



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 402-Sp

Int. Cl.: A01N; C07D

414785

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de composiciones fungicidas basadas en anilidas de ácidos 3-amino-propiónicos.

.....

Solicitante BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

.....

El presente invento se refiere a un procedimiento para la obtención de composiciones fungicidas a base de anilidas de ácidos 3-amino-propiónicos.

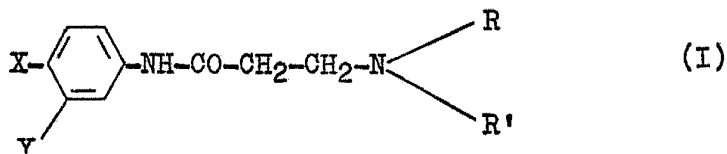
Como ya es conocido desde hace mucho tiempo, como
5. fungicidas en la agricultura y horticultura, se emplea particu



larmente el etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de zinc; el compues
to mencionado tiene gran importancia entre los productos de -
comercio (compárese: R. Wegler, "Chemie der Pflanzenschutz -
und Schädlingsbekämpfungsmittel" Tomo 2, página 65, Berlin/
5. Heidelberg/New York (1970). El efecto a bajas concentraciones
de aplicación, sin embargo, no siempre es satisfactorio.

Ahora se ha encontrado que las anilidas de ácidos
3-amino-propiónicos en parte conocidas de la fórmula

10.



15. en la cual representan: X e Y halógeno, metilo y trifluorme-
tilo, bajo la condición de que por lo menos uno de los susti-
tuyentes ha de ser halógeno; R alquilo, cicloalquilo y alque-
nilo con hasta 6 átomos de carbono; R' hidrógeno, alquilo y
alqueno con hasta 6 átomos de carbono y, además, R y R'
20. conjuntamente bajo formación de un cierre de anillo, pueden
representar un grupo alquileno con 4 o 5 átomos de carbono,
muestran fuertes propiedades fungicidas.

Sorprendentemente, las anilidas de ácidos 3-amino-
propiónicos muestran una actividad fungicida considerablene
25. te superior a aquella del etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de
zinc conocido del estado de la técnica. Por consiguiente, las
sustancias aplicables según el invento representan un enrique-
cimiento de la técnica.

Las sustancias aplicables según el invento están
30. definidas generalmente por la referida fórmula (I). En esta



5. fórmula, X e Y representan preferiblemente cloro, bromo, metilo y trifluormetilo, R representa preferiblemente alquilo con hasta 6 átomos de carbono, ciclopentilo, ciclohexilo y alquenoilo con 3 a 4 átomos de carbono; R' representa preferiblemente hidrógeno y alquilo y alquenoilo con hasta 4 átomos de carbono y, además, R y R' ambos conjuntamente con el átomo de nitrógeno conectante representan, de preferencia el sistema de anillo de pirrolidina o piperidina.

10. Las sustancias aplicables según el invento en parte ya son conocidas (compárese: Patente rusa No. 233.683), Las sustancias aún no conocidas pueden ser preparadas de tal manera que ya sea anilidas de ácido 3-cloro-propiónico se hacen reaccionar con una amina primaria o secundaria en exceso a temperaturas entre + 20°C y el punto de ebullición de la amina

15. a emplear, o sea a anilidas de ácido acrílico se adicionan, dentro del margen de temperatura indicado, aminas primarias o secundarias. En las mencionadas reacciones pueden estar presentes también diluyentes, tales como alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol), cetonas (por ejemplo, acetona) o hidrocarburos (por ejemplo, benceno, tolueno). Una vez terminada la reacción y eliminada por destilación la amina en exceso y eventualmente el disolvente, el producto de reacción puede ser aislado, después de la agitación con lejía acuosa, como base libre o, después de la recristalización en ácido clorhídrico diluído, como hidrocloreuro. Tanto las bases libres, como también las sales entran en consideración para la finalidad de aplicación según el invento.

20. Las sustancias activas según el invento muestran un fuerte efecto fungitóxico. No dañan las plantas cultivadas en las concentraciones necesarias para combatir hongos y tie-

30.



nen una baja toxicidad para animales de sangre caliente. Por estas razones son apropiadas para su aplicación como agentes de protección de plantas para combatir hongos. Los agentes fungitóxicos en la tarea de la protección de plantas, son aplicados para combatir arquimicetos, hifomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y hongos imperfectos.

Las sustancias activas son apropiadas especialmente como desinfectantes de semillas y también para el tratamiento del suelo, dirigiéndose su acción en primer término contra hongos transferibles por las semillas y contra hongos fitopatógenos que habitan en el suelo; al respecto, deben mencionarse las enfermedades de herrumbre de cereales, tales como la roya o el tizón del trigo y ustilago de avena; además, helmintosporiosis de la cebada y de la avena, por ejemplo la enfermedad de estrias de la cebada; además, enfermedades de gérmenes o brotes, por ejemplo en cereales, maíz, legumbres o algodón, provocadas por hongos, por ejemplo de las especies de *Rhizoctonia* o *Fusarium*.

Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales: tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma en si conocida por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, así como también solventes líquidos, gales licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como solventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos



5. aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como los ésteres y ésteres, cetonas, tal como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua; bajo
10. agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo freón: como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos molidos tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos: como agentes emulsionantes entran en consideración emulsionantes no-ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, ésteres polioxietilénicos de alcoholes grasos por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejjas de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 25.

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

30. Las sustancias activas pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas



conocidas, tales como por ejemplo fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias nutritivas para plantas y agentes mejoradores de la estructura del suelo.

5. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de éstas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados, listos para su empleo. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, riego y desinfección en seco, por lavado, humectación o mojadura.

10. En la desinfección, se aplican por kg de semillas generalmente cantidades de sustancia activa de 50 mg hasta de 50 g, preferiblemente de 200 mg hasta de 10 g.

15. En el tratamiento del suelo que puede ser efectuada sobre superficies enteras, sobre franjas o en puntos aislados, en el lugar del efecto esperado se requieren concentraciones de 1 a 1000 g, preferiblemente de 10 a 200 g de sustancia activa, por m³ de tierra.

20. Los compuestos aplicables según la invención tienen también efectos microbicidas, insecticidas y ahuyentadores de pájaros dañinos.

El efecto fungicida puede apreciarse del siguiente ejemplo de aplicación:

25. EJEMPLO A

Ensayo con desinfectante para semillas / roya de trigo. (Microsis nacida en las semillas)

30. Para la producción de un desinfectante seco adecuado, se diluye la sustancia activa con una mezcla consistente en talco y tierra de infusorios por partes en peso iguales,

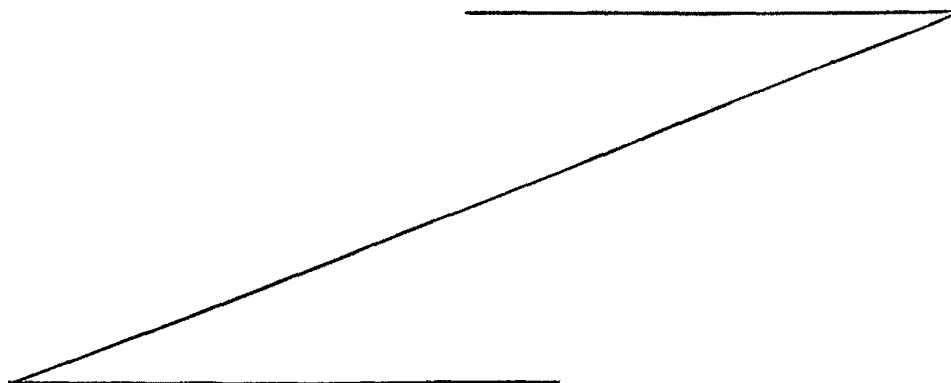


a formar una mezcla finamente pulverulenta con la deseada con centración de la sustancia activa.

5. Se contaminan semillas de trigo con 5 g de clami- dosporos de tilletia caries por kg de semillas. Para la desinfección, se agitan las semillas con el desinfectante en una botella cerrada de vidrio. Las semillas son expuestas sobre tierra arcillosa debajo de un recubrimiento consisten- te en una capa de gasa y en una capa de 2 cm de espesor de tierra de mantillo húmeda, en un refrigerador eléctrico, a 10.0. 10. 10°C o sea a las condiciones óptimas para la germinación de los esporos.

15. Subsiguientemente, se determina microscópicamente la germinación de los esporos sobre los granos de trigo, so- bre cada uno de los cuales se encuentran aproximadamente 100.000 esporos. La sustancia activa es tanto mas eficaz, cuanto menor sea el número de esporos que germinaron.

20. Las sustancias activar, sus concentraciones en el desinfectante, las cantidades de aplicación del desinfectan- te, las cantidades de aplicación del desinfectante y los por- cientos de gérmenes de los esporos se encuentran indicados en la siguiente tabla:





T A B L A

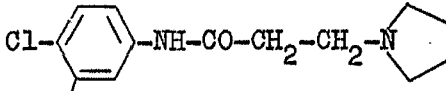
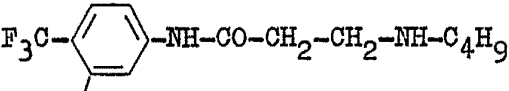
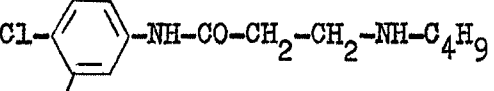
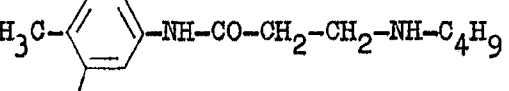
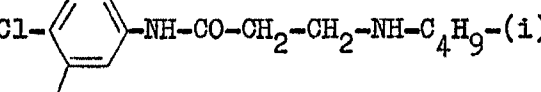
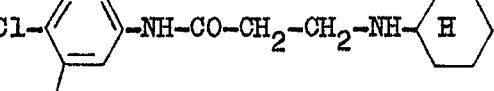
Ensayo con desinfectante de semillas / roya de trigo

Sustancia activa	Concentración de sust.act. en el desinfectante en % en peso	Cantidad de desinfectante en g/kg de semillas	Germinación de esporos en %
sin desinfección	-	-	> 10
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-NH-C-S} \\ \qquad \qquad \qquad \diagdown \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Zn} \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{CH}_2\text{-NH-C-S} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} $	10	1	5
(conocida)			
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{-NH-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3 $	10	1	0,05
.HCl			
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{-NH-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH} $	10	1	0,000
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{-NH} $	3	1	0,005
.HCl	1	1	0,05
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{-NH-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-C}_4\text{H}_9 $	10	1	0,5
.HCl			
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \text{-NH-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} $	10	1	0,000
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	3	1	0,005
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $			



T A B L A (continuación)

Ensayo con desinfectante de semillas / roya de trigo

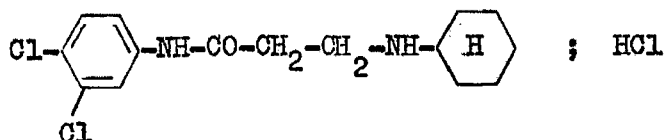
Sustancia activa	Concentración de sust.act. en el desinfectante en % en peso	Cantidad de desinfectante en g/kg de semillas	Germinación de esporos en %
 . HCl	10	1	0,000
 . HCl	10 3 1	1 1 1	0,000 0,005 0,5
 . HCl	10	1	0,5
 . HCl	10	1	0,05
 . HCl	10 3	1 1	0,005 0,05
 . HCl	10 3	1 1	0,005 0,05



EJEMPLOS DE PREPARACION

EJEMPLO 1

5.

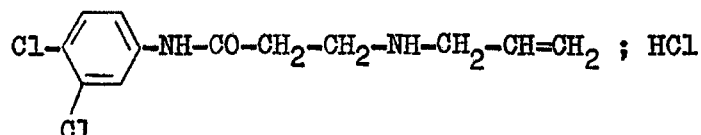


10.

Se introducen 50 g de 3,4-dicloroanilida de ácido 3-cloro-propiónico en 200 g de ciclohexilamina y se agita durante 3 horas a 80°C. Subsiguientemente se elimina la ciclohexilamina por destilación en vacío y se recristaliza el residuo en mucha agua bajo adición de un poco de ácido clorhídrico. Se obtienen 59 g de hidrocloreuro de 3,4-dicloroanilida de ácido de 3-ciclohexilamino-propiónico del P.f. = 249 - 251°C.

15.

EJEMPLO 2



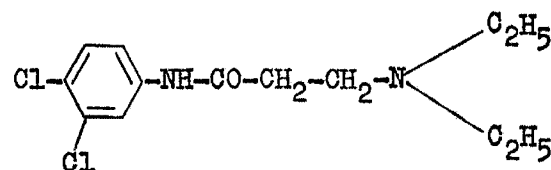
20.

En 180 g de alilamina se introducen 50 g de 3,4-dicloroanilida de ácido 3-cloro-propiónico y se agita durante una hora a 20°C y luego durante una hora con reflujo. Subsiguientemente se elimina la alilamina por destilación y se recristaliza el residuo en ácido clorhídrico diluido. Se obtienen 50 g de hidrocloreuro de 3,4-dicloroanilida de ácido 3-alilamino-propiónico del P.f. = 194 - 195°C.

25.

EJEMPLO 3

30.





5. En 1000 g de dietilamina se introducen, dentro de 15 minutos, 1000 g de 3,4-dicloroanilida de ácido 3-cloropropiónico y se agita durante una hora a 20°C y durante otra hora con reflujo. Subsiguientemente se elimina por destilación la dietilamina en exceso y se agita el residuo con 500 ml de agua. Se recoge por succión, se lava con agua y se recristaliza en metanol diluido. Se obtienen 1050 a 1140 g de 3,4-dicloroanilida de ácido 3-dietilamino-propiónico del P.f. = 65 - 67°C.

10. En forma análoga pueden producirse los siguientes compuestos de la fórmula general (I):

Ejemplo No.	X	Y	R	R'	Propiedades
15. 4	Cl	Cl	CH ₃	H	hidrocloruro P.f. 165 - 168°C
5	Cl	Cl	C ₄ H ₉	H	hidrocloruro P.f. 194 - 196°C
6	Cl	Cl	C ₄ H ₉ -(1)	H	hidrocloruro P.f. 197 - 198°C
20. 7	Cl	Cl	-(CH ₂) ₄ -		hidrocloruro P.f. 195 - 198°C
8	CF ₃	Cl	C ₄ H ₉	H	hidrocloruro P.f. 207 - 209°C
9	Cl	CH ₃	C ₄ H ₉	H	hidrocloruro P.f. 208-210°C
10 10	CH ₃	Cl	C ₄ H ₉	H	hidrocloruro P.f. 214 - 216°C

25.

N O T A

30. 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

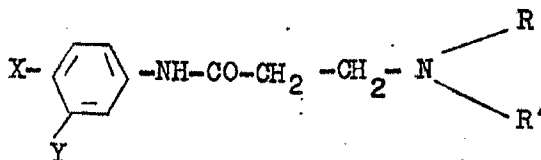
414785



- 12 -

5. su principio fundamental. También se hace constar que el inven-
to corresponde a una solicitud de patente presentada en
Alemania con el número P 22 24 006.8, de 17 de mayo de 1.972
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: PROCEDIMIE-
TO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES FUNGICIDAS BASADAS EN
10. ANILIDAS DE ACIDOS 3-AMINO- PROPIONICOS, caracterizándose por
lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones
fungicidas basadas en anilidas de ácidos 3-amino-propiónicos
caracterizado porque comprende mezclar anilidas de ácidos 3-
amino-propiónicos, de fórmula.



20. en la que X e Y son halógeno, metilo y trifluormetilo, bajo
la condición de que por lo menos uno de los sustituyentes
ha de ser halógeno, R es alquilo, cicloalquilo y alquenilo
con hasta 6 átomos de carbono, R' es hidrógeno, alquilo y
alquenilo con hasta 6 átomos de carbono y, además, R y R'
25. son conjuntamente bajo formación de un cierre de anillo, un
grupo alquileno con 4 ó 5 átomos de carbono; con disolven-
tes líquidos que contienen un material tensioactivo ó con
materiales de carga sólidos e inertes que, en caso dado,
contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1 - 95
partes en peso de sustancia activa por 99,9 - 5 partes en
30. peso de materiales auxiliares.

atc

414785



- 13 -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente se emplean disolventes aromáticos, aromáticos clorados, parafinas, alcoholes, aminoras ó derivados amínicos; como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales o molturaciones de minerales sintéticos; y como materiales tensioactivos, emulsionantes no ionógenos ó aniónicos, ó lignina, deslaxivaciones sulfíticas ó metilcelulosa.

10. 3.- Procedimiento para la obtención de composiciones fungicidas basadas en anilidas de ácidos 3-amino-propionicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

30 JUL. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ ALBERO Y CAJAL
p. p. Firmado: J. Gómez Díez

José Gómez

mf