

32
PATENTE DE INVENCION

Le A 9914-Sp.

338342

22 M



Memoria Descriptiva
sobre:

"Procedimiento para la preparación de sales de amonio
cuaternario"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a nuevas sales de amonio cuaternario que poseen fuertes propiedades bactericidas contra bacterias fitopatógenas, así como a un procedimiento para su obtención.

5.

338342

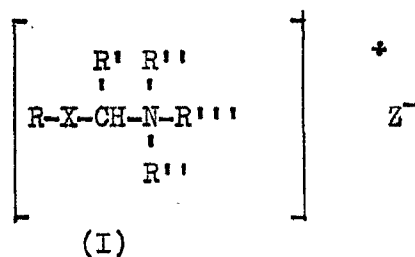
-2-

2



Hasta ahora no se conocían materias sintéticas orgánicas para combatir las bacterias fitopatógenas.

5. Sin embargo es conocido que se puede emplear el oxiclорuro de cobre para combatir las bacterias fitopatógenas en la protección de las plantas. Esta materia activa presenta, a pesar de su buena eficacia fungicida, solo un reducido efecto bactericida. Como no se dispone de otros bactericidas contra las bacterias fitopatógenas tiene el oxiclорuro de cobre, a pesar de todo, una gran importancia en la práctica. Se ha descubierto que las nuevas sales de amonio cuaternario de fórmula general.
- 10.



15. en la que X significa un átomo de oxígeno o de azufre, R significa un radical alquilo, cicloalquilo o aralquilo, en caso dado sustituidos por halógeno, nitro y/o cloroalcoxi y además por arilo, en caso dado sustituido por halógeno, nitro y/o alquilo, cuando X significa azufre, R' significa hidrógeno
20. o alquilo con 1-4 átomos de carbono, R'' un resto hidrocarburo alifático, en caso dado sustituido por halógeno, con 1-4 átomos de carbono, o cicloalquilo,

338342

-3-

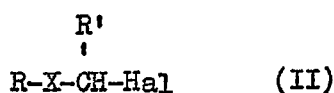


22 MAR. 1967

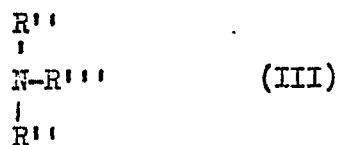
R^{'''} significa alquilo con 10-18 átomos de carbono y Z un anión, muestran fuertes propiedades bactericidas contra las bacterias fitopatógenas.

5. En la fórmula de arriba significa R^{''} tanto restos iguales como también restos distintos entre sí.

Además se ha descubierto que los compuestos de fórmula (I) se obtienen si un éter de fórmula general



10. en la cual R, R' y X tienen el mismo significado arriba indicado y Hal significa halógeno, se hace reaccionar con aminas terciarias de fórmula general



15. en la cual R^{''} y R^{'''} tienen el significado arriba indicado, en caso dado en presencia de diluyentes y las sales así obtenidas, en caso dado, se transforman en las sales de otros ácidos.

20. Sorprendentemente muestran los materiales activos según la presente invención una eficacia bactericida más fuerte contra las bacterias fitopatógenas que el oxiclóruo de cobre conocido según el actual estado de la técnica.

25. Los materiales activos según la presente invención están inequívocamente definidos por la fórmula de arriba (I). En esta fórmula significa R preferentemente un radical alquilo con 1-12 átomos de

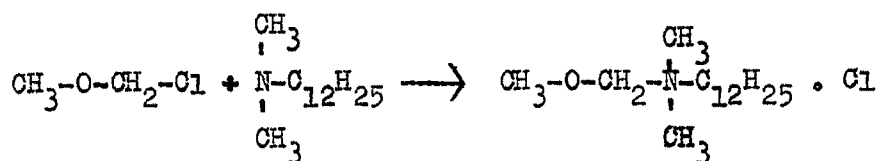
338342

-4-



- carbono, cicloalquilo con 5-7 miembros de anillo, aralquilo, pudiendo ser el resto arilo, fenilo y naftilo y poseyendo el resto alquílico 1-2 átomos de carbono. Los restos están sustituidos preferentemente por cloro, bromo, nitro, cloroalcoxi con 1-4 átomos de carbono. Cuando X significa azufre, puede R ser también fenilo, que preferentemente puede ser sustituido por cloro, alquilo con 1-4 átomos de carbono y radicales nitro, R' significa preferentemente hidrógeno y metilo. R'' está preferentemente por alquilo con 1-4 átomos de carbono, alquenilo con 2-4 átomos de carbono y ciclohexilo. Estos restos pueden estar sustituidos por cloro o bromo. R''' significa preferentemente un resto alquílico con 10-18 átomos de carbono. X significa en la fórmula (I) un átomo de oxígeno o de azufre y Z preferentemente el equivalente de un anión que con el catión amónico forma una sal, por lo menos soluble en un 0,01% en agua tal como cloruro, bromuro, ioduro, sulfato, fosfato y acetato. La constitución química del anión no tiene aquí importancia alguna.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Empleando cloruro metoximetílico y dimetildodecilamina como materiales de partida se puede representar del transcurso de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas
- 25.



(IV)

338342

-5-



Como ejemplo para los α -cloroéteres o bien α -clorotioéteres a emplear sean mencionados en detalle:

5. el cloruro metoximetílico, el cloruro etoximetílico, el cloruro butoximetílico, el cloruro dodeciloximetílico, el cloruro ciclohexiloximetílico, el cloruro benciloximetílico, el cloruro feniltioximetílico, el cloruro 1-naftiloximetílico, el cloruro butiltiometílico, el cloruro dodeciltiometílico, el cloruro benciltiometílico, el cloruro feniltiometílico, el cloruro 2-cloroetoximetílico, el cloruro tricloroetoximetiloximetílico, el cloruro 4-clorobenciloximetílico, el cloruro 4-clorobenciltiometílico, el cloruro 4-metilbenciltiometílico, el cloruro 4-nitrobenciltiometílico, el cloruro 4-clorofeniltiometílico, el cloruro 2-metilfeniltiometílico, el cloruro 4-tert.-butiltiometílico.

15. Los α -cloroéteres o bien α -clorotioéteres, empleados como materiales de partida, son ya conocidos por la literatura y se pueden obtener en forma sencilla de los correspondientes alcoholes o tioles con aldehidos en presencia de hidrógeno clorado seco, directamente o en un disolvente inerte.

20. Como ejemplo de las aminas terciarias a emplear sean mencionadas en detalle:

25. la dimetildecilamina, la dimetildodecilamina, la dimetiltetradecilamina, la dimetilstearilamina, la dibutildodecilamina, la dialildodecilamina, la di-2-cloroetildodecilamina, la metil-ciclohexil-dodecilamina.
- 30.



338342

-6-

22 MAR. 1967

Como diluyentes entran en consideración para la alquilización; las cetonas, tales como la acetona, el éter, tal como el dioxano y el dibutiléter, así como los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, tales como el benceno, xileno, ciclohexano y metilciclohexano.

5.

Las temperaturas de reacción pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 20° y 130°C, preferentemente entre 50° y 80°C.

10.

Para la realización del procedimiento según la presente invención se emplea un mol del α -cloroéter o bien α -clorotioéter con aproximadamente 1 mol de la amina terciaria.

15.

Aquí es conveniente si uno de los participantes de la reacción se presenta ya disuelto en un disolvente al que se le agrega lentamente el otro componente de la reacción. Como la reacción es exotérmica por lo general se deberá refrigerar. La elaboración se efectúa en la forma usual.

20.

Si se quieren obtener sales amónicas distintas a los halogenuros, entonces se parte de los halogenuros, que se obtienen en todos los casos, y éstos se reaccionan por ejemplo con las sales de plata de otros ácidos, obteniéndose así las sales de amonio cuaternario de los otros ácidos. Como sales de plata entran por ejemplo en consideración las sales de plata del ácido sulfúrico, de los ácidos fosfóricos y del ácido acético.

25.

30.

Los materiales activos de la presente in-



338342

-7-

5. vención muestran un fuerte efecto bactericida. Debido a su reducida toxicidad para los animales de sangre caliente son muy adecuados para combatir el crecimiento indeseado de bacterias. La buena compatibilidad de los materiales activos según la presente invención para las plantas de grado elevado permite su empleo como agente protector de las plantas contra enfermedades bacteriales. Los medios bactericidas en la protección de las plantas se emplea especialmente contra las xanthomonas, pseudomonas, erwinias.

10. Los materiales activos de la presente invención se han acreditado especialmente para combatir las xanthomonas malvacearum en el algodón y las xanthomonas vesicatoria en los tomates, las pseudomonas tobaci en el tabaco y las xanthomonas oryzae en el arroz.

15. Los materiales activos según la presente invención se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estos se preparan en forma conocida, por ejemplo mezclando los materiales activos con agentes de carga, es decir disolventes líquidos y/o materiales de carga sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, es decir agentes de emulsión y/o dispersión. En el caso de emplearse el agua como agente de carga se pueden emplear por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno y el benceno, los

20.

25.

30.

338342

-8-

22 MAR 1967



- aromáticos clorados, tales como los clorobencenos, las parafinas, tales como las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como el metanol y el butanol, los disolventes fuertemente polares,
5. tales como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido así como el agua; como materiales de carga sólidos; las harinas de minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco y creta y las harinas de minerales sintéticos, tales como el ácido silícico altamente disperso y los silicatos; como agentes de emulsión: los emulsionadores no ionógenos y aniónicos, tales como el éster polioxietilénico de un ácido graso, el éster polioxietilénico de un alcohol graso, por ejemplo el alquilarilpoliglicóléter, los sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes de dispersión: 10. por ejemplo la lignina, las deslixiviaciones sulfíticas, y la metil celulosa.
- 15.

- Los materiales activos según la presente invención se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos.
- 20.

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

- Los materiales activos se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones listas para su empleo, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. La aplicación se realiza en la forma usual, por ejemplo mediante 25. aspersión, espolvoreado, rociado o como niebla.
- 30.



338342 -9-

- El material activo puede emplearse, según la finalidad, en distintas concentraciones, Por lo general se trabaja con preparados que contienen de 0,001 - 0,2% en peso de material activo.
5. Este margen de concentración se puede variar en casos especiales tanto hacia arriba como hacia abajo.
- Ejemplo A -
- Ensayo con bacterias/xanthomonas malvacearum
- Disolvente: 0,9 partes en peso de acetona
10. Agente de dispersión: 0,1 partes en peso de nonilfenol-poliglicoléter.
- Suspensión acuosa
- de bacterias: 99 partes en peso
15. La cantidad de material activo necesaria para la concentración de material activo deseada se mezcla con la cantidad indicada de disolvente y agente de dispersión, y el concentrado se diluye con una suspensión de bacterias acuosa de la cantidad indicada.
20. Para la preparación de la suspensión de bacterias se pasan por el mortero 60 cm² en total de hojas de algodón infestadas con xanthomonas malvacearum, se suspenden en un litro de agua y se filtra a través de una gasa.
25. En las dos primeras hojas totalmente desarrolladas de 2 plantones de algodón se infiltran cada vez tres lugares de 4 cm² de tamaño con un fuerte chorro de agua.
30. La suspensión se rocía, en el plazo de 15 minutos después de su preparación, sobre los 12

338342

-10-



lugares de las hojas infiltradas.

5. 7 días después del tratamiento con la suspensión se determina el ataque en los lugares de las hojas en porcentos del ataque en lugares de hojas de plantas de control inoculadas pero no tratadas con el material activo. 0% significa ningún ataque. 100% significa que el ataque era igual de elevado que en las plantas de control.

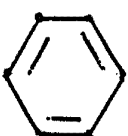
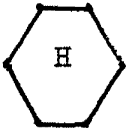

10. Los materiales activos, las concentraciones de material activo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación.

358342 -11-

T A B L A



Ensayo con bacterias/xanthomonas malvacearum

Material activo	Ataque en % del ataque del control sin tratar con una concentración de material activo (en %) de	
	0,03	0,01
oxicloruro de cobre (conocido)	65	100
$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{Cl}$	0	0
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{OCH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{Cl}$	0	0
 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{Cl}$	0	0
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{Cl}$	0	0
$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}\cdot\text{Cl}$		
 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}\cdot\text{Cl}$	0	15

358342

-12-

T A B L A



22 MAR. 1957

Ensayo con bacterias/xanthomonas malvacearum

Material activo	Ataque en % del ataque del control sin tratar con una concentración de material activo (en %) de	
	0,03	0,01
$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{C}_{12}\text{H}_{25} \cdot \text{Cl}$	0	0
	0	0
	0	4
	2	18
	6	93
	25	43

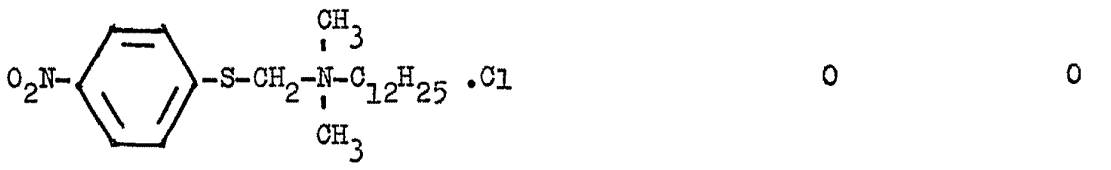
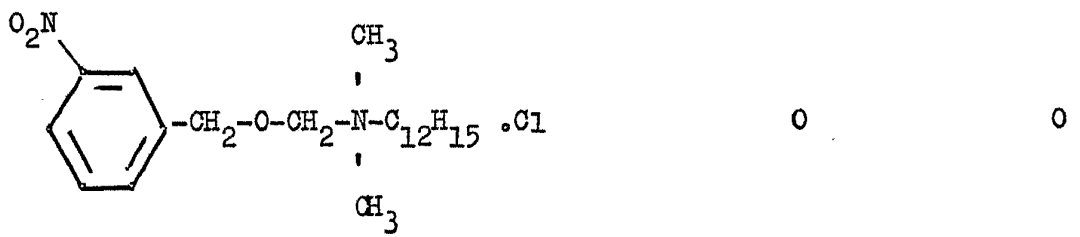


358342 -13-
 TABLA

Ensayo con bacterias/xanthomonas malvacearum

Material activo

Ataque en % del ataque del control sin tratar con una concentración de material activo (en %) de
 0,03 0,01



338342

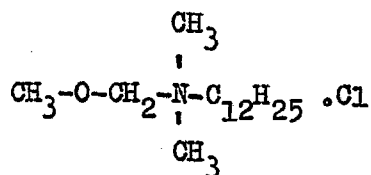
-14-

T A B L A 22 MAR. 1967



Ensayo con bacterias/xanthomonas malvacearum

Material activo	Ataque en % del ataque del control sin tratar con una concentración de material activo (en %) de	
	0,03	0,01
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-N-C}_{14}\text{H}_{29} \cdot \frac{1}{3} \text{PO}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-N-C}_{14}\text{H}_{29} \cdot \text{CH}_3\text{-COO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-N-C}_{14}\text{H}_{29} \cdot \frac{1}{2} \text{SO}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0	0

Ejemplo 1

63 g de dimetildodecilamina (0,3 moles) se disuelven en 100 cc de benceno y se mezclan gota a gota con 24 g de monoclorodimetiléter (0,3 moles) a temperatura ambiente. Una vez terminada la reac-

5.

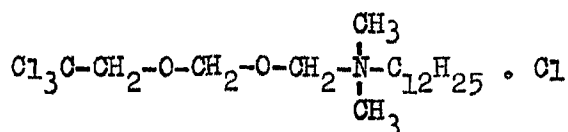
338342 -15-



ción exotérmica se sigue agitando durante 1 hora, se enfría y el precipitado cristalino se aspira y se lava con éter. El rendimiento en clorometoximetil-dimetildodecilamónico, de punto de fusión 100 - 101°C, asciende a 75 g (88% de la teoría).

5.

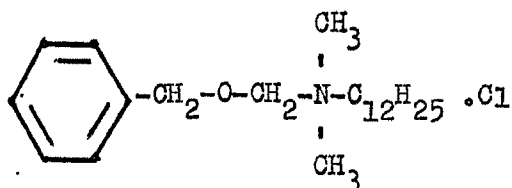
En forma análoga se obtienen:



Aceite incoloro Rendimiento
altamente viscoso _____

Análisis: Calculado: C 49,00 H 8,3

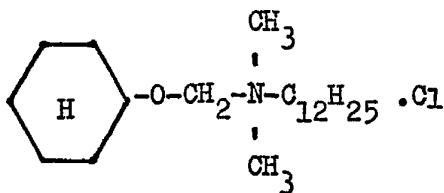
Encontrado: C 49,44 H 8,8



Pasta incolora 82%

Análisis: Calculado : N 3,79 Cl 9,61

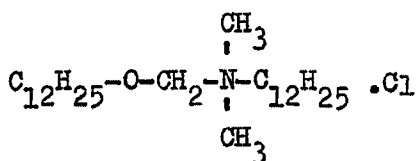
Encontrado : N 4,16 Cl 9,10



Pasta 87%

Análisis: Calculado : N 3,88 Cl 9,84

Encontrado : N 4,03 Cl 9,75



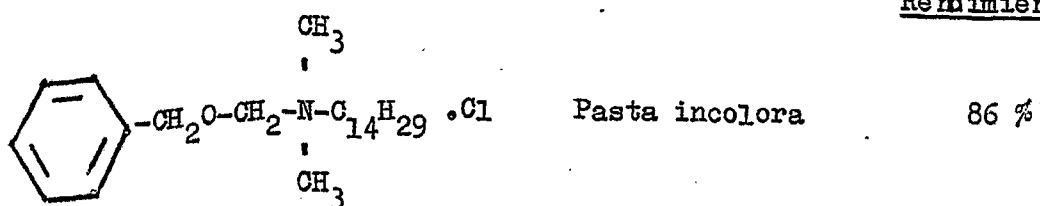
P.F. 93 - 98°C 77%



338342 -16-

22 MAR. 1967

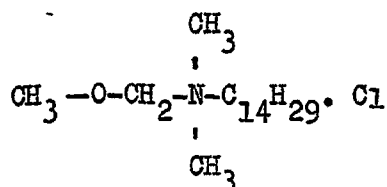
Rendimiento



Análisis: Calculado : N 3,52 Cl 8,94

Encontrado: N 3,28 Cl 8,95

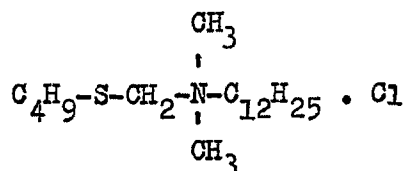
Ejemplo 2 -



120,5 g de dimetiltetradecilamina

5. (0,5 moles) se disuelven en 200 cc de benceno y se mezcla con 40 g de monoclorodimetiléter (0,5 moles) a temperatura ambiente, después de terminada la reacción isotérmica se sigue agitando durante 1 hora, se aspira del precipitado y se lava con éter. El
10. rendimiento en cloruro metoximetil-dimetiltetradecilamónico, de punto de fusión 98°C, asciende a 142 g (88% de la teoría).

Ejemplo 3 -



338342-17-

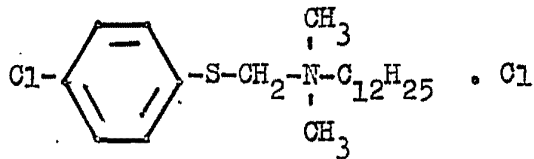


22 MAR. 1967

42 g de cloruro butiltiometílico (0,3 moles) y 64 g de dimetildodecilamina (0,3 moles) se mezclan y la mezcla se calienta durante 30 minutos a 80°C con lo cual la temperatura interior sube a 140°C. Después de enfriar se digiere con éster acético y en una mezcla fría se congela el producto. Se obtienen 62 g de cloruro n-butiltio-
 5. metil-dimetildodecilamónico (59% de la teoría) como pasta incolora.

10. Análisis: Calculado: N 3,79 Cl 9,61
 Encontrado: N 4,16 Cl 9,10

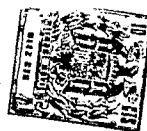
Ejemplo 4 -



39 g de cloruro p-clorofeniltiometílico (0,2 moles) en 30 cc de acetona se mezclan con 45 g dimetildodecilamina (0,21 moles) y la mezcla se calienta bajo reflujo durante 30 minutos. Al enfriar cristaliza el compuesto. Se aspira y se lava con éter. Se obtienen 65 g de cloruro p-clorofeniltiometílico-dimetildodecilamónico (83% de la teoría) de punto de fusión
 15. 128-130°C.

En forma análoga se obtienen:

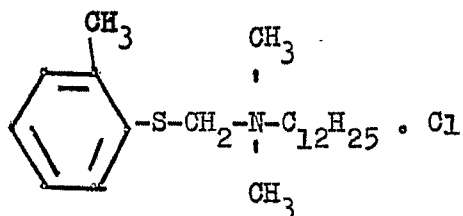
20.



338342 -18-

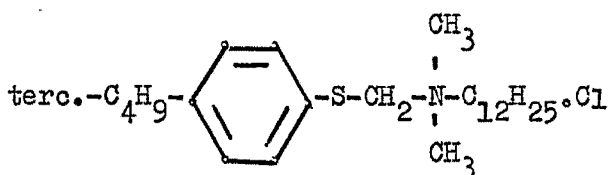
22 MAR. 1967

Rendimiento



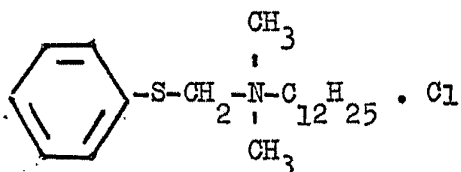
pf. 54°C

68%



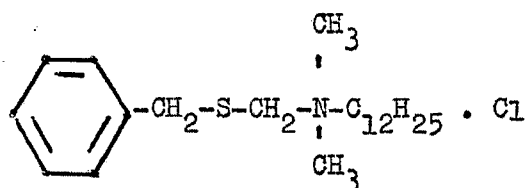
P.f. 80 - 82°C.

87 %



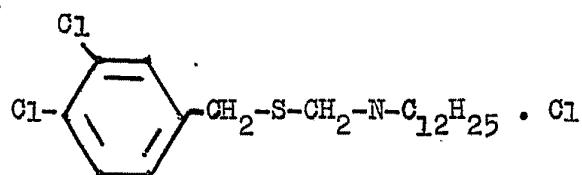
P.f. 50°C

91 %



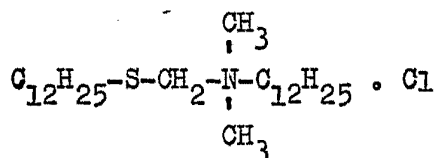
P.f. 40°C

85 %



P.f. 112°C

96%

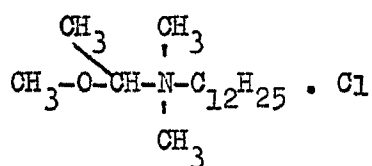


Pasta incolora

92%

Análisis: Calculado: N 3,03 Cl 7,67 S 6,92

Encontrado: N 3,08 Cl 7,50 S 6,75



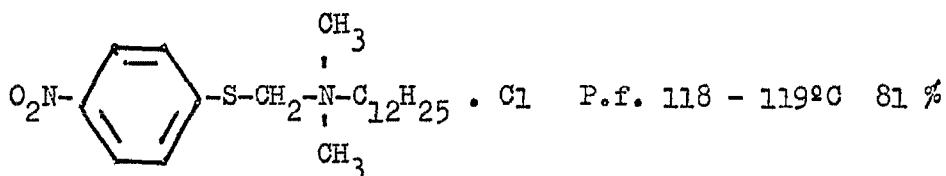
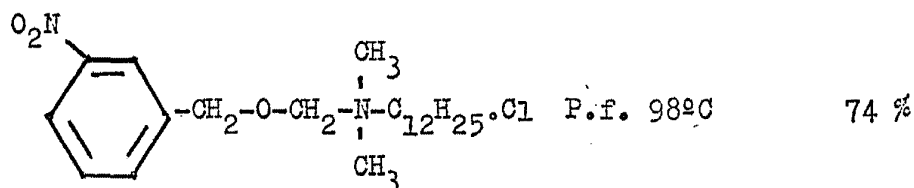
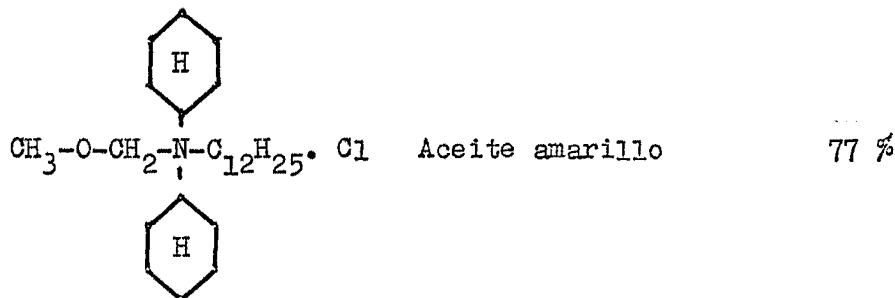
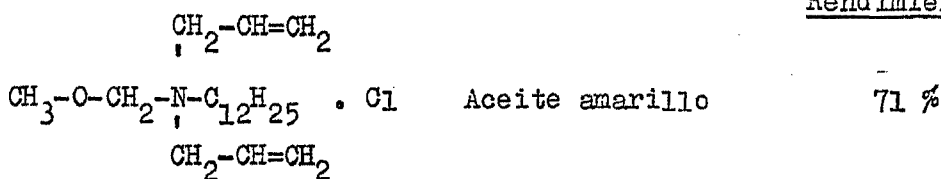
P.f. 179 - 180°C

62%

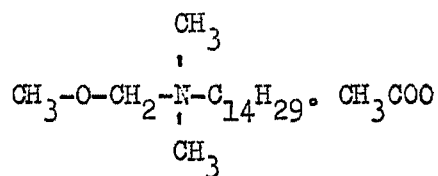
338342 -19-



Rendimiento



Ejemplo 5 -



64 g de cloruro metoximetil-dimetil-tetradecil-amónico (0,2 moles) se disuelven en



22 MAR 1967

338342-20-

200 cc de agua y se mezcla con 25 g de acetato sódico (0,3 moles), Después de 30 minutos a temperatura ambiente se extrae con cloroformo, la capa clorofórmica se seca con sulfato sódico y se evapora. Se obtienen 34 g de acetato metoximetil-dimetiltetradecil-amónico (49% de la teoría) como pasta incolora.

5:

Análisis: Calculado: C 69,6 H 12,55 N 4,06

Encontrado: C 69,06 H 12,55 N 4,00

10.

En forma análoga se obtiene:

		<u>Rendimiento</u>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-N-C}_{14}\text{H}_{29} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\cdot \frac{1}{3} \text{PO}_4$	Pasta incolora 48 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-N-C}_{14}\text{H}_{29} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\cdot \frac{1}{2} \text{SO}_4$	Pasta incolora 36 %

N. O T A

15.

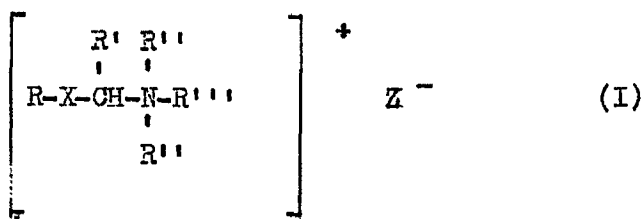
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 48.789 IVb/12qu de 26 de

338342 -21-



5. marzo de 1.966 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 SALES DE AMONIO CUATERNARIO"; caracterizándose por lo siguiente:

1^a - Procedimiento para la preparación de sales de amonio cuaternario de fórmula general I

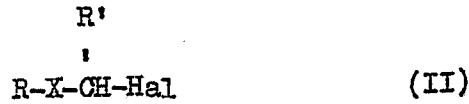


10. en la que X significa un átomo de oxígeno o de azufre, R significa un radical alquilo, cicloalquilo o aralquilo, en caso dado sustituidos por halógeno, nitro y/o cloroalcoxi y además por arilo, en caso dado sustituido por halógeno, nitro y/o alquilo, cuando X significa azufre, R' significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R'' significa un resto hidrocarburo alifático, en caso dado sustituido por halógeno, con 1 a 4 átomos de carbono, o cicloalquilo, R''' significa un radical alquilo con 10 a 18 átomos de carbono y Z significa un anión, caracterizado porque se hace reaccionar un éter de fór-
- 15.
- 20.

338342 -22-



mula general II



en la que X, R y R' tienen el significado arriba indicado y Hal significa un átomo de halógeno, con aminas de fórmula general III



5. en la que R'' y R''' tienen el significado arriba indicado.

2ª - Procedimiento para la preparación de sales de amonio cuaternario, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

22 MAR. 1967

Madrid,

FARBENFABRIK IN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. Firmado: F. Hernández Ruiz