

65000

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 966-So.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de alquil-sulfatos de guanidinas substituídas de efecto fungicida"

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

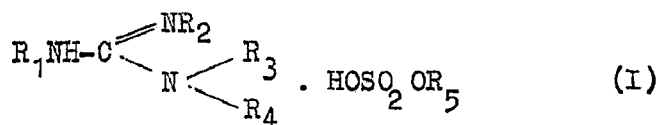
La presente invención se refiere a nuevos sulfatos alquílicos de guanidinas substituídas que tienen propiedades fungicidas, así como a un procedimiento para su preparación.

5. Ya se han dado a conocer que ciertas sales



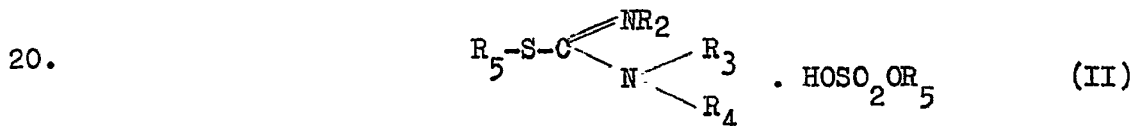
de la dodecilguanidina, particularmente en acetato, pueden ser utilizados como fungicidas (Patente belga No. 568.612). Estas sales adquirieron una considerable importancia práctica.

5. Se ha encontrado que las nuevas sales de guanidina de fórmula general:



10. en la cual representan: R₁ dodecilo ó tetradecilo, R₂ R₃ y R₄ hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono ó arilo, bajo la condición de que por lo menos un radical es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono ó arilo, R₅ alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tienen fuertes propiedades fungicidas.

15. Además, se ha encontrado que las nuevas sales de guanidina de fórmula (I) son obtenidas, si sulfatos alquílicos de S-alquilisotiuronio de fórmula:



20. en la cual R₂ a R₅ tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con una amina de fórmula:



25. en la cual R₁ tiene el significado arriba indicado.

De acuerdo con una forma de realización preferida, los sulfatos de S-alquilisotiuronio aplicados como sustancias de partida, son preparados inmediatamente an

30. tes de la reacción según el invento, haciéndose reaccionar



tioureas con un sulfato dialquílico en la relación molar de 1 : 1 a 10-90°C. Subsiguientemente, en la mezcla de reacción se hace entrar gota a gota la amina de fórmula (III), desarrollándose entonces la reacción según el invento.

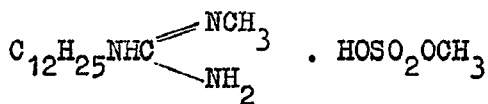
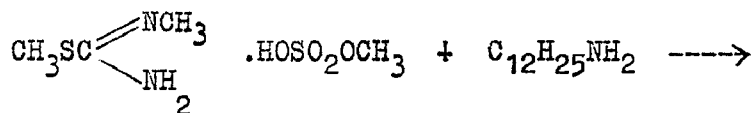
5.

Ha de considerarse manifiestamente sorprendente el hecho de que las nuevas sales de guanidina según el invento tienen propiedades fungicidas más fuertes que las ya conocidas de la dodecilguanidina.

10.

El desarrollo de la reacción según el invento puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

15.



20.

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

En la fórmula (II), R₂ a R₅ representan preferiblemente metilo, etilo, isopropilo, isobutilo y butilo.

25.

En la ejecución de la forma de realización preferida, como sulfatos dialquílicos, se aplican los sulfatos de dimetilo, dietilo, diisopropilo y dibutilo.

La reacción según el invento convenientemente es llevada a cabo en presencia de diluyentes. Para ello se prestan particularmente el agua y mezclas de agua y de

30.



alcoholes de bajo peso molecular, tales como metanol y etanol, así como éteres, tales como dioxano. La reacción, sin embargo, procede también en una fase heterogénea.

En este caso, además del agua, se aplican diluyentes insolubles en agua, tales como hidrocarburos, por ejemplo tolueno, e hidrocarburos clorados, por ejemplo clorobenceno.

Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio margen. Por lo general, se trabaja entre 10° y 100°C, preferiblemente entre 30° y 80°C.

10. En la ejecución del procedimiento según la invención, se aplica aproximadamente 1 mol de dodecil ó tetradecilamina por cada mol de la sal de isotiuronio. La elaboración es efectuada en forma en sí conocida, por ejemplo eliminándose el diluyente por destilación a vacío.

15. Las sustancias activas según el invento ejercen una fuerte acción fungicida. Gracias a su poca toxicidad para animales de sangre caliente, son apropiadas para combatir el crecimiento indeseado de hongos y su buena compatibilidad con plantas altas permite su aplicación como agentes protectores de plantas contra enfermedades provocadas en las plantas por hongos.

Son particularmente bien apropiadas para combatir hongos parasitarios sobre las partes de plantas que se encuentran encima del suelo. A ellos pertenecen las

25. especies de: *Phytophthora*, *Peronospora*, *Alternaria*, *Botrytis cinerea* y *Septoria*. Las sustancias activas son particularmente eficaces contra los hongos provocadores de las enfermedades de costra, tales como la costra de manzanos y la costra de perales, es decir, contra las especies de *Venturia*.
- 30.



- Las sustancias activas de acuerdo con el invento pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas de la manera usual, por ejemplo mezclándose las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, tales como emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno; hidrocarburos clorados, tales como clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetil sulfóxido, así como agua, entran en consideración, como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco y creta; y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos; como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril poliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

- Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de composiciones de formulación ó de



13 SEP. 1968

las preparaciones de aplicación producidas de las mismas y listas para el uso, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por rociado, pulverización, riego ó distribución.

5.

Las concentraciones de la substancia activa en las preparaciones listas para el uso pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 1% y 0,001%, preferiblemente entre 0,5% y 0,003%.

10.

Ejemplo A.

Ensayo con Fusicladium (costra de manzanos) /efecto protector.

Disolvente: 4,7 partes por peso de acetona
emulsivo. 0,3 partes por peso de éter alquil-
aril-poliglicólico
15. agua: 95 partes por peso.

15.

Se mezclan la cantidad de substancia activa necesaria para la concentración de substancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

20.

Esta preparación líquida es rociada sobre manzanos jóvenes, nacidos de semillas, que se encuentran en el estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, hasta que las plantas se encuentren en un estado mojado en que el líquido gotea de las mismas. Las plantas permanecen en un invernadero durante 24 horas a 20°C y con una humedad relativa del aire del 70%. Subsiguientemente son inoculadas con una suspensión acuosa de conidias del hongo provocador de la costra de manzanos (Fusicladium dendriticum Fuck.) y

25.

30.



13 SEP. 1968

son sometidas a la incubación durante 18 horas en una cámara húmeda a 18-20°C y con una humedad relativa del aire del 100%.

Entonces las plantas son colocadas nuevamente en el invernadero en que permanecen durante 14 días.

Al cabo de 15 días a contar de la incubación, se determina el ataque de los manzanillos en % del ataque de las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas.

0% significa ningún ataque, 100% significa un ataque exactamente igual a aquél de las plantas testigos.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de 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 subst.act. de:	
	0,0062 %	0,0031 %
Plantas testigos:	100	100
$C_{12}H_{25}NHC \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \cdot CH_3COOH$ (conocida)	18	43
$C_{12}H_{25}NHC \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NHCH_3 \end{matrix} \cdot HOSO_2OCH_3$	14	-
$C_{12}H_{25}NHC \begin{matrix} \diagup NCH_3 \\ \diagdown N(CH_3)_2 \end{matrix} \cdot HOSO_2OCH_3$	-	36

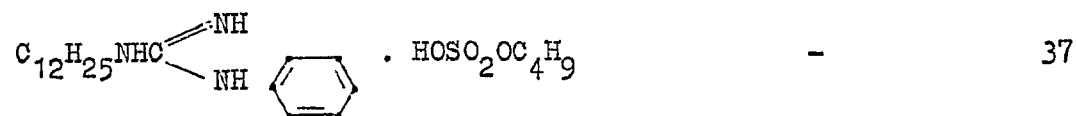
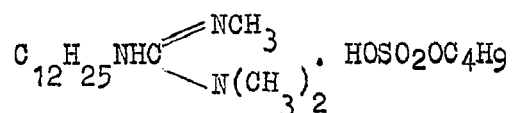
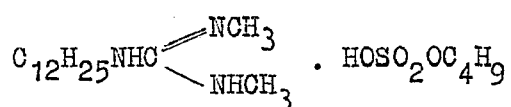


(Continuación)

T A B L A

13 SEP. 1968

Substancia activa.	ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas a una concentración de subs.act. de:	
	0,0062 %	0,0031 %

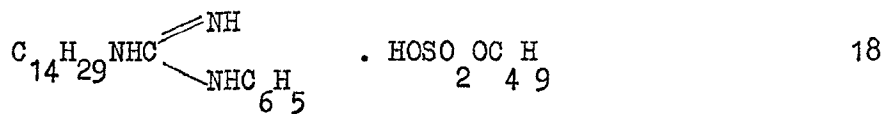
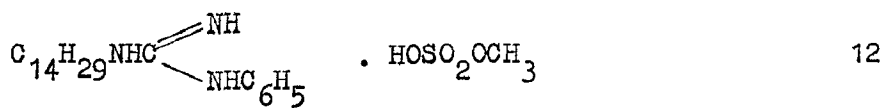
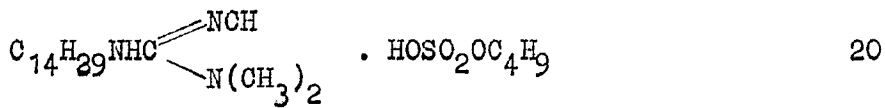
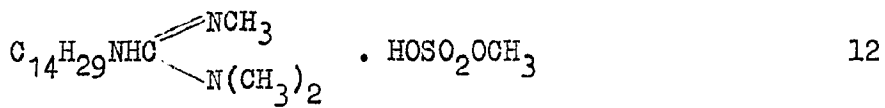
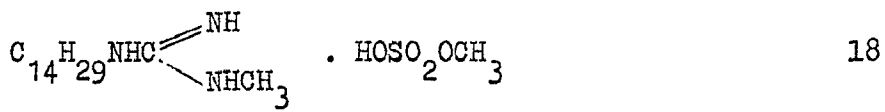




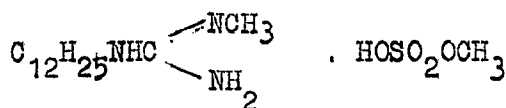
T A B L A

Ensayo con Fusicladium / efecto protectorio

Substancia activa. ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas a una concentración de subst. actv. de:
0,0031



Ejemplo 1.



5.

En la suspensión de 9 g de N-metiltiourrea en 50 ml de agua se introducen gota a gota 12,6 g de sulfato de dimetilo. Con esto, la temperatura sube hasta 55°C. Se sigue agitando durante media hora a 70°C. Ahora está presente el sulfato metílico de S-metil-N-metil-isotiuronio.

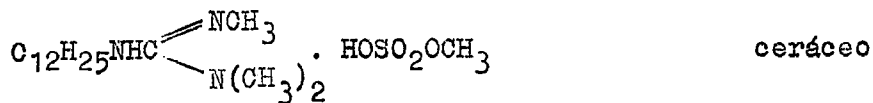
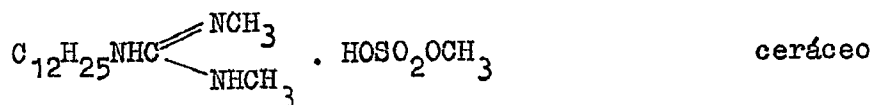
10.

En la solución de reacción se hace entrar la solución de 18,5 g de dodecilamina en 50 ml de metanol, desarrollándose continuamente metilmercaptano. Una vez terminado el desarrollo de gas, se concentra la solución de reacción en el vacío y se obtienen 34,5 g de la sal arriba indicada en forma de aceite viscoso del $n_D^{20} = 1,4670$.

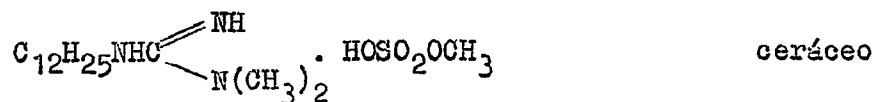
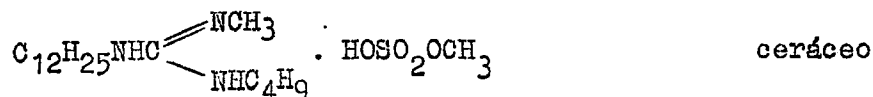
15.

En forma análoga se obtienen:

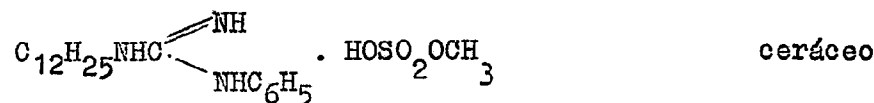
20.



25.



30.

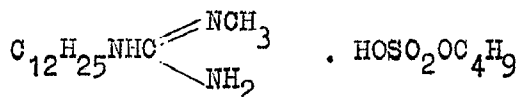




13 SEP 1960

Ejemplo 2.

5.



En una suspensión de 9 g de N-metiltioúrea en 50 ml de agua, a la temperatura ambiente, se introducen gota a gota 21 g de sulfato de dibutilo y se deja subir la temperatura. Se sigue agitando durante una hora a 70°C.

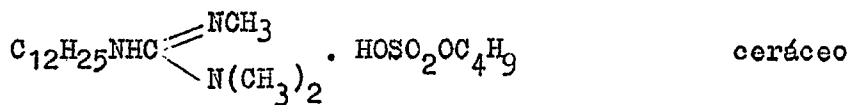
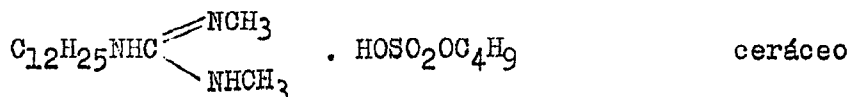
10.

En la solución de reacción que contiene el sulfato butílico de S-butil-N-metil-isotiuuronio, se hace entrar gota a gota la solución de 18,5 g de dodecilamina en 50 ml de butanol. Se calienta durante aproximadamente 3 horas a 70°C y se concentra la solución de reacción en el vacío. Quedan 41 g de la sal arriba indicada en forma de un aceite viscoso del $n_D^{20} = 1,4687$.

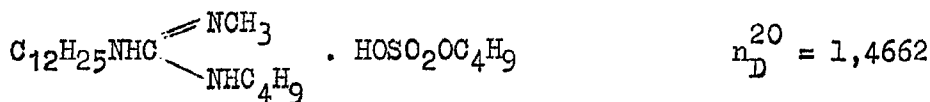
15.

En forma análoga se obtienen:

20.



25.

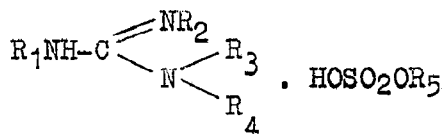




5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 14 de septiembre de 1967, nº P 16 68 019.6, 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, sobre: "Procedimiento para la obtención de alquil sulfatos de guanidinas sustituidas de efectos fungicida"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1.- Procedimiento para la obtención de alquil sulfatos de guanidinas sustituidas de efectos fungicida, de fórmula general:

20.

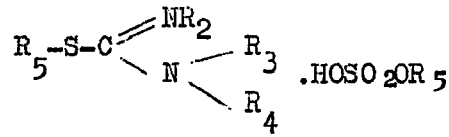


25. en la cual representan R₁ dodecilo ó tetradecilo R₂, R₃ y R₄ hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono ó arilo, bajo la condición de que por lo menos un radical es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono ó arilo, R₅ alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, caracterizado porque sulfatos alquílicos de S-alquil-isotiuronio de fórmula gene-

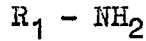
ral:



5.



en la que R₂ a R₅ tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccional con una amina de fórmula general:



10.

en la que R₁ tiene el significado arriba indicado.

2.- Procedimiento para la obtención de alquil sulfatos de guanidinas substituídas de efecto fungicida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina, por una sola cara.

13 SEP. 1968

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GEWERBESCHUTZ UND MARKE
Dr. H. H. ...