g (0,049 mol) de ácido ferrociánico en 155 ml de etanol se agrega gota a gota 3-(etoxietoxietoxi)propilamina (41,3 g 0,22 mol). Se forma un precipitado blanco. Se agita la mezcla durante otros 25 minutos, luego se la filtra y se lava el producto con alcohol adicional y se le seca con aire. Se obtiene un rendimiento de 37,1 g del producto deseado. El análisis (en porciento) es el siguiente:

15. Calc. para $C_{42}H_{88}N_{10}FeO_{12}$: C, 51,42; H, 9,04;
N, 14,28; Fe, 5,69.
Hallado : C, 51,22; H, 9,03;
N, 14,57; Fe, 5,93.

EJEMPLO XVII -

20. Para demostrar la actividad algicida de los compuestos de la presente invención, se elige para su tratamiento con 1, 5 o 10 p.p.m. de los compuestos de la presente invención, muestras de cultivos mixtos de algas verdes unicelulares, multicelulares y filamentosas, obtenidas de un tanque de pesca, y algas verdeazuladas de tipo filamentosas aisladas de una pileta de sedimentación de fábrica de papel, y que provisoriamente se denominan "algas negras".

25. Se presentan los siguientes ejemplos para demostrar las actividades bacteriotóxicas y fungitóxicas de los compuestos de la presente invención.



EJEMPLO A -

Para determinar la actividad antibacteriana de los compuestos de la presente invención, se llevan a cabo varios ensayos utilizando las especies Aerobacter

5. aerogenes, Staphylococcus aureus y Xanthomonas vesicatoria.

Aerobacter aerogenes es un organismo utilizado por el Paper Institute para evaluar los agentes de control de limo para fábricas de papel. El Staphylococcus aureus

10. es un organismo que se utiliza para ensayar bactericidas y se le encuentra sobre la piel, tanto del hombre, como de animales inferiores. El Xanthomonas vesicatoria es el patógeno causante de manchas bacterianas sobre tomates y ajíes.

15. En el ensayo se agrega 1 ml de una preparación de 1000 p.p.m. del compuesto de ensayo a 9 ml de agua deionizada estéril, en tubos de ensayos. Se emplean tres tubos para la evaluación de cada compuesto, evaluándose cada compuesto a una concentración de 100 p.p.m. Uno de los tubos de ensayo de cada tratamiento

20. se inocular con una gota de un cultivo de 24 hr en caldo de peptona, de cada uno de los tres organismos de ensayo. Se incuban entonces estos tubos, así inoculados, durante 24 hr a la temperatura ambiente sin que estén presentes sustancias nutritivas. Al término del

25. período de incubación de 24 horas se agrega asépticamente 1,1 ml de peptona al 10% a cada tubo y se incuban entonces los tubos durante 24 horas a 37°C. Al término del período de incubación se examinan todos los tubos y los tubos claros (es decir, los que no tienen crecimiento)

30. son subcultivados a caldo estéril claro. Si



EJEMPLO B -

Se demuestra la actividad antifungal de los compuestos de la presente invención, mediante el siguiente ensayo en que se usa una variedad de organismos de ensayo. Los organismos utilizados en dichos ensayos están indicados a continuación:

5.

Aspergillus niger

Fusarium lycopersicum

Monilinia fructicola

10.

Pythium de Baryanum

Rhizoctonia solani

Stemphylium sarcinaeforme

Colletotrichum lagenarium

Verticillium albo-atrum

15.

Pseudomonas solanacearum

El procedimiento de ensayo utilizado es el siguiente. En platillos petri estériles separados se dispone 2 ml de una preparación de 1000 p.p.m. del compuesto de ensayo. Se mezcla asépticamente 18 ml de agar Difco Sabouraud estéril con la solución del compuesto de ensayo para proveer una distribución uniforme del compuesto de ensayo a través de todo el agar derretido. Se dejan endurecer los platillos así preparados y se los inocula con 1 gota de una suspensión de esporo y micelio que se prepara con cultivos individuales de 14 días de edad del organismo de ensayo y con 1 gota de suspensión bacteriana que se prepara en una placa inclinada de agar. Se incuban las placas a la temperatura ambiente durante 48 horas.

20.

25.



Luego se las examina, y se realiza y registra clasificaciones de crecimiento o no crecimiento.

En la siguiente Tabla II, se indican los resultados de estos ensayos.



TABLA II

Dilución de Agar a 100 ppm.

Compuesto.	Aspergillus niger	Fusarium ly copersicum	Monilinia fructicola	Pythium de Barlaam	Rhizoctonia solani	Stemphylium sarcinae-forme	Pseudomonas solanacearum	Colletotri chum lagenarium	Verticillium albostrum
	R a t i n g s #								
$n-C_{10}H_{21}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	+	+	-	+	-	-	-	-	+
$n-C_{10}H_{21}O-(CH_2)_3NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	+	+	-	+	+	-	+	-	-
$CH_3(CH_2)_{7,9,11,13,15,17}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$ /	+	+	+	+	-	-	+	-	-
$n-C_{12}H_{25}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$ producto crudo	+	+	+	-	+	-	+	+	-
$n-C_{12}H_{25}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$ producto crudo	+	+	-	-	-	-	+	-	+
$CH_3-CH-(CH_2)_{10}CH_3 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	+	+	-	-	+	-	+	-	-
$n-C_{12}H_{25}-S-(CH_2)_3NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	+	+	-	+	+	-	+	+	+
$n-C_{14}H_{29}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	+	+	-	+	-	-	+	+	-

* La clasificación + indica crecimiento
 La clasificación - indica ausencia de crecimiento
 / Ferrocianuro de cocoamina.

TABLA II

Dilución de Agar a 1

Compuesto.	Aspergillus niger	Fusarium ly copersicum	Monilini fructicol
$n-C_{10}H_{21}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	+	+	-
$n-C_{10}H_{21}-O-(CH_2)_3NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	+	+	-
$CH_3(CH_2)_{7,9,11,13,15,17}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$ /	+	+	+
$n-C_{12}H_{25}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$ producto crudo	+	+	+
$n-C_{12}H_{25}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$ producto crudo	+	+	-
$CH_3-CH-(CH_2)_{10}CH_3 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	+	+	-
$n-C_{12}H_{25}-S-(CH_2)_3NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	+	+	-
$n-C_{14}H_{29}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	+	+	-

* La clasificación + indica crecimiento

La clasificación - indica ausencia de crecimiento

/ Ferrocianuro de cocoamina.

LA II

le Agar a-100 ppm.



Y um	Monilinia fructicola	Pythium de Barianum	Rhizoctonia solani	Stemphylium sarcinae- forme	Pseudomonas solanacearum	Colletotri chum lagen arium	Verticillium albostrum
R a t i n g s #							
-	+	-	-	-	-	-	+
-	+	+	-	-	+	-	-
+	+	-	-	-	+	-	-
+	-	+	-	-	+	+	-
-	-	-	-	-	+	-	+
-	-	+	-	-	+	-	-
-	+	+	-	-	+	+	+
-	+	-	-	-	+	+	-



EJEMPLO C -

- Se demuestra mejor todavía la actividad de los compuestos de la presente invención, para controlar organismos patógenos que son responsables de enfermedades en plantaciones agrícolas, mediante los siguientes ensayos en que se utilizan los organismos Monilinia fructicola, que es el patógeno que afecta a frutas del tipo con hueso; Stemphylium sarcinaeforme, que es el patógeno que afecta a las hojas de legumbres; y Aspergillus niger que es responsable de la degeneración de materiales textiles, telas, cuero y vegetales.
- 5.
- 10.

- El procedimiento de ensayo involucra primeramente la preparación de una suspensión de 100 p.p.m. del compuesto de ensayo en agua. Se disponen las soluciones en frascos "ópticamente claros" de 3,55 g, y se las inocula por separado con 1 gota de una suspensión de esporos que se prepararon con cultivos de 7 días de Aspergillus niger y cultivos de 14 días de edad de Monilinia fructicola y Stemphylium sarcinaeforme, a todos los cuales se hace crecer sobre agar de patata dextrosa. Se tapan entonces los frascos, que contienen las soluciones separadamente inoculadas de los compuestos de ensayo, y se los dispone en un volcador rotativo durante 24 horas para asegurar el contacto del organismo con el compuesto de ensayo. Después de 24 horas se retiran los frascos y se los examina con respecto a la inhibición de crecimiento del micelio.
- 15.
- 20.
- 25.

30. En la siguiente Tabla III se indica la



21 OCT. 1951

actividad de los compuestos, registrada como inhibición porcentual y los resultados de los ensayos.

TABLA III
GERMINACION DE ESPOROS.

<u>Compuesto</u>	% Inhibicion.								
	<u>Monilinia fructicola</u>			<u>Stemphylium sarcinaeforme</u>			<u>Aspergillus niger</u>		
	concentración en p.p.m.								
	100	10	1	100	10	1	100	10	1
$n-C_{12}H_{25}NH_2 \cdot \frac{1}{4} H_4 Fe(CN)_6$	100	100	100	100	100	100	100	0	0
$CH_3CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O(CH_2)_3NH_2 \cdot \frac{1}{4} H_4 Fe(CN)_6$	95	0		95	0		95	0	

EJEMPLO D -

- Se demuestra la eficacia de los compuestos de la presente invención, para controlar Colletotrichum lagenarium, que es un agente que afecta a los pepinos, y Phytophthora infestans, que es un organismo que afecta a los tomates, mediante los siguientes ensayos en los cuales se usan 5 plantas de tomates y cuatro plantas de pepinos interplantadas en semilleros de cajón, dos semanas después del tiempo del trasplante. Se rocía, hasta escubrimiento, todos los semilleros de cajón, a razón de un cajón por tratamiento, con una solución de 50/50 acetona-agua que
- 20.
- 25.
30. contiene 500 p.p.m. o 100 p.p.m. del compuesto de



27 OCT.

- ensayo. Después de secar se inoculan las plantas con los organismos preparados de la siguiente manera: Phytophthora infestans, cultivado durante dos semanas sobre semilla de trigo estéril húmeda, lavándola de manera de librarla de esporangios, y Colletotrichum lagenarium, cultivado durante una semana sobre agar de patata-dextrosa, lavándolo libre de esporos. Se mezclan los lavados, utilizados como inoculum, y se los rocía sobre las plantas. Se dispone entonces los semilleros de cajón en un local a temperatura y humedad constantes, a 16,7°C, con una atmósfera saturada y durante 72 horas. Después de 72 horas se retiran los cajones y se los lleva al invernadero donde se examinan las plantas una semana después del tratamiento.
- 5.
- 10.
- 15.

En la siguiente Tabla IV, se indican los resultados de estos ensayos.



TABLA IV
Rociado foliar

Ensayo de protección - Clasificación de la enfermedad.					
<u>Compuesto.</u>	<u>Colletotrichum</u> <u>lagenarium</u>		<u>Phytophthora</u> <u>infestans</u>		
	<u>500 p.p.m.</u>	<u>100 p.p.m.</u>	<u>500 p.p.m.</u>	<u>100 p.p.m.</u>	
$n-C_6H_{13}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	Libre	Severo	S.E. *	S.E. *	
$n-C_8H_{17}NH_2 \cdot 1/6 C_2H_5OH \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Libre	Libre	Libre	
$n-C_8H_{17}-O-(CH_2)_3NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Libre	Libre	Libre	
$n-C_{10}H_{21}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Libre	Libre	Libre	
$n-C_{10}H_{21}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	Libre	Vestigios	Libre	Severo	
$n-C_{10}H_{21}-O-(CH_2)_3NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Vestigios	Libre	Severo	
$n-C_{12}H_{25}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Libre	Libre	Libre	
$(C_{12}H_{25})-NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Vestigios	Leve	Libre	Vestigios	
$CH_3(CH_2)_{7,9,11,13,15,17}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Vestigios	Vestigios	Vestigios	
$n-C_{12}H_{25}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$ producto crudo	Vestigios	Vestigios	Libre	Libre	
$n-C_{12}H_{25}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$ producto crudo	Libre	Libre	Libre	Vestigios	
$CH_3-CH-(CH_2)_{10}CH_3 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$ NH ₂	Libre	Libre	Libre	Libre	
$n-C_{12}H_{25}-S-(CH_2)_3NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	S.E. *	S.E. *	Libre	Leve	
$n-C_{12}H_{25}-S-(CH_2)_3NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	Vestigios	Moderado	Libre	Vestigios	
$n-C_{14}H_{29}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Libre	Libre	Libre	
$n-C_{14}H_{29}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	S.E. *	Vestigios	S.E. *	Libre	
$n-C_{16}H_{33}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Vestigios	Leve	Libre	Vestigios	
$n-C_{16}H_{33}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	Vestigios	Leve	Vestigios	Leve	
$n-C_{18}H_{37}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	S.E. *	S.E. *	Libre	Vestigios	

* S.E. significa: Sin ensayar.



EJEMPLO E -

ESCABRO DEL MANZANO.

5. Mediante el siguiente ensayo se demuestra la eficacia de los compuestos de la presente invención para controlar Venturia inaequalis, que es el agente causante del escabro del manzano.

10. Se rocía hasta escurrimiento 12 manzanos, con soluciones de los compuestos de ensayo en mezclas de 50/50 de acetona/agua, aplicándose a cada grupo de cuatro los regímenes respectivos de 1200 p.p.m. (120 g/100 lt); 600 p.p.m. (60 g/100 lt) y 300 p.p.m. (30 g/100 lt). Se dejan secar los depósitos y luego se rocían sobre los árboles el inoculum al cual se prepara con hojas de manzano infectadas.

15. Se disponen entonces los árboles en un local a temperatura y humedad constantes, y a 22,2°C, con una atmósfera saturada y durante 96 horas. Después de este período de incubación de 96 horas se retiran los árboles y se les pasa al invernadero donde se les examina después de 14 días del tiempo de la inoculación.

20.

En la siguiente Tabla V se indican los resultados de estos ensayos.

21 OCT 1958



TABLA V

ESCABRO DEL MANZANO

Manzanos jóvenes - Clasificación de la enfermedad.			
<u>Compuesto.</u>	<u>120/g 100 lt 1200 p.p.m.</u>	<u>60/g 100 lt 600 p.p.m.</u>	<u>30 g/ 100 lt 300 p.p.m.</u>
$n-C_8H_{17}NH_2 \cdot 1/6 C_2H_5OH \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Vestigios	Severo
$n-C_8H_{17}O-(CH_2)_3NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Libre	Leve
$n-C_{10}H_{21}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Libre	Severo
$n-C_{10}H_{21}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	Libre		
$n-C_{12}H_{25}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Libre	Vestigios
$(C_{12}H_{25})-NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Libre	Libre
$n-C_{12}H_{25}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$ producto crudo	Libre	Libre	Severo
$CH_3 -CH-(CH_2)_{10}CH_3 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$ NH ₂	Libre	Libre	Libre
$n-C_{12}H_{25}-S-(CH_2)_3NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Leve		
$n-C_{14}H_{29}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Libre	Libre	Libre
$n-C_{16}H_{33}NH_2 \cdot 1/4 H_4Fe(CN)_6$	Vestigios	Leve	Severo
$n-C_{16}H_{33}NH_2 \cdot 1/3 H_3Fe(CN)_6$	Libre	Leve	Severo



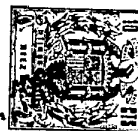
21 OCT.

5. Se pueden preparar composiciones fungicidas, ya sea como una suspensión en un no solvente apropiado o como un polvo. Las suspensiones o dispersiones del compuesto en un no solvente, tal como agua, pueden emplearse ventajosamente para tratar el follaje de plantas.

EJEMPLO F.

10. Se preparan diluciones apropiadas de los compuestos de ensayo producidos en medios de Chou para el cultivo de algas. Se disponen porciones de 10 ml de cada solución en tubos de ensayo y se agrega a cada tubo, como inoculum, 2 gotas de un cultivo almacenado de algas. Se incuban los tubos, así inoculados, en un cuarto de cultivo iluminado con una intensidad de luz de 2000 bujías por pie a una temperatura de aproximadamente 25,6°C y una humedad relativa de 60%. Se continúa la incubación durante 7 días y se examina entonces todos los tubos con respecto a la proliferación de algas.
- 15.
20. A los tubos en los cuales no se observa crecimiento de algas se los clasifica como menos (-) mientras que aquéllos en los cuales se produce crecimiento de algas se los clasifica más (+). De acuerdo con los resultados que se indican en la siguiente
25. Tabla VI, se puede observar que la muestra testigo, que no contiene algicida, permite el crecimiento de las algas tanto verdes como negras.
30. Se puede observar también que el ferrocianuro de alquilamina, que contiene menos de 6 átomos de carbono en el grupo alquilo, permite el crecimiento

21 OCT.



de las algas en todos los cultivos de ensayo. Se comprueba que son eficaces, para controlar las algas, los ferricianuros y ferrocianuros de alquilamina de la presente invención que contienen más de 6 átomos de carbono en el grupo alquilo.

TABLA VI

<u>Compuesto.</u>	<u>"Algas negras"</u>			<u>Cultivo mixto de tanque de pesca</u>	
	<u>10 ppm.</u>	<u>5 ppm.</u>	<u>1 ppm.</u>	<u>10 ppm.</u>	<u>5 ppm.</u>
$(n-C_{12}H_{25}-NH_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$	-	-	-	-	-
$(n-C_{12}H_{25}-NH_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$	-	-	+	-	-
$(n-C_{12}H_{25}-NH_2)_3 \cdot H_3Fe(CN)_6$	-	-	-	-	-
$(n-C_{16}H_{33}-NH_2)_3 \cdot H_3Fe(CN)_6$	-	-	-	-	+
$(n-C_{16}H_{33}-NH_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$	-	+	+	-	+
$(n-C_{14}H_{29}-NH_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$	-	-	-	-	+
$(n-C_{10}H_{21}-NH_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$	-	-	+	-	-
$(CH_3-NH_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$	+	+	+	+	+
$(n-C_8H_{17}-O-(CH_2)_3-NH_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$	+	+	+	-	-
$(n-C_{11}H_{23}-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-NH_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$	-	-	+	-	-

+ Significa crecimiento.

- Significa ausencia de crecimiento.



Se ha comprobado que para máxima protección de frutas, semillas, tubérculos de plantas y otros materiales orgánicos durante el almacenamiento, resulta ventajoso emplear una solución del fungicida en aceite, emulsionándose entonces esta solución en agua. Los aceites de los cuales se puede usar como solvente para fungicida son hidrocarburos, como por ejemplo, benceno y tolueno. Se contemplan también los hidrocarburos halogenados, tales como clorobenceno, cloroformo, fluorotriclorometano y diclorodifluorometano.

Se puede usar también el método con aerosol para aplicar los compuestos de la presente invención al follaje. Se preparan soluciones del tratamiento con aerosol, ya sea disolviendo la sustancia química directamente en un portador líquido altamente volátil, tal como trifluoroclorometano, o disolviendo el fungicida en un solvente menos volátil, tal como benceno, y mezclando entonces esta solución con el portador en aerosol líquido altamente volátil.

Se pueden preparar polvos mezclando el compuesto con materiales de espolvoreo, por ejemplo, arcilla, bentonita, piedra pómez, galactita, pirofilita y sus equivalentes. Por ejemplo, se pueden proteger semillas contra organismos del suelo, que son perjudiciales para ellas, incorporando los compuestos a un portador sólido y mezclando la composición con la semilla, por ejemplo, mediante revolcado o rotación.

Se puede emplear ventajosamente una amplia gama de proporciones entre compuesto fungicida y



portador o diluyente inerte, por lo general hasta aproximadamente 10% en peso del compuesto, en base al peso del aditivo inerte. Sin embargo, se ha comprobado que para preparaciones de dispersiones acuosas resulta apropiada una cantidad de 0,01 a 1,0% del ingrediente activo. Sin embargo, para composiciones en polvo, resulta eficaz para la mayoría de las fabricaciones un 5% del ingrediente activo.

En una suspensión acuosa, la composición total puede contener un agente de dispersión para el compuesto. En general, para formar estas dispersiones se puede utilizar cualquier agente dispersante o tensoactivo, comercialmente disponible. Son ilustrativos de los dispersantes, los ésteres de ácido graso de alcoholes polihídricos, tales como "Span", o los alquilarilpoliéter alcoholes y sus equivalentes. Por lo general, una gama satisfactoria está constituida por 1 a 5 partes de 1 agente dispersante por cada 100 partes del fungicida.

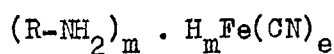
20. - N O T A -

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 dos solicitudes de patente presentadas en Norteamérica, con fechas 23 de Octubre de 1965 y 30 de Noviembre de 1965, bajo los números 504.181 y 510.700, respectivamente, acogiéndose



por 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 PREPARAR CIANOFERRATOS DE AMINA"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para preparar cianoferratos de amina de fórmula:



10. en la que R es un alquilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono o el grupo (R' y R''), donde R' es un radical alquilo que contiene de 4 a 14 átomos de carbono o un grupo alcoxialcoxialquilo que contiene de 6 a 16 átomos de carbono; X es oxígeno o azufre; R'' es un puente alquileno que contiene de 2 a 4 átomos de carbono; y m es el entero 3 o 4, caracterizado por hacer reaccionar una alquilamina de fórmula (R-NH₂) o R'-X-R''-NH₂ y sus sales de adición de ácido, en que R, R', X y R'' tienen el significado arriba indicado, con ácido ferrocianico o ácido ferricianico o sus sales solubles en agua; y recuperar de la mezcla de reacción el producto así formado.

20. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hacen reaccionar 3 o 4 proporciones molares de la amina con 1 proporción molar de ácido ferricianico en un medio de reacción alcohólico.

25.



21 OCT

3ª.- "Procedimiento para preparar cianoferratos de amina"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de treinta hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 OCT. 1936

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJER
Por Firmante: F. Hernández Ruiz