

Case E 5a - 2400



341175

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE MICRO-
BICIDA", a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A., residente
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para la obtención de agentes microbicidas que
contienen sales amónicas como sustancias activas.

5. Las sales tetraalquilamónicas cuaternarias, como
sustancias activas antimicrobiales, son bien conocidas pa-
ra la protección de vegetales y materiales, al igual que en
medicina. En cambio las sales amónicas aralquil-trialquílicas
y ariloxialquil-trialquílicas sólo han logrado tener importan-

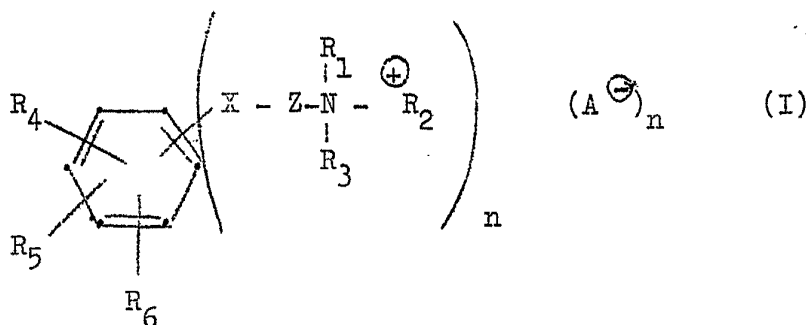
**POOR
QUALITY**



= 2 = 341175

cia en la protección de materiales y en la desinfección médica. A causa de su toxicidad y su reducida estabilidad al clima, estas sales amónicas cuaternarias no son adecuadas para la protección de vegetales.

5. Ahora se ha encontrado, de forma sorprendente, que las sales amónicas cuaternarias de la fórmula general



15. muestran excelentes cualidades microbicidas y, en especial, se adaptan para la lucha contra hongos fitopatógenos. Estas sustancias activas no son fitotóxicas y en cambio son muy estables frente a las influencias climatológicas. Poseen también buena efectividad contra aquellos hongos y bacterias que dañan y destruyen los materiales y objetos orgánicos.

20. En la fórmula general I los símbolos

R_1, R_2, R_3 , significa cada una, un radical de hidrocarburo no sustituido, alifático, en los que como mínimo uno de estos radicales muestra de 8 hasta 24 átomos de carbono,

25. R_4 significa un grupo alcanoílico, carboxílico, al-



341175

- coxi-carbonílico, un radical alfa-hidroxi-alquílico
un radical alfa-hidroxi-alquílico acilado o bien
un radical funcional transformado por hidrólisis
en un grupo alcoólico,
5. R_5 significa hidrógeno o un átomo de halógeno con un
peso atómico inferior a 100, y
- R_6 significa hidrógeno, un átomo de halógeno con un
peso atómico inferior a 100, los grupos nitro,
amino, ciano o hidroxílico, un radical de hidrocar-
buro alifático no sustituido o sustituido, un
10. radical de hidrocarburo alifático no sustituido
o sustituido unido a través de oxígeno o azufre,
un grupo alquilamino, dialquilamino o acilamino,
- R_5 y R_6 significan, conjuntamente, un núcleo bencénico recién
condensado,
15. X significa un átomo de oxígeno o de azufre,
Z significa un miembro en cadena de hidrocarburo alifá-
tico de 2 hasta 6 átomos de carbono, en los que, como
mínimo 2 están en la cadena directa,
A significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico,
y
20. n significa los números 1 o 2

Los radicales de hidrocarburos R_1 , R_2 y R_3 son radicales
alquílicos o alquénílicos de cadena línea o ramificada. Los
radicales pueden estar sustituidos por halógenos, los grupos
hidroxílico, mercapto, amino^o/el grupo ciano y/o los grupos

25.



- alcoxi, alquiltio, alquílico o dialquilamino. El grupo alcanóilico R_4 significa en especial los radicales formílico, acético, propionílico o el butirílico. R_4 significa, en calidad de un radical funcional transformado por hidrólisis en un
5. grupo alcanóilico, los radicales acetal, acilal o cetáil. Como radical acetal entran en consideración los radicales de hemiacetales, acetales monómeros y polímeros. El miembro alifático de puente a través del que pueden estar unidos los citados grupos alcanóilico, carboxílico y alcoxicarbonílico,
10. os, en especial, un radical alquilénico o alquenilénico. Un radical de hidrocarburo alifático R_6 muestra preferentemente de 1 hasta 4 átomos de carbono; puede, por ejemplo, ser substituido por halógeno. Varios substituyentes pueden ser iguales o diferentes entre sí. Z, en calidad de miembro en cadena
15. de hidrocarburo alifático, significa especialmente un radical alquilénico o alquenilénico. El símbolo A se refiere a un anión de un ácido orgánico o inorgánico. Entran en consideración, por ejemplo, los aniones de los ácidos siguientes:
20. hidrácidos, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido perclórico, ácidos alquil-sulfonílicos, ácidos nafténicos, ácido benzóico, ácido acético, ácido aminoacético, ácido butírico, ácido estearico, ácido oxálico, ácido adipínico, ácido tartárico, ácido láctico, etc.

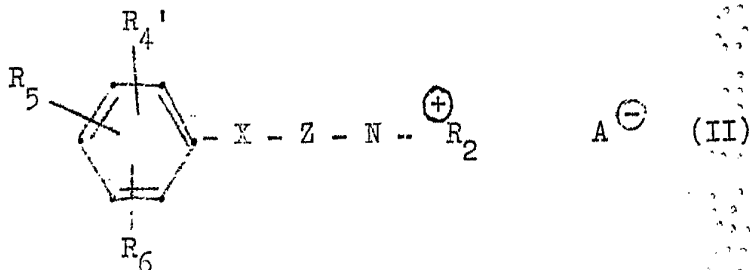
25. Por razón de su notable efecto frente a numerosos hongos fitopatógenos poseen una gran importancia las sales amóni



= 5 =

341175

cas cuaternarias de la fórmula general II



en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , A, X y Z tienen el significado señalado bajo la fórmula I, y

R_4' representa un grupo alcanóilico o bien un radical transformado por hidrólisis en uno de éstos.

10.

15. Sales amónicas cuaternarias preferidas las son aquellas compuestos de la fórmula general II, en la que R_4' significa un grupo formílico ^{situado} en posición orto respecto al miembro puente X y R_5 y R_6 significan, cada una, un átomo de halógeno.

Las sales amónicas cuaternarias de la fórmula general II, en las que R_4' representa el radical formílico, un radical de acetal o de acilal, son efectivas contra los siguien-



tes hongos que producen enfermedades en los vegetales:

Phytophthora infestans

Alternaria solani

Botrytis cinerea

5. *Uromyces appendiculatus*

Venturia inaequalis

De gran importancia es la efectividad contra hongos que son conocidos como causantes de la enfermedad del rocío farináceo, como por ejemplo las clases de la variedad Erysiphe.

10. Mediante el empleo de estas substancias activas es posible el reprimir o luchar contra hongos que no producen el rocío farináceo y reprimir infecciones de rocío farináceo que se presentan en los mismos vegetales. Los nuevos agentes pueden utilizarse para la protección de vegetales y partes de vegetales
15. (flores, semillas, frutos, ramajos, tallos) frente al ataque por hongos. Como agentes cáusticos para las simientes los nuevos agentes dan a la simiente tratada una buena protección sin que se presente un retraso en la germinación. Estas sales son, para las bacterias, efectivas de forma diferente, su ventaja principal es, empero, su alta efectividad fungicida. La efectividad fungicida de las sales amónicas cuaternarias que se utilizan según la invención se examina en
- 20.

1) *Botrytis cinerea* sobre habas (*Vicia faba*), y

2) *Alternaria solani* sobre tomates.

25. En estos experimentos, y en calidad de substancia de compa-



= 7 = 341175

- ración, se examinó conjuntamente el bromuro de N-fenoxietil-N-dodecil-N,N-dimetilamonio conocido por la patente belga Nº 631.160. Mientras que ninguna de las sales según la invención perjudicó a los vegetales tratados, el compuesto conocido
5. causó fuertes quemaduras que imposibilitaron un dictamen del crecimiento de los hongos.

Botrytis cinerea sobre habas (Vicia faba)

- Unas cubetas de piedra se cubren con papel de filtro húmedo y se llenan cada una con tres hojas frescas de habas cortadas
10. (Vicia faba) (el lado superior de la hoja hacia abajo). Luego las hojas se rocían con una suspensión activa acuosa al 0,1%. Después de que se ha secado la suspensión se las infecta con una suspensión de esporas fresca de Botrytis cinerea. Se tapan las cubetas y se dejan de 1 a 2 días a temperatura ambiente.
15. Luego se evalúa el experimento según la escala: 10 = ataque total; 9 - 1 = disminución del ataque según la envergadura; 0 = ningún desarrollo de hongos. Las plantas de control, infectadas ahora con la suspensión de esporas, y que no fueron tratadas con sustancia activa, mostraron un ataque total y se les
20. otorgó el valor 10



341175

	Substancia activa	Ataque a las hojas
	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxi- etil)-N-dodecil-N,N-dimetil-amonio	0
5.	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxi- etil)-N-decil-N,N-dimetil-amonio	0
	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxi- etil)-N-octil-N,N-dimetilamonio	0
	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxi- -propil)-N-dodecil-N,N-dimetilamonio	0
10.	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dibromo-fenoxi- -etil)-N-dodecil-N,N-dimetilamonio	0
	Bromuro de N-(2-formil-4-cloro-6-bromo-fe- noxi-etil)-N-dodecil-N,N-dimetilamonio	0

Alternaria solani sobre tomates

15. Las hojas de plantas de tomates de 3 a 4 semanas se espolvorean con una suspensión activa acuosa al 0,1%. Después del secado de la substancia activa se infectan las hojas con una suspensión fresca de esporas de *Alternaria solani*, y se las coloca en el invernadero a aproximadamente 20° y 95 -

341175



- 100% de humedad del aire. Los experimentos se evalúan según la siguiente escala: 10 = ataque total; 9 - 1 = reducción del ataque según su envargadura; 0 = ningún desarrollo de hongos.

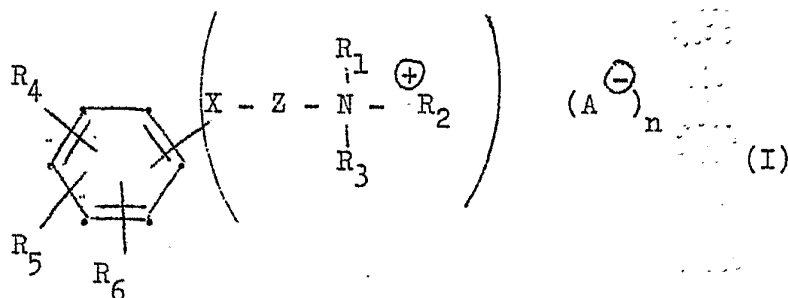
5. Los vegetales de control fueron atacados totalmente y se les asignó el valor 10

	Substancia activa	Ataque a las hojas
10.	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxietil)-N-dodecil-N,N-dimetil-amonio	1
	Bromuro de N-(2-formil-4-cloro-6-bromo-fenoxietil)-N-dodecil-N,N-dimetilamonio	3
15.	Bromuro de N-(4-formil-fenoxietil)-N-dodecil-N,N-dimetil-amonio	5
	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxietil)-N-octil-N,N-dimetilamonio	5

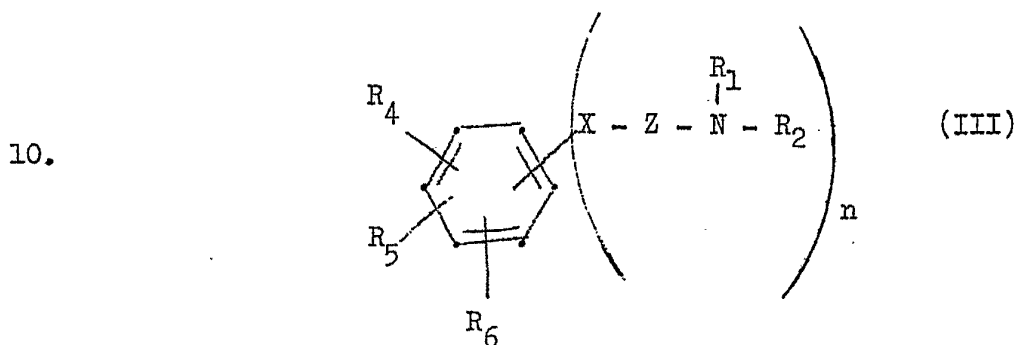
20. Las nuevas sales amónicas cuaternarias de la fórmula general I



341175



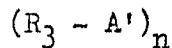
5. en la que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, X, Z, A$ y n tienen la significación arriba señalada, pueden obtenerse cuaternizando una amina terciaria de la fórmula general III



15. en la que $R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, X, Z$ y n tienen el significado arriba indicado, con un compuesto de la fórmula general IV

= 11 =

341175



en la que

R_3 significa un radical alifático substituido o no substituido,

5. A' significa un átomo de halógeno, un grupo alcoxisulfoniloxi o un grupo arilsulfoniloxi, y

n es el número 1 o el 2,

y transformando las sales cuaternarias así obtenidas, eventualmente, al objeto de lograr una permutación del anión con

10. otros ácidos no fitotóxicos orgánicos o inorgánicos. Es ventajoso al realizar la transformación cuaternaria en presencia de un agente diluyente o disolvente inerte respecto a los participantes en la reacción, como un hidrocarburo aromático, por ejemplo benceno, tolueno o xiloles, un hidrocarburo aromático clorado, por ejemplo clorobenceno, una amida ácida alquilada en N, como dimetilformamida, nitrilos, un éter o parecidos.

15. Las temperaturas de la reacción se hallan entre 50 y 150° C. Los tiempos de reacción se encuentran entre 15 minutos y 24 horas y dependen, en esencial de la facultad de reacción de los participantes en la reacción y del disolvente utilizado.

20.

Como agentes para la transformación cuaternaria de la fórmula general IV entran en consideración los halogenuros alquílicos, sulfatos dialquílicos, ésteres del ácido toluansulfónico etc. de los que los halogenuros alquílicos son los preferidos.



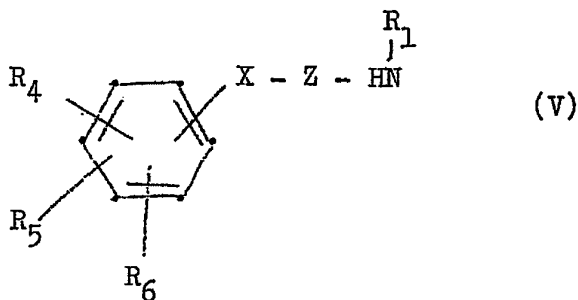
341175

El ion. de halógeno de los halogenuros amónicos cuaternarios obtenidos pueden permutarse fácilmente respecto al anión de todo discrecional ácido orgánico o inorgánico no fitotóxico, es decir:

5. a) por transformación del halogenuro en el hidróxido y posterior neutralización con el correspondiente ácido, y
b) tratando el halogenuro o el hidróxido con una resina artificial que permuta aniones.

De acuerdo con un procedimiento ulterior puede llegar se a sales amónicas cuaternarias de la fórmula general I cuando se hace reaccionar, a una temperatura entre 80 y 110° C una amina secundaria de la fórmula general V

15.



20.

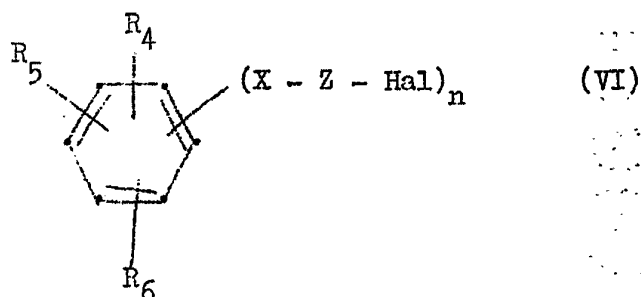
en la que R_1 , R_4 , R_5 , X y Z tienen la significación indicada bajo la fórmula I, con ácido fórmico y formaldehído y posteriormente de transforma en cuaternaria con un compuesto de la fórmula general IV.



341175

Además pueden obtenerse sales amónicas cuaternarias de la fórmula general I cuando se hace reaccionar, a una temperatura entre 90 y 110° C, un compuesto de la fórmula general VI

5.



10.

en la que

Hal significa un átomo de halógeno de hasta un número atómico de 35, y

R_4 , R_5 , R_6 , X, Z y \underline{n} tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

15.

eventualmente en presencia de un agente diluyente o un disolvente, con una amina terciaria de la fórmula general VII

20.



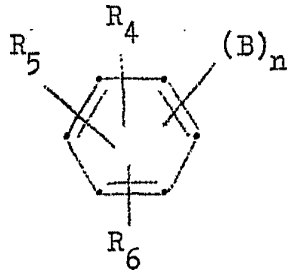


341175

en la que R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado indicado bajo la fórmula I.

Además se pueden obtener también sales amónicas cuaternarias de la fórmula general I cuando se hace reaccionar

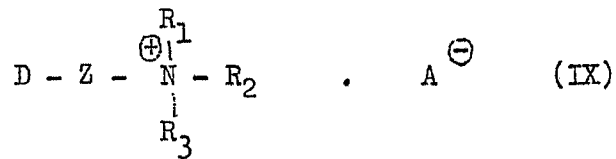
5. un benceno de la fórmula general VIII



(VIII)

10.

con cantidades equivalentes de una sal amónica cuaternaria de la fórmula general IX



15.

en cuyas fórmulas



341175

B y D son radicales que, en la reacción, se desdoblán - con excepción de un átomo de S o de O contenido en una de las dos, y

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, Z, A$ y n tienen el significado

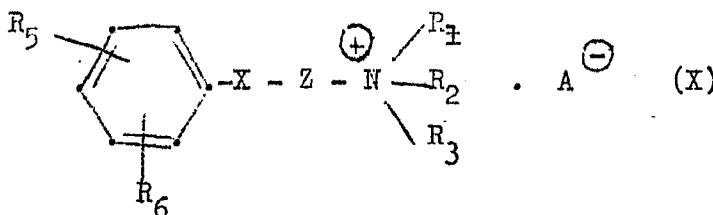
5. señalado antes en la fórmula I

En las fórmulas generales VIII y IX pueden significar los símbolos B y D, por ejemplo, uno el grupo hidroxílico o el mercapto, y el otro un átomo de halógeno, o bien uno los grupos O- o S-Me, en donde Me representa un átomo de un

10. metal y el otro un átomo de halógeno. Es ventajoso el emprender la reacción a una temperatura entre 110 y 150° C y en presencia de un agente diluyente o de un disolvente inerte en lo tocante a los participantes en la reacción y en presencia también de un agente que enlace el ácido.

15. Sales amónicas cuaternarias de la fórmula general II, en la que R_4 significa un radical alcoólico con, como mínimo, 2 átomos de carbono, pueden obtenerse haciendo reaccionar según Friedel-Craft o una reacción parecida una sal amónica cuaternaria de la fórmula general X

20.





341175

en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , X, Z y A tienen la significación señalada bajo la fórmula II,

eventualmente en presencia de un agente diluyente o de un disolvente inerte en lo tocante a los participantes en la

5. reacción y en presencia de un ácido Lewis, con un halogenuro o anhídrido de un ácido carboxílico alifático que muestra como mínimo 2 átomos de carbono.

Como ácidos Lewis, para el procedimiento citado, entran en consideración, por ejemplo, los siguientes: cloruro amónico,

10. cloruro de antimonio, cloruro férrico, cloruro de telurio, cloruro de estaño, tetracloruro de titanio, cloruro de bismuto, cloruro de cinc, así como los correspondientes bromuros y yoduros, además trifluoruro de boro, tricloruro de boro, ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, pentóxido de fósforo,

15. ácidos polifosfóricos, etc. El ácido Lewis se añade a la mezcla reaccional, usualmente, en una cantidad de 1 a 5 moles. Las temperaturas de la reacción con el ácido Lewis se encuentran entre 40 y 200°C.

20. Las sales amónicas cuaternarias de la fórmula general II, en la que R_4' significa el radical formílico o el radical acetal transformado por hidrólisis en aquel, pueden obtenerse según un procedimiento ulterior, haciendo reaccionar un compuesto de bromuro de fenil-magnesio de la fórmula general XI



341175

	Compuestos	Punto de fusión
	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	120-122°
5.	Bromuro de N-(2-acetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	86-89°
	Bromuro de N-(4-formil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	75-78°
	Bromuro de N-(2-acetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	87-88°
10.	Bromuro de N-(4-formil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-octadecilamonio	aceito
	Bromuro de N-(2-nitro-4-formil-feniltio-etil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	aceito
15.	Bromuro de N-(2-acetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	91-92°
	Bromuro de N-(4-acetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	78-81°
	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	75°
20.	Hidrosulfato de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	110°
	Bromuro de N-(2-formil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	104-110°
25.	Bromuro de N-(2-formil-4-cloro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	123-124°
	Bromuro de N-(2-formil-4-bromo-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	119-120
	Bromuro de N-(2-formil-4-metil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	65°
30.	Bromuro de N-(2-formil-4-metil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-octadecilamonio	104°
	Bromuro de N-(2-formil-4-nitro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	132-135°



341175

	Compuestos	Punto de fusión
5.	Bromuro de N-(2-formil-6-metoxi-fenoxietil)- -N,N-dimetil-N-dodecilamonio	87-88°
	Bromuro de N-(2-formil-6-metoxi-fenoxietil)- -N,N-dimetil-N-octadecilamonio	98-100°
	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxietil)- -N,N-dimetil-N-octilamonio	135-136°
10.	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxietil)- -N,N-dimetil-N-decilamonio	120-126°
	Nitrato de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxietil)- -N,N-dimetil-N-dodecilamonio	85-87°
15.	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxietil)- -N,N-dimetil-N-dodecilamonio	>70°
	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxietil)- -N,N-dimetil-N-octadecilamonio	65-69°
	Bromuro de N-(2-formil-4,6-dibromo-fenoxietil)- -N,N-dimetil-N-dodecilamonio	115-117°
20.	Bromuro de N-(2-formil-4-cloro-6-bromo-fenoxi- etil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	121-125°
	Bromuro de N-(2-formil-6-alil-fenoxietil)-N,N- -dimetil-N-dodecilamonio	138-140°



341175

	Compuestos	Punto de fusión
	Bromuro de N-(2-formil-4-metiltio-fenoxietil)- -N,N-dimetil-N-dodecilamonio	73-75°
5.	Hidrato de bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro- -fenoxi-propil-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	75°
	Bromuro de N-(3-formil-fenoxietil)-N,N-dimetil- -N-dodecilamonio	85-87°
10.	Bromuro de N-(4-formil-fenoxietil)-N,N-dimetil- -N-dodecilamonio	76-79°
	Bromuro de N-(4-formil-6-metoxi-fenoxietil)- -N,N-dimetil-N-dodecilamonio	65°
	Bromuro de N-(4-formil-6-metoxi-fenoxipropil)- -N,N-dimetil-N-octadecilamonio	88-90°
15.	Bromuro de N-(2-cloro-4-formil-6-metoxi-feno- xietil)-N,N-dimetil-N-decilamonio	aceite
	Bromuro de N-(2-cloro-4-formil-6-metoxi-feno- xietil-N-dodecilamonio	aceite
20.	Bromuro de N-(2-bromo-4-formil-6-metoxi-feno- xietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	87-90°
	Hidrato de bromuro de N-(2-bromo-4-formil-6- -metoxi-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-octadecil- amonio	66-70°
25.	Bromuro de N-(4-formil-feniltio-etil)-N,N-di- metil-N-dodecilamonio	121-123°



341175

	Compuestos	Punto de fusión
	Bromuro de N-(2-nitro-4-formil-feniltioetil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	Céreo
5.	Hidrato de bromuro de N-(2-metoxi-4-formil-fenoxipropil)-N,N-dimetil-N-octil-amonio	67-72°
	Bromuro de N-(2-acetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-octilamonio	84-86°
10.	Bromuro de N-(2-acetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	90-91°
	Bromuro de N-(2-acetil-4-cloro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	94-96°
	Bromuro de N-(2-acetil-4-metil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	91-93°
15.	Bromuro de N-(2-acetil-5-metoxi-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-octilamonio	101-102°
	Bromuro de N-(2-acetil-5-metoxi-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	70-71°
20.	Bromuro de N-(2-formil-4-dietilamino-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	
	Bromuro de N-(2-formil-4-cloro-6-acetilamino-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	
25.	Yoduro de N-(2-formil-4-dietilamino-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	182-184°

341175



	Compuestos	Punto de fusión
	Bromuro de N-(2-acetil-4-ciano-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	93-95°
5.	Bromuro de N-(2-acetil-4-amino-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	
	Bromuro de N-(2-acetil-4-metilamino-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamino	
10.	Hidrato de bromuro de N-(2-acetil-4,6-dicloro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-decilamonio	céreo
	Bromuro de N-(2-acetil-4,6-dicloro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	92-94°
	Bromuro de N-(2-acetil-4,6-dibromo-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	105-106°
15.	Hidrato de bromuro de N-(2-acetil-4-cloro-5-metil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-octilamonio	61-62°
	Bromuro de N-(2-acetil-4-cloro-5-metil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	75-77°
20.	Bromuro de N-(4-acetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-octilamonio	109-111°
	Bromuro de N-(4-acetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	76-78°
	Bromuro de N-(4-acetil-6-metoxi-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	88-90°



341175

	Compuesto	Punto de fusión
5.	Bromuro de N-(2-acetil-fenoxipropil)-N,N-dimetil-N-decilamonio	113-114°
	Bromuro de N-(2-acetil-fenoxipropil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	95-97°
	Bromuro de N-(2-propionil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-octilamonio	106°
10.	Bromuro de N-(2-propionil-fenoxietil)-N,N-dodecilamonio	103-104°
	Bromuro de N-(2-butilil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	109-110°
15.	Bromuro de N-(4-propionil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	88-89°
	Bromuro de N-(4-butilil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	100-103°
	Bromuro de N-(2-butoxicarbonil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	87-89°
20.	Bromuro de N-(2-carboxi-4,6-dicloro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	111-114°
	Bromuro de N-(2-metoxicarbonil-4,6-dicloro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	aceite
25.	Bromuro de N-[2-(di-acetoxi-metil)-4,6-dicloro-fenoxietil]-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	112-113°



341175

	Compuestos	Punto de fusión
	Bromuro de N-(4-hidroximetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecil-amonio	309°
5.	Bromuro de N-(2-metoxi-5-hidroximetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	aceite
	Bromuro de N-(2-metoxi-5-hidroximetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-octadecilamonio	70-73°
10.	Bromuro de N-(2-acetoximetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	94-95°
	Bromuro de N-(4-acetoximetil-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	
	Yoduro de N-(2-acetil-1-naftoxietil)-N,N-dimetil-N-decilamonio	105-108°
15.	Bromuro de N-(1-formil-2-naftoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio	129-130
	Dibromuro de bis-2,5[beta-(dimetil-dodecilamonio)-etoxi]-benzaldehido	85-89°
20.	Bromuro de N-(2-acetil-4,6-dicloro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-octilamonio	62-65°



Las nuevas sustancias activas, para ser empleadas en la proteccion de vegetales, se elaboran, en forma corriente, con sustancias de distribucion y/o sustancias portadoras y se utilizan de forma que la concentracion en sustancia activa se encuentre en la zona de 0,01 hasta 2%.

5.

La obtencion de los agentes fungicidas segun la invencion tiene lugar por mezcla intima y trituracion de las sustancias activas de la formula general I con adecuadas sustancias portadoras adicionando, eventualmente, disolventes o agentes dispersantes inertes respecto a las sustancias activas. Las nuevas sustancias activas pueden utilizarse, en la proteccion de vegetales, por ejemplo en calidad de formas de elaboracion solidas, como:

10.

Agentes para espolvorcar, dispersantes, granulados, como granulados en capsulas, granulados de impregnacion y granulados homogeneos;

15.

Concentrados de sustancia activa dispersables en agua como:

Polvos para rociar (wetttable powder), pastas, emulsiones, o bien

20.

formas de elaboracion liquidas, como:

Disoluciones, aerosoles:



=26 =

341175

Para la obtención de formas de elaboración sólidas (Agentes para espolvercar, dispersantes, granulados) se mezclan las sustancias activas con sustancias portadoras sólidas.

Como sustancias portadoras entran en consideración, por ejemplo,

5. caolín, talco, bol, creta, piedra caliza, calgrita, ataclay, dolomita, tierra de diatomeas, ácido silícico precipitado, silicatos alcalino-térreos, silicado sódico y silicato aluminico-potásico (guijarros y mica), sulfatos cálcico y magnésico, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, abonos, tales como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, urea, productos vegetales molidos, como harina de cereales, harina de cortezas, harina de madera, harina de cáscaras de nuecos, polvo de celulosa, residuos de extracciones vegetales, carbón activo, etc.
- 10.

15. La dimensión de los granos de las sustancias portadoras asciende, en forma adecuada, para los agentes para espolvoreo hasta unas 100 micras, para agentes dispersantes unas 75 micras - 0,2 mm y para granulados 0,2 mm o más.

Las concentraciones de materia activa en las formas de elaboración sólidas, asciende en general de 0,5 a 80%.

20. A estas mezclas pueden añadirse además adiciones que estabilicen la sustancia activa y/o sustancias activas catiónicamente, activas aniónicamente o no iónicas, que mejoren por ejemplo la resistencia a la fijación de las sustancias activas sobre los vegetales o las partes de vegetales (agentes



- de fijación y aglutinantes) y/o garanticen una mejor humectabilidad (humectantes) así como la dispersabilidad (dispersantes). Como aglutinantes entran en consideración por ejemplo los siguientes: mezclas cal-olefina, derivados de la celulosa (metileclulosa, carboximetileclulosa, hidroxietileclulosa);
5. como humectantes y dispersantes pueden servir por ejemplo las siguientes sustancias: éteres polietilenglicólicos de fenoles mono- y dialquílicos con 5 - 15 radicales de óxido etilénico por molécula y de 8 a 9 átomos de carbono en el radical alquílico, ácidos ligninsulfónicos, sus sales alcalinas y alcalinotérrreas, éteres polietilenglicólicos (carbowax), éteres polietilenglicólicos de alcoholes grasos con 5 hasta 20 radicales de óxido etilénico por molécula y de 8 a 18 átomos de carbonos en la parte de alcohol graso, productos de condensación de óxido etilénico/óxido propilénico, pirrolidonas
10. polivinílicas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea-formaldehído, así como productos de latex.
- 15.

- Concentrados de sustancia activa dispersables en agua, es decir polvos para rociar (wetttable powder), pastas y
10. concentrados en emulsiones, representan agentes que, con agua, pueden diluirse a cualquier concentración deseada. Constan de sustancia activa, sustancia portadora, adiciones que estabilizan eventualmente a la sustancia activa, sustancias superficialmente activas y agentes antiespumantes y eventualmente
25. disolvente. La concentración en producto activo con estos agentes asciende al 5 hasta el 80%.



- Los polvos para rociar (wetable powder) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo en dispositivos adecuados la substancia activa con el agente dispersante y las substancias portadoras en forma de polvo hasta lograr una homogeneidad. Como substancias portadoras entran en consideración por ejemplo las anteriormente citadas para las formas de elaboración sólidas. En muchos casos es ventajoso el utilizar mezclas de diferentes substancias portadoras. Como dispersantes pueden emplearse por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de la naftalina sulfonados con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o bien de ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, así como sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas de ácidos lignisulfónicos, además sulfonatos alquilarílicos, sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcoholes grasos, como sales de hexadecanoles sulfatados, de heptadecanoles, octadecanoles, octadecanoles y sales de éteres poliglicólicos de alcoholes grasos sulfatados, la sal sódica del etionato oleílico, la sal sódica del taururo oleilmetílico, acetilenglicoles dterciarios, cloruro dialquildilaurilamónico y sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 15.

- Como agentes antiespumantes entran en consideración por ejemplo siliconas, "Antifoam A", etc. Las substancias activas se mezclan, se muelen, tamizan y se pasan -con las adiciones arriba indicadas de forma que con los polvos para rociar la parte sólida no sobrepase una dimensión de los granos
- 25.



de 20-40 micras y en las pastas de 3 micras. Para la obtención de los concentrados en emulsión y de las pastas se utilizan agentes dispersantes, como ya fueron indicados en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. Como disolventes entran en consideración por ejemplo los siguientes: alcoholes, benceno, xiloles, tolueno, sulfóxido dimetilico, y fracciones de aceite minerales que hierven de 120 a 350°C. Los disolventes han de ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes respecto las sustancias activas y no ser fácilmente inflamables.

Además pueden utilizarse los agentes según la invención en forma de soluciones. Para ello se disuelven la sustancia activa o varias sustancias activas de la fórmula general I en disolventes orgánicos adecuados, mezclas de disolventes o en agua. Como disolventes orgánicos pueden utilizarse hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, naftalinas alquílicas, solos o mezclados entre sí. Las soluciones deben contener la sustancia activa en una concentración de 1 a 20%.

A los agentes descritos según la invención se les puede añadir otras sustancias o agentes activos biocidas. Así los nuevos agentes pueden contener, además de los compuestos citados de la fórmula general I, por ejemplo, insecticidas, otros fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematódicos a fin de ampliar su espectro de acción. Los agentes según la invención pueden contener además abonos, elementos pa-



ra seguir su curso, etc.

Los siguientes formas de realización del agente según la invención sirven para aclarar su aspecto de empleo y siempre que no se exprese especialmente otra cosa, "partes" significa partes en peso.

5.

Agente para espolvorear

Para la obtención a) de un agente para espolvorear al 10% y b) de uno al 2% se utilizan las siguientes partes constituyentes:

10.

- a) 10 partes de bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxi-
etil)-N,N-dimetil-N-decilamonio
- 5 partes de ácido silícico altamente dispersado
- 85 partes de talco

15.

- b) 2 partes de bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxi-
etil)-N,N-dimetil-N-actilamonio
- 1 parte de ácido silícico altamente dispersado
- 97 partes de talco.

20.

Las sustancias activas arriba citadas se mezclan y se muelen intimamente con las sustancias portadoras. El agente de espolvoreo fungicida así obtenido sirve para tratar sembrados o para espolvorear vegetales.

341175



Agente mordiente

Para la obtención de un agente mordiente a) al 10% y b) al 60%, se emplean:

- a) 10 partes de bromuro de N-(2-formil-4-dicloro-fenoxi-
etil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio
5. 5 partes de tierra de infusorios
1 parte de parafina líquida
84 partes de talco
- b) 60 partes de bromuro de N-(2-formil-4-bromo-fenoxi-
etil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio
10. 15 partes de tierra de infusorios
1 parte de parafina (líquida)
24 partes de talco

15. Las citadas substancias activas se mezclan íntimamente con las substancias portadoras señaladas y la parafina como agente de distribución y finalmente se muelen. Los mordientes en forma de polvo sirven para tratar simientes de todas clases.

20. Granulados

Para la obtención de un granulado a) al 2,5% y b) de uno al 5% se utilizan los siguientes constituyentes:



= 32 =

341175

5. a) 2,5 partes de bromuro de N-(2-formil-4-metil-fenoxietil)-
-N,N-dimetil-N-dodecilamonio
2,5 partes de tierra de infusorios
5 partes de polietilenglicol
89,3 partes de calgrita (0,4 - 0,8 mm de diámetro)
0,7 partes de ácido silícico
10. b) 5 partes de bromuro de N-(2-formil-4-metil-fenoxi-etil)-
-N,N-dimetil-N-octadecilamonio
1,5 partes de tierra de infusorios
0,5 partes de éter cetilpoliglicólico
87 partes de calgrita
5 partes de polietilenglicol
1 parte de ácido silícico

15. La calgrita se impregna con el polietilenglicol o el éter cetilpoliglicólico y entonces se hace una mezcla que consta de la sustancia activa señalada, el ácido silícico y la tierra de infusorios. Estos granulados se adaptan especialmente para la desinfección de sembrados.

20. Polvos para rociar

Para la obtención de un polvo para rociar a) al 10%, b) al 50% y c) al 25% se emplean los siguientes constituyentes:

341175



- a) 10 partes de bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio
10 partes de sulfonato sódico-lignínico
2 partes de una mezcla finamente molido de caolín y alcohol polivinílico al 1:1
5. 10 partes de tierra de infusorios
38 partes de caolín
30 partes de creta de Champagne.
- b) 50 partes de bromuro de N-(2-formil-4-nitro-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio
20 partes de tierra de infusorios
5 partes de una combinación de emulgadores que consta de 2,5 partes de alquilbutindiol y 2,5 partes de un producto de condensación de etilendiamina-óxido propilénico-óxido etilénico
10. 25 partes de caolín.
- c) 25 partes de bromuro de N-(4-formil-6-metoxi-fenoxietil)-N,N-dimetil-N-dodecilamonio
50 partes de tierra de infusorios
22 partes de caolín
15. 3 partes de una combinación de emulgadores que consta de 1,5 partes de alquilbutindiol y 1,5 partes de un producto de condensación de etilendiamina-óxido propilénico-óxido etilénico.
- 20.



- Las sustancias activas indicadas se mezclan con las sustancias portadoras y los agentes de distribución y se muelen finamente. Se obtiene un polvo para rociar de gran humectabilidad y facultad de suspensión. Tales polvos para rociar pueden obtenerse, por dilución con agua, suspensiones de sustancia activa, en cualquier concentración deseada, que sirven para
5. tratar cultivos.

Concentrado en emulsión

10. Para la obtención de un concentrado en emulsión al 25% se emplean los siguientes constituyentes:

25 partes de bromuro de N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxi-etil-N,N-dioctil-N-dodecilamonio

50 partes de xilol

15. 20 partes de etoxietanol

5 partes de una combinación de emulgentes que consta de sal Ca del ácido dodecylbencenosulfónico y de un éter alquilarilpoliglicólico (por ejemplo "emullat P 140 HFP, del fabricante Unión

20. Chimique, S.A., Bruselas).

- La sustancia activa se disuelve en xilol/etoxietanol y a esta solución se añade entonces la combinación de emulgentes. Se obtiene un concentrado en emulsión que, con agua, puede diluirse a cualquier concentración deseada. Tales emulsiones se adaptan para el tratamiento de cultivo.
- 25.



341175

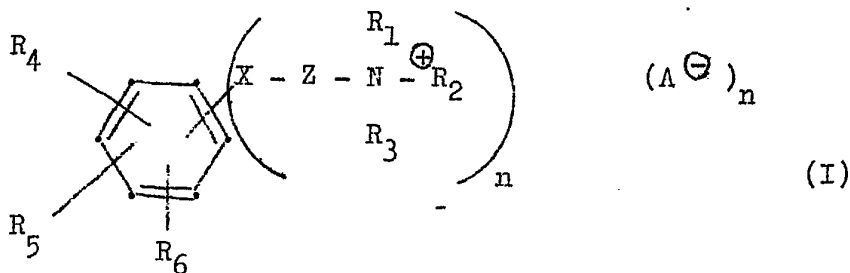
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 7852/66 del 31 de Mayo de 1966.

5.

1. Procedimiento para la preparación de un agente microbicida, especialmente fitofungicida, caracterizado porque una sal amónica cuaternaria de la fórmula general I

10.



15.

en la que

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ significan, cada una, un radical hidrocarburo alifático insustituido o sustituido, en donde por lo menos de estos radicales muestra de 8 a 24 átomos de carbono,

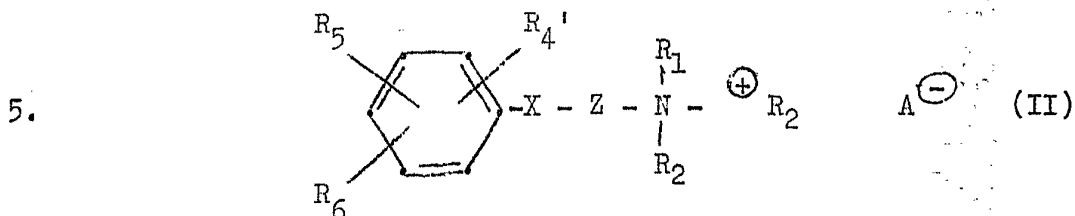


341175

- R_4 significa un grupo alcanoilo, carboxilo, alcoxi-carbonilo, un radical alfa-hidroxi-alquílico, un radical alfa-hidroxi-alquílico acilado o un radical funcional, transformable mediante hidrólisis en un grupo alcanoilo,
- 5.
- R_5 significa hidrógeno o un átomo de halógeno con un peso atómico por debajo de 100, y
- R_6 significa hidrógeno, un átomo de halógeno con un peso atómico por debajo de 100, el grupo nitro, amino, ciano o hidroxílico, un radical hidrocarburo alifático sustituido o insustituido, un radical hidrocarburo alifático insustituido o sustituido, enlazado sobre un oxígeno o azufre, un grupo alquil-amino, dialquilamino o acilamino,
- 10.
15. R_5 y R_6 también significan juntas, un núcleo bencénico incondensado,
- X significa un átomo de oxígeno o de azufre,
- Z significa un eslabón de hidrocarburo alifático con 2 - 5 átomos de carbono, de los cuales por lo menos 2 se hallan en la cadena directa.
- 20.
- A significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico y
- n significa el número 1 o 2,
25. se mezcla con materias de soporte o agentes de distribución apropiados, incluyendo materias tensioactivas.



2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una sal amónica cuaternaria de la fórmula general II



en la que

10. $R_1, R_2, R_3, R_5, R_6, X, Z$ y A tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I y R_4 significa un grupo alcancilo o un radical transformable en este mediante hidrólisis.

15. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza una sal amónica cuaternaria de la fórmula general II, en la que R_4' se halla en posición orto al miembro de puente X .

20. 4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza una sal amónica cuaternaria de la fórmula general II, en la que R_4' significa el grupo formílico o un radical transformable en este.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4,



341175

5. caracterizado porque se utiliza una sal amónica cuaternaria de la fórmula general II, en la que R_4' significa un grupo formílico que se halla en posición orto del miembro de puente X, y R_5 y R_6 significan, cada una, un átomo de halógeno.

6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza bromuro N-(2-formil-4,6-dicloro-fenoxi-etil)-N-dodecil-N,N-dimetil-amónico.

10. 7. Procedimiento para la preparación de un agente microbicida.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 38 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 de Mayo de 1967

p.a.

JAIME ISERN

E. E.


firmado: ~~ROQUE JAVIER RAMIREZ~~