

354 311



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de derivados de bases de Schiff"

-----

*Solicitante* RECHINEY-PROGIL, Société pour le Développement et la Vente de Spécialités Chimiques, entidad francesa, residente en Quartier de la Dargoire, 69 LYON 9<sup>e</sup>, Francia.

-----

La presente invención debida a los trabajos de los Señores Henri PACHECO, Lucien CROMBERGER, Daniel PILLON y Jean THIOLLEBIE se refiere, a título de productos industriales nuevos, a bases de Schiff derivadas de aldehídos halogenosalicílicos. Se relaciona

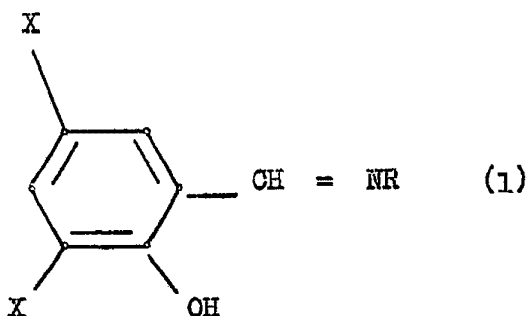
16. JUL 1969



-2-

también con el empleo de estos productos como anti-parasitarios agrícolas, y en especial como fungicidas.

Los productos nuevos de acuerdo con este invento responden a la fórmula general



5. en la que X representa un átomo de halógeno

R representa un radical cicloalifático o tetrahidronaftílico, eventualmente sustituido con uno o varios radicales tales como: OH, halogeno, alquilo haloalquilo.

10. Este invento se refiere también a los quelatos de los compuestos de fórmula (1) con metales divalentes tales como cobre, cinc, hierro, manganeso, cobalto, etc. Se relaciona finalmente con las sales orgánicas de los ésteres de los compuestos de fórmula (1)

15. y especialmente los acetatos.

Las bases de Schiff se obtienen por condensación del aldehído salicílico dihalogenado sobre una amina primaria de fórmula  $H_2NR$  de acuerdo con uno de los procedimientos siguientes:

20. a) - La condensación se lleva a cabo a temperatura ordinaria, mezclando cantidades equimolares de aldehído y de amina previamente disuelta en un



-3-

5. disolvente adecuado tal como el metanol. La solución amarilleana inmediatamente y luego, después de un período variable desde algunos segundos a varias horas, el derivado cristaliza. El precipitado se escurre y luego se recristaliza en un disolvente tal como el etanol o la metilcetona.

b) - La mezcla equimolar de aldehído y de amina, se calienta en tolueno con eliminación azeotrópica del agua formada en el curso de la reacción.

10. Cuando el derivado no cristaliza por enfriamiento, el disolvente se evapora a presión reducida, y el residuo se recristaliza en agua o en un disolvente orgánico tal como el metanol.

15. Los compuestos siguientes se han preparado de acuerdo con uno de los métodos anteriores:

16 JUN



-4-

Nº	X	R	Rendimiento	Fusión
1	I	Ciclopentilo	82%	60º
2	Br	Ciclohexilo	85%	100º
3	Cl	Ciclopentilo	91%	80º
4	Br	Tetrahidro-1-2-3-4-naftilo-1	90%	126º
5	Br	o-hidroxiciclohexilo	48,5%	169º
6	I	Ciclohexilo	77%	118º
7	Cl	Ciclohexilo	66%	66º
8	I	o-hidroxiciclohexilo	74%	194º
9	I	Tetrahidro-1-2-3-4-naftilo-1	92%	125º
10	Cl	Tetrahidro-1-2-3-4-naftilo-1	51%	111º
11	Cl	o-hidroxiciclohexilo	71%	184º
12	Cl	o-clorociclohexilo	88%	103º
13	I	Tetrahidro-1-2-3-4-naftilo-2	86%	138º
14	Cl	Tetrahidro-1-2-3-4-naftilo-2	97%	144º

Las sales orgánicas de los ésteres de las bases de Schiff, se obtienen por acción del anhídrido del ácido orgánico sobre la base de Schiff correspondiente.

5.

Por ejemplo, una parte de base de Schiff se vierte en 10 partes de anhídrido acético que contengan 1% de piridina. La mezcla se deja reposar durante 24 horas a la temperatura ordinaria; después de eliminar, a presión reducida, el anhídrido acético en ex-

10.

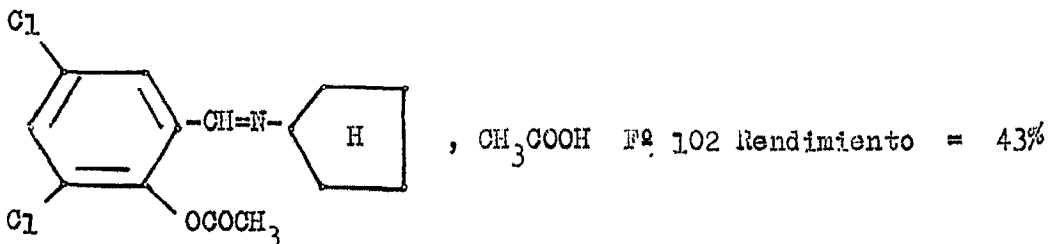
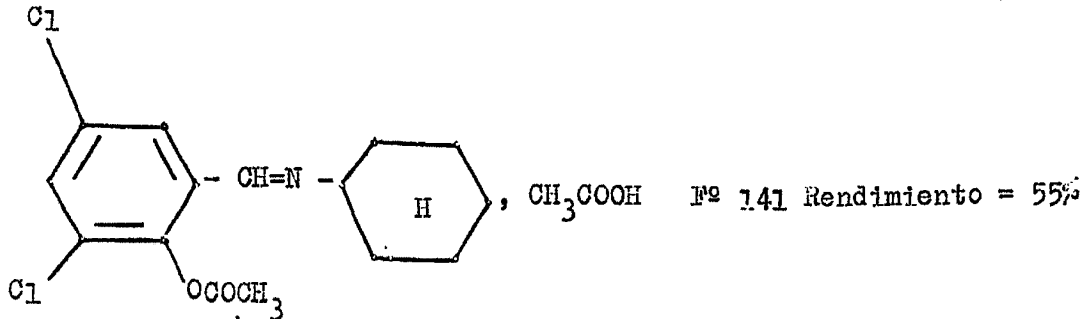
ceso, precipita el acetato del derivado acetilado; se re-cristaliza en el etanol.

16 JUN 1969



-5-

Por este procedimiento se han obtenido los productos siguientes:

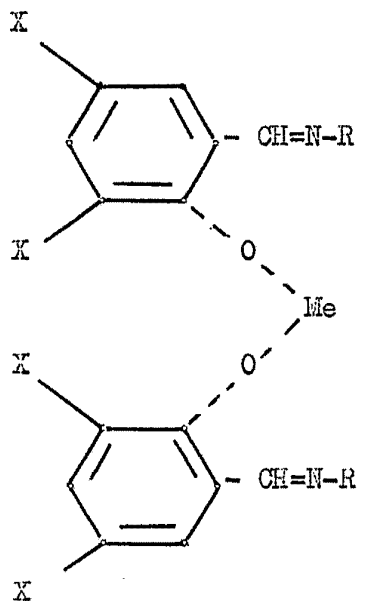


#### PREPARACION DE LOS QUELATOS:

5. Estos se obtienen por acción de una sal metálica soluble, sobre la base de Schiff.

10. Por ejemplo, una solución acuosa concentrada que contenga 0,1 mol de acetato metálico, se vierte a la temperatura ordinaria, en una solución alcohólica que contenga 0,2 moles de base de Schiff. El quelato precipita inmediatamente. Después del escurrido, lavado con agua y con etanol, recristaliza en general en etanol, la metiletilcetona, la dimetilformida o una mezcla de estos disolventes. Por este procedimiento se han obtenido quelatos de fórmula general

16 JUN 1969



en la que X y R tienen la misma significación anterior y Me representan un metal divalente.

Pueden citarse especialmente los compuestos siguientes:

X	R	Me	Rendimiento	Fº
Br	Ciclopentilo	Cu	96%	218º
Cl	Ciclohexilo	Cu	---	244º
Cl	Ciclohexilo	Co	---	246º
Cl	Ciclohexilo	Zn	---	238º

5. La acción fungicida de los compuestos anteriores se ha determinado sobre un cierto número de hongos parásitos de las plantas.

Debe tenerse muy presente que los hongos

16 JUN 1969

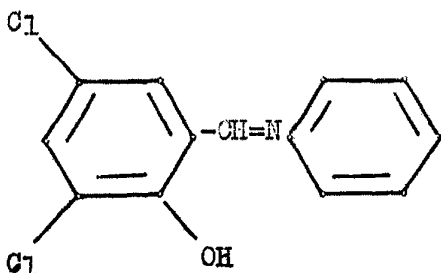


citados solo tienen por objeto aclarar la actividad fungicida de los compuestos de este invento y no pretenden, de ningún modo representar el campo completo de actividad de estos compuestos.

5. 1) Ensayo sobre plantas vivas:

Los ensayos realizados, corresponden a un tratamiento preventivo: se trata primero la planta con un caldo preparado a partir de un polvo humectable, diluido de tal forma que proporcione una titulación de 2 g/litro de materia activa. Se siembra inmediatamente la planta con las esporas del hongo elegido. De 5 a 15 días después (según el hongo) se observa la actividad fungicida, que se califica de 0 (acción nula) a 4 (acción total).

15. En cada uno de los ensayos, los productos de este invento se han comparado con la dicloro salicilidenanilina, de fórmula



20. de la que Smith y Read (annals of Applied Biology 1961, 49, 242-245) han estudiado la acción fungicida.

a) - Ensayo sobre el oidium del trigo:

En este ensayo, los productos nº 1, 3, 6, 7 y 8 han obtenido la calificación 4 para la protección



contra Erysiphe graminis responsable del oidium del trigo. En este mismo ensayo, la salicilidenanilina de Smith solo obtiene la calificación de 2.

b) - Ensayo sobre la alternaria del tomate:

5. En este ensayo, los productos nº 3 y 11 obtienen la calificación 4, mientras que el producto estudiado por Smith solo obtienen la calificación 3.

c) - Ensayo sobre la septoriosis del apio:

10. En este ensayo los productos 1 a 3, 5 a 9 y 11 proporcionan una protección total (calificación 4) contra Septoria apii, mientras que el producto de Smith solo obtiene la calificación 3.

II) Ensayo sobre hojas de vid:

15. El tratamiento se realiza con el mismo polvo humectable, (diluido de tal modo que se obtenga una titulación de 0,01 g/l de materia activa) sobre una hoja de vid en supervivencia, que se inocula inmediatamente con Plasmopara viticola.

20. En este ensayo los productos nº 1, 3, 5, 7 y 9 impiden por completo el desarrollo del hongo parásito.

25. A una dosis diez veces más débil, la protección asegurada por el producto nº 1 es todavía total. En este mismo ensayo, se precisa una dosis diez veces más energética del producto estudiado por Smith, para obtener la misma protección.

30. Para su utilización práctica, los compuestos de acuerdo con este invento se formularán de acuerdo con las técnicas aplicadas de modo clásico en la industria de los pesticidas.

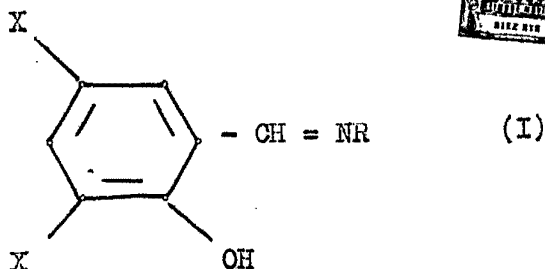
Así, podrán utilizarse en forma pulverulenta para el espolvoreado, de polvos humectables, de solución, de emulsión directa o inversa de agua en aceite o de aceite en agua etc. .

5. Para estos distintos tipos de formulaciones, se añadirán a la materia activa cargas inertes (por ejemplo arcillas, talco, etc.) disolventes (agua o disolventes orgánicos) así como distintos adyuvantes destinados a facilitar el empleo y las cualidades físicas de las composiciones obtenidas; estos adyuvantes serán según los casos, emulsificantes y/o antigrumos, y/o agentes de humectación y/o adhesivos, etc.
- 10.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia nº PV. 48.714 de 26 de mayo de 1.967 accogiéndose, 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:
20. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE BASES DE SCHIFF"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1ª - Procedimiento para la obtención de
30. derivados de bases de Schiff de fórmula general I

16 JUN 1969



en la que X representa un átomo de halógeno y R representa un radical cicloalifático o tetrahidronaftílico, eventualmente sustituido por uno o varios radicales tales como OH, halógeno, alquilo, y haloalquilo, caracterizado porque se condensa aldehído salicílico dihalogenado con una amina primaria de fórmula  $H_2NR$  en la que R tiene el significado anteriormente indicado a temperatura ordinaria o mediante calentamiento en un disolvente tal como el tolueno, mezclando en cantidades equimolares el aldehído y la amina, previamente disueltas en un disolvente conveniente, tal como el metanol.

5.

10.

2ª - Procedimiento para la obtención de derivados de bases de Schiff, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

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

Madrid,

16 JUN. 1969

PECHINLEY PROGIL, Société pour le  
 Développement et la Vente de  
 Spécialités Chimiques,

J. GOMEZ ACOSTA Y MODESTO  
 p. p. Firmador: A. GARCIA BRAVO