

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 252-Sp.



Memoria Descriptiva

363007

sobre:

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MEDIO FUNGITOXICO "

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
MATERIA 01
SUBCLASE N

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

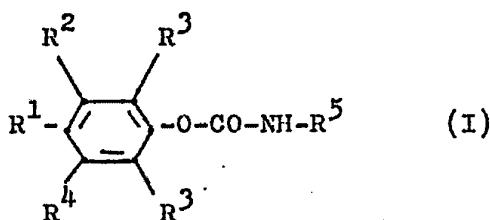
La presente invención se refiere a nuevos carbamatos de O-halogenofenilo que tienen propiedades fungitóxicas, así como a procedimientos para su preparación.

5. Ya se ha dado a conocer que triclorometil-



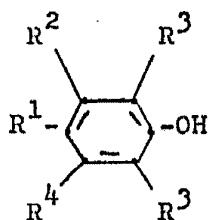
mercapto-compuestos, particularmente la N-triclorometiltiotetrahidro-ftalimida, pueden ser utilizados como sustancias activas fungicidas (Patente alemana No. 912.290).

5. Se ha encontrado que los nuevos carbamatos de O-halogenofenilo de la fórmula



15. en la cual representan R^1 bromo o yodo, R^2 cloro, bromo, yodo, fluor, trifluormetilo, alquilo de bajo peso molecular, acilamino, carboxilalquilo o dialquillaminocarbino, R^3 cloro, bromo, yodo o hidrógeno, bajo la condición de que por lo menos un R^3 representa halógeno, R^4 hidrógeno, cloro, bromo, yodo o fluor, bajo la condición de que R^4 representa halógeno solamente, si R^2 no significa cloro o bromo, R^5 alquilo con
20. 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido por halógeno, ciano, alcoxilo, carboxialcoxilo, cicloalquilo y/o nitro; hidroxilo, cicloalquilo, alqueno, halogenoalqueno, aralquilo o arilo eventualmente sustituido y, además, alqueno o arileno, estando la
25. segunda valencia ligada por el mismo radical según la fórmula (I) que la primera valencia, tienen fuertes propiedades fungitóxicas.

- Además, se ha encontrado que se obtienen los carbamatos de O-halogenofenilo de la fórmula (I), si
30. (a) fenoles de la fórmula



(II)

5.

en la cual R¹ a R⁴ tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con isocianatos de la fórmula



10.

en la cual R⁵ tiene el significado arriba indicado, o si (b) de fenoles de la fórmula (II), en una primera etapa, con un exceso de fosgeno se preparan los ésteres de ácido clorofórmico y, en una segunda etapa, los ésteres halogenofenílicos de ácido clorofórmico

15.

se hacen reaccionar con aminas de la fórmula general



20.

en la cual R⁵ tiene el significado arriba indicado, o si, (c) en una primera etapa, se hacen reaccionar fenoles de la fórmula (II) con la cantidad aproximadamente equimolar de fosgeno para formar los correspondientes carbonatos de bis-halogenofenilo y, en una etapa subsiguiente, se hacen reaccionar los carbonatos de bis-halogenofenilo con aminas de la fórmula

25.

(IV).

Sorprendentemente, las sustancias activas según el invento, tienen una eficacia fungitóxica mayor que la N-triclorometiltio-tetrahidroftalimida.

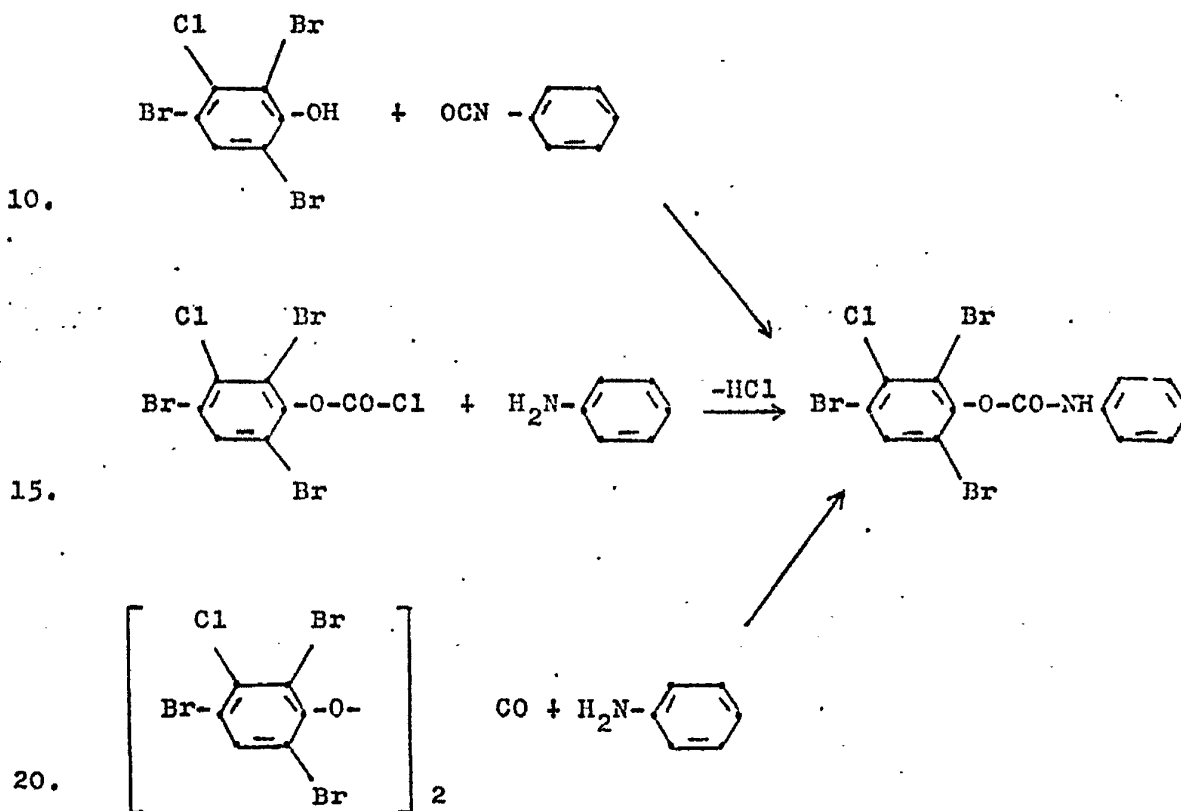
30.

Si se aplican, por ejemplo, según el procedimiento (a), 3-cloro-2,4,6-tribromofenol e isociana-



to de fenilo o, según el procedimiento (b), el éster de ácido 3-cloro-2,4,6-tribromofenilclorocarbónico y anilina o, según el procedimiento (c) carbonato de bis-(3-cloro-2,4,6-tribromofenilo) y anilina, el desarrollo de las reacciones puede re-

5. presentarse por el siguiente esquema:



(V)

25. Las sustancias de partida a emplear ya son conocidas y están caracterizadas terminantemente por las fórmulas (II), (III) y (IV) arriba reproducidas. En estas fórmulas, R² representa preferiblemente cloro, bromo, yodo, fluor, trifluorometilo, alquilo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 a 5 átomos de carbono y dialquil-

30. amino carbonilo con 3 a 7 átomos de carbono. R⁵ representa



- preferiblemente radicales alquilo con 1 a 6 átomos de carbono que pueden estar sustituidos por cloro, bromo, fluor, ciano, alcóxilo con 1 a 4 átomos de carbono, carboxialcoxilo con 2 a 5 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono y/o nitro. Además, R⁵ representa preferiblemente hidroxilo, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, alqueno con 2 a 3 átomos de carbono, halogenoalqueno con 2 a 3 átomos de carbono y 1 a 5 átomos de halogeno, preferiblemente
5. cloro, bromo y fluor, fenilalquilo con 1 a 3 átomos de carbono en el radical alquilo y fenilo eventualmente sustituido, particularmente halogenofenilo. R⁵ representa, además, fenileno y alqueno con 1 a 6 átomos de carbono.
- 10.
15. Como ejemplos de los fenoles a reaccionar sea citados:
- 3-metil-2,4,6-tribromofenol, 3-metil-4-bromo-2,6-diiodofenol, 3-cloro-2,4-dibromofenol, 3-cloro-4,6-dibromofenol, 3-cloro-2,4-dibromo-6-yodofenol, 3,6-dicloro-2,4-dibromofenol, 3,6-dicloro-2,4-diiodofenol, 2-cloro-4,5,6-tribromofenol, 2,4,5,6-tetrabromofenol, 2-yodo-4,5,6-tribromofenol, 3-fluor-2,4,6-tribromofenol, 3-fluor-2,4,6-triiodofenol, 3-acetilamino-2,4,6-tribromofenol, éster metílico de ácido 3-hidroxi-2,4,6-tribromobenzóico, dimetilamida de ácido 3-hidroxi-2,4,6-tribromobenzóico y 2-cloro-4,6-dibromo-5-trifluormetilo.
- 20.
- 25.

- Como ejemplos de las aminas, respectivamente de los isocianatos a reaccionar sean citados: metil-,
30. etil-, isopropil-, propil-, butil-, isobutil-, 2-butil-,



- n-pentil-, n-hexil-, 2-etil-hexil-, u-octil-, -ciano-pentil-, 6-cloro-n-hexil-, metoximetil-, etoximetil-, propoximetil-, butoximetil-, isobutoximetil-, 3-metoxipropil-, 3-propoxipropil-, 3-butoxipropil-, ciclohexil-, 4-metilciclohexil-, alil-, 3-cloroalil-, benzil-, α -naftilmetil-, β -feniletil-, fenil-, pentaclorofenil-, m-tolil-, p-isopropoxifenil-, hexameten-1,6-bis-, p-fenilen-bis-, naftilen-1,5-bis-, p,p'-difenilmetan-bis- o toluilen-2,4-bis-isocianato, respectivamente -amina.

- El procedimiento según (a) es llevado a cabo convenientemente en presencia de disolventes orgánicos inertes dentro de un margen de temperatura de -50° a $+120^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de 0° a 60°C , pudiendo agregarse sustancias básicas, preferiblemente aminas terciarias, tales como trietilamina, piridina, dimetilciclohexilamina, dimetilaniлина y dimetilbencilamina como catalizadores. Los carbamatos resultantes compuestos que se cristalizan bien y que son susceptibles de descomponerse a una temperatura elevada, en la mayoría de los casos, ya encima de 100°C , de modo que, en la mayoría de los casos, no pueden obtenerse puntos de fusión definidos.

- En el caso del procedimiento (b), en la primera etapa, los fenoles son tratados con fosgeno en un disolvente inerte en presencia de una base ligandera de ácido clorhídrico gaseoso, tal como dimetilaniлина, piridina, trietilamina, dimetilciclohexilamina o dimetilbencilamina dentro de un margen de temperatura entre aproximadamente -70° y $+100^{\circ}\text{C}$, preferiblemente

7 MAR



- te de entre -30° y $+20^{\circ}\text{C}$, o bien a una mezcla consistente en el fenol a tratar con fosgeno, en agua y en un disolvente inmiscible con agua, se agrega fosgeno y una base ligadora de ácido clorhídrico, preferiblemente lejía alcalina y se mantiene la temperatura entre el punto de congelación de la solución acuosa y aproximadamente $+50^{\circ}\text{C}$, aplicándose el fosgeno y la base convenientemente en exceso para obtener un rendimiento más alto posible en éster halogenofenílico de ácido clorocarbónico.
- 5.
- 10.

- En la segunda etapa según (b), el éster halogeno-fenílico de ácido clorocarbónico se hace reaccionar con la amina en presencia de un disolvente orgánico inerte en ausencia de agua dentro de un margen de temperatura de entre aproximadamente -100° y $+50^{\circ}\text{C}$ o en presencia de agua y de un disolvente orgánico inerte inmiscible con agua a una temperatura que está entre el punto de congelación de la solución acuosa y aproximadamente $+50^{\circ}\text{C}$, aplicándose amina en exceso
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

En cuanto al procedimiento (c), en una pri-



- mera etapa, se hacen reaccionar 2 moles de fosgeno con aproximadamente 1 mol de fosgeno en presencia de una amina terciaria en exceso, como arriba se ha indicado, a temperaturas entre -50° y $+150^{\circ}\text{C}$ en un disolvente orgánico inerte o bien se trabaja en suspensión acuosa o en una mezcla mono o bifásica de agua y de un disolvente orgánico inerte bajo adición de una amina terciaria o de un agente aceptor inorgánico de ácidos y de una cantidad catálica de una amina terciaria a una temperatura entre el punto de congelación de la solución acuosa y aproximadamente $+100^{\circ}\text{C}$. En la segunda etapa del procedimiento, se trabaja convenientemente en presencia de disolventes orgánicos inertes a temperaturas entre $+50^{\circ}$ y $+100^{\circ}\text{C}$.
5. La elaboración de los productos de reacción según los procedimientos (a), (b) y (c) es efectuada de acuerdo con métodos usuales.
10. Como disolventes orgánicos inertes entran en consideración, por ejemplo: hidrocarburos, tales como nafta y benceno; hidrocarburos clorados, tales como cloruro de metileno, cloruro de etileno, tetracloruro de carbono y diclorobenceno; éteres, tales como éter dietílico, éter dibutílico y dioxanos; cetonas, tales como acetona, ciclohexanona y metiletilcetona, así como acetonitrilo y dimetilformamida.
15. Las sustancias activas según el invento tienen un efecto fungitóxico fuerte y se distinguen por un espectro de acción amplio. Su baja toxicidad para animales de sangre caliente y su buena compatibilidad con plantas altas permiten su aplicación como
- 20.
- 25.
- 30.



agentes protectores de las plantas contra enfermedades provocadas por hongos. No dañan las plantas cultivadas en las concentraciones necesarias para combatir hongos. Los agentes fungitóxicos en la protección de plantas son aplicados para combatir hongos de las más diversas clases, tales como arquimicetos, ficomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y Fungi imperfecti.

Las sustancias activas de acuerdo con la invención, pueden ser aplicadas contra hongos parasitarios sobre partes de plantas que se encuentran encima del suelo, hongos provocadores de traqueomicosis, que atacan las plantas desde el suelo, hongos transferibles por semillas, así como hongos que habitan en la tierra.

Gracias a las mencionadas propiedades, las sustancias activas según el invento, pueden ser aplicadas también con éxito contra tales enfermedades provocadas por hongos, las cuales hasta ahora tenían que combatirse con agentes fungicidas que contienen arsénico y mercurio.

Las sustancias activas comprobaron ser particularmente eficaces en la lucha contra enfermedades del arroz. Así, muestran un efecto excelente contra los hongos *Piricularia oryzae* y *Pellicularia sasakii*, de modo que pueden ser aplicadas para combatir a la vez estas dos enfermedades. Esto significa un progreso esencial, en vista de que contra estos dos hongos hasta ahora tenían que aplicarse agentes fungicidas de distintos grupos químicos. Sorprendentemente, las sustancias activas muestran no solamente un efecto protector, sino también un efecto curativo.



Las sustancias activas, sin embargo, actúan también contra otros hongos que atacan las plantas de arroz y otras plantas cultivadas, tales como *Cochliobolus miyabeanus*, *Mycosphaerella musicola*, *Cercospora personata*, *Botrytis cinerea* y especies *Alternaria*, especies de *Venturia* (hongos provocadores de la costra de manzanos y perales), *Plasmopara viticola*. Los compuestos según la invención, además, muestran un efecto muy marcado contra verdaderos hongos provocadores de mildiú, tales como *Podosphaera Leucotricha* (mildiú de manzanos) y *Erysiphe polyphaga* (mildiú de pepinos).

Las sustancias activas según el invento pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, 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. En el caso de utilizarse el agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración, como 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 fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales na-



- turales, tales como caolines, arcillas, talco y creta; 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; como agentes dispersantes, por ejemplo lignina, lejía de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 5.
10. Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.
15. Las formulaciones contienen, por lo general, entre 0,1 % y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 % y 90 % en peso.
20. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, como formulaciones o como formas de 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 rociada, pulverización, espolvoreo, distribución, riego, desinfección e incrustación.
25. Las concentraciones de las sustancias activas en las preparaciones listas para el uso, pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,001 y 100 %, preferiblemente entre 0,05 % y 10 %.

Ejemplo A

30. Ensayo con Piricularia y Pellicularia



Disolvente: 4 partes en peso de acetona

Agente dispersante: 0,05 partes en peso de oleato de sodio

Agua: 95,75 partes en peso

5. otros aditivos: 0,20 partes en peso de gelatina

Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la concentración deseada de la 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 los citados aditivos.

10.

Esta preparación líquida es rociada sobre dos lotes cada uno de 30 plantas de arroz de 2 a 4 semanas de edad, hasta que el líquido gotea de las mismas. Hasta su secamiento, las plantas permanecen en un invernáculo a una temperatura de 22 a 24°C y a una humedad relativa del aire de aproximadamente 70 %. Entonces un lote de las plantas es inoculado con una suspensión acuosa de 100 000 a 200 000 esporos / ml de *Piricularia oryzae*. El otro lote de las plantas es infestado con *Pellicularia sasakii* cultivada sobre un medio de cultivo de agar-agar y extracto de malta y es sometido a la incubación a 28-30°C y a una humedad relativa del aire de 100 %.

15.

20.

25.

Al cabo de 5 a 8 días a contar de la inoculación, se determina el ataque de todas las hojas existentes en el momento de la inoculación con *Piricularia oryzae* en % del ataque de las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas. Al cabo del mismo tiempo, se determina en las plantas infestadas con

30.



Pellicularia sasakii el ataque de la vaina de las hojas también en relación a las plantas testigos no tratadas, pero también infestadas. 0 % significa ningún ataque, 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél de las plantas testigos.

5.

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

Ensayo adicional / efecto fungicida curativo.

10. Para determinar el efecto fungicida curativo, se repite el ensayo precedentemente descrito, en el cual, sin embargo, las sustancias activas no son aplicadas antes, sino 16 horas después de la inoculación.

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



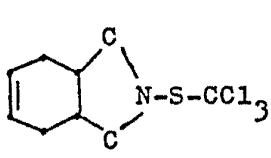
Tabla

Ensayos con Piricularia (a) y con Pellicularia (b)

pr = protectivo; Kur = curativo

Substancia activa ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas a una concentración de la subs.act. de 0,05 %

a) Piricularia b) Pellicularia
oryzae sasakii

	a) Piricularia oryzae	b) Pellicularia sasakii
O		
"		
	pr. 25 kur. 100	100
"		
O		
(conocida)		
(1)	pr. 0	
(5)	pr. 0	
(6)	pr. 0 kur. 16	0
(7)	pr. 0	0
(8)	pr. 0 kur. 13	0
(9)	pr. 0 kur. 29	50
(10)	pr. 8	
(11)	pr. 17	33
(12)	pr. 0 kur. 21	
(13)	pr. 5 kur. 9	
(17)	pr.	14
(18)	pr. 0	0
(20)	pr. 0 kur. 19	
(21)	pr. 23	
(22)	pr.	25
(23)	pr. 0	0



Ejemplo B

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 del disolvente al 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 concentración deseada de la substancia activa en el medio de cultivo, con la cantidad indicada del disolvente. Se mezcla a fondo el concentrado en la citada proporción con el medio de cultivo líquido enfriado hasta 42°C y se vierte éste en placas de Petri de 9 cm de diámetro. Además, se preparan placas sin adición del preparado fungicida.
- 15.

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

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

MAR. 1969

- 0 ningún crecimiento de hongos
- 1 inhibición muy fuerte del crecimiento
- 2 inhibición mediana del crecimiento
- 3 inhibición débil del crecimiento
- 5. 4 crecimiento igual que en las placas testigos

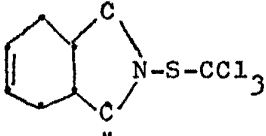
Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:



Tabla

Ensayo con el crecimiento
de micelios

H o n g o s

Substancias activas	concentra- ción de la subst.act. ppm	Peri- cula- ria oryzae	Pelli- cula- ria sasakii	Coch- liobo- lus mi- yabeanus	Fusa- rium dianthi	Cer- cospo- ra musae
0						
"						
	10	1	4	4	3	2
0 (conocida)						
(2)	10	0	3			
(3)	10	0	3			
(5)	10	0	1			2
(6)	10	0	0	1	2	2
(7)	10	0	1	3		
(8)	10	0	0	3		1
(9)	10	0	1	3	3	2
(10)	10	0	1			
(11)	10	0	1	2		1
(12)	10	0	1	3		0
(13)	10	0	2	3		1
(14)	10	0	1	2		1
(15)	10	0	1	3		
(16)	10	0	0	0	2	2
(17)	10	0	0	1	2	0
(18)	10	0	0	2	3	0
(19)	10	0	0	1	1	0
(20)	10	0	1			1
(21)	10	0	1	2	1	0
(22)	10	0	1	2	2	0
(23)	10	0	1	2		0



Ejemplo C

Ensayo con Fusicladium (costra de manzanos) / efecto
protectivo

Disolvente: 4,7 partes por peso de acetona

5. Emulsivo: 0,3 partes por peso de éter alquilarii-
poliglicólico

Agua: 95 partes por peso

10. Se mezcla la cantidad de substancia activa
necesaria para la concentración deseada de la substan-
cia 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 ci-
tado aditivo.

15. Esta preparación líquida es rociada sobre
manzanos jóvenes nacidos de semillas del estado de de-
sarrollo de 4 a 6 hojas, hasta que el líquido gotea
de los mismos. Las plantas permanecen en el invernácu-
lo durante 24 horas a 20°C y a una humedad relativa
del aire de 70 %. Subsiguientemente son inoculadas con
20. una suspensión acuosa de conidias del hongo provocador
de la costra de manzanos (*Fusicladium dendriticum* Fuck)
y sometidas a la incubación durante 18 horas en una
cámara húmeda a 18 - 20°C y a una humedad relativa del
aire de 100 %.

25. Entonces las plantas son colocadas nuevamen-
te en el invernáculo por 14 días.

30. A los 15 días a contar de la inoculación, se
determina el ataque de los manzanos jóvenes en % del
ataque de las plantas testigos no tratadas, pero tam-
bién inoculadas.



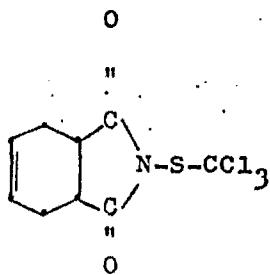
0 % significa ningún ataque, 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél de las plantas testigos.

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

Tabla

Ensayo con Fusicladium / efecto protectorio

Substancia activa	ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas a una concentración de subs.activa (en %) de	
10.	0,0062	0,0031
15.	25	38
(6)	0	0
(7)	1	6
20. (20)	0	3
(8)	3	15
(9)	0	0
(13)	2	3
(14)	3	5



(conocida)



Ejemplo D

Ensayo con *Podosphaera* (mildíu de manzanos) / efecto
protectivo

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

5. Emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilaril-
poliglicólico

Agua: 95 partes en peso

10. Se mezcla la cantidad de sustancia activa
necesaria para la concentración deseada de la substan-
cia 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 ci-
tado aditivo.

15. Esta preparación líquida es rociada sobre
manzanos jóvenes nacidos de semillas del estado de de-
sarrollo de 4 a 6 hojas, hasta que el líquido gotea
de los mismos. Las plantas permanecen en el invernácu-
lo durante 24 horas a 20°C y a una humedad relativa
del aire de 70 %. Subsiguientemente son inoculadas por
20. espolvoreo con conidias del hongo provocador del mil-
diú 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 aproxima-
damente 70 %.

25. 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 tam-
bién inoculadas.

30. 0 % significa ningún ataque, 100 % significa
que el ataque es exactamente igual a aquél de las plan-



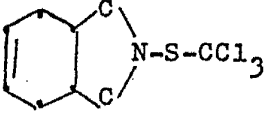
tas testigos.

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

Tabla

5. Ensayo con Podosphaera / efecto protectorio

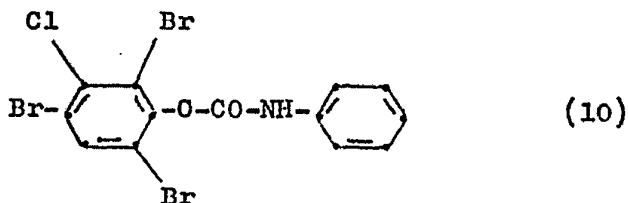
Sustancia activa	ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas a una concentración de subs. act. (en %) de	
	0,025	0,0062

	O		
	"		
10.		100	100
	"		
	O		
15	(conocida)		
	(6)	0	1
	(7)	0	5
	(20)	0	51
20.	(8)	8	14
	(9)	0	16
	(13)	0	43
	(14)	16	54



Ejemplo 1

5.



10.

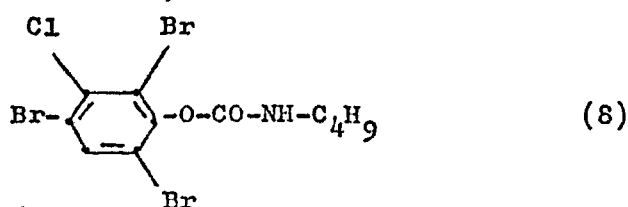
A 36,5 g de 3-cloro-2,4,6-tribromofenol (0,1 mol), 10 ml de tolueno y 11 ml de piridina se agregan gota a gota 12 g de isocianato de fenilo (0,1 mol), disueltos en 10 ml de tolueno. Se mantiene durante 4 horas una temperatura de 40°C, se diluye con 200 ml de éter de petróleo y con agua, se recogen por succión los cristales formados, se lava con ácido acético fuertemente diluido y con agua y se seca a 70°C en el vacío.

15.

Rendimiento: 38,5 g (= 79,5 % de la teoría) de éster 3-cloro-2,4,6-tribromo-fenilico de ácido N-fenil-carbámico; P.f. = 141°C.

Ejemplo 2

20.



25.

En una mezcla de 1065 g de 3-cloro-2,4,6-tribromofenol (2,91 moles), de 2,5 litros de cloruro de metileno, así como de 2 litros de agua a aproximadamente 0°C y bajo agitación rápida se introducen 320 g de fosgeno (3,24 moles) y al mismo tiempo se agregan gota

30.



a gota 167 g de hidróxido de sodio disueltos en 2 litros de agua. Se separan las fases, se seca la fase orgánica con cloruro de calcio y se destila.

Rendimiento: 1148 g de éster de ácido 3-cloro-2,4,6-tribromo-fenil-clorocarbónico (= 92 % de la teoría);
5. P.e. = 120°C/0,2 mm Hg hasta 132°C/0,35 mm Hg.

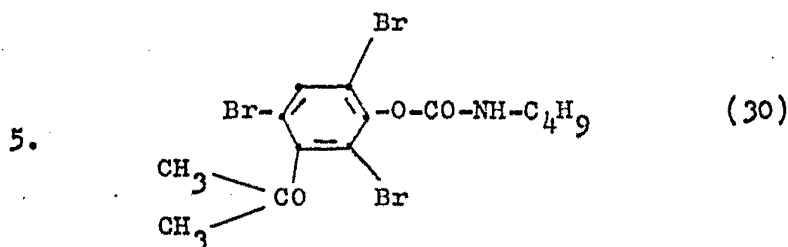
A una solución de 944,5 g de éster de ácido 3-cloro-2,4,6-tribromofenil-clorocarbónico (2,21 moles) disueltos a -20°C en 2 litros de acetona, se agregan gota a gota dentro de 70 minutos 324 g de n-butylamina (4,42 moles) diluidos con 1,5 litros de acetona de -20°C. Finalmente se diluye la mezcla de reacción con 3,1 kg de agua y se recoge por succión el carbamato que se ha separado, y se lo lava con
10. 200 g de acetona al 50 % y con agua. Se disuelve el carbamato rápidamente en 2 litros de acetona en ebullición, se separa la solución por filtración, del carbonato de clorotribromofenilo formado y se mezcla la solución separada con 800 g de hielo. El carbamato
15. que se cristaliza, después del lavado con agua, es secado a 70°C en el vacío.

Rendimiento: 790 g de éster 3-cloro-2,4,6-tribromofenílico de ácido N-butyl-carbámico; P.f. = 127 - 130°C bajo descomposición.

25. En forma análoga a la descripta en los Ejemplos 1 y 2, pueden ser preparados los carbamatos indicados en la siguiente tabla.



Ejemplo 3



10. De acuerdo con el procedimiento (b), 16 g (0,04 moles) de dimetilamida de ácido 2,4,6-tribromo-3-hidroxibenzóico y 5,2 g de dimetilanilina, disueltos en 100 ml de cloruro de etileno, son agregados a -20°C a una solución de 10 g de fosgeno en 100 ml de cloruro de etileno. Al cabo de 30 minutos, la mezcla de reacción es agitada con ácido clorhídrico al 10 % a 0°C, la fase orgánica es separada y lavada una vez con ácido clorhídrico al 10. % y dos veces con agua, entonces en presencia de agua a 0°C es mezclada con 6,5 g de butilamina y es ajustada con una solución de sosa a un valor pH de 8,4. Al cabo de 5 minutos, la fase orgánica es separada, lavada con agua, secada sobre cloruro de calcio, concentrada por evaporación y el residuo es calentado a 60°C/0,1 mm Hg.

15. Rendimiento: 15,5 g de éster 2,4,6-tribromo-3-(N²,N²-dimetilaminocarbonil)-fenílico de ácido N¹-butilcarbámico, P.f. = 133,5°C, recristalizado dos veces en metiletilcetona - éter de petróleo.

20. Preparación del producto de partida:

30. 112,5 g (0,3 moles) de ácido 2,4,6-tribromo-3-hidroxi-benzóico (Berichte 10, página 145), 400 ml de clorobenceno, 2 g de cloruro de antimonio y 72 g de

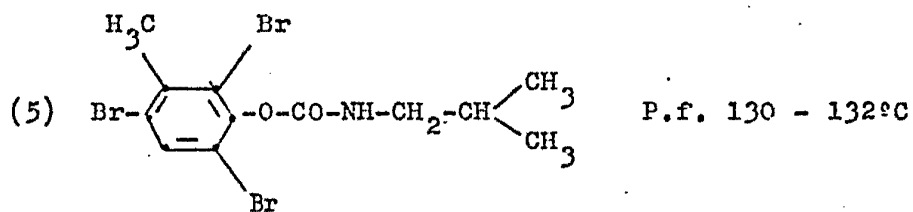
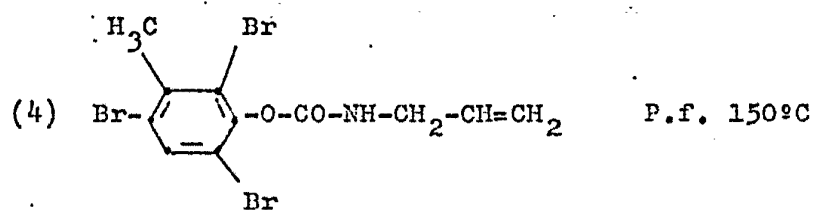
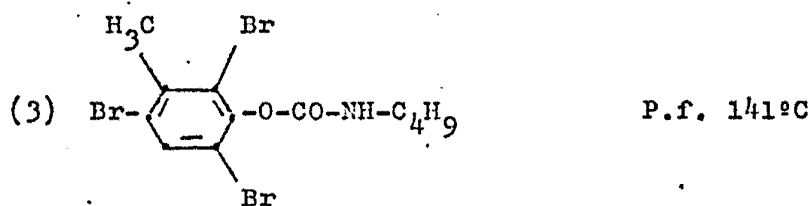
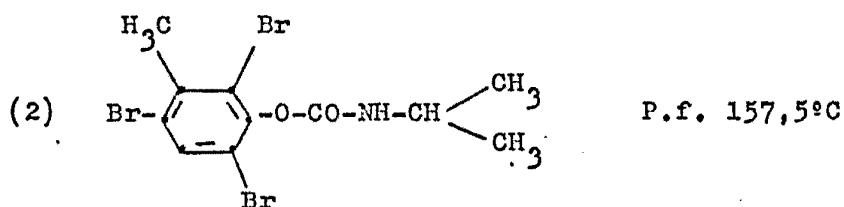
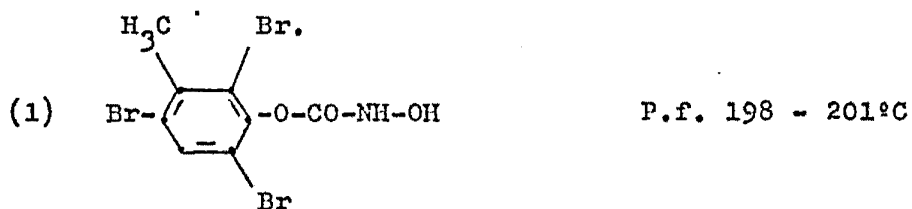


- cloruro de tionilo se mantienen durante 8 horas a 90°C. Subsiguientemente se elimina cloruro de tionilo en exceso en el vacío de un chorro de agua y se eliminan aproximadamente 100 ml de clorobenceno. Se introduce,
5. bajo enfriamiento, en el producto de reacción con el cloruro de ácido benzóico 1 mol de dietilamina y entonces se concentra hasta la sequedad por evaporación en el vacío de un chorro de agua, se trata el residuo con 1 litro de agua. La solución es separada de los
10. productos no disueltos y es mezclada con ácido clorhídrico concentrado que se agrega gota a gota, separándose por cristalización la dimetilamida de ácido 2,4,6-tribromo-3-hidroxi-benzóico. Los cristales son lavados con agua y subsiguientemente con una solución
15. fuertemente diluida de bicarbonato de sodio.
- Rendimiento: 62 g, P.f. = 161 - 164°C, después de la recristalización en una mezcla de acetona y agua (4 : 3).
- Encontrado: N 3,56 %
20. calculado: N 3,48 %.



Substancias activas

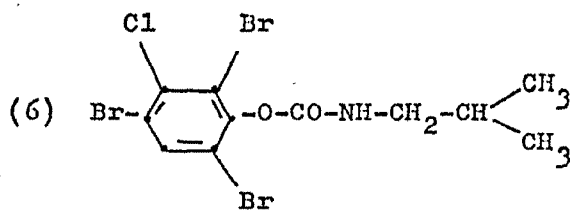
Constante física



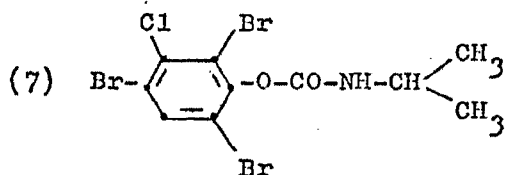


Substancias activas

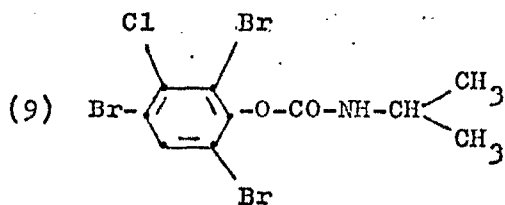
constante física



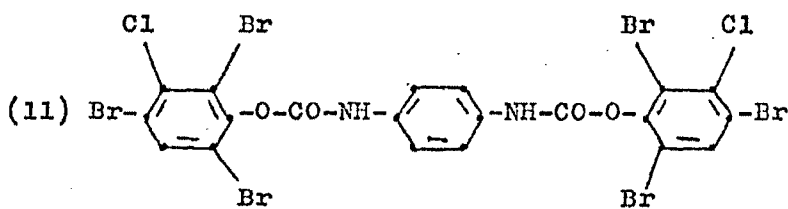
P.f. 132°C (descomposición encima de 120°C)



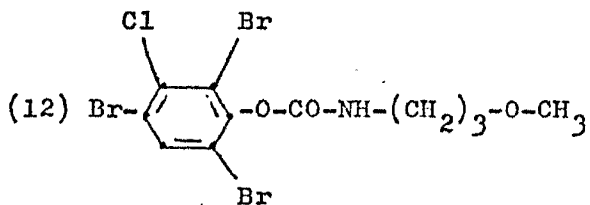
P.f. 137°C



espectro IR: banda -O-CO-NH a 1715 cm⁻¹ (en KBr)



espectro IR: banda -O-CO-NH a 1723 cm⁻¹ (en KBr)

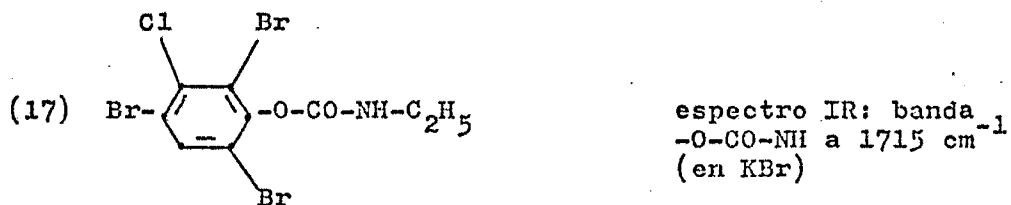
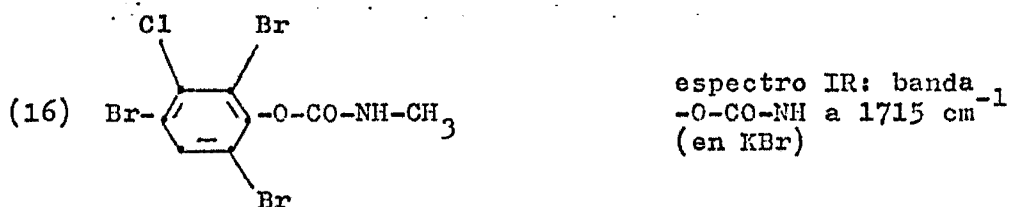
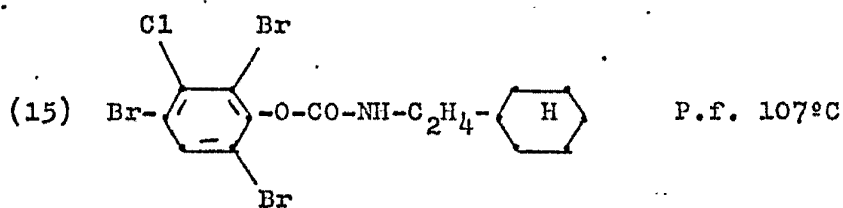
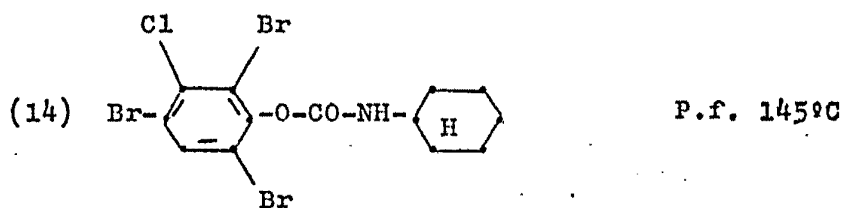
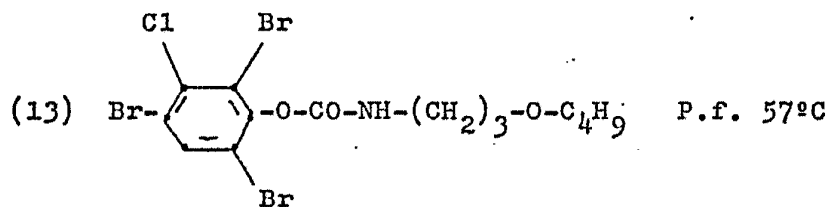


P.f. 78°C



Substancias activas

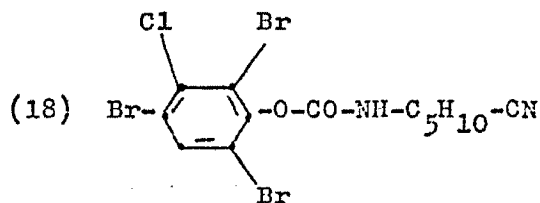
constante física



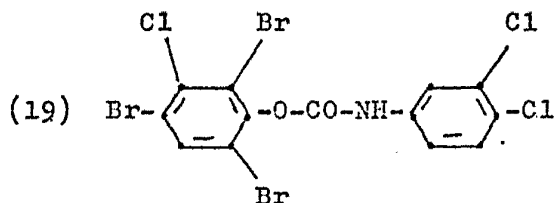


Substancias activas

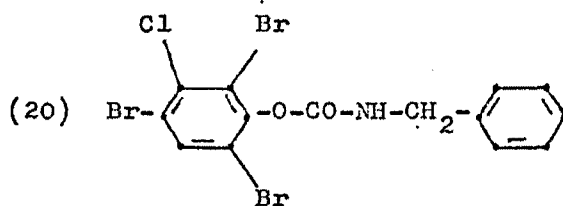
Constante física



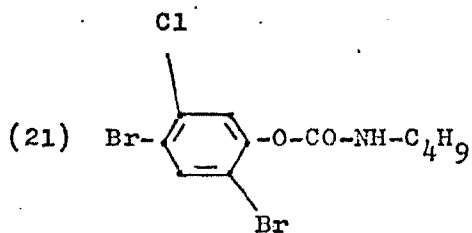
P.f. 114°C



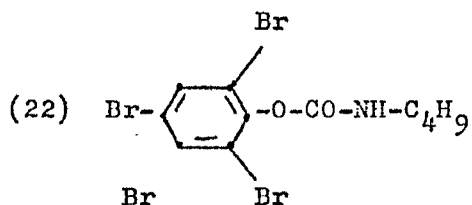
espectro IR: banda
-O-CO-NH a 1715 cm⁻¹
(en KBr)



P.f. 137,5°C



P.f. 70°C

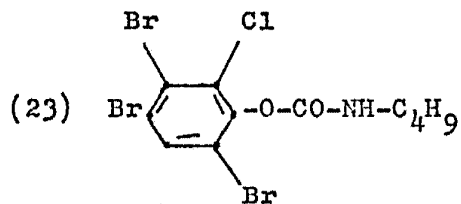


P.f. 137,5°C

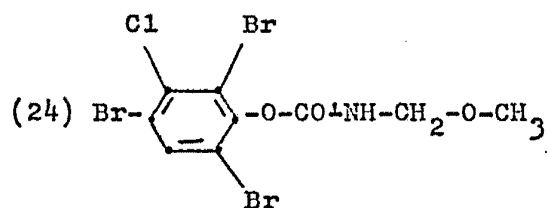


Substancias activas

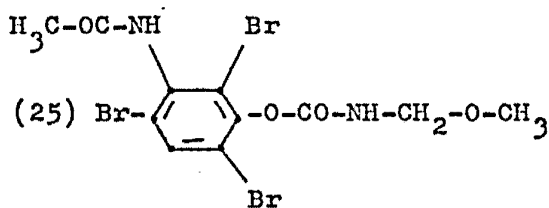
constante física



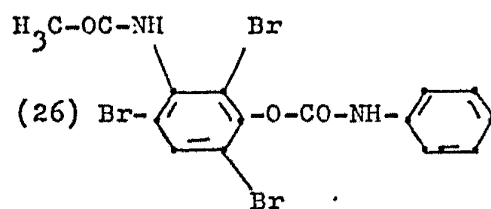
P.f. 123,5°C



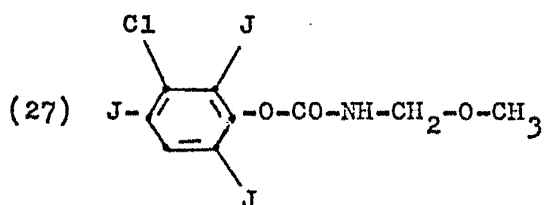
P.f. 145,5°C



espectro IR: banda
-O-CO-NH a 1720 cm⁻¹
(en KBr)



espectro IR: banda
-O-CO-NH a 1715 cm⁻¹
(en KBr)

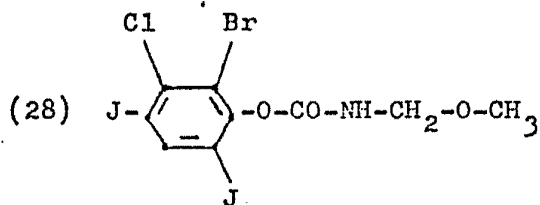


P.f. 173,5°C

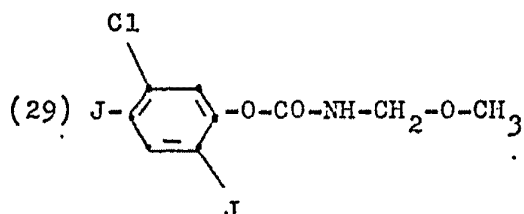


Substancias activas

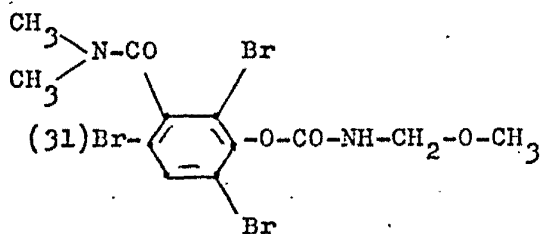
constante física



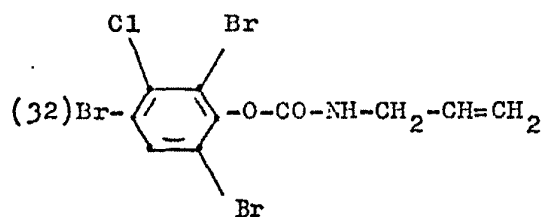
espectro IR: banda
-O-CO-NH a 1720 cm⁻¹
(en KBr)



P.f. 133°C



P.f. 125°C



P.f. 133°C (desc.)



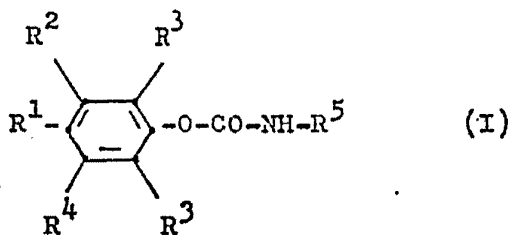
NOTA

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

- 5. 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
- 10. Alemania nº P 16 68 085,6 de fecha 30 de enero de 1.968 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
- 15. OBTENCION DE UN MEDIO FUNGITOXICO ", caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de un medio fungitóxico, a base de carbamatos de O-halogenofenilo, caracterizado porque los carbamatos de O-halogenofenilo de la fórmula

20.



25.

en la cual representan: R¹ bromo o yodo, R² cloro, bromo, yodo, fluor, trifluormetilo, alquilo de bajo peso molecular, acilamino, carboxialquilo o dialquilaminocarbonil, R³ cloro, bromo, yodo o hidrógeno, bajo la condición de que por lo menos un R³ re-

30.



- presenta halógeno, R⁴ hidrógeno, cloro, bromo, yodo o fluor, bajo la condición de que R⁴ representa halógeno solamente, si R² no significa cloro o bromo, R⁵ alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido por halógeno, ciano, alcoxilo, carbocixialcoxilo, cicloalquilo y/o nitro; hidroxilo, cicloalquilo, alqueno, halogenoalqueno, aralquilo o arilo eventualmente sustituido y, además, alquileo o arileno, estando la segunda valencia ligada por el mismo radical según la fórmula (I) que la primera valencia, se mezclan con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo ó con materiales de carga sólidos e inertes, en caso dado, contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales.
5. te sustituido por halógeno, ciano, alcoxilo, carbocixialcoxilo, cicloalquilo y/o nitro; hidroxilo, cicloalquilo, alqueno, halogenoalqueno, aralquilo o arilo eventualmente sustituido y, además, alquileo o arileno, estando la segunda valencia ligada por el mismo radical según la fórmula (I) que la primera valencia, se mezclan con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo ó con materiales de carga sólidos e inertes, en caso dado, contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales.
10. el mismo radical según la fórmula (I) que la primera valencia, se mezclan con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo ó con materiales de carga sólidos e inertes, en caso dado, contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales.
15. en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales.

- 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como disolventes se emplean aromatos, aromatos clorados, parafinas, alcoholes, aminas ó derivados amínicos como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales ó molturaciones de minerales sintéticos y como materiales tensioactivos emulsionadores no inorgánicos ó aniónicos ó lignina deslixiviaciones sulfíticas ó celulosa metflica.
20. aminas ó derivados amínicos como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales ó molturaciones de minerales sintéticos y como materiales tensioactivos emulsionadores no inorgánicos ó aniónicos ó lignina deslixiviaciones sulfíticas ó celulosa metflica.
25. celulosa metflica.

3º.- " Procedimiento para la obtención de un medio fungitóxico ", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.



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

Madrid,

7 MAR 1939

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. GÓMEZ ACEBO Y MODEJ
c/ Francisco de Hernández Rata