

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NUMERO 432.112	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 23 58 017.8	21 de noviembre de 1.973	Rep. Federal Alemana
P 24 18 417.6	17 de abril de 1.974	Rep. Federal Alemana

(7) FECHA DE PUBLICIDAD	(8) CLASIFICACION INTERNACIONAL A01N	(9) PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
-------------------------	-----------------------------------------	------------------------------------

(6) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTERES 2-BROMOETILICOS DE ACIDOS ALCANSULFONICOS.

(5) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(4) INVENTOR (ES)

Karl Heinz Büchel., Bernhard Homeyer

(3) TITULAR (ES)

(7) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

PATENTE DE INVENCION

La A 15 339--Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES
2-BROMOETILICOS DE ACIDOS ALCANOSULFONICOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Repúbli
ca Federal Alemana.

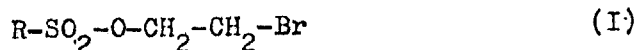
El presente invento se refiere a un procedi
miento para la obtención de ésteres 2-bromoetilicos
de ácidos alcanosulfónicos de efecto nematocida.

Los ésteres 2-bromoetilicos de ácidos

alcanosulfónicos, así como su aplicación como agentes larvici-
cidas, son conocidos (compárese: U.S. Depto. Agr. Ars. Ars.
33-87, 8 pp (1.963)). También se conoce su aplicación como
antídoto en preparaciones herbicidas (compárese: Patente pu-
5 blicada no examinada No. 2.141.586).

Además se dió a conocer que determinados ésteres
de ácidos alcanosulfónicos, particularmente el éster 2-clo-
roetílico de ácido metano- ó etanosulfónico, muestran pro-
piedades pesticidas, por ejemplo propiedades acaricidas, in-
10 secticidas y/ó fungicidas (compárese: Patente publicada de
la Rep. Fed. Alemana No. 1.243.677, Z. obs. Khim. 33 (1.963)
No. 1, páginas 35 a 38 y Patente francesa No. 1.534.046). -
Sin embargo, la eficacia de esas sustancias como agentes ne-
matocidas en bajas cantidades de aplicación no es satisfac-
15 toria.

Ahora se ha encontrado que los conocidos ésteres
2-bromoetílicos de ácidos alcanosulfónicos de fórmula



20 en la cual R representa un radical alquilo lineal ó ramifi-
cado con 1 a 5 átomos de carbono, muestran fuertes propieda-
des nematocidas.

Sorprendentemente, los ésteres 2-bromoetílicos de
25 ácidos alcanosulfónicos aplicables según la invención mues-
tran un efecto nematocida considerablemente superior a --
aquel de los ésteres de ácidos alcanosulfónicos conocidos -
antes de ahora del estado de la técnica que son las sustan-
cias activas químicamente mas parecidas de una orientación
30 de actividad similar. Ha de hacerse resaltar el hecho de -

que los ésteres 2-bromoetílicos de ácidos alcanosulfónicos también en bajas cantidades de aplicación muestran todavía un excelente efecto nematocida. La nueva aplicación de los ésteres 2-bromoetílicos de ácidos alcanosulfónicos, por con-
5 siguiente, representa un enriquecimiento de la técnica.

Las sustancias a aplicar según el invento están -
terminantemente definidas por la fórmula general (I) y en -
ésta R representa preferiblemente metilo, etilo, n- ó iso-
propilo, n-pentilo. Como ejemplos de las sustancias activas
10 aplicables según el invento sean detallados:

- éster 2-bromoetílico de ácido metanosulfónico,
- éster 2-bromoetílico de ácido etanosulfónico,
- éster 2-bromoetílico de ácido n-propanosulfónico,
- éster 2-bromoetílico de ácido iso-propanosulfónico,
- 15 éster 2-bromoetílico de ácido n-pentanosulfónico.

Los ésteres 2-bromoetílicos de ácidos alcanosulfó-
nicos a aplicar según la invención, su producción y su apli-
cación como larvicidas y como antídoto en preparaciones her-
bicidas, son conocidos de la literatura (U. S. Depto. Agr.,
20 Ars. Ars. 33 - 87, 8 pp (1.963), Patente publicada no exami-
nada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.141.586). Sin embargo, -
su aplicación como nematocidas es nueva.

Los ésteres 2-bromoetílicos de ácidos alcanosulfó-
nicos son producidos, por ejemplo, de tal manera que 2-bro-
25 moetanol se hace reaccionar a temperaturas entre 0° y 5° C.
con cloruros de ácidos alcanosulfónicos en presencia de di-
luyentes, tales como éter dietílico, y eventualmente en pre-
sencia de aceptores de ácidos, tales como trietilamina. Se
aislan los productos de reacción, de tal manera que, una -
30 vez terminada la reacción, se vierte la solución, respecti-

vamente la suspensión, en agua, se separa la fase orgánica y, después del secado, se la filtra y se la concentra.

Las sustancias activas según el invento tienen, -
en combinación con una baja toxicidad para animales de san-
gre caliente, fuertes propiedades nematocidas y, por ésto,
5 pueden ser aplicadas para combatir nemátodos, particularmen-
te nemátodos fitopatógenos. A éstos pertenecen esencialmen-
te nemátodos de hojas (*Arphelenchoides*), tales como el nemá-
todo anguilliforme de crisantemo (*A. ritzemabosi*), el nemáto-
do anguilliforme de frutilla (*A. fragariae*), el nemátodo an-
10 guilliforme de arroz (*A. Oryzae*); nemátodos de tallos (*Dity-
lenchus*), tales como nemátodos anguilliformes de bastón (*D.
dipsaci*); nemátodos de agallas de raíces (*Meloidogyne*), ta-
les como *M. arenaria* y *M. incognita*; nemátodos formadores -
15 de cistes (*Heterodera*), tales como el nemátodo de patata -
(*H. rostochiensis*), el nemátodo de remolachas (*H. Schachtii*),
así como nemátodos de raíces de vida libre, por ejemplo de
los géneros *Pratylenchus*, *Paratylenchus*, *Rotylenchus*, *Xiph-
nema* y *Radopholus*.

Las sustancias activas según la invención pueden
20 ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales
como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y
granulados. Estas se preparan en forma en sí conocida por -
ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyen-
tes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados que -
25 se encuentran bajo presión y/ó sustancias portadoras sólidas,
eventualmente bajo utilización de agentes tensioacti-
vos, vale decir emulsionantes y/ó dispersantes y/ó agentes
espumantes. En caso de utilización de agua como diluyente,
30 pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo

también solventes orgánicos. Como disolventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno ó alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados ó hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos ó cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol ó glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona ó ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes ó 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 ó tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/ó espumantes entran en consideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; 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 otras sustancias activas conocidas.

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

5 Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones ó en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados, La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección ó incrustación.

10 Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.

15 En la aplicación contra nemátodos, los preparados son aplicados uniformemente en cantidades de aplicación de 1 a 100 kg de sustancia activa por hectárea y subsiguientemente son incorporados en el suelo por labra de la tierra.

EJEMPLO

Ensayo de concentración límite.

Nemátodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*.

25 Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

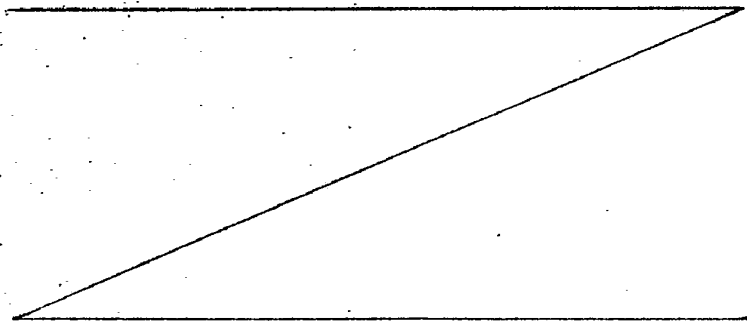
Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

30 Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega -

la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

5 Se mezcla la preparación de sustancia activa íntimamente con tierra fuertemente infestada con los nemátodos de ensayo. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación es prácticamente sin importancia. decisiva es tan solo la cantidad de sustancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad de sustancia activa se indica en ppm. Se introduce la tierra en macetas, se siembra lechuga y se mantienen las macetas a una temperatura de 10 invernáculo de 27° C. Al cabo de 4 semanas, se examinan las raíces de las plantas de lechuga en cuanto al ataque de nemátodos y se determina en % el grado de acción de la sustancia activa. El grado de acción es de un 100 %, si el ataque es evitado completamente; el mismo es de un 0 %, si el ataque es exactamente igual a aquel en las plantas testigos - 15 cultivadas en tierra no tratada, pero igualmente infestada.

20 Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla.



T A B L A

Nematocidas / Meloidogyne incognita

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en ppm.		Grado de destrucción en %	
	20	10	20	10
$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (conocido)			0	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (conocido)	90		0	
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	100		100	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	100		100	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	100		100	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	100		100	
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	100		100	

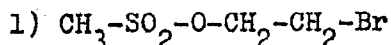
T A B L A

Nematocidas / Meloidogyne incognita

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en ppm.	Grado
$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (conocido)		2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (conocido)		90
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$		100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$		100
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$		100
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$		100
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$		100

m.	Grado de destrucción en %	
	20	10
	0	
	90	0
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100
	100	100

Ejemplo de Preparación



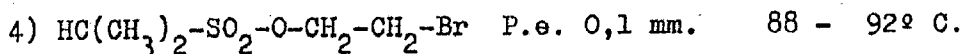
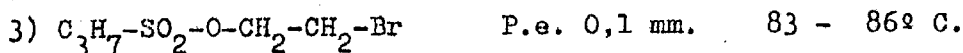
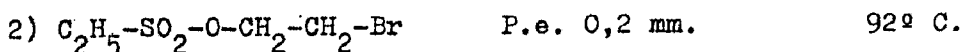
5 En una solución de 125 g. (1 mol) de 2-bromoetanol y de 114,5 g. (1 mol) de cloruro de ácido metanosulfónico en 1 litro de éter absoluto se instilan bajo agitación a 0° C. 106 g. (1,05 moles) de trietilamina, y para completar la reacción se agita todavía durante 2 horas a la temperatura ambiente. Se vierte la suspensión formada en unos 500 ml. de agua, se separa la fase orgánica y se la agita nuevamente con unos 300 ml. de agua. Después de la nueva separación de la fase etérea, se seca ésta con sulfato de sodio, se la filtra y se la concentra. Se obtienen 163 g. (80 % de la teoría) de éster 2-bromoetílico de ácido metanosulfónico en forma de un aceite con el punto de ebullición de 95° C./0,4 mm. Hg.

10

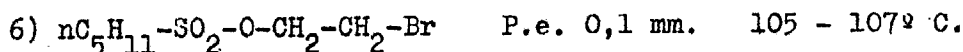
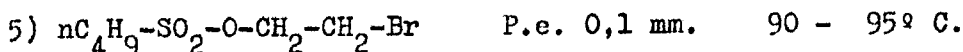
15

Análogamente al Ejemplo 1, pueden obtenerse los siguientes compuestos:

20



25



N O T A

30

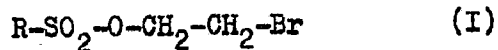
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe -

hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

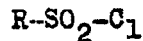
5

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres 2-bromoetilicos de ácidos alcansulfónicos, de efecto nemático, de fórmula general (I)



10

donde R significa un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 5 átomos de carbono, caracterizado porque en una primera etapa 2-bromoetanol se hace reaccionar con un cloruro de ácido alcansulfónico de fórmula



15

en presencia de un disolvente y en caso dado de un aceptor de ácido a una temperatura entre 0 y +5°C y la sustancia activa obtenida en una segunda etapa, se hace reaccionar con agentes de carga y medios tensioactivos.

20

2.- Procedimiento para la obtención de ésteres 2-bromoetilicos de ácidos alcansulfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 MAR 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACENS Y RUDE

Ap. Firmador: L. Gótz Fournier

