

382951

PATENTE DE INVENCION

Le A 11.243-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SALES DE N-TRITIL-IMIDAZOLIO"

RECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C 07

SUBCLASE D _____

Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, ALEMANIA;

La presente invención se refiere a nuevas sales de N-tritil-imidazolio que tienen propiedades fungicidas, así como a un procedimiento para su preparación.

5.

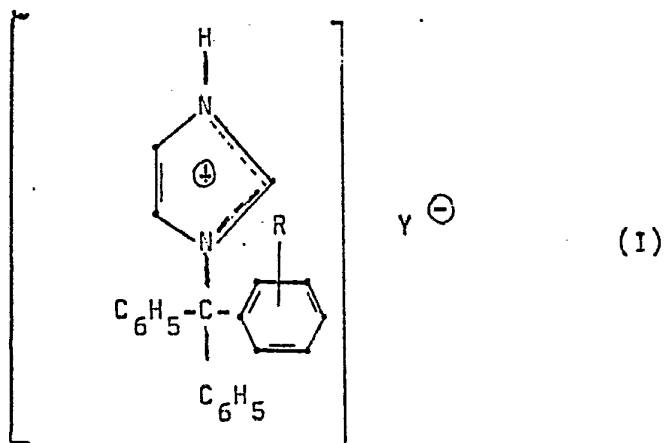
Ya se ha dado a conocer que determinados



27 FEB. 1934

N-tritil-imidazoles tienen propiedades fungicidas (compárese: Patente norteamericana No. 3.321.366).

Se ha encontrado que las nuevas sales de N-tritil-imidazolio de la fórmula

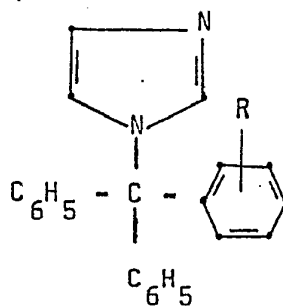


en la cual representan

20. R hidrógeno, halógeno, nitro, alquilamino, dialquila-
mino, alquilo, alcóxilo, alquilmercapto, alquilsul-
foxilo, alquilsulfonilo o halogenoalquilo de bajo
peso molecular e

Y un equivalente de un ácido inorgánico u orgánico,
tienen fuertes propiedades fungicidas.

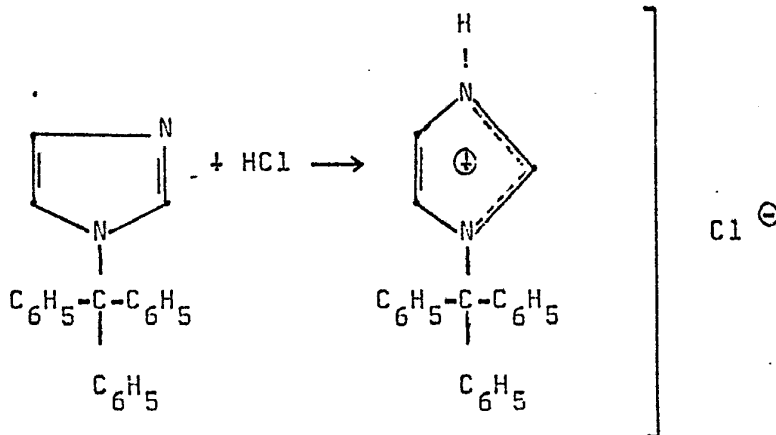
25. Además, se ha encontrado que las sales de
N-tritil-imidazolio de la fórmula (I) son obtenidas,
si tritil-imidazoles de la fórmula



10. en la cual R tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con ácidos inorgánicos u orgánicos.

15. Ha de considerarse manifiestamente sorprendente el hecho de que las sales de N-tritil-imidazolio según el invento, tienen un efecto fungicida considerablemente mayor que los N-tritil-imidazoles conocidos. Por ello, estas sustancias activas representan un enriquecimiento de la técnica.

20. El desarrollo de la reacción según el invento, puede ser apreciado del siguiente esquema de fórmulas para sustancias especiales de partida:



(III)

- Los N-tritil-imidazoles a aplicar como sustancias de partida, están caracterizados terminantemente para la precitada fórmula (II). En esta fórmula, R representa preferiblemente hidrógeno, fluor, cloro, bromo, nitro, alquilamino, dialquilamino con, cada vez, 1 a 4 átomos de carbono en los radicales alquilo, así como alquilo, alcóxilo, alquilmercapto, alquilsulfoxilo, alquilsulfonilo con, cada vez, 1 a 3 átomos de carbono en los radicales alquilo, y halógenalquilo con 1 a 3 átomos de carbono y 1 a 5 átomos de halógeno preferiblemente cloro y fluor.

25. Estos tritil-imidazoles son en parte conocidos, por ejemplo el tritil-imidazol y el p-clorofenil-bis-fenil-imidazol.

Los nuevos tritil-imidazoles mono-sustituidos pueden ser preparados del mismo modo que los ya conocidos.

30.



Los N-tritil-imidazoles de la fórmula (II) son obtenidos en forma particularmente ventajosa, si correspondientes halogenuros de tritilo se hacen reaccionar con imidazol en disolventes orgánicos polares inertes, tales como acetonitrilo, dimetilformamida y nitrometano, a temperaturas entre 0° y 100°C en presencia de agentes ligadores de ácidos, tales como trietilamina y piridina.

5. El cloruro de tritilo ya es conocido. Los halogenuros de tritilo mono-sustituídos ya son conocidos en parte. Los halogenuros de tritilo todavía desconocidos pueden ser preparados del mismo modo que los ya conocidos.

10. La preparación de los cloruros de tritilo mono-sustituídos puede ser efectuada por ejemplo como sigue: Primeramente se prepara, según los procedimientos usuales, el compuesto de Grignard del benceno mono-sustituído. El bromuro fenílico de benceno así obtenido se hace reaccionar entonces con benzofenona. El compuesto metálico-orgánico complejo obtenido es sometido a la hidrólisis, formándose el correspondiente carbinol [compárese: J. org. Chem. 7, 392 (1942)].

15. De los carbinoles pueden obtenerse los cloruros en forma sencilla, los carbinoles se hacen reaccionar con ácido clorhídrico anhidro o con cloruro de tionilo, siendo el grupo hidroxilo reemplazado por cloro [compárese: J. org. Chem. 7, 392 (1942)].

20. A continuación, se dan detalles ulteriores



27 FEB 1969

del procedimiento para la preparación de las sustancias activas según el invento:

En cuanto a los ácidos empleados como sustancias de partida, se trata de ácidos inorgánicos mono y polibásicos y de ácidos mono y policarboxílicos alifáticos orgánicos saturados o insaturados, así como de ácidos mono y policarboxílicos aromáticos. Estos ácidos orgánicos pueden llevar sustituyentes, preferiblemente grupos hidroxilo.

- 5.
10. Es conveniente emplear tales ácidos que de por sí no son fitotóxicos. Como es sabido, algunos ácidos orgánicos muy especiales tienen un efecto fitotóxico. A ellos pertenecen los ácidos fenoxibutíricos, los ácidos fenoxipropiónicos y los ácidos fenoxiacéticos sustituidos, tales como el ácido-2-metil-4-cloro-fenoxipropiónico y el ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético.
- 15.

Como ejemplos de los ácidos que son particularmente bien apropiados, sean mencionados en detalle: ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido láctico, ácido malónico, ácido succínico, ácido maléico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido benzóico y ácido salicílico.

20.

25. Para la reacción según el invento pueden emplearse diluyentes, A ellos pertenecen esencialmente: hidrocarburos clorados, tales como clorobenceno y tetracloruro de carbono; éteres, tales como éter dietílico, dioxano y tetrahidrofurano; nitrilos, tales como acetonitrilo; amidas, tales como di
- 30.



27

- metilformamida; sulfóxidos, tales como sulfóxido de dimetilo. Es conveniente emplear disolventes más fuertemente polares que en la forma mejor posible disuelven ambos componentes de reacción. Diluyentes
5. conteniendo agua son menos apropiados, en vista de que, debido al desdoblamiento hidrolítico de la ligadura de N-nitrilo, pueden ocurrir pérdidas. Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja a una temperatura entre -10° y $+60^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de entre 0° y 50°C .
- 10.

En la realización de la reacción, se aplica por cada mol de imidazol aproximadamente 1 mol de ácido. Los componentes de reacción son reunidos

15. en un disolvente que, después de la reacción, es eliminado parcial o totalmente por evaporación. A menudo, es conveniente agregar éter para promover la cristalización.

- Las sustancias activas según el invento muestran un fuerte efecto fungitóxico. Gracias a su
20. baja toxicidad para animales de sangre caliente, son apropiadas para combatir el crecimiento de hongos no deseados. Su muy buena compatibilidad con plantas altas permite su aplicación como agentes protectores de las plantas contra enfermedades provocadas por hongos.
- 25.

Las sustancias activas se prestan particularmente bien para combatir hongos fitopatógenos sobre partes de plantas encima del suelo, así como hongos fitopatógenos que atacan las plantas en el suelo.

30.



- Las sustancias activas tienen una potencia fungicida particularmente elevada contra los verdaderos hongos provocadores de mildiú de la familia de erisifaceos, por ejemplo contra los hongos de las especies *Erysiphe*, *Oidium* y *Podosphaera*. Sin embargo, las sustancias activas pueden ser aplicadas con buen éxito también para combatir otros hongos fitopatógenos, por ejemplo contra hongos provocadores de enfermedades en el arroz y en plantas de adorno,
- 5.
- Las sustancias activas tienen una buena eficacia contra *Piricularia oryzae*, *Pellicularia sasakii* y *Cochliobolus miyabeanus*, tres hongos provocadores de enfermedades en el arroz, así como contra *Cercospora musae*. Además, inhiben también el crecimiento de la *Phialospora cinerescens*, un hongo que ataca los claveles desde el suelo.
- 10.
- 15.

- Las sustancias activas se distinguen por una elevada eficacia en concentraciones muy bajas y por una compatibilidad particularmente elevada con las plantas. Por ello, dosis erróneamente excesivas pueden ser aguantadas sin más.
- 20.

- Las sustancias activas de acuerdo con el invento pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, vale de-
- 25.
- 30.



27 FEB 1964

- cir, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de utilizarse el agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración, como
5. disolventes líquidos, esencialmente: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol; disolventes fu
10. ertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; 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 de alquilo y arilo;
15. como agentes dispersantes, por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otros fungicidas inorgánicos u orgánicos y/o insecticidas.

25.

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 % y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 % y 90 % en peso.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, como formulaciones o como formas de

30.



aplicación preparadas de las mismas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en estado listo para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por pulverización, rociada, riego o distribución.

5. Las concentraciones de aplicación pueden variar dentro de límites muy amplios, Normalmente están entre aproximadamente 0,00001 % y 2%, preferiublemente entre 0,0001 % y 1 %. Si las sustancias activas son aplicadas según el procedimiento VUB (volumen ultra-bajo), los concentrados tenían concentrauciones de sustancia activa de entre 10 % y 60 %, preferiblemente de entre 20 % y 60 %.

Ejemplo A

15. Ensayo con *Podosphaera* (mildió de manzanos) / efecto protectorio.
Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona
Emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilaril-
-poliglicólico
20. Agua: 95,0 partes en peso.

25. Se mezcla la cantidad de sustancia activa requerida para la deseada concentración de sustancia 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 arriba citado.

30. Esta preparación líquida es rociada sobre manzanos jóvenes nacidos de semillas, en el estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, hasta que el líquido gotea de los mismos, Las plantas permanecen en el



27 FEB 1959

invernáculo durante 24 horas a 20°C y a una humedad relativa del aire de un 70 %. Subsiguientemente son inoculadas, por espolvoreo de conidias del hongo provocador del mildiú de manzanos (*Podosphaera Leucotricha* Salm.) y colocadas en un invernáculo de una temperatura de 21-23°C y de una humedad relativa del aire de aproximadamente 70 %.

- 5.
- A los 10 días a contar de la inoculación, se determina el ataque de los manzanos jóvenes en % del ataque de las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas.
- 10.

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

- 15.
- Las substancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:

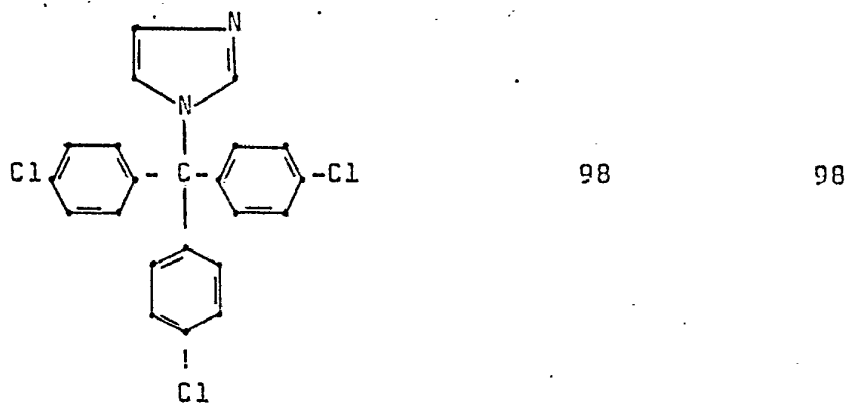
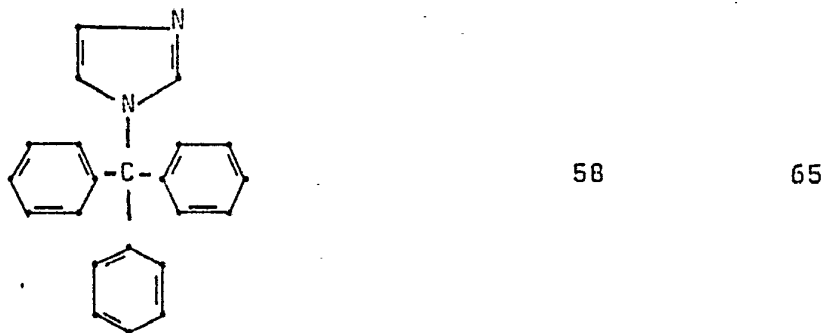


T A B L A

Ensayo con *Podospaera* / efecto protectorio

Substancia activa	ataque en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de substancia activa (en %) de
	0,0031 0,00156

conocidas:





27

Substancia activa	ataque en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de substancia activa (en %) de	
	0,0031	0,00156

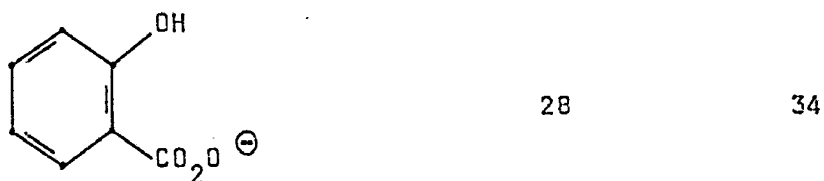
substancias activas según el invento, de la fórmula (I), en que R representa hidrógeno e Y tiene los siguientes significados

Cl [⊖]	40	43
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{COO}^{\ominus} \end{array}$	23	44
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{COO}^{\ominus} \end{array}$	34	24
$\begin{array}{c} \text{COO}^{\ominus} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	50	41



27 FEB 1964

Substancia activa	ataque en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de substancia activa (en %) de	
	0,0031	0,00156





Substancia activa

ataque en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de substancia activa (en %) de

0,0031

0,00156

substancias activas según el invento, de la fórmula (I), en que R e Y tienen los siguientes significados

Y	R		
Cl [⊖]	o-Cl	0	3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^{\ominus} \end{array}$	o-F	0	2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{COHO} \\ \\ \text{CO}_2^{\ominus} \end{array}$	m-F	5	16
Cl [⊖]	p-F	18	15
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{COHO} \\ \\ \text{CO}_2^{\ominus} \end{array}$	p-F	21	18



27 ENE 1969

Substancia activa	ataque en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de substancia activa (en %) de
	0,0031 0,00156

substancias activas según el invento, de la fórmula (I), en que R e Y tienen los siguientes significados:

Y	R		
	p-F	5	15
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	p-Cl	31	31
Cl^-	m-Cl	0	9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	m-Cl	0	16



Ejemplo B

Ensayo con Erysiphe

- Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona
- Emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilaril-
5. -poliglicólico
- Agua: 95,0 partes en peso.

10. Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la deseada 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 citado.

15. Esta preparación líquida es rociada sobre plantas jóvenes de pepinos (tipo Delikatess) en el estado de desarrollo de aproximadamente tres hojas, hasta que el líquido gotea de las mismas. Las plantas de pepinos permanecen para secarse en el invernáculo durante 24 horas. Entonces sobre las mismas, para su inoculación, se espolvorean conidias del hongo
20. Erysiphe polyphaga: Subsiguientemente, las plantas son colocadas en el invernáculo de una temperatura de 23-24°C y de una humedad relativa de aire de aproximadamente 75 %.

25. Al cabo de 12 días, se determina el ataque de las plantas de pepinos en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas. 0 % significa ningún ataque, 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél de las plantas testigos.

30. Las substancias activas, sus concentraciones



27

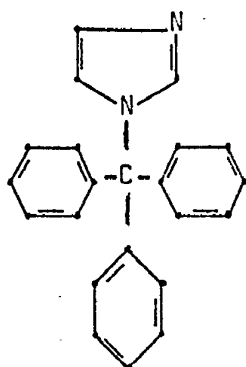
nes y los resultados surgen de la siguiente tabla:

T A B L A

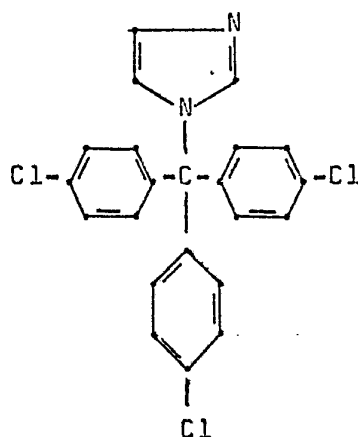
Ensayo con Erysiphe

Substancia activa	ataque en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la substancia activa de 0,00019 %
-------------------	--

conocidas:



35



100



Substancia activa

ataque en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la substancia activa de 0,00019 %

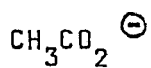
substancias activas según el invento, de la fórmula (I) en que R representa hidrógeno e Y tiene los siguientes significados:

Cl^{\ominus}	15
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{COO}^{\ominus} \end{array}$	0
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{COO}^{\ominus} \end{array}$	10
$\begin{array}{c} \text{COO}^{\ominus} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	10
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CO}_2^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	10

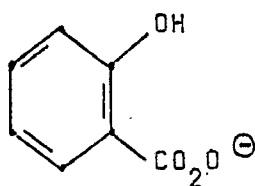


Substancia activa

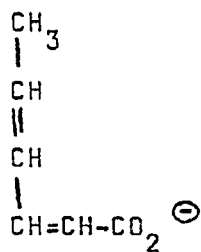
ataque en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la substancia activa de 0,00019 %



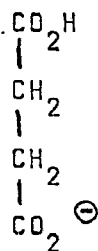
20



15



3



3



Substancia activa

ataque en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la substancia activa de 0,00019 %

substancias activas según el invento, de la fórmula (I), en que R e Y tienen los siguientes significados:

Y	R	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	o-F	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	m-F	7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	p-F	10
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	p-Cl	20
Cl^-	m-Cl	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	m-Cl	0



Ejemplo C

Ensayo con el crecimiento de micelios

Medio de cultivo empleado:

20 partes en peso de agar-agar

5. 30 partes en peso de extracto de malta

950 partes en peso de agua destilada

Proporción de disolvente a medio de cultivo:

2 partes en peso de acetona

100 partes en peso de medio de cultivo de agar-agar

10. Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la deseada concentración de substancia activa en el medio de cultivo, con la cantidad indicada del disolvente. El concentrado es mezclado a fondo, en la proporción indicada, con el medio de cultivo líquido enfriado hasta 42°C, y es vertido en placas de Petri de 9 cm de diámetro. Además, se preparan placas testigos sin la adición del preparado al medio de cultivo.

20. Una vez enfriado y solidificado el medio de cultivo, las placas son inoculadas con las especies de hongos indicadas en la tabla y son sometidas a la incubación a aproximadamente 21°C.

25. La evaluación es efectuada, según la velocidad de crecimiento de los hongos, al cabo de 4 a 10 días. En la evaluación, se compara el crecimiento radial de los micelios en los medios de cultivo tratados con el crecimiento de los mismos en el medio de cultivo testigo. La clasificación del crecimiento de los hongos se hace con los siguientes índices:

30.



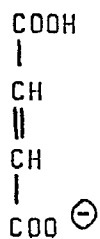
- 0 ningún crecimiento de los hongos
- 1 inhibición muy fuerte del crecimiento
- 2 inhibición mediana del crecimiento
- 3 inhibición débil del crecimiento
- 5. 4 crecimiento igual al testigo no tratado.

Las substancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:

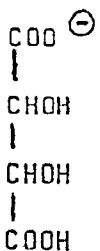
27 FEB 1969

hongos

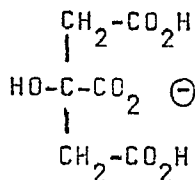
Substancias activas	Concentración de la substancia activa ppm	piricularia	oryzae	phialophora	cinereoscens	pellicularia	sasakii	Cercospora musae	Cochliobolus miyabeanus
---------------------	---	-------------	--------	-------------	--------------	--------------	---------	------------------	-------------------------



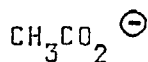
10 0 0 2 0 2



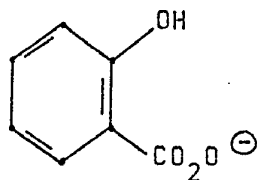
10 0 0 2 0 2



10 0 0 2 0 1



10 0 0 3 0 2



10 0 0 3 0 2



27

Ejemplo 1

Lactato de N-trifenil-metil-imidazolio:

- 31 g de N-tritil-imidazol son disueltos por calentamiento en acetonitrilo; subsiguientemente se agregan 10 g (0,11 moles) de ácido d,l-láctico. El residuo que queda después de la eliminación del disolvente por destilación, se hace cristalizar cubriéndolo con una capa de éter; se lava el cristalizado con éter y se lo seca. Rendimiento: 40 g de un polvo de cristales incoloros del P.f. = 170-180°C.

Ejemplo 2

Cloruro de N-trifenil-metil-imidazolio.

- Se disuelven 31 g de N-tritil-imidazol en 400 ml de tetracloruro de carbono y subsiguientemente a la temperatura ambiente se introduce ácido clorhídrico gaseoso. Con ésto, al cabo de algún tiempo, el hidrocioruro se precipita y es recogido por succión. Se lo recristaliza en aceto y éter (1 : 1). Rendimiento: 33 g de cristales incoloros del P.f. = 141°C.

Ejemplo 3

Cloruro de 1-(p-clorofenil-bisfenilmetil)-imidazolio

- Se disuelven 20 g de 1-(p-clorofenil-bisfenilmetil)-imidazol en 250 ml de tetracloruro de carbono. A la temperatura ambiente se introduce ácido clorhídrico gaseoso, hasta que hayan sido absorbidos aproximadamente 1,5 equivalentes de ácido clorhídrico. Con ésto, el hidrocioruro se precipita y, después de un reposo de dos horas, es recogido por succión, lavado con CCl_4 y secado.



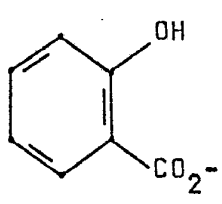
27 ENE. 1981

Rendimiento: 22 g de un polvo de cristales incoloros del P.f. = 128 - 130°C.

En forma análoga se preparan las siguientes substancias correspondientes a la fórmula (I):



27

No.	Y	R	P.f. °C
4	$\begin{array}{c} \text{OH} \text{ OH} \\ \quad \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}_2^- \end{array}$	H	174-180
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CO}_2^- \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	H	138-145
6	CH_3CO_2^-	H	231
7	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \quad (\text{cis}) \\ \text{CH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	H	106-117
8		H	160-169
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2^- \end{array}$	H	158-169

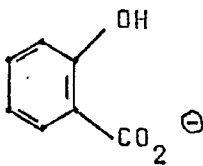


27

No.	Y	R	P.F. °C
10	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	H	188-189
11	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \quad (\text{trans}) \\ \text{CH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	H	200-206
12	Cl^\ominus	o-Cl	159
13	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^\ominus \end{array}$	o-F	120
14	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^\ominus \end{array}$	m-F	110
15	Cl^\ominus	p-F	110



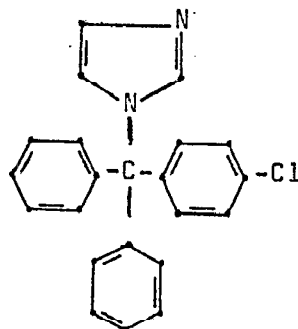
27 FEB 1969

No.	Y	R	P.f. °C
16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	p-F	95
17		p-F	80
18	Cl^-	p-Cl	128-130
19	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	p-Cl	90
20	Cl^-	m-Cl	153-155
21	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CO}_2^- \end{array}$	m-Cl	80- 90



Preparación de las sustancias de partida.

1-(p-clorofenil-bisfenil-metil)-imidazol



- 13,6 g (0,2 moles) de imidazol se disuelven en 200 ml de acetonitrilo seco y se agrega una solución de 31,4 g (0,1 mol) de cloruro de p-clorofenil-bisfenil-metil en 50 ml de dimetilformamida.
15. Se calienta durante 3 horas a 80°C, se clarifica con carbón activo, se elimina el disolvente por destilación y se elimina el hidrocloreuro de imidazol por digestión del residuo con agua. Después del secamiento, se recristaliza en nafta ligera.
20. Rendimiento: 31 g de un polvo de cristales incoloros del P.f. = 139 - 140°C.

Preparación del cloruro de p-clorofenil-bisfenil-metilo, requerido como sustancia de partida.

25. 205 g de bromobenceno y 29 g de magnesio se hacen reaccionar en un litro de éter para formar bromuro fenílico de magnesio y a éste se agregan gota a gota 216 g de p-clorobenzofenona disueltos en un litro de benceno y se agita durante 24 horas.
30. Subsiguientemente se somete la mezcla de reacción a



- la hidrólisis con ácido clorhídrico diluído, se remueve la capa de disolvente, se seca y se destila. Se obtienen 306 g de p-clorofenil-bisfenil carbinol, que se recoge en un litro de benceno; se agregan 50 g de cloruro de calcio y en la solución se introduce ácido clorhídrico gaseoso hasta la saturación. El producto oleoso obtenido después de la eliminación del disolvente, se cristaliza al cabo de algún tiempo. Por filtración a succión intensiva se obtienen 220 g de cloruro de p-clorofenil-bisfenil-metilo del P.f. = 88°C.

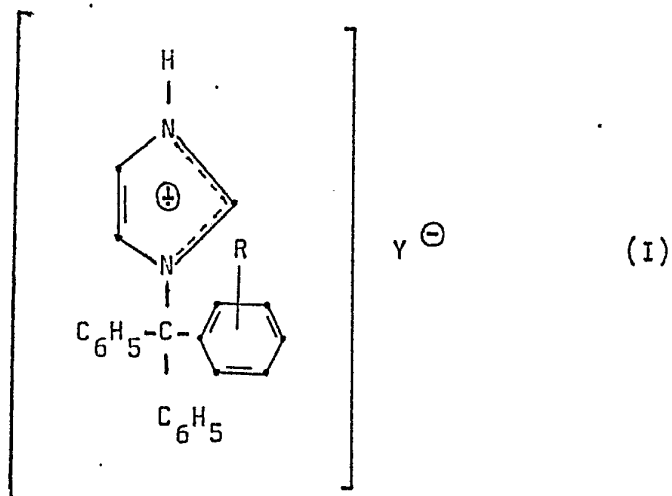
N O T A

- 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 29 de enero de 1968, y bajo el número P 16 70 977.6; 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 OBTENCION DE SALES DE N-TRITIL-IMIDAZOLIO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de sales de N-tritil-imidazolio de la fórmula general:

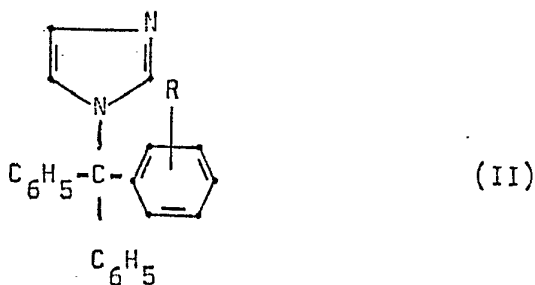
30.



27 E.C.



15. en la cual representan R hidrógeno, halógeno, nitro, alquilamino, dialquilamino, alquilo, alcoxi, alquilmercapto, alquilsulfoxilo, alquilsulfonilo o halogenoalquilo de bajo peso molecular, e Y un equivalente de un ácido inorgánico u orgánico, caracterizado por que tritil-imidazoles de fórmula



en la cual R tiene el significado anteriormente indicado, se hacen reaccionar con ácidos inorgánicos u orgánicos.

30. 2ª.- Procedimiento para la obtención de sales de N-tritil-imidazolio; tal y como queda sus-



tancialmente describió en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 FEB 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBO Y MODEY
Por el Firmante F. Hernández Ruiz