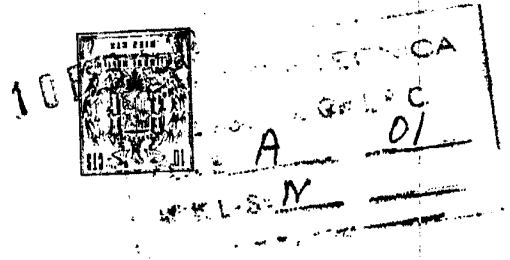


362717

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de C.H. BOEHRINGER SOHN

entidad / de nacionalidad alemana

con domicilio en Ingelheim am Rhein, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES PESTICIDAS" (Clase Internacional CO7c AO7d AO1n)

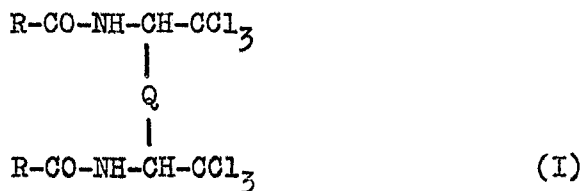
3.2.69.



10

El invento concierne a compuestos diamínicos de la fórmula general

5



y a su utilización en calidad de sustancias activas en agentes biocidas.

10

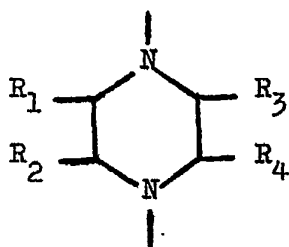
En la fórmula I y en lo que sigue, los símbolos R y Q tienen los siguientes significados:

R significa un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo inferior de cadena recta o ramificada, que puede estar sustituido por uno o varios átomos de halógeno;

15

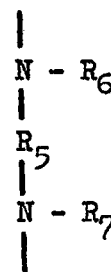
Q representa uno de los radicales

20



(II)

y



(III)

en que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significan átomos de hidrógeno o radicales alcohilo inferior y R<sub>1</sub> puede designar además un radical fenilo; R<sub>5</sub> es un radical alcohileno de cadena recta o ramificada con 1 a 10 átomos de carbono y R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> significan un átomo de hidrógeno, un radical alcohilo con 1 a 16 átomos de carbono, un radical alilo o 2-cianoetilo, un radical fenilo o bencilo, que puede estar sustituido por 1 ó 2 átomos de halógeno, eventualmente diferentes.

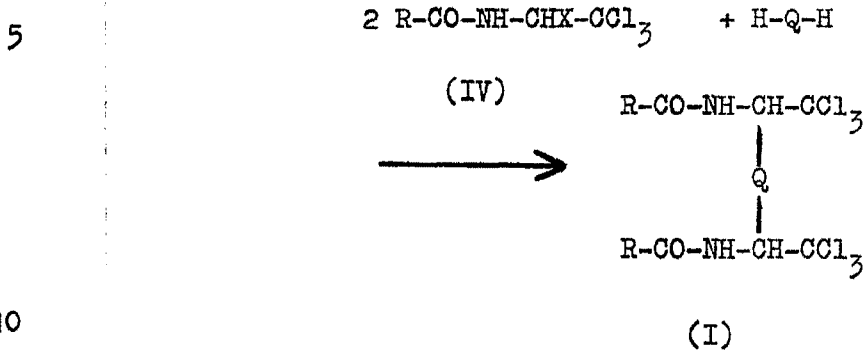
30  
3.2.69.

362717



10

Los nuevos compuestos son preparados según métodos usuales de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



15 aquí X significa un radical fácilmente separable en forma de anión, preferiblemente un átomo de cloro o de bromo, pero también por ejemplo un radical arilsulfonilo, alcoholisulfonilo, ariloxi, trifluoroacetoxi, arilcarbonilo-

20 La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente inerte, por ejemplo tetrahidrofurano, dioxano, tolueno, acetona, hidrocarburos clorados, a temperaturas desde aproximadamente -20 hasta +100°C preferiblemente de +20 a +40°C. Especialmente, cuando X significa un átomo de cloro o de bromo, es conveniente añadir en la reacción una amina terciaria, por ejemplo trietilamina, en cantidad equivalente. En este caso, se ha de suponer

25 la formación de un producto intermedio susceptible de reaccionar de la fórmula  $\text{R-CO-N=CH-CCl}_3$ , que reacciona ulteriormente con adición de la diamina  $\text{H-Q-H}$  a los compuestos de la fórmula I.

30 Los compuestos de acuerdo con el invento, en los cuales Q significa el grupo  $-\text{NR}_6-\text{CH}_2-\text{NR}_6-$  ( $\text{R}_7$  y  $\text{R}_6$ )

3.2.69.



iguales), pueden ser preparados también por condensación de compuestos de la fórmula general  $R-CO-NH-CH(NHR_6)-CCl_3$  con formaldehído en disolventes acuosos u orgánicos, por ejemplo a la temperatura ambiente.

5 Las bases generalmente débiles de acuerdo con el invento son en parte productos incoloros, cristalinos y difícilmente solubles, y en parte resultan en forma oleosa o amorfa vítrea; en el último caso, es posible una purificación pasando por las sales de hidrácidos. Son re-  
10 lativamente bien solubles las bases en sulfóxido de dimetilo, tetrahidrofurano, ciclohexanona, dimetilformamida, N-metilpirrolidona y butirolactona.

Para la preparación de materiales de partida de la fórmula IV se hace uso de procedimientos usuales,  
15 por ejemplo el intercambio del grupo hidroxilo por el radical -X en compuestos de la fórmula  $R-CO-NH-CHOH-CCl_3$ .

Los compuestos de acuerdo con el invento, además de ser bien tolerados por las plantas, son activos en alto grado contra hongos fitopatógenos, especialmente  
20 en tratamiento profiláctico, pero también en tratamiento curativo. La inhibición total de la infección se logra por ejemplo en numerosos oidios de la harina verdaderos, tales como *Erysiphe graminis* y *Eryshiphe polygoni*. Además, mediante los compuestos según el invento se pueden  
25 combatir por ejemplo las royas tales como la *Uromyces fabae* y la *Puccinia arenariae*, agentes patógenos causantes de la marchitez, tales como *Verticillium alboatrum*, agentes patógenos causantes de la roña, tales como *Venturia inaequalis*, mohos tales como *Aspergillus niger*, y otros diferentes hongos perjudiciales, tales como *Fusaria* y  
30

3.2.69.

10 FEB 1969



Ophiobulus.

Es especialmente digna de mención la buena acción sistémica de los nuevos compuestos.

5 Los nuevos compuestos son apropiados además en calidad de sustancias activas para antihelmínticos y favorecen la aptitud de germinación de simientes o semillas, por ejemplo de semillas de guisantes y de algodón. Contra los animales de sangre caliente, los compuestos de la fórmula I son muy poco tóxicos.

10 De la serie de los nuevos compuestos, en los cuales Q significa un radical de la fórmula III, se han de resaltar como especialmente activas las sustancias activas en que  $R_6$  y/o  $R_7$  son igual a hidrógeno.

15 Los compuestos de acuerdo con el invento son formulados, para la producción de agentes pesticidas, con las sustancias auxiliares y vehículos usuales, por ejemplo para formar soluciones, concentrados en emulsión, polvos en suspensión, agentes para espolvorear, polvos cáusticos, granulados y pulverizaciones. El contenido de sustancia  
20 activa de estos agentes es de aproximadamente 0,05 a 85%, preferiblemente hasta de 50%.

25 Los concentrados en emulsión contienen aproximadamente 0,5 hasta 20% de sustancia activa, preferiblemente 5 a 10%. En calidad de disolvente se pueden utilizar por ejemplo mezclas de dimetilformamida o N-metilpirrolidona con alcoholes o glicoles. En calidad de emulgentes y agentes humectantes pueden utilizarse compuestos no ionógenos, tales como por ejemplo nonilfenolpoliglicoléter o mezclas de compuestos no ionógenos y ionógenos, preferiblemente anionógenos, pero también anfólitos. El con-  
30

3.2.69.

10120.



tenido de emulgente de los concentrados de emulsión es de aproximadamente 0,5 a 45%, preferiblemente de 5 a 25%.

5 El contenido de sustancia activa de los polvos en suspensión es de aproximadamente 0,5 a 80%, preferiblemente 5 a 25%. En calidad de emulgentes y humectantes se utilizan compuestos no ionógenos o ionógenos, siendo la porción de emulgente y humectante de aproximadamente 0,5 a 25%, preferiblemente de 2 a 25%. En calidad de vehículos se pueden utilizar por ejemplo bentonita, cao-  
10 lín y ácidos silícicos coloidales.

Las formulaciones de los compuestos de acuerdo con el invento son diluídas para la aplicación, en caso necesario, hasta una concentración de sustancia activa de 0,5 a 0,00001%; especialmente los agentes para es-  
15 polvoreado pueden mostrar también una mayor concentración de sustancia activa. El límite superior para la concentración de aplicación está dado por la fitotoxicidad relativamente pequeña.

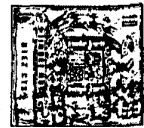
20 Ejemplos para la formulación de agentes pes-  
tícidias.

a) agentes para espolvoreado.- Composición: 1% de sustancia activa según la fórmula I; 98% de talco; 1% de metilcelulosa.

25 Los componentes son molidos de manera homogénea para la producción del agente para espolvoreado.

b) Polvos en suspensión.- Composición: 25% de sustancia activa según la fórmula I; 55% de caolín; 10% de ácido silícico coloidal; 9% de ligninsulfonato (agente dispersante); 1% de tetrapropilénbencenosulfonato de sodio (agente humectante).

30  
3.2.69.



Los componentes son molidos y el agente es suspendido en agua para la aplicación, de tal manera que se obtiene una concentración de sustancia activa de 0,0001 a 0,5%.

5                   c) Concentrado de emulsión.- Composición: 10% de sustancia activa según la fórmula I; 5% de tetrapropilbenzenosulfonato de sodio (emulgente aniónicamente activo); 20% de nonilfenolpoliglicoléter (emulgente no iónico); 32,5% de propilenglicol; 32,5% de N-metilpirrolidona.

10

Los componentes son transformados de manera usual. El concentrado de emulsión es diluido, para la aplicación, con agua hasta el contenido de sustancia activa deseado, aproximadamente 0,00001 a 0,5%.

15                   d) Pulverizaciones: Composición: 0,05% de sustancia activa según la fórmula I; 0,10% de aceite de sésamo; 10,00% de N-metilpirrolidona; 89,85% de Frigene.

20

La mezcla de los componentes sirve para la aplicación de las sustancias activas de acuerdo con el invento en forma de aerosoles.

Los siguientes ejemplos deben explicar con más detalle la preparación de las sustancias activas.

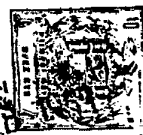
Ejemplo 1

N,N'-bis-[(1-acetamido-2,2,2-tricloro)etil]-piperazina

25

A una solución de 18,0 g (0,08 moles) de N-(1,2,2,2-tetracloro-etil)-acetamida en 50 ml de tetrahidrofurano exento de peróxido, se añade gota a gota, bajo agitación, una solución de 3,44 g (0,04 moles) de piperazina y 8,2 g (0,081 moles) de trietilamina en 60 ml de tetrahidrofurano exento de peróxido. Después de conservar

30  
3.2.69.



10 FEB

durante una hora a la temperatura ambiente se filtra con succión, se lava con tetrahidrofurano el residuo de clorhidrato de trietilamina y se somete al filtrado a evaporación en vacío. La masa semi-sólida remanente es digerida con éter. Después de filtrar con succión los cristales y de lavar con éter, se obtienen 15,1 g (81% de la teoría) de producto incoloro, que puede ser recristalizado a partir de isopropanol. Punto de descomposición, aproximadamente 180°C (dependiente de la velocidad de calentamiento).

Calculado:	31,13 % C	Encontrado:	31,07 % C
	3,92 % H		4,13 % H
	12,10 % N		11,94 % N

Ejemplo 2

N,N'-bis-[(1-dicloroacetamido-2,2,2-tricloro)etil]piperazina.

El compuesto se obtiene análogamente al ejemplo 1, a partir de N-(1,2,2,2-tetracloro-etil)dicloroacetamida y piperazina. Rendimiento 94% de la teoría; punto de descomposición aproximadamente 180°C.

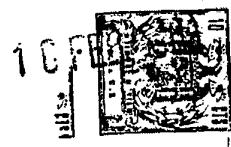
Calculado:	23,99 % C	Encontrado:	24,16 % C
	2,35 % H		2,33 % H
	59,01 % Cl		58,5 % Cl
	9,33 % N		9,03 % N

Ejemplo 3

N,N'-bis-[(1-tricloroacetamido-2,2,2-tricloro)etil]piperazina.

El compuesto se obtiene análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-tricloroacetamida y piperazina. Rendimiento 45% de la teoría; punto de descomposición aproximadamente 180°C.

30  
3.2.69.



Calculado: 21,52 % C	Encontrado:	21,40 % C
1,81 % H		1,95 % H
8,36 % N		8,31 % N

Ejemplo 4

5 N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-2-metil-  
piperazina.

El compuesto se obtiene análogamente al Ejem-  
plo 1 por reacción de N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-formami-  
da con 2-metil-piperazina. La masa amorfa vítrea que que-  
da después de concentrar la solución de tetrahidrofurano  
10 es disuelta en cloruro de metileno bajo ligero calenta-  
miento; después de algunos minutos comienza a separarse  
desde la solución el compuesto del título en forma de  
cristales incoloros. Rendimiento 79% de la teoría; punto  
15 de descomposición aproximadamente 167°C.

Ejemplo 5

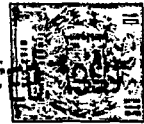
N,N'-bis-[(1-trimetilacetamido-2,2,2-tricloro)etil]-pi-  
perazina.

El compuesto se obtiene análogamente al Ejem-  
plo 1, a partir de N-(1,2,2,2-tetracloroetil)amida de áci-  
do piválico y piperazina. El compuesto del título precipi-  
ta parcialmente con el clorhidrato de trietilamina a par-  
tir de la solución en tetrahidrofurano; se obtiene una se-  
gunda fracción a partir de las aguas madres sometidas a  
25 evaporación en vacío. Rendimiento global 85% de la teoría.  
Punto de descomposición aproximadamente 200°C.

Calculado: 39,51 % C	Encontrado:	39,79 % C
5,53 % H		5,72 % H
10,24 % N		10,26 % N

3.2.69.

362717



Ejemplo 6

N,N'-bis-[(1-cloroacetamido-2,2,2-tricloro)etil]-piperazina.

5 El compuesto se obtiene análogamente al Ejemplo 1 a partir de N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-cloroacetamida y piperazina. Rendimiento. 86% de la teoría; punto de descomposición aproximadamente 173°C.

Calculado:	27,08 % C	Encontrado:	27,12 % C
	3,03 % H		2,86 % H
10	10,53 % N		10,20 % N

Ejemplo 7

N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-piperazina.

15 A una solución de 21,1 g (0,1 moles) de (1,2,2,2-tetracloroetil)-formamida en 30 ml de acetona se añade gota a gota bajo agitación una solución de 4,3 g (0,05 moles) de piperazina y 10,5 g (0,104 moles) de trietilamina en 70 ml de acetona. Después de conservar durante 2 horas a la temperatura ambiente se filtra con succión el precipitado del compuesto del título y clorhidrato de trietilamina, se lava a fondo con agua y después con metanol  
20 frío y se seca a 40°C. Polvo cristalino incoloro; punto de descomposición aproximadamente 175°C (dependiente de la velocidad de caldeo).

25 Por concentración de las aguas madres acetónicas y por lavado del residuo con metanol frío, se obtiene una segunda fracción del compuesto del título. El compuesto puede ser recristalizado a partir de dioxano. Rendimiento global: 18,7 g (86% de la teoría).

10 FEB.



Calculado:	27,61 % C	Encontrado:	27,90 % C
	3,24 % H		3,38 % H
	12,88 % N		12,68 % N

Ejemplo 8

5 N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-piperazina.

21,1 g (0,1 moles) de N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-formamida en forma de polvo son suspendidos en 50 ml en agua. Bajo agitación, se añade gota a gota una mezcla de 4,3 g (0,05 moles) de piperazina, 10,1 g (0,1 moles) de trietilamina y 50 ml de agua a 20-25°C. Después de agitar durante 0,5 horas a la temperatura ambiente, se separa por decantación la fase acuosa, y la masa cristalina pegajosa que queda remanente es digerida con 30 ml de metanol, es filtrada con succión y es lavada con metanol.

10

15 Rendimiento: 50 a 60% de la teoría.

Ejemplo 9

N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-piperazina.

A una solución de 21,1 g (0,1 moles) de N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-formamida en 50 ml de acetona se añaden 5,3 g (0,05 moles) de carbonato de sodio. Bajo agitación, se añade gota a gota a 20-25°C una solución de 4,3 g (0,05 moles) de piperazina en 50 ml de acetona. Después de 30 minutos adicionales, la acetona es separada por destilación en vacío, el residuo es lavado primero con agua y después con metanol frío, y es secado. Rendimiento 77% de la teoría.

20

25

Ejemplo 10

N,N'-bis-[(1-propionamido-2,2,2-tricloro)etil]-piperazina.

30  
3.2.69.

Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-[(1,



2,2,2-tetracloro)etil/propionamida y piperazina. Rendimiento: 45% de la teoría; punto de descomposición: 184 - 185°C.

Ejemplo 11

5 N,N'-bis-(1-propionamido-2,2,2-tricloro)etil/2-metil-piperazina.

Análogamente al Ejemplo 1 a partir de N-(1, 2,2,2-tetracloro)etil/propionamida y 2-metilpiperazina. Rendimiento 66% de la teoría. Punto de descomposición: 165-167°C.

10

Ejemplo 12

N,N'-bis-(1-fluoroacetamido-2,2,2-tricloro)etil/piperazina.

Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-(1, 2,2,2-tetracloro)etil/fluoroacetamida y piperazina. Rendimiento: 64% de la teoría. Punto de descomposición 163 - 168°C.

15

Ejemplo 13

20 N,N'-bis-(1-fluoroacetamido-2,2,2-tricloro)etil/2-metil-piperazina.

Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-(1, 2,2,2-tetracloro)etil/fluoroacetamida y 2-metil-piperazina. Rendimiento 29% de la teoría; punto de descomposición 138-142°C.

25

Ejemplo 14

N,N'-bis-(1-tricloroacetamido-2,2,2-tricloro)etil/2-metilpiperazina.

Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-(1, 2,2,2-tetracloro)etil/tricloroacetamida y 2-metil-piperazina. Rendimiento 50% de la teoría; punto de descomposi-

30  
3.2.69.



ción 130-135°C.

Ejemplo 15

N,N'-bis-[(1-trifluoroacetamido-2,2,2-tricloro)etil]-piperazina.

5 Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-[(1, 2,2,2-tetracloro)etil]-trifluoroacetamida y piperazina. Rendimiento 76% de la teoría; punto de descomposición 155-158°C.

Ejemplo 16

10 N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-2,5-dimetil-piperazina.

Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-[(1, 2,2,2-tetracloro)etil] formamida y 2,5-dimetil-piperazina (mezcla de isómeros cis y trans). Rendimiento 28% de la 15 teoría; punto de descomposición 184°C.

Ejemplo 17.

N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-2,3,5,6-tetra- metil-piperazina.

20 Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-[(1, 2,2,2-tetracloro)etil]-formamida y 2,3,5,6-tetrametil-piperazina (mezcla de estereoisómeros). Rendimiento 45% de la teoría; punto de descomposición 180°C.

Ejemplo 18

25 N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-2,3-trans-di- metil-piperazina.

Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-[(1, 2,2,2-tetracloro)-etil]-formamida y trans-2,3-dimetil-piperazina. Rendimiento 17% de la teoría; punto de descom- sición 182°C.

3.2.69.

362717



Ejemplo 19

N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]trans-2-metil-3-etil-piperazina.

5 Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-[(1, 2,2,2-tetracloro)etil]-formamida y trans-2-metil-3-etil-piperazina. Rendimiento 15% de la teoría; punto de descomposición 172°C.

Ejemplo 20

10 N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]cis-2,3-dimetil-piperazina.

Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-[(1, 2,2,2-tetracloro)etil]-formamida y cis-2,3-dimetil-piperidina. Rendimiento 36% de la teoría; punto de descomposición: 173°C.

15 Ejemplo 21

N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-2-fenil-piperazina.

20 Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-[(1, 2,2,2-tetracloro)etil]-formamida y 2-fenil-piperazina. Rendimiento 16% de la teoría; punto de descomposición 192°C.

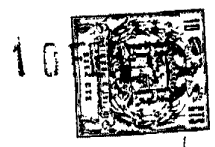
Ejemplo 22.

N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-2-etil-piperazina.

25 Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-[(1, 2,2,2-tetracloro)etil]-formamida y 2-etil-piperazina. Rendimiento: 40% de la teoría; punto de descomposición 164 - 166°C.

Ejemplo 23

30 N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-2,3,5-trime-  
3.2.69.



til-piperazina.

Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-(1, 2,2,2-tetracloro)etilformamida y 2,3,5-trimetil-piperazina (mezcla de estereoisómeros) rendimiento 12% de la teoría; punto de descomposición 168°C.

Ejemplo 24

N,N'-bis-(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil-2-n-propil-piperazina.

Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-(1, 2,2,2-tetracloro)etilformamida y 2-n-propil-piperazina. Rendimiento 20% de la teoría; punto de descomposición 174°C.

Ejemplo 25.

N,N'-bis-(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil-2,6-dimetil-piperazina.

Análogamente al Ejemplo 1, a partir de N-(1, 2,2,2-tetracloro)etilformamida y 2,6-dimetil-piperazina. Rendimiento 11% de la teoría; punto de descomposición: 171-172°C.

Ejemplo 26

N,N'-bis-(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil-piperazina.

Una mezcla de 2,1 g (0,025 moles) de piperazina, 5,1 g (0,05 moles) de trietilamina, 6,8 g (0,05 moles) de (1-formamido-2,2,2-tricloro)etoxibenceno y 50 ml de tetrahidrofurano absoluto es conservada durante 14 horas a la temperatura ambiente, y a continuación es puesta a ebullición bajo reflujo durante 2 horas. La solución filtrada es concentrada en vacío y el residuo viscoso, pardo, que huele a fenol, es digerido con 15 ml de meta-

3.2.69.



nol. Después de reposar durante varias horas se han separado en forma cristalina aproximadamente 10% de la teoría del compuesto del título.

5 El producto de partida  $\square$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etoxi- $\square$ -benceno es preparado a partir de N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)etil- $\square$ -formamida y fenol en presencia de trietilamina. Rendimiento: 83% de la teoría; punto de fusión 93-94°C.

Ejemplo 27

10 N,N'-bis- $\square$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil- $\square$ -piperazina.

1,2 g (0,014 moles) de piperazina y 7,1 g (0,028 moles) de  $\square$ 1-formamido-1-(metilsulfonil)-2,2,2-tricloro- $\square$ -etano son disueltos en 50 ml de tetrahydrofurano absoluto. Después de añadir 2,9 g (0,028 moles) de trietilamina se conserva la mezcla a la temperatura ambiente, se diluye con agua, se filtra con succión el precipitado formado, y se lava con agua y metanol.

15 Se obtiene 96% de la teoría del compuesto del título.

20 Para la preparación del producto de partida  $\square$ 1-formamido-1-(metilsulfonil)-2,2,2-tricloro- $\square$ -etano se hace reaccionar en primer lugar N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)etil- $\square$ -formamida con metilmercaptano y trietilamina. El (1-formamido-1-metilmercapto-2,2,2-tricloro)-etano (punto de fusión 122-123°C) obtenido con un rendimiento de 82% de la teoría, es oxidado a continuación en ácido acético con peróxido de hidrógeno a 20°C, para formar la sulfona (rendimiento 66% de la teoría; punto de fusión 132-133°C).

25 Ejemplo 28

30 N,N'-bis- $\square$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil- $\square$ -etileno dia-

3.2.69.



mina.

5 A una solución de 16,9 g (0,08 moles) de N-  
 10 [(1,2,2,2-tetracloroetil)]-formamida en 80 ml de tetrahi-  
 drofurano anhidro se añade gota a gota bajo agitación en  
 el espacio de 1 hora, una mezcla de 2,4 g (0,04 moles) de  
 etilendiamina, 8,3 g (0,08 moles + 3%) de trietilamina y  
 50 ml de tetrahidrofurano anhidro. Después de agitar du-  
 rante una hora adicional a la temperatura ambiente, se fil-  
 tra con succión del clorhidrato de trietilamina separado  
 y se somete al filtrado a evaporación en vacío a 40-50°C.  
 El aceite remanente cristaliza al digerir con éter. Ren-  
 dimiento 14,5 g (88% de la teoría). Punto de fusión 138 -  
 141°C (con descomposición). El compuesto puede ser recris-  
 talizado a partir de isopropanol; de esta manera, el pun-  
 to de descomposición sube hasta 141-142°C.

De acuerdo con el Ejemplo 28 se prepararon:

Ejemplo 29

N,N'-bis-[(1-acetamido-2,2,2-tricloro)etil]-etilendia-  
mina.

20 A partir de N-[(1,2,2,2-tetracloro)etil]-ace-  
 tamida y etilendiamina. Rendimiento 76% de la teoría;  
 punto de fusión 139-142°C (con descomposición).

Ejemplo 30

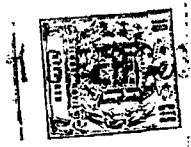
N,N'-bis-[(1-propionamido-2,2,2-tricloro)etil]-etilendia-  
mina.

25 A partir de N-[(1,2,2,2-tetracloro)etil]-pro-  
 pionamida y etilendiamina. Rendimiento 72% de la teoría;  
 punto de fusión 154-155°C (con descomposición).

Ejemplo 31

30 N,N'-bis-[(1-fluoroacetamido-2,2,2-tricloro)etil]-etile-

3.2.69.



nodiamina.

A partir de N-[1,2,2,2-tetracloro)etil]-fluoroacetamida y etilenodiamina. Rendimiento 53% de la teoría; punto de fusión 105-109°C.

5 Ejemplo 32

N,N'-bis-[1-fluoroacetamido-2,2,2-tricloro)etil]-1,3-propilenodiamina.

A partir de N-[1,2,2,2-tetracloro)etil]-fluoroacetamida y 1,3-propilenodiamina. Rendimiento 42% de la teoría; punto de fusión 112-114°C.

10

Ejemplo 33

N,N'-bis-[1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-1,4-butilenodiamina.

A partir de N-[1,2,2,2-tetracloro)etil]-formamida y 1,4-butilenodiamina. Rendimiento: 90% de la teoría; punto de fusión 154-157°C.

15

Ejemplo 34

N,N'-bis-[1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-1,5-pentametileno-  
lenodiamina.

A partir de N-[1,2,2,2-tetracloro)etil]-formamida y 1,5-pentametileno-diamina. Rendimiento 65% de la teoría; punto de fusión 113-116°C.

20

Ejemplo 35

N,N'-bis-[1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-1,6-hexameti-  
lenodiamina.

A partir de N-[1,2,2,2-tetracloro)etil]-formamida y 1,6-hexametileno-diamina. Rendimiento: 72% de la teoría; punto de fusión 110-115°C (con descomposición).

25

Ejemplo 36

N,N'-bis-[1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-1,7-heptameti-

30  
3.2.69.



lenodiamina.

A partir de N-[1,2,2,2-tetracloro)etil]formamida y 1,7-heptametilenodiamina. Rendimiento cuantitativo; aceite viscoso.

5 Ejemplo 37

N,N'-bis-[1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]1,10-decamentilenodiamina. Rendimiento cuantitativo; aceite.

2 g del compuesto oleoso del título son disueltos en cloroformo. Después de añadir una solución etérea de HCl se forma un precipitado cristalino, que es filtrado con succión, es lavado con éter y es secado cuidadosamente. Se obtienen 2,5 g del diclorhidrato del compuesto del título (en forma de solvato con 1 mol de cloroformo); punto de fusión: 152-154°C (con descomposición).

15 Ejemplo 38

N,N'-bis-metil-N,N'-bis-[1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]etilenodiamina.

A partir de N-[1,2,2,2-tetracloro)etil]formamida y N,N'-bis-metil-etilenodiamina. Rendimiento: 15% de la teoría; punto de fusión 160°C (con descomposición) (a partir de 110°C coloración de pardo).

Ejemplo 39

N,N'-bis-fenil-N,N'-bis-[1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-etilenodiamina.

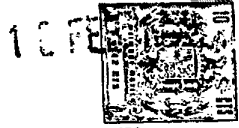
25 A partir de N-[1,2,2,2-tetracloro)etil]formamida y 1,2-dianilinoetano. Rendimiento 74% de la teoría; punto de fusión 168-170°C (con descomposición).

Ejemplo 40

N,N'-bis-(2-cianoetil)-N,N'-bis-[1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]etilenodiamina.

30  
3.2.69.

362717



A partir de N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\square$ -formamida y N,N'-bis(2-cianoetil)-etilenodiamina. Rendimiento: 60% de la teoría; punto de fusión: 190°C. (con descomposición).

5 Ejemplo 41

N-(2-cianoetil)-N,N'-bis- $\square$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\square$ -etilenodiamina.

10 A partir de N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)-etil $\square$ -formamida y N-(2-cianoetil)-etilenodiamina. El producto crudo amorfo es purificado por cuidadosa extracción con éter y el residuo insoluble en éter es secado en vacío a 50°C. Rendimiento: 70% de la teoría; amorfo.

Ejemplo 42

15 N,N'-bis-fenil-N,N'-bis- $\square$ (1-pivalinamido-2,2,2-tricloro)etil $\square$ -etilenodiamina.

A partir de N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)-etil $\square$ -pivalinamida y 1,2-dianilinoetano. Rendimiento: 55% de la teoría; punto de fusión 124-126°C.

Ejemplo 43

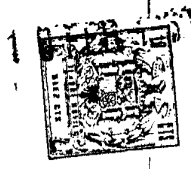
20 N,N'-bis-fenil-N,N'-bis- $\square$ (1-tricloroacetamido-2,2,2-tricloro)etil $\square$ -etilenodiamina.

A partir de N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\square$ -tricloroacetamida y 1,2-dianilinoetano. Rendimiento 33% de la teoría; punto de fusión 176-180°C (con descomposición).

25 Ejemplo 44

N,N'-bis-(2-cianoetil)-N,N'-bis- $\square$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\square$ -1,3-propilenodiamina.

30 A partir de N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\square$ -formamida y N,N'-bis-(2-cianoetil)-1,3-diaminopropano. Tratamiento del producto de reacción tal como se describe en el 3.2.69.



Ejemplo 41.

Rendimiento: 74% de la teoría; amorfo.

Ejemplo 45

N-(2-cianoetil)-N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)-etil]-1,3-propilenodiamina.

5

A partir de N-[(1,2,2,2-tetracloro)etil]-formamida y N-(2-cianoetil)-1,3-diaminopropano. Tratamiento del producto de reacción tal como se describe en el Ejemplo 41. Rendimiento 70% de la teoría; amorfo.

10

Ejemplo 46

N-n-decil-N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)-etil]-etilenodiamina.

15

A partir de N-[(1,2,2,2-tetracloro)etil]-formamida y N-n-decil-etilenodiamina. Rendimiento: 88% de la teoría; punto de fusión: 40-45°C.

Ejemplo 47

N,N'-bis-[(1-cloroacetamido-2,2,2-tricloro)etil]-etilenodiamina.

20

A partir de N-[(1,2,2,2-tetracloro)-etil]cloroacetamida y etilenodiamina.

El producto crudo viscoso fue purificado por extracción varias veces con éter de petróleo moderadamente caliente, y por secado del residuo de extracción a 50°C en vacío. Rendimiento: 90% de la teoría; amorfo.

25

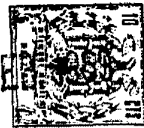
Ejemplo 48

N,N'-bis-[(1-tricloroacetamido-2,2,2-tricloro)etil]-etilenodiamina.

30

De acuerdo con el Ejemplo 45 a partir de N-[(1,2,2,2-tetracloro)etil]-tricloroacetamida y etilenodiamina. Rendimiento: 72% de la teoría; amorfo.

3.2.69.



Ejemplo 49

N,N'-bis-[(1-acetamido-2,2,2-tricloro)etil]-1,3-propileno-  
diamina.

5 A una solución de 22,5 g (0,1 moles) de N-  
(1,2,2,2-tetracloro)etil-acetamida en 100 ml de éter se  
añade gota a gota bajo agitación una solución de 3,7 g  
(0,05 moles) de 1,3-propilendiamina y 10,1 g (0,1 moles)  
de trietilamina en 100 ml de éter. La mezcla de reacción  
10 se calienta hasta la ebullición del éter. Después de agi-  
tar durante una hora adicional a la temperatura ambiente,  
se filtra con succión el precipitado incoloro y se lava  
a fondo con agua. Después de secar la porción insoluble  
en agua se obtienen 20,3 g (90% de la teoría) del compues-  
to del título en forma de polvo cristalino incoloro. Punt-  
15 to de fusión: 149-151°C (con descomposición).

De acuerdo con el Ejemplo 49 se prepararon:

Ejemplo 50

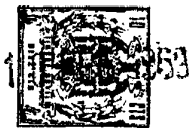
N,N'-bis-[(1-propionamido-2,2,2-tricloro)etil]-1,3-propi-  
lenodiamina.

20 A partir de N-[(1,2,2,2-tetracloro)etil]-pro-  
pionamida y 1,3-propilendiamina. Rendimiento: 88% de la  
teoría; punto de fusión 157-159°C (con descomposición).  
El compuesto puede ser recristalizado a partir de cloruro  
de metileno.

25 Ejemplo 51

N,N'-bis-[(1-pivalinamido-2,2,2-tricloro)etil]-1,3-propi-  
lenodiamina.

30 A partir de N-[(1,2,2,2-tetracloro)etil]-pi-  
valinamida y 1,3-propilendiamina. Rendimiento: 85% de la  
teoría; punto de fusión: 159-161°C (con descomposición).  
3.2.69.



Ejemplo 52

N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-1,2-propileno-  
nodiamina.

A una solución de 15,2 g (0,072 moles) de

5 N-[(1,2,2,2-tetracloro)etil]-formamida en 70 ml de acetona se añade gota a gota, bajo agitación y enfriamiento con hielo, una solución de 2,2 g (0,03 moles) de 1,2-propileno-

10 nodiamina y 6,1 g (0,06 moles) de trietilamina en 30 ml de acetona. Después de filtrar con succión el clorhidrato de trietilamina separado, el filtrado es evaporado en vacío. El residuo resinoso es disuelto en tetrahidro-

15 furano absoluto. Bajo agitación, se añade un pequeño exceso de solución etérea de HCl; el clorhidrato del compuesto del título se separa en forma de masa viscosa amorfa.

El tetrahidrofurano es separado por decantación, el clorhidrato es lavado con tetrahidrofurano y es suspendido en tetrahidrofurano anhidro. A la suspensión se añaden bajo

20 agitación un pequeño exceso de una solución de trietilamina en tetrahidrofurano. El clorhidrato de trietilamina formado es filtrado con succión, el filtrado es sometido a evaporación en vacío, y el aceite viscoso remanente es secado a fondo a 50°C en vacío. Rendimiento: 5,5 g (44% de la teoría).

De acuerdo con el Ejemplo 52 se prepararon:

25 Ejemplo 53

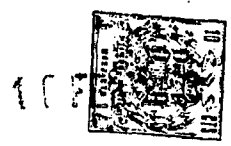
N,N'-bis-[(1-formamido-2,2,2-tricloro)etil]-1,3-propileno-  
diamina.

A partir de N-[(1,2,2,2-tetracloro)etil]-formamida y 1,3-propileno-

30 nodiamina. Rendimiento: 64% de la teoría; amorfo.

362717

3.2.69.



De acuerdo con el Ejemplo 28 se prepararon además:

Ejemplo 54

5 N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-trimetilacetamido-2,2,2-tricloro)etil $\sphericalangle$ -etilenodiamina.

A partir de N- $\sphericalangle$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\sphericalangle$ -trimetilacetamida y etilenodiamina. Rendimiento: 64% de la teoría; punto de descomposición: 170-174°C.

Ejemplo 55

10 N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-trifluoroacetamido-2,2,2-tricloro)etil $\sphericalangle$ -etilenodiamina.

A partir de N- $\sphericalangle$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\sphericalangle$ -trifluoroacetamida y etilenodiamina. Rendimiento: 74% de la teoría; punto de fusión: 125-128°C.

15 Ejemplo 56

N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\sphericalangle$ -2,2-dimetil etilenodiamina.

A partir de N- $\sphericalangle$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\sphericalangle$ -formamida y 1,2-diamino-1,1-dimetil-etano. Rendimiento 76% de la teoría; amorfo.

Ejemplo 57

20 N,N'-bis-bencil-N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\sphericalangle$ etilenodiamina.

A partir de N- $\sphericalangle$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\sphericalangle$ -formamida y N,N'-bis-bencil-etilenodiamina. Rendimiento: 90% de la teoría; amorfo. Punto de fusión, aproximadamente 50°C.

Ejemplo 58

30 N,N'-bis-bencil-N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\sphericalangle$ 1,3-propilenodiamina.

3.2.69.

362717



A partir de N- $\lrcorner$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\lrcorner$ formamida y N,N'-bis-bencil-1,3-propilenodiamina. Rendimiento: 92% de la teoría; amorfo; punto de fusión aproximadamente 60°C.

5 Ejemplo 59

N-metil-N,N'-bis- $\lrcorner$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\lrcorner$ etilenodiamina.

A partir de N-(1,2,2,2-tetracloro)-etil $\lrcorner$ formamida y N-metil-etilenodiamina. Rendimiento 51% de la teoría; siruposo.

10

Ejemplo 60

N-bencil-N,N'-bis- $\lrcorner$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\lrcorner$ 1,3-propilenodiamina.

A partir de N-bencil-1,3-propilenodiamina y N- $\lrcorner$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\lrcorner$ formamida. Rendimiento 90% de la teoría. Amorfo.

15

Ejemplo 61

N-n-cetil-N,N'-bis- $\lrcorner$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\lrcorner$ etilenodiamina.

20

A partir de N- $\lrcorner$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\lrcorner$ formamida y N-n-cetil-etilenodiamina. Rendimiento: 78% de la teoría; siruposo.

Ejemplo 62

N-n-octil-N,N'-bis- $\lrcorner$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)-etil $\lrcorner$ etilenodiamina.

25

A partir de N- $\lrcorner$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\lrcorner$ formamida y N-n-octiletilenodiamina. Rendimiento: 39% de la teoría; céreo.

Ejemplo 63

N-bencil-N,N'-bis- $\lrcorner$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\lrcorner$ eti-

30  
3.2.69.



lenodiamina.

A partir de N- $\sphericalangle$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\sphericalangle$ -formamida y N-bencil-etilenodiamina. Rendimiento: 92% de la teoría; amorfo.

5 Ejemplo 64

N,N'-bis-(para-clorofenil)-N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\sphericalangle$ -metilenodiamina.

A partir de N- $\sphericalangle$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\sphericalangle$ -formamida y bis-(para-cloroanilino)-metano. Rendimiento: 15% de la teoría; punto de descomposición: 174-178°C.

10

Ejemplo 65

N,N'-bis-(3,4-diclorofenil)-N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\sphericalangle$ -metilenodiamina.

A partir de N- $\sphericalangle$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\sphericalangle$ -formamida y bis-(3,4-dicloroanilino)-metano. Rendimiento: 21% de la teoría; punto de descomposición: 198-202°C.

15

Ejemplo 66

N,N'-bis-fenil-N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\sphericalangle$ -metilenodiamina.

A partir de N- $\sphericalangle$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\sphericalangle$ -formamida y bis-anilino-metano. Rendimiento: 20% de la teoría; punto de descomposición: 102-104°C.

20

Ejemplo 67

N,N'-bis-fenil-N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-trimetilacetamido-2,2,2-tricloro)-etil $\sphericalangle$ -metilenodiamina.

25

A partir de N- $\sphericalangle$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\sphericalangle$ -trimetilacetamida y bis-anilino-metano. Rendimiento: 33% de la teoría; punto de fusión: 126-129°C.

Ejemplo 68

N-(4-clorobencil)-N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)

30  
3.2.69.



etil7-etilenodiamina.

A partir de N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)etil7-formamida y N-(4-clorobencil)-etilenodiamina. Rendimiento: 89% de la teoría; amorfo.

5 Ejemplo 69

N-(2-clorobencil)-N,N'-bis- $\square$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)-etil7-etilenodiamina.

10 A partir de N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)etil7-formamida y N-(2-clorobencil)-etilenodiamina. Rendimiento: 70% de la teoría; amorfo.

Ejemplo 70

N-(3,4-diclorobencil)-N,N'-bis- $\square$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil7-etilenodiamina.

15 A partir de N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)etil7-formamida y N-(3,4-diclorobencil)-etilenodiamina. Rendimiento: 75% de la teoría; amorfo.

Ejemplo 71

N-(2,4-diclorobencil)-N,N'-bis- $\square$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil7-etilenodiamina.

20 A partir de N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)etil7-formamida y N-(2,4-diclorobencil)-etilenodiamina. Rendimiento: 94% de la teoría; amorfo.

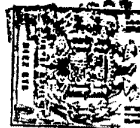
Ejemplo 72

25 N-alil-N,N'-bis- $\square$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil7-etilenodiamina.

A partir de N- $\square$ (1,2,2,2-tetracloro)etil7-formamida y N-alil-etilenodiamina. Rendimiento: 20% de la teoría; amorfo.

Ejemplo 73

30 N,N'-bis- $\square$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil7-metilenodia-  
3.2.69.



mina.

A 150 ml de tetrahidrofurano saturado con gas  $\text{NH}_3$ , se añade gota a gota bajo agitación una solución de 10,55 g (0,05 moles) de N- $\left[$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\right]$ -for  
 5 mamida en 20 ml de tetrahidrofurano. La mezcla es agitada durante 30 minutos a la temperatura ambiente y es filtrada. El filtrado es sometido a evaporación en vacío, el residuo es tratado con 20 ml de éter, quedando sin disolver pequeñas cantidades de di- $\left[$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)  
 10 ro)etil $\right]$ -amina (punto de fusión: 180-185°C; con descomposición). El filtrado sometido a evaporación proporciona, después de tratar con bencina, 95% de la teoría de (1-formamido-1-amino-2,2,2-tricloro)etano, de punto de fusión: 71-73°C.

15 5 g del compuesto precedente son disueltos en 150 ml de agua. Después de añadir 3 ml de solución de formalina al 35% se conserva durante 14 días a la temperatura ambiente, se filtra con succión la sustancia cristalina precipitada, y se recristaliza a partir de acetonitrilo. Rendimiento 69% de la teoría; punto de fusión: 145 -  
 20 147°C.

Ejemplo 74

N,N'-bis- $\left[$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\right]$ -etilenodiamina.

25 Una solución de 0,6 g (0,01 moles) de etileno diamina, 6,5 g (0,02 moles) de (1-formamido-1-ciclohexil-sulfonil-2,2,2-tricloro)etano y 2 g (0,02 moles) de trietilamina en 50 ml de tetrahidrofurano absoluto, es conservada durante 5 horas a la temperatura ambiente. El pre  
 30 cipitado formado es separado por filtración y el filtrado



es sometido a evaporación en vacío. A partir del residuo resinoso se puede aislar por tratamiento con cloruro de metileno 47% de la teoría de N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\sphericalangle$ -etilenodiamina.

5 (1-formamido-1-ciclohexilsulfonil-2,2,2-tricloro)etano fue preparado a partir de N- $\sphericalangle$ (1,2,2,2-tetracloro)etil $\sphericalangle$ -formamida y ciclohexilmercaptano pasando por el tioéter. (Rendimiento: 86% de la teoría; punto de fusión: 65-67°C) y subsiguiente oxidación con perhidrol  
10 (rendimiento 63% de la teoría; punto de fusión: 120 - 123°C).

Ejemplo 75

N,N'-bis- $\sphericalangle$ (1-formamido-2,2,2-tricloro)etil $\sphericalangle$ 1,4-butileno-  
diamina.

15 Análogamente al Ejemplo 74 a partir de 1,4-diaminobutano, (1-formamido-1-metilsulfonil-2,2,2-tricloro)etano y trietilamina. Rendimiento: 75% de la teoría (después de tratamiento con éter del producto crudo amorfo).

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Austria, el 23 de Enero de 1.968, bajo el número A 674/68 V/12e3 y 17 de Mayo de 1.968, bajo el número A 4795/68 V/12e3, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

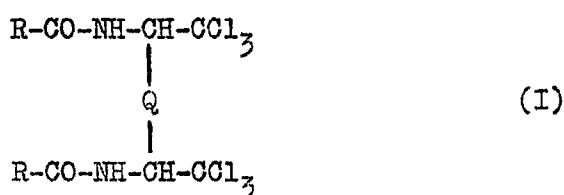
REIVINDICACIONES

24 Los puntos de invención propia y nueva que se  
3.2.69.

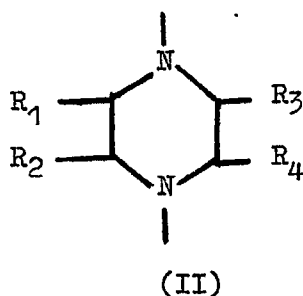


presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

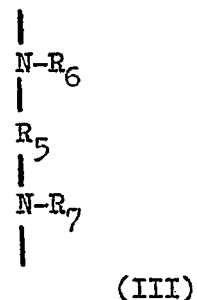
5 1.- Procedimiento para la preparación de agentes pesticidas que contienen uno o varios compuestos activos de fórmula general:



10 en la que R significa un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo inferior de cadena recta o ramificada, que puede estar sustituido por uno o varios átomos de halógeno; Q significa uno de los radicales:



y



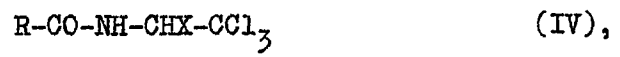
15 en que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan átomos de hidrógeno o radicales alcohilo inferior, y R<sub>1</sub> puede designar además un radical fenilo; R<sub>5</sub> representa un radical alcohileno de cadena recta o ramificada con 1 a 10 átomos de carbono y R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> significan átomos de hidrógeno, radicales alcohilo con 1 a 16 átomos de carbono, el radical alilo- ó

3.2.69.



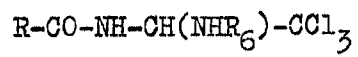
2-cianoetilo, el radical fenilo o el radical bencilo, que pueden estar sustituidos por uno o dos átomos de halógeno, caracterizado porque se transforma uno o varios compuestos de acuerdo con la fórmula I, de manera usual, con agentes auxiliares y vehículos usuales.

2.- Procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula I caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula



en la que X significa un radical fácilmente separable en forma de anión, con un compuesto de la fórmula H-Q-H.

3.- Procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula I, en los que Q significa el grupo  $-NR_6-CH_2-NR_6-$  ( $R_6$  y  $R_7$  iguales), caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula



con formaldehído.

4.- Procedimiento para la preparación de agentes pesticidas.

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

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

10 FEB 1969

Madrid,

P. A. *[Handwritten signature]*

G.D.S.  
3.2.69.

362717