

Case 4/192

381990

REGISTRACION
CLASE 007 A01
SOLICITANTE C M

Memoria descriptiva

20



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de C.H. BOEHRINGER SOHN

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

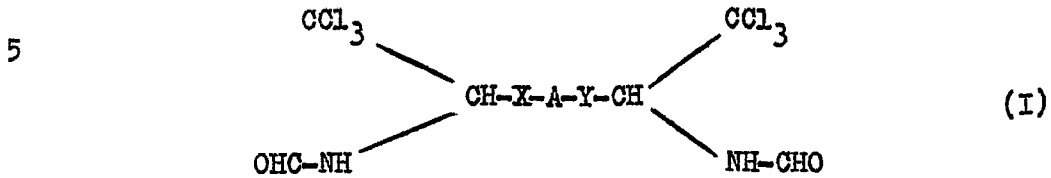
con domicilio en Ingelheim am Rhein, República Federal
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS
DE FORMAMIDA"

(Clase Internacional 007c 001n)



El invento concierne a derivados de formamida de la fórmula general



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

En la fórmula I, X e Y significan un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo -SO- o un grupo -SO₂-, pudiendo ser X e Y iguales o diferentes;

15 A significa un grupo alcohileno de cadena -- recta o ramificada con 2 a 10 átomos de carbono, que -- puede estar interrumpido por 1 a 3 átomos de oxígeno, -- un átomo de azufre, un grupo SO, un grupo SO₂, un grupo ciclohexileno o un grupo fenileno eventualmente sustitui

20 do, y que puede estar sustituido por 1 hasta 2 átomos -- de cloro o de bromo, el grupo



o el grupo



381990

20 JUN



un grupo ciclohexileno o un grupo fenileno, que puede -- estar sustituido por 1 hasta 4 átomos de halógeno, 1 hasta 2 grupos alcohilo inferior, o 1 hasta 2 grupos alcoxi inferior.

5 Los compuestos de acuerdo con el invento pueden ser preparados por ejemplo por reacción de un compuesto de la fórmula general



10

con un compuesto



15

en que X, Y y A tienen los significados arriba indicados y Z significa un radical fácilmente separable en forma de anión, por ejemplo un átomo de cloro o de bromo, un grupo alcohilsulfonilo, un grupo azido, un grupo benzoi-
20 -sulfonilo, un grupo trifluoroacetilo, un grupo aril o alcohol

20

La reacción se lleva a cabo convenientemente en un disolvente o mezcla de disolventes apropiados, -- por ejemplo en acetona, tetrahidrofurano, cloroformo -- o éster a temperaturas entre aproximadamente 0° C y 80°
25 C, preferiblemente a la temperatura ambiente. Se ha -- mostrado como ventajoso utilizar un agente aceptador -- de ácido, preferiblemente una amina terciaria.

25

Si X y/o Y deben representar -SO- ó -SO₂-,
30 o si A debe significar un radical alcoholeno interrumpi-

30

381990



do por un grupo $-SO-$ ó $-SO_2-$, estos compuestos pueden ser preparados también por oxidación moderada posterior, por ejemplo con peróxido de hidrógeno/ácido acético a la temperatura ambiente, a partir de compuestos de la fórmula, I, en los que X y/o Y significan un átomo de azufre, o en los cuales el grupo alcoholeno está interrumpido por un átomo de azufre.

Los compuestos de acuerdo con el invento resultan, la mayor parte de las veces, en forma amorfa o en forma de líquidos viscosos no destilables, desde incoloros hasta amarillentos. En general, son bien solubles en la mayor parte de los disolventes orgánicos, excepto los hidrocarburos alifáticos. En agua, apenas son solubles.

Los compuestos de acuerdo con el invento son bien eficaces contra hongos fitopatógenos, tal como especialmente contra oidios de la harina verdaderos tales como *Erysiphe graminis*, y también por ejemplo contra hongos de roña y fusarios. Hay que hacer resaltar los compuestos en los que A significa un grupo alcoholeno con 2 hasta 4 átomos de carbono, especialmente $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-$.

Tiene importancia práctica especial el buen efecto sistémico de algunos de los compuestos.

Las sustancias activas de acuerdo con el invento pueden ser formuladas, para la preparación de agentes pesticidas, de modo usual, con utilización de vehículos y sustancias auxiliares, tal como por ejemplo en forma de polvos en suspensión, concentrados en emulsión, soluciones, aerosoles, granulados, polvos de maceración



o polvos para espolvorear. A causa de su buena solubilidad, pueden ser preparadas de modo especialmente ventajoso soluciones de gran concentración porcentual o concentrados en emulsión.

5 El contenido de sustancia activa de los agentes pesticidas asciende a aproximadamente 0,05 hasta - - 50 %. Para la utilización, se preparan en caso necesario diluciones hasta con una concentración de sustancia activa de 0,5 hasta 0,0001%; especialmente, los agentes para espolvorear y los llamados preparados de volumen ultra-bajo (VUB) pueden tener también un mayor contenido de sustancia activa.

15 Ejemplos de formulación.

1. 10 partes en peso de un compuesto de acuerdo con el invento
- | | | | | | |
|----|----|---|---|---|---|
| | 39 | " | " | " | de N-metilpirrolidona |
| 20 | 41 | " | " | " | de trietilénglicol |
| | 10 | " | " | " | de producto de condensación de octilfenol y 10 moles de óxido de etileno (agente humectante). |

25 El mezclado de los componentes proporciona una formulación líquida, que puede ser pulverizada directamente en el procedimiento de VUB sobre las plantas a - - proteger, o puede ser utilizado como base para un caldo de pulverización acuoso.

30

381990

20 JUN 1970



2. 50 partes en peso de un compuesto de acuerdo con el invento

5 45 " " de caolín
 2 " " de ácido silícico
 2 " " de dioctilsulfosuccinato de sodio
 1 " " de lignín-sulfonato de sodio

10 La molienda fina de los componentes proporciona un polvo para pulverizar, que es diluido con agua a la concentración de utilización deseada (0,5 hasta 0,0001 % en peso de sustancia activa).

15 3. Polvo en suspensión

80 partes en peso de una sustancia activa de acuerdo con el invento

20 8 " " de lignínsulfonato de calcio
 5 " " de ácido silícico coloidal
 5 " " de sulfato de sodio
 2 " " de diisobutilnaftalenosulfonato de sodio.

25 Los componentes son transformados de manera usual en un polvo en suspensión. Antes de la utilización, se diluye con agua a un contenido de sustancia activa de 0,5 hasta 0,0001% en peso.

30

381990



4.- Aerosol.-

	0,05	partes en peso de sustancia activa de acuerdo con la fórmula I
5	0,10	" " de aceite de sésamo
	10,00	" " de N-metilpirrolidona
	89,85	" " de Frigene

10 La mezcla sirve para la utilización de las -- sustancias de acuerdo con el invento en forma de aerosoles.

La preparación de las sustancias activas de -- acuerdo con el invento se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos:

15 Ejemplo.- 1,2-bis-(1-formilamino-2,2,2-tri-
cloro)-etoxi-7-etano.

20 A una solución de 2,48 g de etilén-glicol y -- 16,9 g de N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-formamida en 100 -- ml de tetrahidrofurano se añaden gota a gota 8,2 g de -- trietilamina. Después de agitar durante una hora a la -- temperatura ambiente, se filtra con succión del clorhi--
25 drato de trietilamina formado y se concentra el filtrado por evaporación en vacío. El jarabe remanente es dige-- rido en caliente con éter isopropílico. Después de en-- friar a 20° C se decanta la fase en éter isopropílico --
30 y se seca bien a 60° C, en vacío, el residuo no disuel--

381990



to. Se obtienen 9,1 g de un producto viscoso-resinoso -
débilmente amarillento.

5 Calculado: (para solvato con 1/2 mol de tetrahidrofura-
no)

Encontrado: 26,87% C 3,15% H 6,26% N 47,59% Cl

26,33% C 3,19% H 6,50% N 47,3% Cl

10

Ejemplo 2.- 1,2-bis-(1-formilamino-2,2,2-
tricloro)-etoxi-benceno.

15

La reacción tiene lugar con pirocatequina y --
N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-formamida tal como se descri-
be en el Ejemplo 1.- El producto bruto siruposo es di-
suelto en éter isopropílico y es purificado por precipi-
tación con el mismo volumen de hexano. Esta operación -
es repetida dos veces. Después de secar en vacío a --
20 95° C, se obtiene una sustancia amorfa incolora. Punto
de sinterización 60 - 70° C; punto de fusión: 102-
104° C.

25

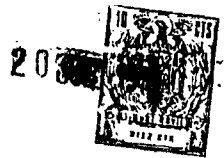
Calculado: (en forma de solvato con 1/2 mol de tetrahi-
drofurano).

Encontrado: 33,97% C 2,85% H 5,65% N

33,3 % C 2,85% H 5,98% N

30

381990



Ejemplo 3.- 1,3-bis-(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi-benceno.

5 Correspondientemente al Ejemplo 2. Se obtiene un polvo amorfo casi incoloro. Punto de sinterización - 60 - 70° C.; Punto de fusión: 105-110° C.

Calculado: (en forma de solvato con 1/2 mol de tetrahydrofurano)

10

Encontrado:	33,95% C	2,85% H	5,65% N
	33,97% C	2,79% H	6,14% N

Ejemplo 4.- 1,2-bis-(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi-3,4,5,6-tetraclorobenceno.

15

Correspondientemente al Ejemplo 1. El producto bruto purificado fué por disolución en benceno, por varios lavados de la fase bencénica con agua, por secado y por concentración por evaporación en vacio. Se obtiene el compuesto en forma de jarabe viscoso rojizo.

20

Ejemplo 5.- 1,4-bis-(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi-n-butano.

25

Correspondientemente al Ejemplo 1. Aceite viscoso amarillento. Rendimiento: 75% de la teoría.

30

381990

20 JUN 1970



Ejemplo 6.- 2,3-bis-(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi-n-butano.

5 Correspondientemente al Ejemplo 1. Aceite amarillento, viscoso y no destilable. Rendimiento: 74 % de la teoría.

10 Ejemplo 7.- 1,3-bis-(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi-n-butano.

15 Correspondientemente al Ejemplo 1. Masa débilmente parduzca resinosa. Rendimiento: 79% de la teoría.

Ejemplo 8.- 1,3-bis-(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi-propano.

20 Correspondientemente al Ejemplo 1. Aceite viscoso de color pardo claro. Rendimiento cuantitativo.

Ejemplo 9.- 1,2-bis-(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi-propano.

25 Correspondientemente al Ejemplo 1. Aceite viscoso amarillento. Rendimiento cuantitativo.

30 Ejemplo 10.- 2,3-bis-(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi-2,3-dimetil-butano.

381990



Correspondientemente al Ejemplo 1. Masa muy -
viscosa de color pardo claro. Rendimiento cauntitativo.

5

Ejemplo 11.- 1-(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi-2-(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etilmercapto-2-etano.

10

Por reacción de 1,95 g de 2-mercapto-etanol --
y 2,5 g de N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-formamida en pre--
sencia de 5 g de trietilamina tal como se describe en el
Ejemplo 1.

15

El producto bruto es extraído dos veces con --
hexano moderadamente caliente y es disuelto en benceno.--
Se trata con carbón activo, se filtra y se concentra por
evaporación en vacío. Se obtienen 9,4 g de un aceite --
viscoso incoloro.

20

Ejemplo 12.- 1,2-bis-(1-formilamino-2,2-tricloro)-etoxi-1-clorometil-etano.

25

Correspondientemente al Ejemplo 1. Se obtiene
el compuesto con un rendimiento de 76 % en forma de un -
aceite muy viscoso, no destilable.

30

Ejemplo 13.- 1,2,3-tris-(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi-propano.

15-7-70

Correspondientemente al Ejemplo 1, a partir de

381990



glicerina y 3 equivalentes de N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-formamida.

5 El producto bruto cristalizó después de reposar durante un día y fué recrystalizado en acetonitrilo. Punto de descomposición: 170° C. Rendimiento: 47 % de la teoría.

Ejemplo 14.- 1,4-bis-[(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi]-ciclohexano

10

Correspondientemente al Ejemplo 1.- Como producto de partida, se utilizó una mezcla de isómeros cis y trans de 1,4-ciclohexándiol. Jarabe de color pardo -- claro. Rendimiento: 90 % de la teoría.

15

Ejemplo 15.- 1,4-bis-[(1-formilamino-2,2,2-tricloroetoximetil)-ciclohexano.

20

Correspondientemente al Ejemplo 1. Aceite viscoso amarillento. Rendimiento: 75% de la teoría.

Ejemplo 16.- 1,2-bis-[(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi]-3-[(1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etil-mercapto]-propano.

25

Correspondientemente al Ejemplo 1 a partir de 1-tioglicerina y 3 equivalentes de N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-formamida. El producto bruto fué extraído dos

30

381990



veces con éter isopropílico moderadamente caliente y fué
secado en vacio. Se obtiene el compuesto en forma de --
producto semisólido amorfo con 1/2 mol de tetrahidrofu--
rano de cristalización.

5

Calculado: 25,20 % C 2,72% H 6,30% N 47,8% Cl

Encontrado: 24,58 % C 3,14% H 6,60% N 46,7% Cl

10

Ejemplo 17: 1,5-bis-(1-formilamino-2,2,2-
tricloro)-etoxi-3-tia-n-pentano.

Correspondientemente al Ejemplo 1; a partir --
de tiodiglicol y N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-formamida.

15

El producto bruto es disuelto en isopropanol,-
la solución es purificada con carbón activa y es concen-
trada por evaporación en vacio. Se obtiene un jarabe --
amarillento transparente, que contiene todavía 1/2 mol de
isopropanol de cristalización.

20

Calculado: 27,57% C 3,62% H 5,58% N 42,46% Cl
6,40% S

Encontrado: 26,72% C 3,66% H 5,64% N 41,2% Cl
6,5% S

25

Ejemplo 18.- 1,2-bis-(1-formilamino-2,2,2-
tricloro)-etoxi-7-ciclohexano. (mezcla de isómeros cis-
trans).

30

381900

20 JUN



Correspondientemente al Ejemplo 1. El producto bruto es recogido en éter isopropílico y es purificado con carbón activo. Aceite de color pardo claro, transparente. Rendimiento: 79% de la teoría.

5

Ejemplo 19.- 1,3-bis- \sphericalangle (1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi \sphericalangle -ciclohexano. (Mezcla de isómeros bis-trans).

10

Correspondientemente al Ejemplo 1. Se obtiene el compuesto en forma de solvato con 1 mol de isopropanol de cristalización, cuando es purificado en este disolvente con carbón activo. Rendimiento: 71% de la teoría.

20

Ejemplo 20.- 1,4-bis- \sphericalangle (1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi \sphericalangle -benceno.

25

Correspondientemente al Ejemplo 1, a partir de hidroquinona y N-(1,2,2,-tetracloroetil)-formamida.

El producto bruto siruposo fué llevado a cristalización con una mezcla de éter isopropílico/hexano; a continuación, fué recrystalizado en acetonitrilo. Punto de descomposición: 183-185°C.

25

Calculado: 31,4% C 2,20% H 6,1% N

30

Encontrado: 31,5% C 2,56% H 6,0% N

381990



Ejemplo 21.-- 1,5-bis- \sphericalangle (1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etoxi \sphericalangle -n-pentano.

5 Correspondientemente al Ejemplo 1. El producto bruto es extraído con éter isopropílico y el residuo que queda después de decantación es secado en vacío. -- Se obtiene el compuesto como aceite amarillento en forma de solvato con 0,5 moles de éter isopropílico.

10 Calculado: 33,36% C 4,60% H 5,55% N 42,20% Cl
 Encontrado: 33,28% C 4,32% H 5,95% N 42,19% Cl

Ejemplo 22.-- 1,2-bis- \sphericalangle (1-formilamino-2,2,2-tricloro) etiltio \sphericalangle -etano.

15 Correspondientemente al Ejemplo 1, a partir de N-(1,2,2,2-tetracloroetil)-formamida y 1,2-dimercaptoetano. El producto bruto sólido es recristalizado en isopropanol/hexano. Rendimiento: 54 % de la teoría. Punto de fusión: 160°C.

20 Calculado: 21,69% C 2,28% H 6,32% N 14,47% S
25 Encontrado: 21,68% C 2,14% H 6,12% N 14,77% S

Ejemplo 23.-- 1,2-bis- \sphericalangle (1-formilamino-2,2,2-tricloro)-etilsulfóxido \sphericalangle -etano.

30

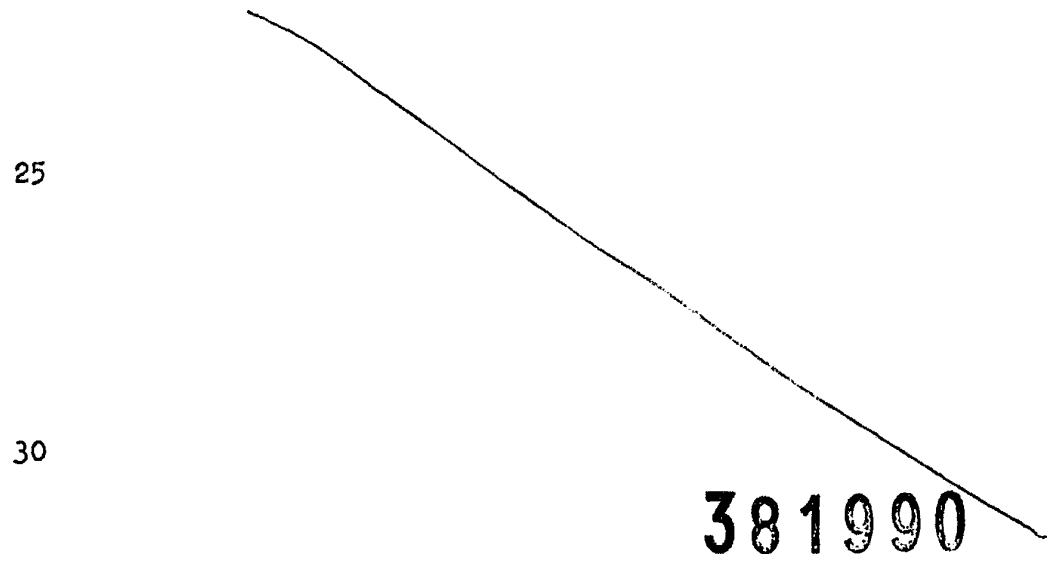
381990



5,0 g de 1,2-bis- \sphericalangle (1-formilamino-2,2,2-tricloro) etiltio \sphericalangle -etano son disueltos en 32 ml de ácido acético glacial. Se añaden 11 ml de anhídrido acético y 7 ml de solución al 30 % de peróxido de hidrógeno, bajo
 5 agitación, y se calienta lentamente a 40° C. Después del comienzo de la reacción exotérmica se mantiene la temperatura a 45-50° C por eventual enfriamiento. Después de 30 minutos se enfría, se filtra con succión el precipitado separado y se lava a fondo con etanol. Se
 10 obtienen cristales incoloros del bis-sulfóxido. Rendimiento: 3,1 g; punto de descomposición: 152-153° C.

Calculado: 20,23% C 2,13% H 5,90% N 13,50% S
 15 Encontrado: 20,36% C 2,4 % H 5,80% N 13,59% S

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Austria, el 21 de julio de 1.969, bajo el número --
 20 A6998/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.





- REIVINDICACIONES -

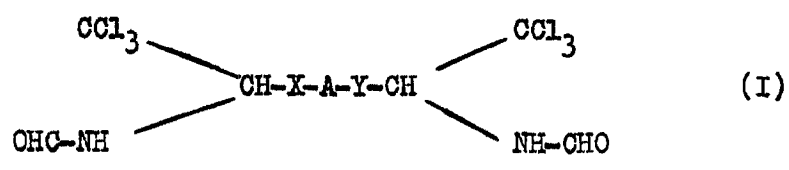
5

Los puntos de Invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Procedimiento para la preparación de derivados de formamida de la fórmula:

15



20

en la que X e Y, que pueden ser iguales o diferentes, significan oxígeno, azufre, el grupo -SO- o el grupo -SO₂-; A significa un grupo alcohileno de cadena recta o ramificada con 2 hasta 10 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por 1 hasta 3 átomos de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo SO, SO₂ o ciclohexileno o un grupo fenileno eventualmente sustituido, y que puede estar sustituido por 1 hasta 2 átomos de cloro o de bromo, el grupo -O-CH(CCl₃)-NH-CHO ó -S-CH(CCl₃)-NH-CHO; un grupo ciclohexileno o un grupo fenileno, que puede estar sustituido por 1 a 4 átomos de halógeno, 1 hasta -

25

130
[Handwritten signature]

15-7-70

381990



2 grupos alcoholo inferior, o 1 hasta 2 grupos alcoxi inferior, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula

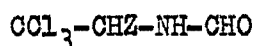
5



(II)

con un compuesto de la fórmula

10



(III)

en que A, X e Y tienen los significados arriba indicados y Z significa un radical fácilmente separable en forma de anión.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque para la preparación de los compuestos de fórmula I, en los que X y/o Y representan -SO- o -SO₂- y/o en los cuales A significa un radical alcoholeno interrumpido por un grupo -SO- ó -SO₂-, se oxidan correspondientes tiocompuestos, obtenidos primero de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1.

20

3.- Procedimiento para la preparación de derivados de formamida.

25

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

30

15-7-70

381990



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

5

Madrid, 29 JUL 1970.

P.A.

Alberto de
Alberto de
Por Poder.

381990