

344889

PATENTE DE INVENCION

344889

Le A 10 237-Sp.



Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SULFATOS
ALQUILICOS DE LA DODECILGUANIDINA".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en :
LEVERKUSEN-BAYERWERK, Alemania.

La invención se refiere a nuevos sulfatos alquílicos de la dodecilguanidina que ejercen acciones fungicidas, así como a un procedimiento para su preparación.

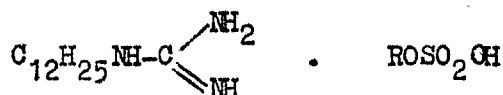
5. Ya es conocido que determinadas sales de

344889



la dodecilguanidina, particularmente el acetato, pueden ser utilizadas como fungicidas (compárese: Patente belga No. 568.612). Esas sales ejercen una considerable acción fungicida protectora.

5. Ahora se ha encontrado que las nuevas sales de la dodecilguanidina de la fórmula general:

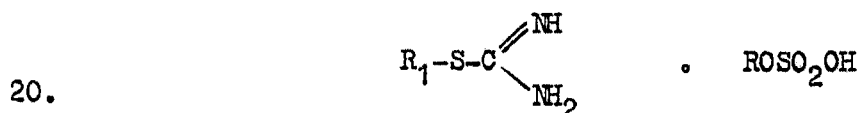


10. (I)

en la cual R representa un resto alquilo tienen fuertes propiedades fungicidas.

Estas sales son bien solubles en agua.

15. Además, se ha encontrado que se obtienen las nuevas sales de la dodecilguanidina de la fórmula (I), de tal manera que sulfatos alquílicos de S-alquilisotiuronio de la fórmula:

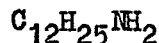


20.

(II)

en la cual R tiene el significado arriba indicado y R₁ representa alquilo, se hacen reaccionar con dodecilamina de la fórmula:

25.



(III)

344889

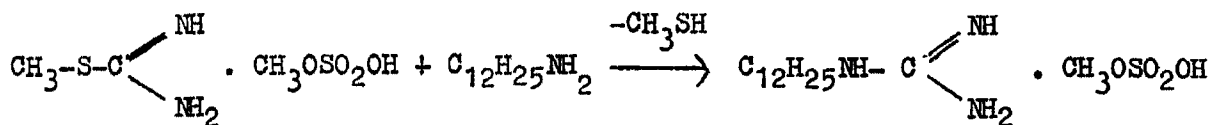


De acuerdo con una forma de realización

- preferida, los sulfatos alquílicos de S-alquilisotiuronio utilizados como sustancias de partida son preparados inmediatamente antes de la reacción según el invento, por ejemplo, de tal manera que se hace reaccionar tiourea con sulfato dialquílico en la relación molar de aproximadamente 1 : 1 en presencia de agua a temperaturas entre 10° y 90°C. En la mezcla de reacción se hace entrar gota a gota dodecilamina, desarrollándose entonces la reacción según el invento.
- 5.
- 10.

- Ha de considerarse pronunciadamente sorprendente el hecho de que las nuevas sales de la dodecilguanidina susceptibles de ser obtenidas según el invento, tienen propiedades fungicidas más fuertes que las sales ya conocidas de la dodecilguanidina. Esto vale particularmente en cuanto a su eficacia curativa se refiere.
- 15.

- El desarrollo de la reacción, según el invento puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas IV:
- 20.



IV

Las sustancias de partida están terminantemente caracterizadas por las fórmulas (II) y (III) anteriormente indicadas.

En la fórmula (II), R y R₁ representan pre-

344889



feriblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, vale decir, metilo, etilo, propilo, isobutilo y butilo.

5. Para llevarse a cabo la forma de realización preferida, como sulfatos dialquílicos, se aplican los sulfatos dimetílico, dietílico, diisopropílico y dibutílico.

10. La reacción, según el invento, es llevada a cabo convenientemente en presencia de diluyentes. Como tales son apropiadas particularmente agua y mezclas de agua y de alcoholes de bajo peso molecular, tales como los alcoholes metílico, etílico e isopropílico, así como éteres, tales como dioxano.

15. Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, se trabaja entre aproximadamente 10° y 100°C, preferiblemente entre 30° y 60°C.

20. En la ejecución del procedimiento, según la invención, se aplica aproximadamente 1 mol de dodecilamina a 1 mol de la sal de isotiuronio. La elaboración procede en forma en sí conocida, por ejemplo, por destilación del diluyente en el vacío.

25. Las sustancias activas, según el invento, ejercen una fuerte acción fungicida. Gracias a su baja toxicidad para animales de sangre caliente son apropiadas para combatir el crecimiento de hongos no deseado, y su buena compatibilidad con plantas altas permite su aplicación como agentes para proteger las plantas contra sus enfermedades provocadas por hongos.

30. Son particularmente apropiadas para combatir

344889



19 SEP 1961

5. hongos parasitarios sobre las partes de plantas encima del suelo. Son especialmente eficaces contra los agentes provocadores de enfermedades de costra o escara, tales como la costra de manzanas y perales, vale decir, contra las especies de *Venturia*. Sin embargo, muestran también un efecto fungicida contra otros hongos.

10. Las sustancias activas según el invento, pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o sustancias de vehículo sólidas, eventualmente con el empleo de sustancias superficialmente activas, es decir, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse también, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como cloro-benzoles; parafinas, tales como fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetil sulfóxido, así como agua; como sustancias de vehículo sólidas entran en consideración: polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco y creta, y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente

15.

20.

25.

30.

3448⁶89

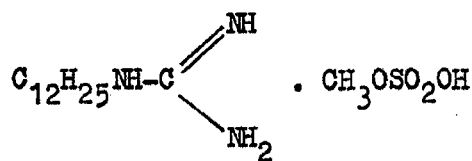


5. disperso y silicatos; como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como, polioxietilen ésteres y ácidos grasos, polioxietilen éteres y alcoholes grasos, por ejemplo, alquilarilpoliglicol éteres, sulfonato alquílicos y arílicos, como agentes dispersantes: por ejemplo, lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

10. Las sustancias activas puede ser aplicadas como tales, en forma de composiciones o en forma de preparaciones de aplicación de ellas elaboradas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en forma lista para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo, por pulverización, rociada, riego o esparcimiento.

15. La concentración de las sustancias activas en las preparaciones de aplicación listas para el uso puede variar dentro de límites amplios. Por lo general, está entre 1% y 0,0001%, preferiblemente entre 0,5% y 0,005%.

20. EJEMPLO 1 -



25. 152 g de tiorúrea son suspendidos en 100 ml de agua. En esta suspensión, a la temperatura ambiente, se hacen entrar gota a gota 252 g de sulfato dimetílico, de tal manera que la temperatura interior no suba hasta más allá de 70°C. Se agita durante media hora hasta lograrse la disolución, formándose el
30. sulfato dimetílico de S-metil-isotioronio. Subsiguien

344889



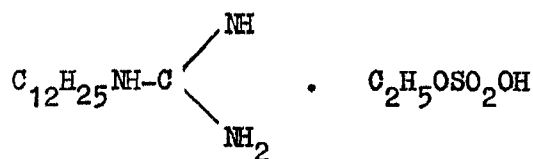
temente se agrega a aproximadamente 70°C la solución de 370 g de dodecilamina en 500 ml de metanol. Se calienta con reflujo hasta que termine el desarrollo de metilmercaptano (3 a 4 horas). Después de la concentración de la solución en el vacío, se obtienen 644 g (= un 95% de la teoría) de un aceite que se solidifica a modo de una resina y que es enteramente hidrosoluble.

5.

Calculado : C 49,6 H 9,75 N 12,4 S, 9,45
 encontrado : C 49,06 H 9,75 N 12,02 S, 9,35

10.

EJEMPLO 2 -



15.

En la suspensión de 76 g de tiourea en 50 ml de agua se hacen entrar gota a gota a la temperatura ambiente 154 g de sulfato dietílico, permitiéndose subir la temperatura hasta 70°C. Se agita la solución clara a 70°C durante media hora y a la misma

20.

temperatura se la mezcla con la solución de 185 g de dodecilamina en 250 ml de etanol que se agrega gota a gota. Subsiguientemente, mientras se hace pasar nitrógeno, se calienta la mezcla durante 5 horas con reflujo hasta la terminación del desarrollo de etil-

25.

mercaptano. Después de la concentración de la solución se reacción, se obtienen 353 g del sulfato etílico de dodecilguanidina en forma de un aceite viscoso que se solidifica a modo de una resina.

Calculado : C 51,0 H 9,9 N 11,9 S 9,1
 encontrado : C 50,0 H 9,7 N 11,3 S 9,9

30

344889



De la misma manera se obtiene el sulfato

N-butílico de dodecilguanidina como aceite viscoso del $n_D^{20} = 1,4675$.

EJEMPLO A -

5. Ensayo con Fusicladium (costra de manzanos)/ efecto curativo.

Disolvente : 4,7 partes en peso de acetona

emulsivo : 0,3 partes en peso de alquilaril-poliglicol éter

10. agua : 95 partes en peso.

Para la concentración deseada de la sustancia activa en el líquido de rociada, se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el con centrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

- 15.

Manzanos jóvenes nacidos de semillas que se encuentran en el estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, son inoculados con una suspensión acuosa de conidias del agente provocador de la costra de manzanos (Fusicladium dendriticum Fuck.) y sometidos a la incubación durante 18 horas en un ambiente húmedo a 18-20°C y a una humedad relativa del aire de un 100%. Subsiguientemente se colocan los arbolitos en un invernácu lo, donde se secan.

- 20.

- 25.

Al cabo de un tiempo prudencial de permanencia en el invernáculo, sobre las plantas se rocía el líquido de rociada preparado en la forma arriba descrita, hasta su mojadura de goteo. Subsiguientemente se colocan las plantas de nuevo en el invernáculo.

- 30.

344889



Al cabo de 15 días a contar de la inoculación, se determina el ataque de los manzanos jóvenes en % de los arbolitos testigos no tratados, pero también inoculados.

5. 0 % significa ningún ataque; 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél de los arbolitos testigos.

10. Las substancias activas, sus concentraciones, el tiempo de permanencia entre inoculación y rociada, así como los resultados, se encuentran indicados en la siguiente tabla.

344889



9 SEP 1961

T A B L A

Ensayo con Fusicladium / efecto curativo

Substancia activa	tiempo de per manencia en horas	ataque en % del ataque de las plantas testi- gos a una concentra- ción de la substancia activa (en %) de 0,025
	42	

plantas testigos	100
------------------	-----

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ <p>(conocido)</p>	• CH ₃ COOH	44
--	------------------------	----

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	• HOSO ₂ OCH ₃	28
--	--------------------------------------	----



89 SEP 1961

344889
T A B L A

Ensayo con Fusicladium / efecto curativo

Substancia activa	tiempo de per- manencia en horas	ataque en % del ataque de las plantas testi- gos a una concentraci3n de la substancia acti- va (en %) de
	42	0,1

acetato de dodecil-

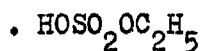
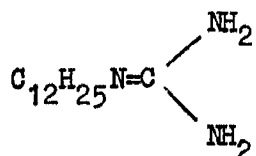
guanidina

6

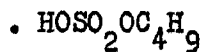
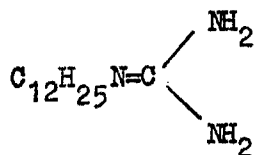
(conocido)

plantas testigos

100



2



0

344889



que el ataque es exactamente igual a aquél de las plantas testigos.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

T A B L A

Ensayo con Fusicladium / efecto protectorio

Sustancia activa	ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas a una concentración de sustancia activa (en%) de		
	0,025	0,0062	0,0031
plantas testigos	100	100	100
$C_{12}H_{25}NH-C \begin{matrix} // NH \\ \backslash NH_2 \end{matrix} \cdot CH_3COOH$ (conocido)	1	11	39
$C_{12}H_{25}NH-C \begin{matrix} // NH \\ \backslash NH_2 \end{matrix} \cdot HOSO_2OCH_3$	0	4	

344889

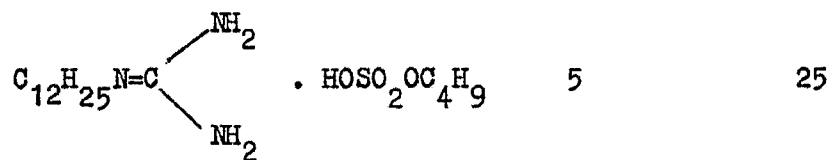
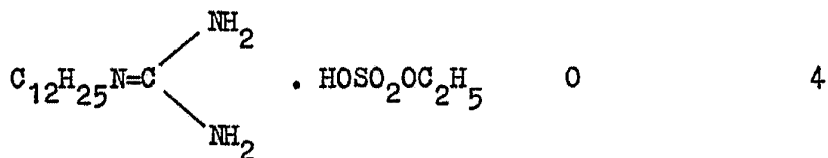


T A B L A

9 SEP 1961

Ensayo con Fusicladium / efecto protectorio

Substancia activa	ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas a una concentración de substancia activa (en %) de	
	0,0062	0,0031



344889

- N O T A -



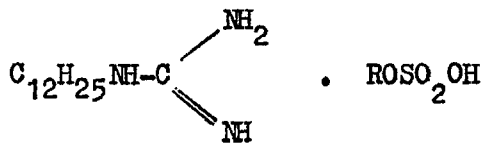
19 SEP 1967

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 fecha 9 de septiembre de 1966, bajo el

5. Nº F 50 167 IVb/12 o, 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 SULFATOS ALQUILICOS DE LA DODECIL-

10. GUANIDINA"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1º.- Procedimiento para la preparación de sulfatos alquílicos de la dodecilguanidina, de efectos fungicidas, de fórmula general I:

20.



(I)

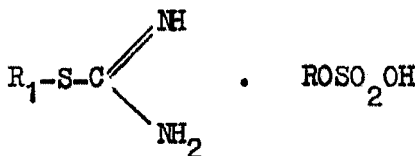
25.

en la que R representa alquilo, caracterizado porque alquilsulfatos de S-alquilisotiuronio de fórmula general II:

344889



9 SEP 1967



(II)

5. en la que R y R₁ representan alquilo, se hacen reaccionar con dodecilamina.

2ª.- Procedimiento para la preparación de sulfatos alquílicos de la dodecilguanidina; tal y como substancialmente se describe en la presente Memoria.

10.

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

Madrid

9 SEP 1967

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
F. B. Firmado: F. Hernández Rula