

342996



PATENTE DE INVENCION

Le A 10 117-Sp.

342996

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de
tricloroacetaldehidaminales acilados"

==.==.==.==.==.==.==.==.==

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

==.==.==.==.==.==.==.==.==

La presente invención se refiere a tricloroacetaldehidaminales acilados que tienen propiedades fungicidas así como a un procedimiento para su obtención.

Ya es sabido que los tricloroacetaldehidaminales acilados se pueden emplear como sustancias activas

5.

13 JUL 1944

- 2 -

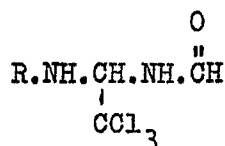
342996

fungicidas (vease patente alemana 1 186 467). Los compuestos de mayor eficacia fungicida llevan en unos de los nitrógenos, como resto acílico, un resto acetilo y en el otro nitrógeno un resto fenilo o un resto fenilo clorado.

5.

Los tricloroacetaldehidaminales acilados, que como resto acílico contienen el resto formilo, no se han dado hasta ahora a conocer.

10. Se ha descubierto que los nuevos tricloroacetaldehidaminales acilados de fórmula I

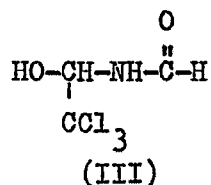


15. en la que R significa alquilo o cicloalquilo, en caso dado sustituidos por halógeno, alcoxi y/o alquilomercapto, o fenilo o naftilo, en caso dado sustituido por halógeno, alcoxi, alquilomercapto, nitro, dialquilamino, ciano y/o aroxi, tienen fuertes propiedades fungicidas.

20. También se ha descubierto que los tricloroacetaldehidaminales acilados de fórmula I se obtienen si los isocianatos de fórmula II



25. en la cual R tiene el significado de arriba se hacen reaccionar con N-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)-formamida de fórmula III



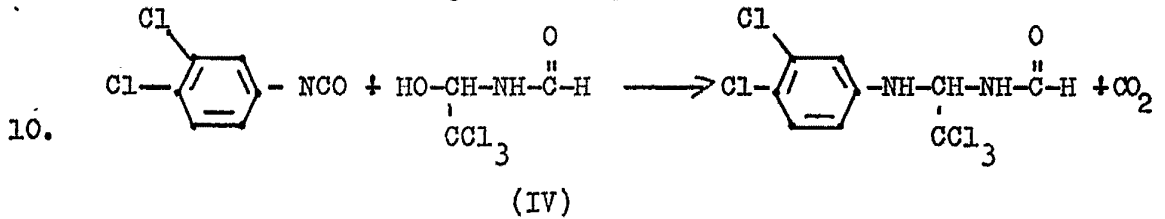
30.



1967

342996

Es de considerar como extraordinariamente sorprendente que los tricloroacetaldehidaminales, que se obtiene según la presente invención, tengan un efecto fungicida considerablemente más fuerte que los compuestos conocidos de naturaleza similar. El desarrollo de la reacción según la presente invención se puede reproducir mediante el siguiente esquema de fórmulas



La reacción se desarrolla bajo disociación de dióxido de carbono.

15.

20.

25.

30.

Los isocianatos necesarios como material de partida esta unívocamente caracterizados por la fórmula II. En esta fórmula significa R preferentemente alquilo con 1 - 18 átomos de carbono así como cicloalquilo con 5 - 8 átomos de carbono. Estos restos pueden estar sustituidos por cloro, bromo o fluoro así como por radicales alcoxi y alquilomercapto. Además significa R fenilo y naftilo. Estos restos aromáticos pueden estar sustituidos por átomos de cloro, bromo, fluor, ciano, fenoxi, nitro así como por alcoxi, alquilmercapto, dialquilamino y alquilo, con, cada vez, 1 - 4 átomos de carbono en los restos de alquilo. Para la reacción de tricloroacetaldehidaminales de efecto fungicida especialmente fuerte se emplean especialmente los fenil-isocianatos, así como los fenil-isocianatos 3,4-sustituidos, que como sustituyentes, contienen halógeno, tal como cloro y bromo y/o alquilo, especialmente metilo, etilo, e isopropilo. Entre estos se encuentran los

- 4 -
342996

13 JUL 1967

isocianatos de 3,4-diclorofenilo, 3,4-dibromofenilo, 3-metil-4-clorofenilo, 3-cloro-4-metilfenilo, 3-cloro-4-bromofenilo y 3-bromo-4-clorofenilo.

5. La N-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)-formamida empleada como componente de reacción es, al igual que los isocianatos empleados, ya conocida.

10. La reacción se efectua en presencia de disolventes inertes. Entre estos se encuentran preferentemente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como el benceno, tolueno, xileno y la bencina, los hidrocarburos clorados, tales como el clorobenceno y el tetraclorocarbono, los éteres, tales como el dioxano, furano y dibutiléter, el acetonitrilo, los ésteres, tales como el acetato de etilo, y las cetonas, tales como la acetona.
- 15.

20. Para acelerar de la reacción se agrega convenientemente una pequeña cantidad de aminas terciarias. Especialmente adecuadas son las trialquilaminas, tales como la trimetilamina y la trietilamina, las dialquilanilinas, tales como la dimetilnilina y la dietilnilina así como las piridinas.

Las temperaturas de reacción pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 - 150°C, preferentemente entre 10° y 100°.

25. Para la realización del procedimiento según la presente invención se emplean cantidades aproximadamente equimolares de los componentes de reacción, convenientemente empleando disolventes inertes y agregando una pequeña cantidad de aminas terciarias. La terminación de la reacción se puede reconocer en la terminación
- 30.

342996



13 JUL 1957

5. del desarrollo de dióxido de carbono. Terminada la reacción, se elabora la mezcla de reacción en la forma usual, por ejemplo separando por destilación el diluyente o separando por filtración la substancia activa precipitada.

Los productos de reacción son por lo general ya muy puros. Se pueden seguir limpiando mediante re-cristalización o sublimación.

10. Las sustancias activas de la presente invención muestran fuertes propiedades fungicidas. Debido a su reducida toxicidad para los animales de sangre caliente son especialmente adecuadas para combatir el indeseado crecimiento de hongos. Su buena compatibilidad para las plantas de grado más elevado permite su empleo
15. como medio protector de las plantas contra las enfermedades fungosas de las plantas.

Especialmente de buena eficacia son estos ma-
teriales contra los hongos provocadores del mildiú
Erysiphaceae. Entre estos se encuentran principalmente
20. las especies Erysiphe, las especies Podospaera, las
especies Sphaerotheca y las especies Oidium tales como
Erysiphe cichoracearum, Podospaera leucotricha, Sphaero-
theca pannosa y Oidium tuckeri. Las sustancias según
la presente invención se pueden transformar en las for-
25. mulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones,
suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se ob-
tienen en la forma conocida, por ejemplo mezclando los
materiales activos con materiales de carga así como con
disolventes líquidos y/o materiales de carga sólidos, en
30. caso dado empleando agentes tensioactivos, es decir agen

342996



- tes de emulsión y/o dispersión. En el caso de emplear se agua como agentes de carga se pueden emplear por ejemplo también disolventes orgánicos como facilitadores de solución. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales como el xileno y el benceno, los aromatos clorados, tales como los clorobencenos, las parafinas, tales como las fracciones del petróleo crudo, los alcoholes, tales como el metanol y el butanol, los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido, así como el agua; como materiales de carga sólidos: las harinas de minerales naturales, tales como el ácido silícico altamente disperso y los silicatos; como medios de emulsión los emulsionadores no ionógenos y aniónicos tales como el éster polioxietilénico del ácido graso el éster polioxietilénico del alcohol graso, por ejemplo el alquil-aril-poliglicoléter los alquilsulfonatos y arilsulfonatos; como agentes de dispersión: por ejemplo la lignina, las desliviaciones sulfúricas y la celulosa metilica.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

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

25.

Las concentraciones de material activo pueden variar en los preparados listos para aplicación entre un amplio margen. Por lo general se encuentran entre

30.

342996



0,000001 y 5%, preferentemente entre 0,00001 y 0,5%.

EJEMPLO A

Ensayo con Erysiphe

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

5. Emulsionador: 0,3 partes en peso de alquilarilpoliglicol
éter

Agua: 95 partes en peso

10. La cantidad de material activo necesaria para la concentración de substancia activa, deseada en el líquido de rociar, se mezcla con la cantidad de disolvente indicada y el concentrado se diluye con la cantidad de agua mencionada, que contiene los aditivos indicados.

15. Con el líquido de rociar se pulverizan plantas de pepino jóvenes (clase Delikatess) con unas tres hojas hasta estar húmedas goteando. Las plantas de pepino se mantienen, hasta secar, durante 24 horas en el invernáculo. Después se espolvorean para la inoculación con conidios del hongo Erysiphe polyphaga. Las plantas se colocan a continuación a 23 - 24°C y una humedad relativa del 75% en el invernáculo.

20. Después de 12 días se determina el ataque de las plantas de pepino en porcentos de las plantas testigos sin tratar, pero sin embargo asimismo inoculadas. 0% significa ningún ataque, 100% significa que el ataque fué igual de elevado como en las plantas testigos.

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



342996
T A B L A

Ensayo con Erysiphe

Ataque en % del ataque de la planta tes-
tigo sin tratar con una concentración de
material activo (en %) de

Material activo	0,025	0,0062	0,0031
$ \begin{array}{c} R_1-NH-CH-NH-C-R_2 \\ \quad \quad \quad \\ CCl_3 \quad \quad O \end{array} $ <p>(conocido)</p> <p style="text-align: center;"> $R_1 \qquad \qquad R_2$ </p>			
$Cl-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	80	100	-
$Cl-\text{C}_6\text{H}_3(Cl)-\text{CH}_3$	100	100	-
$Cl-\text{C}_6\text{H}_3(Cl)-\text{CH}_3$	73	100	-
$ \begin{array}{c} R-NH-CH-NH-C-H \\ \quad \quad \quad \\ CCl_3 \quad \quad O \end{array} $ <p style="text-align: center;">R</p>			
C_6H_5-	59	93	-
$Cl-\text{C}_6\text{H}_4-$	3	20	43
$Cl-\text{C}_6\text{H}_3-$	43	73	-



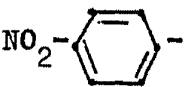
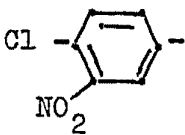
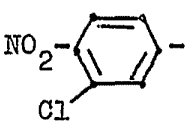
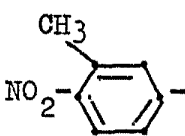
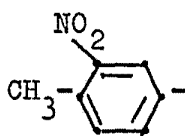
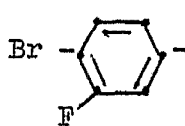
T A B L A **342996**
 Ensayo con Erysiphe

Material activo	Ataque en % del ataque de la planta tes- tigo sin tratar con una concentración de material activo (en %) de		
	0,024	0,0062	0,0031
	0	0	0
	0	0	4
	0	0	20
	63	90	-
	57	87	100
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R-NH-CH-NH-C-H} \\ \\ \text{CCl}_3 \end{array}$			
R =			
	-	0	13



T A B L A **342996**
Ensayo con Erysiphe

Ataque en % del ataque de la planta tes-
tigo sin tratar con una concentración de
material activo (en %) de

Material activo	0,025	0,0062	0,0031
	40	-	-
	-	47	57
	63	-	-
	43	-	-
	7	-	-
	-	0	0



342996

EJEMPLO B

Ensayo con *Podosphaera* (mildíu demanzano)/protectivo

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

Emulsionador: 0,3 partes en peso de alquilarilpoliglicol
éter

5.

Agua: 95 partes en peso

La cantidad de material activo necesaria para la concentración de sustancia activa deseada en el líquido de rociar se mezcla con la cantidad de disolvente indicada y el concentrado se diluye con la cantidad de agua mencionada, que contiene los aditivos indicados.

10.

Con el líquido de rociar se rocían platonos jóvenes de manzano, que se encuentran en el estado de 4 - 6 hojas, hasta estar húmedos goteando. Las plantas se mantienen durante 24 horas a 20°C y una humedad relativa del aire del 70% en el invernáculo. A continuación se inoculan espolvoreandolos con conidios del hongo *Podosphaera leucotricha* Salm. y se coloca en el invernáculo a una temperatura de 21 - 23°C y una humedad relativa del aire de aproximadamente un 70%.

15.

20.

10 días después de la inoculación se determina el ataque de los plantones en % de las plantas testigo sin tratar, pero asimismo inoculadas.

25.

0% significa ningún ataque, 100% significa que el ataque es igual de elevado que en las plantas testigo.

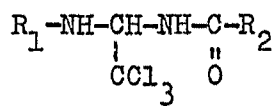
Los materiales activos, las concentraciones de material activo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

13 JUL 1954
342996


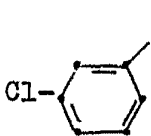
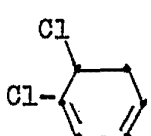

T A B L A

Ensayo con Podosphaera / protectivo

Material activo	Ataque en % del ataque de la planta testigo sin tratar con una concentración de material activo (en %) de	
	0,1	0,025



(conocido)

R_1	R_2	0,1	0,025
	- CH ₃	100	-
	- CH ₃	100	-
	- CH ₃	100	-
$ \begin{array}{c} O \\ \\ R-NH-CH-NH-C-H \\ \\ CCl_3 \\ R = \end{array} $			
		37	90





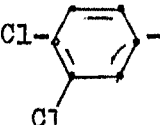
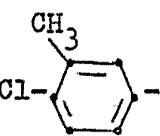
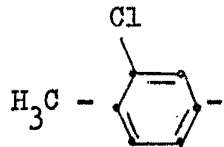
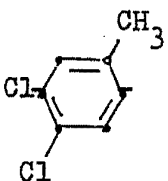
T A B L A

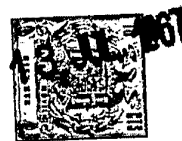
342996

Ensayo con Podosphaera / protectivo

Ataque en % del ataque de la planta testigo sin tratar con una concentración de material activo (en %) de

Material activo

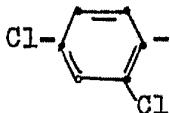
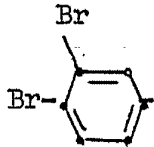
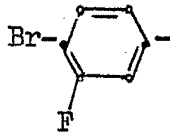
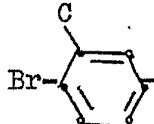
	0,1	0,025
	0	30
	55	78
	0	5
	3	20
	13	39
	39	68



342996

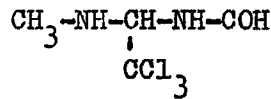
T A B L A

Ensayo con Podosphaera / protectivo

Material activo	Ataque en % del ataque de la planta testigo sin tratar con una concentración de material activo (en %) de	
	0,1	0,025
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R-NH-CH-NH-C-H} \\ \\ \text{CCl}_3 \end{array} $		
R =		
	58	83
	14	67
	-	44
	13	45



Ejemplo 1

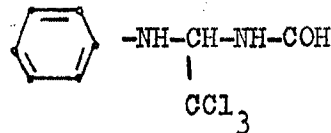


342996

5. En una mezcla de 19,3 g de N-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)-formamida (=cloralformamida) y aproximadamente 150 cc de benceno se gotea una solución de 6 g de metilisocianato en aproximadamente 100 cc de benceno. A continuación se agregan la mezcla algunas gotas de trietilamina iniciándose una reacción exotérmica bajo desarrollo de CO₂. Así se obtiene primeramente una solución clara, de la que, después de poco tiempo se precipitan cristales incoloros. Se sigue agitando aún durante algun tiempo a unos 35 - 40°C, se enfría después de terminar el desarrollo de CO₂ a temperatura ambiente y se aspira. El residuo de la filtración en vacío se cristaliza en benceno con lo que se obtienen cristales incoloros que funden a 90°C, Rendimiento aproximado 16 g.
- 10.
- 15.

Ejemplo 2

20.



25. En una mezcla de 19,3 g de cloralformamida y aproximadamente 250 cc de acetonitrilo se gotean agitando una solución de 11,9 g de fenilsocianato en aproximadamente 75 cc de acetonitrilo y a la mezcla se agregan a continuación 3 gotas de trietilamina. Bajo desarrollo de CO₂ sube la temperatura de la solución a unos 35 - 40°. Se sigue agitando a esta temperatura
- 30.

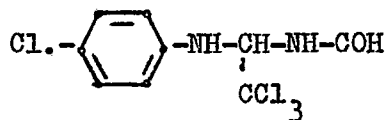


13 JUL 1951

342996

5. hasta terminar el desarrollo del CO₂ y entonces se evapora en vacio. El residuo sólido se recrystaliza en clorobenceno y se lava ulteriormente con tetraclo-rocarbono, con lo que se obtienen cristales incoloros que funde a 99° C. Rendimiento aproximado 20 g.

Ejemplo 3



10.

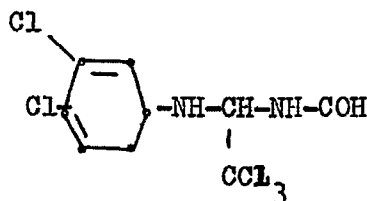
19,3 g de cloralformamida se agitan con unos 200 cc de acetonitrilo y gota a gota se mezcla con una solución de 15,5 g de 4-clorofenilisocianato en 100 cc de acetonitrilo, agregándose al mismo tiempo 2 -4 gotas de piridina. Con reacción exotérmica se obtiene una solución clara, que se sigue agitando a 35 - 50° C hasta que haya terminado el desarrollo de CO₂.

15.

A continuación se evapora en vacio hasta se-car y el residuo sólido se recrystaliza en tolueno. Se obtiene asi 28 g de cristales incoloros que funden a 80° C.

20.

Ejemplo 4



25.

Se agitan 193 g de cloralformamida en unos 1,5 l de acetonitrilo y a la mezcla se agrega una so-lución de 189,5 g de 3,4-diclorofenilisocianato en 500 cc de acetonitrilo. A continuación se agregan, gota a gota, unos 0,5 cc de trietilamina a la mezcla

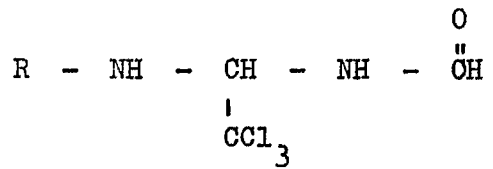
30.



- 17 - 342996 13 JUL. 1967

que, de esta manera, se calienta a unos 50 - 60° bajo fuerte desarrollo de CO₂. A esta temperatura se sigue agitando a unas 1,5 - 2 horas y a continuación se evapora en vacío hasta secar. El residuo sólido se recrystaliza en benceno o metanol/agua con lo que se obtienen 300 g de cristales incoloros. P.f. 120°C.

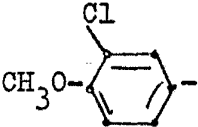
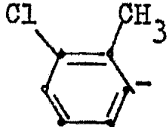
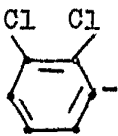
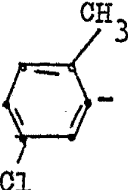
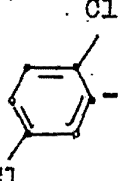
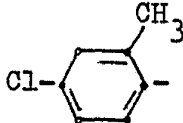
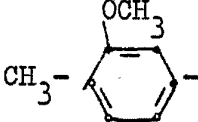
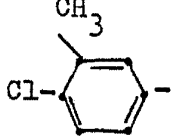
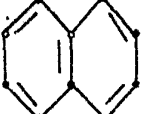
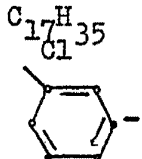
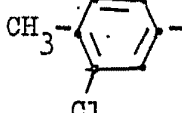
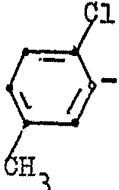
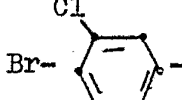
En igual forma a como se ha descrito en los ejemplos 1 - 4 se pueden obtener por ejemplo también los nuevos compuestos que se resumen en la tabla a continuación



R	Fp. °C	R	Fp. °C
	167		170
	135		144
	162		230
	142		156

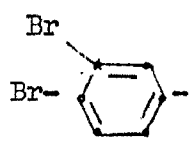
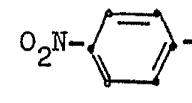
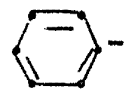
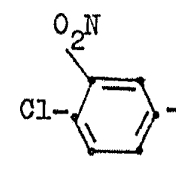
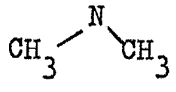
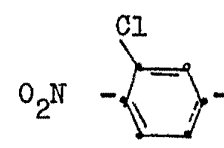
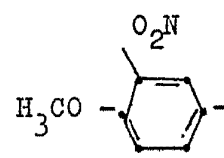
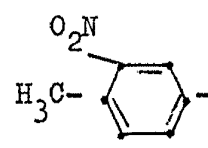
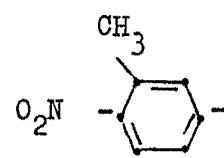
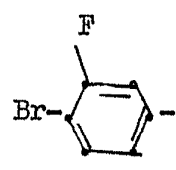
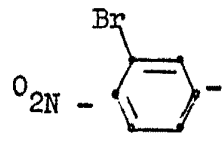
18
342996



R	Sp. °C	R	Sp. °C
	116		106
	112		143
	128		163
	125		98
	137		gelbes 01 109
	106		89
	136		

342006



R	Fp. °C	R	Fp. °C
	146		191
	151		152
			195
			136
			130
			154
	149		
	141		



NOTA

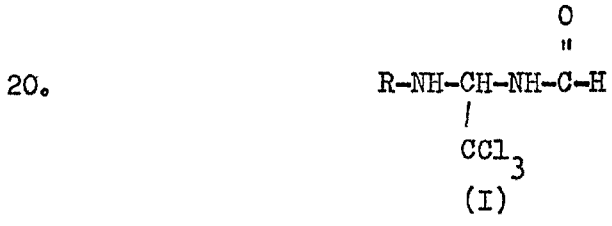
342996

5. 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 con el número F 49 691 IVb/12q de 14 de julio de 1966, acogién-

10. dose 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 veinte años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE TRICLOROACETAL

15. DEHIDAMINALES ACILADOS", caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de tricloroacetaldehidaminales acilados de fórmula I



25. en la que R significa alquilo o cicloalquilo en caso dado sustituido por halógeno, alcoxi y/o alquilomercapto o fenilo o naftilo, en caso dado sustituidos por halógeno, alcoxi, alquilomercapto, nitro, dialquilamino, ciano y/o aroxi, caracterizado porque los isocianatos de fórmula II

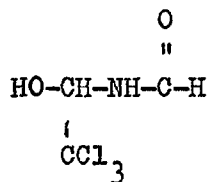


- 21 -
342996



en la que R tiene el significado de arriba se hacen reaccionar con N-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)-formamida de formula

5.



(III)

10.

2.- Procedimiento para la obtención de tricloroacetaldehidaminales acilados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veintiuna hoja escrita a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 JUL. 1967

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.