

347960

P.- 36.952

Pos 12802 Sumitomo

**Memoria descriptiva**

6 FEB. 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.

entidad / de nacionalidad japonesa

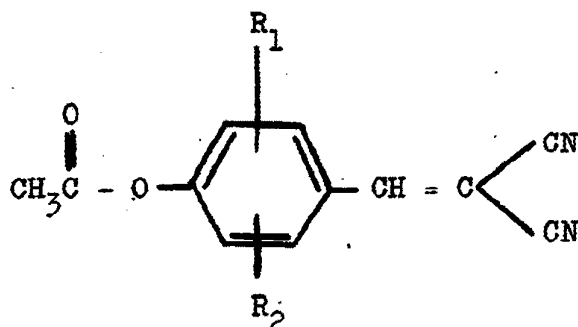
con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka,  
Japón

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 4-ACETOXIBENCILIDENO  
MALONITRILOS" (Clase Internacional A01n C07o)

1.2.68.



Esta invención se refiere a nuevos bencilideno-  
malonitrilos. Más particularmente, la invención se re-  
fiere a nuevos 4-acetoxi-alcohol-bencilidenomalonitrilos  
que tienen actividad contra plagas e insectos dañinos, y  
que están representados por la fórmula



15 en la que  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alcoholo inferiores, pero uno  
cualquiera de  $R_1$  y  $R_2$  puede ser un átomo de hidrógeno; a  
un procedimiento para producirlos, y a composiciones pes-  
tícidas que los contienen. Los compuestos de la presente  
invención representados por la fórmula (I) son nuevos com-  
puestos desconocidos en la literatura, y son empleados co-  
mo ingredientes activos de productos químicos agrícolas  
20 útiles como fungicidas, insecticidas, acaricidas y nemato-  
cidas.

Por tanto, es el objeto de la presente inven-  
ción proporcionar nuevos compuestos que tienen actividad  
contra plagas e insectos dañinos.

25 Los autores de la presente invención han com-  
probado que los 4-acetoxi-alcohol-bencilidenomalonitrilos  
representados por la fórmula antes citada muestran una ac-  
tividad excelente para exterminar hongos patógenos y mi-  
crobios y tienen actividades o efectos muy amplios, como  
por ejemplo efectos insecticidas, acaricidas y nematoci-  
30

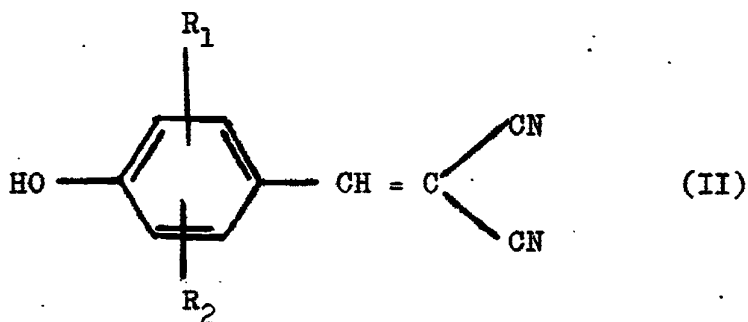
1.2.68.



das.

Los nuevos compuestos activos de la presente invención pueden inhibir o exterminar de modo efectivo en fermedades de las plantas tales como, por ejemplo, el añu  
blo del arroz, y tienen, además, fuertes efectos fungici-  
das sobre las manchas de Helminthosporium de las hojas  
(Cochliobolus miyabeanus Drechsler) y similares. Además;  
no sólo muestran excelentes efectos insecticidas extermi-  
nando, por ejemplo, las larvas de los fulgóricos (Fulgóri-  
dae) y de los mosquitos domésticos del norte, sino que,  
también tienen efectos sobre la arañuela, y son de efec-  
tos nematocidas excelentes en, por ejemplo, los gusanos  
de los nudos radiculares de los tomates.

Los nuevos compuestos de la presente inven-  
ción pueden ser preparados fácilmente haciendo reaccionar  
4-hidroxi-alcohol-bencilideno-malonitrilos representados  
por la fórmula



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen los mismos significados menciona-  
dos anteriormente, con un agente acetilante tal como un  
halogenuro de acetilo o anhídrido acético.

Es decir, y como ejemplo, en un disolvente  
inerte, como el benceno, tolueno o éter, un 4-hidroxi-al-  
cohol-bencilidenomalonitrilo representado por la fórmula  
(II) se mezcla con cloruro de acetilo, se agitan y son so

30  
1.2.68.

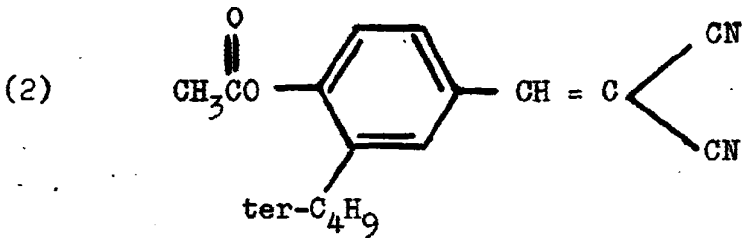
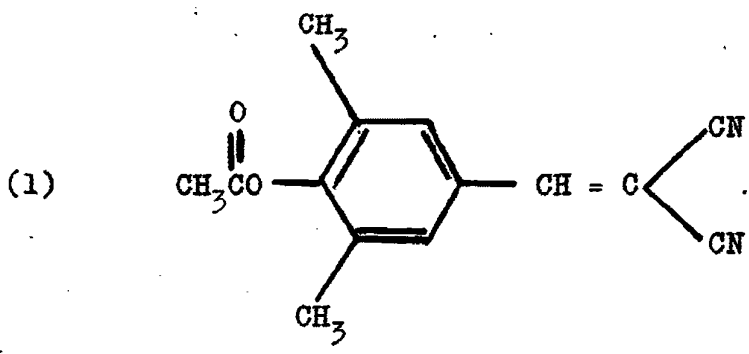


metidos a reflujo durante varias horas en presencia de polvo de magnesio o de una base orgánica, tal como la piridina o dimetilanimilina, que puede reaccionar con el cloruro de hidrógeno.

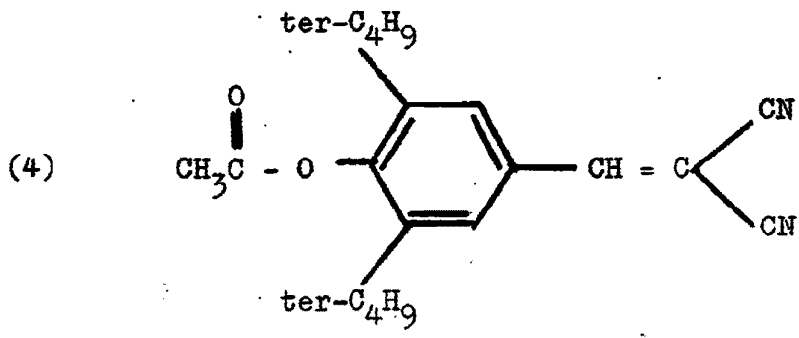
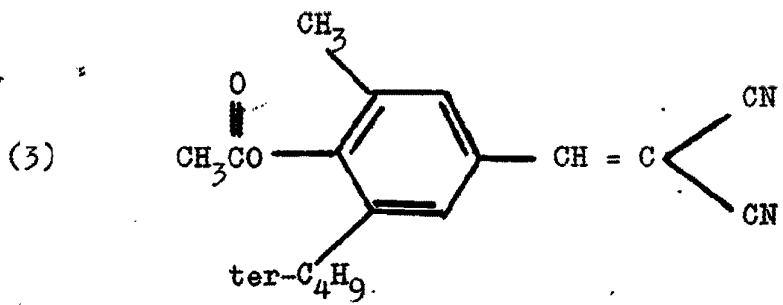
5 La acilación o acetilación puede llevarse a cabo de otra manera. Por ejemplo, una mezcla de un 4-hidroxi-alcohol-bencilidenomalonitrilo, anhídrido acético y un disolvente inerte, por ejemplo benceno, tolueno o éter, es sometida a reflujo durante varias horas. La acilación es catalizada por ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, 10 cloruro de cinc o cloruro de sodio.

Una vez finalizada la reacción, el producto es aislado por un método convencional, y si es necesario es purificado por recristalización a partir de éter de petróleo o benceno-n-hexano. 15

Los compuestos que se representan a continuación son ejemplos de los compuestos así obtenidos adecuados para el objeto de la presente invención, pero, naturalmente, la presente invención no se limita solamente a éstos. 20



30  
1.2.68.



Los compuestos de la presente invención se dife-  
 rencian entre sí en su actividad fisiológica, según el  
 número y las posiciones de los grupos alcohol sustituidos  
 en los núcleos de benceno. Por ejemplo, en lo que res-  
 pecta a los efectos preventivos y exterminadores sobre el  
 añublo de arroz, un compuesto que tiene dos sustituyentes  
 de alcohol es superior a un compuesto que tiene un sus-  
 tituyente de alcohol. Además, y también en el caso de  
 compuestos disustituídos, son mejores los 3,5-dialcohol-  
 4-acetoxi-bencilidenomalonitrilos, y se observa la tenden-  
 cia de que se obtienen efectos particularmente notables  
 cuando en dichas posiciones 3- y 5- han sido introducidos  
 grupos de alcohol con un número de átomos de carbono re-  
 lativamente alto. Por ejemplo, el 3,5-di-terc-butil-4-ace-  
 toxi-bencilidenomalonitrilo es de efecto fungicida exce-  
 lente, y tiene efectos preventivos y exterminadores sus-  
 tancialmente completos sobre el añublo de arroz, que es  
 una enfermedad que causa el daño mayor en los cultivos de

30  
 1.2.68.



Íroz del Japón.

5 El modo más deseable de utilizar los compues-  
tos de la presente invención es en forma de productos quí-  
micos para prevenir y eliminar las enfermedades de las  
plantas. No obstante, tienen actividades fisiológicas de  
una amplia variedad, tales como actividad insecticida, acar-  
10 ricida, nematocida y algicida, y por tanto se recomienda  
emplearlos como productos químicos para exterminar otros  
seres vivos perjudiciales, por ejemplo como insecticidas,  
15 acaricidas, nematocidas, algicidas y similares, con lo  
que pueden conseguirse también los efectos deseados en di-  
chos campos.

Las preparaciones órgano-mercuriales, que se  
utilizan hoy día en cantidades notablemente grandes para  
20 reprimir las enfermedades de los cultivos de arroz, son  
de alta toxicidad para los mamíferos, y por tanto su apli-  
cación como productos químicos de uso agrícola constituye  
un serio problema. Sin embargo, los compuestos de la pre-  
sente invención no tienen ningún metal pesado venenoso co-  
mo el mercurio, y por tanto tienen una gran ventaja en su  
manejo. Además, hoy día se intenta por todos los medios  
ahorrar mano de obra desde el punto de vista de la adminis-  
tración de las explotaciones agrícolas, y por tanto son  
25 ventajosos los productos químicos de varios usos, como  
los compuestos de la presente invención. Además, los com-  
puestos de la presente invención pueden ser utilizados en  
mezcla con otros productos químicos, para hacer más efica-  
ces los efectos de éstos. Es decir, no hay absolutamente  
ningún problema en utilizar los compuestos de la presente  
30 invención en mezcla con antibióticos tales como el Blasti-

1.2.68.



cidin-S y el Kasugamycin; fungicidas de órgano-fósforo, tales como el O,O-dietil-S-bencil-fosforoditiolato y el O-etil-S,S'-difenil-fosforoditiolato; fungicidas de órgano-cloro tales como el alcohol pentaclorobencílico y la pentaclorobenzaldoxima; los fungicidas de órgano-azufre, o los fungicidas de órgano-arsénico. Además, con el fin de combatir simultáneamente dos o más clases de enfermedad o insectos dañinos, los compuestos de la presente invención pueden usarse en mezcla con insecticidas tales como el BHC, Parathion, Malathion, Sumithion (marca de fábrica de un producto de Sumitomo Chemical Co, Ltd.), Dimethoate, Diazinon (marca de fábrica de un producto de la Geigy Co.), naftil-N-metilcarbamato, 3,4-dimetilfenil-N-metilcarbamato y similares, o con los insecticidas antedichos además de éstos. Alternativamente, pueden emplearse en mezcla con herbicidas tales como el 2,4-D, MCP, anilida del ácido 3,4-dicloropropiónico y el éter 2,4-diclorofenil-4'-nitrofenílico; otros productos químicos de uso agrícola, tales como los nematocidas y acaricidas; o con fertilizantes, con lo que pueden esperarse efectos sinérgicos debidos a la mezcla, que dependen de las combinaciones.

La preparación de los nuevos compuestos según la presente invención se ilustra con detalle a continuación, en los ejemplos. Pero no se pretende limitar con ellos la invención.

Ejemplo 1

5,2 g. de 3,5-butilo terciario-4-hidroxibencilideno-malonitrilo y 7,9 g. de piridina fueron disueltos en 100 ml. de benceno. A la disolución se añadieron gota

30  
1.2.68.



a gota, con agitación, 2,0 g. de cloruro de ácido acético, y la mezcla fue sometida a reflujo durante 10 horas. Después de dejarla enfriar, la mezcla fue lavada sucesivamente con ácido clorhídrico diluído, disolución acuosa diluída de sosa cáustica, y agua, y se separó el benceno por destilación a presión reducida, para obtener 5,1 g. del 4-acetoxi-3,5-di-terc-butyl-bencilidenomalonitrilo deseado, de p. de f. 104-106°C. Análisis elemental:

	C(%)	H(%)	N(%)
10            Encontrado	74,26	7,54	8,79
Calculado	74,04	7,46	8,69

Ejemplo 2

5,2 g. de 3,5-di-ter-butyl-4-oxibencilideno-malonitrilo fueron añadidos a 20 g. de anhídrido acético, y la mezcla fue sometida a reflujo durante 10 horas. Una vez finalizada la reacción, el ácido acético y el anhídrido acético en exceso fueron separados por destilación a presión reducida, y el residuo fue disuelto en 200 ml. de éter de petróleo. La disolución fue lavada sucesivamente con ácido clorhídrico diluído, disolución acuosa diluída de sosa cáustica, y con agua, y después fue separado el éter de petróleo por destilación a presión reducida, para obtener 4,9 g. del 4-acetoxi-3,5-di-terc-butyl-bencilidenomalonitrilo deseado, de p. de f. 104-106°C. Análisis elemental:

	C(%)	H(%)	N(%)
25            Encontrado	73,98	7,47	8,77
Calculado	74,04	7,46	8,69

En la práctica, los compuestos de la presente invención pueden ser usados en mezcla con otros ingredien

30  
1.2.68.



tes activos, como se ha dicho anteriormente, o pueden ser utilizados en forma pura sin adición de otros ingredientes. Además, para una utilización más sencilla como productos químicos exterminadores o preventivos, pueden ser usados en combinación con vehículos, y pueden ser formulados en composiciones de cualquiera de las formas adoptadas ordinariamente, tales como polvos, polvos humectables, concentrados emulsionables, gránulos, preparaciones en aceites, o aerosoles.

La preparación de composiciones que contienen los compuestos de la presente invención se ilustra con detalle a continuación en los ejemplos, pero es innecesario decir que las clases y proporciones de mezcla de los compuestos y aditivos no se limitan solamente a éstas, sino que son variables en un amplio margen. En los ejemplos, todas las partes y tantos por ciento son en peso si no se especifica de otro modo, y los nombres de los compuestos están representados por los números de los compuestos anteriormente ilustrados.

#### Ejemplo 3

50 partes de compuesto (4), 5 partes de un agente humectante (del tipo de alcoholbencenosulfonato) y 45 partes de tierra de infusorios, fueron pulverizadas y mezcladas en toda la masa, para obtener un polvo humectable que contenía 50% de ingrediente activo. Para su aplicación, el polvo humectable es diluido con agua y pulverizado o rociado.

#### Ejemplo 4

25 partes de compuesto (2), 4 partes de un agente humectante (del tipo de sulfonato de alcohol supe-



rior), 1 parte de poli(alcohol vinílico) y 70 partes de arcilla, son pulverizadas y mezcladas entre sí para obtener un polvo humectable que contiene 25% de ingrediente activo. Para su aplicación, el polvo humectable es diluido con agua y después aplicado por pulverización.

Ejemplo 5

2 partes de compuesto (3) y 98 partes de arcilla son pulverizadas y mezcladas en toda su masa para obtener un polvo que contiene 2% de ingrediente activo. Para su aplicación, el polvo puede ser espolvoreado como tal, o puede ser aplicado en mezcla con la tierra.

Ejemplo 6

3 partes de compuesto (1) y 97 partes de una mezcla de talco-arcilla son pulverizadas y mezcladas en toda su masa para obtener un polvo que contiene 3% de ingrediente activo. Para su aplicación, el polvo puede ser espolvoreado como tal, o puede ser aplicado en mezcla con tierra.

Para demostrar los excelentes efectos de los nuevos compuestos activos de la presente invención, se muestran a continuación los resultados de ensayos típicos con referencia a ejemplos de ensayo, en los que los nombres de los compuestos están representados por los números de los compuestos anteriormente ilustrados.

Ejemplo de ensayo N<sup>o</sup> 1: Ensayo de prevención y exterminación del añublo del arroz.

A plantas de arroz (variedad: WASEASAH1) que habían sido cultivadas individualmente hasta la fase de 3 hojas en un tiesto de 9 cm. de diámetro, se aplicaron individualmente por pulverización disoluciones de los pro-

30  
1.2.68.



ductos químicos sometidos a ensayo a una concentración dada, y en una proporción de 7 ml. por tiesto. Dos horas después, se aplicó por pulverización y se inoculó una suspensión de esporas de hongos de añublo de arroz (*Pyricularia oryzae*). Después de 4 días de incubación, se hizo un recuento del número de manchas aparecidas para investigar los efectos fungicidas, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 1. El índice de represión dado en la Tabla fue calculado según la ecuación:

10

$$\text{Índice de control (o exterminación)} = \frac{\text{Número de manchas de la zona no tratada} - \text{Número de manchas de la zona tratada}}{\text{Número de manchas de la zona no tratada}} \times 100$$

15

Tabla 1

Compuesto	Concentración de ingrediente activo (p.p.m.)	Índice de control
(1)	500	92,3
(2)	500	88,7
(3)	500	95,6
(4)	500	100,0
Ningún tratamiento	-	0

20

Ejemplo de ensayo Nº 2.

25

Tres plantas de alubias pintas fueron desarrolladas hasta la fase de dos hojas en un tiesto de 9 cm. de diámetro. Las plantas fueron infestadas con un gran número de arañuelas rojas. A continuación se aplicó por pulverización una disolución al 0,1% del polvo humectable del 50% del Ejemplo 3, en una proporción de 10 ml. por

30  
1.2.68.



tiesto. 48 horas después, se observaron los gorgojos vivos y muertos por medio de una lupa, obteniéndose un índice de mortalidad del 95%.

Ejemplo de ensayo Nº 3.

En un vaso de 500 ml. fueron introducidas, respectivamente, disoluciones preparadas diluyendo con agua hasta una concentración dada el polvo humectable del 50% del Ejemplo 1. En el vaso se dejaron en libertad 50 larvas completamente desarrolladas de mosquitos domésticos del norte. Veinticuatro horas después se observaron las larvas de mosquito vivas y muertas, obteniéndose un índice de mortalidad de 100%, a una concentración de ingrediente activo de 1 p.p.m.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón, el 6 de Diciembre de 1.966, bajo los números 80237/66 y 80238/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

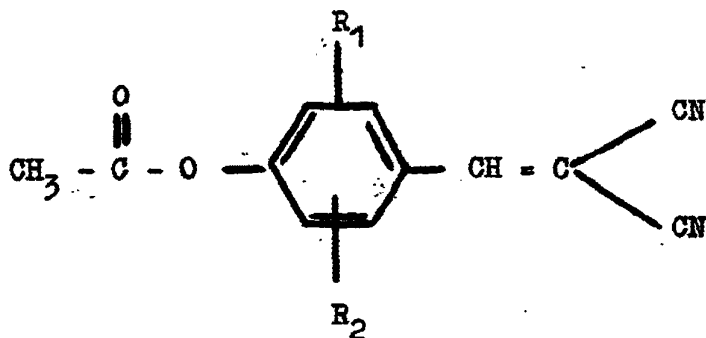
#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

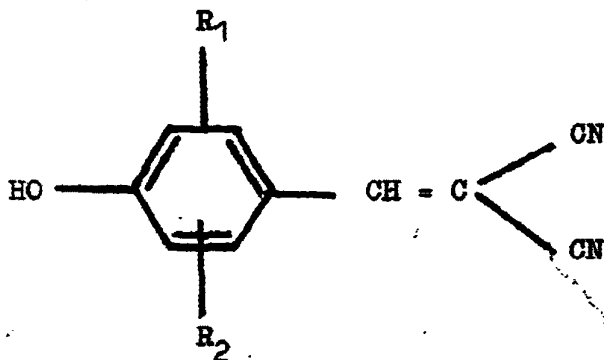
1.- Un procedimiento para preparar 4-acetoxibencilidenomalonitrilos representados por la fórmula

24  
4.3.69.

12



en la que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son grupos alcohilo, pero uno cualquiera de  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  puede ser un átomo de hidrógeno, que comprende hacer reaccionar un 4-hidroxi-alcohol-bencilidenc-malonitrilo representado por la fórmula



5 en la que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  tienen los mismos significados mencionados anteriormente, con un agente de acetilación seleccionado del grupo que consta de halogenuros de acetilo y anhídrido acético, y después recuperar el compuesto deseado resultante.

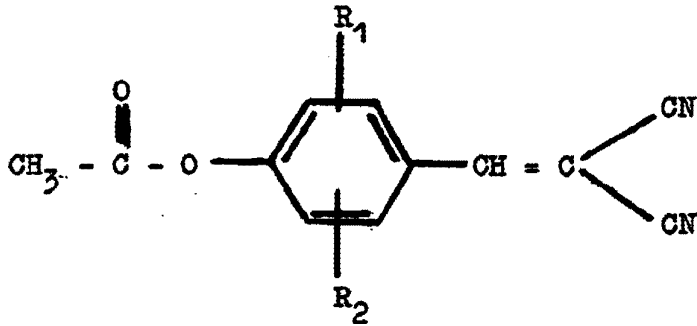
10

2.- Un procedimiento para preparar un nuevo pesticida, que comprende añadir a un vehículo inerte, como ingrediente activo, una cantidad pesticida de al menos un 4-acetoxi-bencilidenomalonitrilo representado por la fórmula

4.3.69.



12 MAR



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos alcoholo, pero uno cualquiera de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> puede ser un átomo de hidrógeno.

3.- Un procedimiento para preparar 4-acetoxibencilidenomalonitrilos.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

12 MAR 1969

Madrid,

P. A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder.

G.D.S.  
4.3.69.