



ESPAÑA

11 MAR. 1978

19	ES	21	460486	20	AI
22	FECHA DE PRESENTACION				

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

29	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	EE 2430		6 de Julio de 1.976		HUNGRIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C // A01N		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN DERIVADO NITROALCOHOLICO DE EFECTOS PESTICIDAS.

71	SOLICITANTE (S)
	EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	30, Kereszturi ut, BUDAPEST X (Hungria)

72	INVENTOR (ES)
	László LÉVAI, Dr. Gyula MIKITE, Dr. Attila KIS-TAMÁS

73	TITULAR (ES)
	EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár

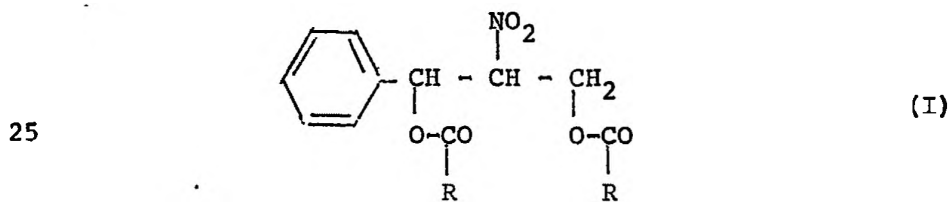
74	REPRESENTANTE
	VICTOR GIL VEGA

1 El invento se refiere a nuevos agentes de protec
ción de plantas, a sus compuestos activos, así como a un pro
cedimiento para preparar estos compuestos activos.

5 Los compuestos activos de los agentes de protección
de plantas de acuerdo con el invento, son, con la excepción
de un derivado, sustancias nuevas. De acuerdo con el invento,
incluso el derivado conocido se prepara utilizando un nuevo
procedimiento.

10 El diacetato de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propadie
nol, único elemento conocido de los compuestos activos, es
un producto intermedio de la síntesis del cloramfenicol. De
acuerdo con el método conocido, este compuesto se prepara ha
ciendo reaccionar acetato cinámico con nitrito de sodio y tra
tando el DL-eritro-1-fenil-nitroso-2-nitro-3-acetoxipropano
15 con anhídrido acético en ácido sulfúrico (Chem. Abstr. 50,
6360/1956/). No se ha atribuido ningún efecto biológico a es
te compuesto. Debido a la estereoquímica de los reactivos
aplicados, el procedimiento conocido permite la preparación
del treoisómero solamente.

20 Los nuevos agentes de protección de plantas de
acuerdo con el invento, contienen uno o varios derivado o de
rivados de nitroalcanos de la fórmula general (I)



1 en la cual R es un grupo C_{1-20} alkilo o un grupo fenil o
fenil- C_{1-3} alkileno, que tiene en variante uno o varios sus
tituyentes C_{1-3} alkilo o halógeno en el anillo fenilo.

Los compuestos de la fórmula general (I) tiene 2
5 centros de asimetría (los átomos de carbono en las posicio
nes 1 y 2), y por consiguiente existen bajo la forma de dos
parejas diastereoméricas (compuestos eritro y treo racémicos),
que pueden reducirse más completamente para facilitar los res
pectivos compuestos levógiros y dextrógiros ópticamente acti
10 vos. De este modo, el número total de isómeros se eleva a 4.
Entre los compuestos que tienen la fórmula general (I) se co
noce el treoisómero del derivado de R= metilo.

Los agentes de protección de plantas de acuerdo con
el invento pueden contener uno o varios compuestos de la fó
15 mula general (I) como principio activo, eventualmente en mez
cla con algunas otras sustancias protectoras de plantas. El
contenido total del agente activo de las composiciones de
protección de plantas puede variar entre 0,01 y 96%. Además
de los agentes activos, las composiciones contienen los aditi
20 vos usuales, tales como disolventes, vehículos, diluyentes,
fluidificadores, agentes de dispersión, agentes de preparación
superficial, agentes de modificación de la duración del efec
to, adhesivos y/o estabilizadores, en una cantidad necesaria
para completar hasta 100% el peso final de la composición.

25 Los compuestos activos de la fórmula general (I)

1 pueden formularse en composiciones agrícolas corrientes, ta
les como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pol
vos dispersibles, polvos pulverizables, polvos mojables, es
5 pumas, pulpas, granulados, aerosoles, concentrados emulsio
nables, concentrados en suspensión, composiciones para prepa
ración de semillas, etc. Entre estas composiciones se pre
fieren, particularmente, los polvos mojables (PM) los concen
trados emulsionables (CE), los concentrados en suspensión
coloidal (Col.), los microgranulados y las pulverizaciones.

10 Las composiciones se preparan de acuerdo con méto
dos conocidos en sí, por ejemplo mezclando los compuestos ac
tivos con soportes (por ejemplo solventes líquidos, gases li
cuados, y/o soportes sólidos) en variante en presencia de
agentes de preparación superficial (por ejemplo, agentes emul
15 sionantes y/o agentes dispersantes) y/o agentes de dispersión
de espuma. Si se utiliza agua como solvente, pueden también
mezclarse líquidos orgánicos con la composición como solven
tes auxiliares.

Como solventes o soportes líquidos pueden utilizar
20 se las siguientes sustancias: compuestos aromáticos, tales
como xileno, tolueno o alquilnaftaleno, compuestos clorados
aromáticos, tales como clorobenceno, hidrocarburos alifáti
cos clorados, tales como cloruro de metileno o cloruro de
etileno, hidrocarburos alifáticos, tales como hidrocarburos
25 parafínicos, hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclohexa

1 no, alcoholes, tales como butilalcohol o glicol, éteres y
ésteres de dichos alcoholes, cetonas, tales como acetona,
metil-etil-cetona o ciclohexanona, solventes polares orgáni
cos, tales como dimetilformamida o dimetilsulfóxido, y ade
5 más agua.

Como gases licuados pueden utilizarse, por ejemplo,
gases de propulsión licuados para composiciones de aerosol,
tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, pro
pano, nitrógeno, y dióxido de carbono licuados. Entre los
10 soportes sólidos deben mencionarse las siguientes sustancias:
harina de rocas naturales, tales como caolin, minerales de
arcilla, talco, piedra caliza, cuarzo, montmorillonita, o
harina fósil, y harina de rocas sintéticas, tales como ácido
silícico altamente disperso, óxido y silicatos de aluminio.
15 En la preparación de las composiciones granulares, pueden
utilizarse en primer lugar los soportes sólidos siguientes:
rocas naturales trituradas y fraccionadas, tales como calci
ta, mármol, piedra pómez, sepiolita y dolomita, y además ha
rinas de origen orgánico, tales como tallos de tabaco molidos,
20 cáscaras de coco molida, etc. Como agentes emulsionantes y/o
espumantes, pueden utilizarse sustancias no iónicas y anió
cas, tales como ésteres de ácidos polioxietileno-graso, éte
res de alcoholes polioxietileno-graso (por ejemplo alquil-
aril-poliglicoleteres), alquilsulfatos, alquilsulfonatos,
25 arilsulfonatos y proteínas hidrolizadas. Entre los agentes

1 dispersantes deben mencionarse los siguientes: lignino, li
cores residuales de sulfito y metilcelulosa.

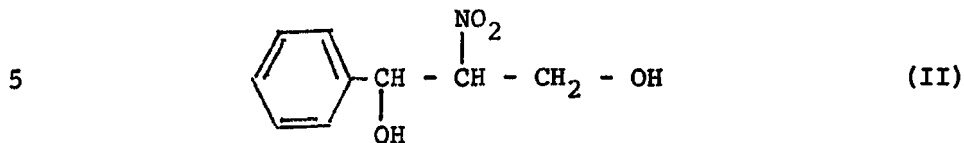
Las composiciones pueden también contener agentes
adhesivos, tales como carboximetilcelulosa o polímeros pulve
5 rulentos, granulares o de tipo látex, de origen natural o
sintético (por ejemplo, goma arábiga, alcohol de polivinilo,
o acetato de polivinilo).

Si se desea, pueden también mezclarse con los agen
tes activos colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, y
10 además elementos en forma de trazas, tales como sales de bo
ro, hierro, cobre, cobalto, manganeso, molibdeno y cinc.

Las composiciones según el invento pueden utilizar
se sobre la zona que ha de ser tratada en su estado natural
o después de diluirlas con la concentración final adecuada.
15 Para facilitar la manipulación, el transporte y el almacena
do, es preferible preparar las composiciones bajo la forma
de concentrados, que pueden diluirse hasta la concentración
final deseada directamente antes de su aplicación.

El contenido de agente activo de las composiciones
20 preparadas para ser utilizadas, puede variar dentro de amplios
límites. Estas composiciones pueden contener de 0,000001 a
96% en peso, y preferentemente entre 0,01 y 10% en peso, de
agente activo. Las composiciones se aplican sobre la superfi
cie que ha de ser tratada de acuerdo con las técnicas conoci
25 das, tales como pulverización, riego, etc.

1 Los agentes activos de la fórmula general (I) se
preparan de acuerdo con el invento haciendo reaccionar el
1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol de la fórmula (II)



o una sal de metal alcalino de la misma con un agente acilante
adecuado.

Este método es virtualmente sencillo. Sin embargo,
10 en la práctica, se producen varias dificultades cuando deben
acilarse sustancias estructuralmente similares al compuesto
de la fórmula (II). Estas dificultades pueden ser atribuidas
parcialmente al carácter aldol del compuesto y parcialmente
a la presencia del grupo nitro. Entre otras cosas, la presencia
15 cia de un grupo nitro impide que se apliquen agentes de aglo
meración ácidos básicos en el proceso de acilación, ya que
en caso contrario, el grupo nitro sufre una reorganización
tautomérica y el ácido epimericonitrónico presenta formas de
rivadas. Además, bajo el efecto de los agentes básicos se
20 produce un equilibrio tipo aldol en la mezcla de reacción,
cuyo componente "retroaldol" conduce a la disociación de la
molécula. Por otra parte, el 1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol
es, como los otros nitroalcoholes, un compuesto tan propenso
a la descomposición que no se necesita ninguna base para se
25 parar el protón flojo unido al átomo de carbono en la posi

1 ción 2. En otras palabras, el carácter básico del solvente
(tal como alcohol acuoso) es ya suficiente para iniciar el
proceso de descomposición. En las soluciones de 1-fenil-2-
nitro-1,3-propanediol puede detectarse un grado considerable
5 de descomposición incluso después de permanecer a la tempe-
ratura ambiente durante unas horas; y la velocidad de la des-
composición aumenta bruscamente cuando se eleva la temperatu-
ra. Cuando se estudiaron los procesos de formación y de des-
composición del 1-fenil-2-nitro-etano-1-ol, compuesto estruc-
10 turalmente muy similar al 1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol,
se indicó que este compuesto no podía acilarse de ninguna
manera (Gazz.Chim.Ital. 79, 192-201 /1949/). Este hecho pue-
de explicarse completamente por los factores indicados más
arriba.

15 Basándose en lo que antecede tampoco puede concluir-
se que es totalmente imposible acilar el 1-fenil-2-nitro-1,3-
propanediol y no se ha descrito ningún procedimiento de este
tipo en la literatura.

De manera inesperada se ha encontrado ahora que los
20 compuestos nitroacilados de la fórmula general (I) pueden pre-
pararse a partir del compuesto de la fórmula (II) de manera
extremadamente fácil y sin que se produzcan reacciones secun-
darias cuando las formas isoméricas (eritro o treo) o una mez-
cla isomérica de 1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol o una sal de
25 metal alcalino del mismo, se hace reaccionar con un agente de

1 acilación en condiciones moderadas. Como agente de acilación
se utiliza preferentemente un acilhaluro o un anhídrido áci
do. La reacción puede realizarse, bien en presencia o bien
5 en ausencia de un medio solvente. Cuando se utiliza como sus
tancia inicial una sal de metal alcalino (preferentemente sal
de sodio) del 1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol, se prefiere
particularmente efectuar la reacción con un acilhaluro en un
solvente, tal como ácido acético, a una temperatura de 40°C
aproximadamente. La reacción necesita aproximadamente 8 horas.
10 De este modo, se obtiene una mezcla de eritro y treo isómeros
que contienen las dos formas isoméricas con una relación de
aproximadamente 1:1 con un buen rendimiento. La mezcla isomé
rica puede separarse en isómeros puros mediante cristaliza
ción.

15 Igualmente, es preferible comenzar con el eritro
isómero o treoisómero puro del 1-fenil-2-nitro-1,3-propane
diol y efectuar la reacción sin añadir ningún solvente suple
mentario a la mezcla. En este caso, el eritroisómero o el
treoisómero puro del compuesto acilado se obtiene con un buen
20 rendimiento.

De acuerdo con otro modo de realización preferido,
se utiliza un anhídrido ácido como agente acilante, y se
efectúa la reacción sin utilizar un solvente, en presencia
de una cantidad catalítica de un ácido mineral o del cloruro
25 del anhídrido. Naturalmente, la reacción puede también efec

1 tuarse con una mezcla del acilhaluro y del anhídrido de ácido
adecuado.

 El compuesto de la fórmula (II) que se utiliza co
mo sustancia inicial en el procedimiento según el invento,
5 es una sustancia conocida que puede obtenerse fácilmente. La
sal de sodio puede prepararse de manera bien conocida (J.Am.
Chem. Soc. 2465 (1949/)). Cuando el eritroisómero o el treo
isómero puro se utiliza como sustancia iniciadora, puede pre
pararse preferentemente a partir de la sal de sodio de la mez
10 cla isomérica (memoria de Patente alemana n° 1.064.937), o
los isómeros puros pueden prepararse directamente en una sola
operación haciendo reaccionar el benzaldehido con nitroetanol
en presencia de un catalizador alcalihidróxido. Este último
método es el preferido para obtener isómeros puros del com
15 puesto de la fórmula (II).

 Los compuestos de la fórmula (I) y sus mezclas pre
sentan intensas actividades fungicidas y acaricidas sin ejer
cer, sin embargo, ningún efecto fitotóxico peligroso. En el
caso de algunos insectos, se observa igualmente un efecto ge
nerador de inapetencia considerable; por ejemplo, los salta
20 montes alados migratorios no consumen plantas que han sido
pulverizadas con las composiciones según el invento. Las com
posiciones según el invento presentan, igualmente, efectos
aficidos considerables. Además, aceleran la germinación de
25 algunas plantas cultivadas e igualmente estimulan la acumula

1 ción de sustancia seca. Las composiciones según el invento,
cuando han sido aplicadas a las plantas antes de que brota
sen, con las dosificaciones comprobadas, han estimulado la
acumulación de sustancia seca de las plantas y han aumenta
5 do su capacidad germinativa; por otra parte, al ser aplica
das después de brotar las plantas, no han presentado ningún
efecto positivo o fitotóxico negativo.

Basándose en los resultados de pruebas, las compo
siciones según el invento son activas contra las siguientes
10 estirpes de hongos: *Alternaria tenuis*, *Fusarium graminearum*,
Trichotecium roseum, *Aspergillus flavus*, *Penicillium species*,
Rhizopus nigricans, *Phytophthora infestans*, *Monilia fructige*
na, *Cladosporium herbarum*, *Fusarium oxysporum*, *Aspergillus*
oryzae, *Mucor mucedo*, *Botrytis cinerea* y *Endostigme pirina*.

15 Los efectos biológicos de las composiciones según
el invento han sido verificados principalmente en los si
guientes tipos de plantas: trigo, maíz, sorgo, mostaza, gira
sol, patata, guisantes y otras plantas cultivadas.

Las pruebas han sido realizadas de la siguiente ma
20 nera:

Se colocaron muestras de tierra en tiestos de cul
tivo, y se sembró en la tierra una cantidad adecuada de semi
llas (durante la prueba con trigo, maíz, sorgo, girasol, mos
taza y guisantes, 100 semillas por tiesto). Se aplicó el agen
25 te activo a la tierra, ya sea antes, ya sea después del brote

1 de la planta. Los agentes activos de la fórmula general (I)
se aplicaron con una dosificación correspondiente a 6 Kg/
acre. Algunos de los tiestos no fueron tratados; se utiliza
ron como controles. Se crearon las condiciones óptimas para
5 la germinación y se determinaron el porcentaje de germinación,
la altura de las plantas de 14 días, así como sus pesos en
verde y en seco.

En una serie de prueba las plantas se trataron con
una mezcla de treo-eritro de diacetato de 1-fenil-2-nitro-
10 1,3-propanediol molido con un tamaño de partículas incluido
entre 1 y 20 μ (composición preparada de acuerdo con el ejem
plo 14). En otras dos series de prueba, los tratamientos se
realizaron después del brote de las plantas, con una compo
sición preparada de acuerdo con el ejemplo 15 ó 16, contien
15 do una mezcla de treo-eritro de diacetato de 1-fenil-2-nitro-
1,3-propanediol como principio activo. Los resultados se in
dican en la Tabla 1.

Tabla 1

Tratamiento	Planta	Germina ción, % ^x	Altura, % ^x	Peso en verde, % ^x
20 Antes del brote	trigo	63	105,5	105
	maíz	108	99	107
	sorgo	111	110	120
	mostaza	116	104	121
	girasol	108	98	120
	guisantes	100	118	131

1

Continúa Tabla 1

Tratamiento	Planta	Germinación %	Altura %	Peso en verde, %
5 después del brote	trigo	-	-	130
	maíz	-	-	125
	lino	-	-	130
	pimiento	-	-	130
	tomate	-	-	120

10

^xControl = 100%

El diacetato de eritro-1-fenil-2-nitro-1,3-propandiol, compuesto preparado según se describe en los ejemplos 1, 6 y 7, ha sido disuelto en acetona, y la solución se diluyó con agua para obtener una concentración final de 0,1 a 1%.

15

Se comprobaron las actividades de las soluciones con varias concentraciones respecto a las estirpes de hongos enumeradas en la Tabla 2 por medio del método del disco. Los diámetros de las colonias desarrolladas se midieron, y el grado de inhibición se determinó mediante comparación con los valores medidos en los controles no tratados. El grado de inhibición se caracterizó por una escala numérica variable entre 1 y 4, en la cual las cifras individuales tienen los siguientes significados:

20

1: inhibición total,

25

2: recubrimiento parcial,

1 3: recubrimiento total aunque algunos otros efectos biológicos (tales como cambios morfológicos) pueden ser detectados con relación a los controles,

4: ningún cambio con relación a los controles.

5 Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

	Estirpe del hongo	Eritrodiacetato				Delan 0,1%	Difolpet 0,1 %	Control
		0,1%	0,3%	0,5%	1%			
10	Botrytis cinerea	1	1	1	1	3	1	4
	Cladosporium herbarum	1	1	1	1	3	-	4
	Fusarium oxysporum	2	1	1	1	4	1	4
15	Penicillium species	2	1	1	1	3	-	4
	Aspergillus oryzae	2	1	1	1	3	-	4
	Alternaria tenuis	2	2	1	1	-	1	4

20 Delan: 2,3-diciano-1,4-ditia-antraquinona

Difolpet: N-(1,1,2,2-tetracloretiltio)-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida.

Los resultados de algunas pruebas suplementarias se resumen en las Tablas 3 a 7.

1

Tabla 3

Compuesto (formulación)	Concentración de la solu ción de pulve rización, %	Organis mo de prueba	Mortan dad, %
5 Compuesto de Ej. 1,6 y 7 (polvo mojable con 50% de contenido de agente activo)	0,02	Tetranychus	4,6
	0,2	urticae	76,0
	2,0		100,0
Compuestos de Ej. 3 a 6 (polvo mojable con contenido del 50% de agente activo)	0,02	"	13,5
	0,2		88,8
	2,0		97,3
10 Diazinon, Fenkapton	0,2	"	100,0
Compuestos de Ejs. 1 a 8	2,0	Megaurea	88,0
	2,0	vicae	70,0
	2,0	"	100,0
15 Compuesto de Ej. 9 (polvo, 1 a 20/u)	0,01	Acyrtho-	35 ^x
	0,1	siphon	95 ^x
	1,0	(pulgón de	100 ^x
	0,01	la hoja)	90 ^{xx}
	0,1		100 ^{xx}
	1,0		100 ^{xx}
Metilparationa	0,5	"	100 ^x
	0,5		100 ^{xx}

20

^xdespués de 24 horas

^{xx}después de 48 horas

Diazinon: 0,0-dietil-0-2-isopropil-4-metil-6-pirimidil-
tiofosfato.

Fenkapton: S-(2,5-diclorofeniltiometil)-0,0-dietil-ditiofos
fato.

25

- 1 Dimetoato: dimetil S-(N-metil-carbamoilmetil)-ditiofosfato.
 Metilparationa: 0,0-dimetil-0-(p-nitrofenil)-tiofosfato.

Tabla 4

5	Compuesto (formulación)	Concentración de la solución pulverizada, %	Organismo de prueba	Efecto inhibidor de consumo.
	Compuestos de Ejs. 1 a 8 (polvo mojable con 50% de contenido de agente activo)	0,1	Saltamontes alados de India.	No tocan la planta
		0,3	"	"
10	Nada (control)	0,0	"	Ha comido la planta

Tabla 5

	Compuesto (formulación)	Concentración	Organismo Probado	Inhibición de la germinación de esporas	
				0,1%	1,0%
15	Compuesto de Ejemplo 2 (polvo mojable con 50% de contenido de agente activo)	0,1% 1,0%	Alternaria tenuis	parcial	total
			Fusarium graminearum	parcial	total
			Trichotecium roseum	parcial	total
			Aspergillus flavus	parcial	total
			Penicillium species	parcial	total
			Rhizopus nigricans	parcial	total
20			Botrytis cinerea	nada	parcial
			Phytophthora infestans	parcial	total
	Endostigme pirina	parcial	total		
	Monilia fructigena	nada	total		

Concentración = concentración de la solución de pulverización, %

1

Tabla 6

	Compuesto (formulación)	Concen tración	Organismo de prueba (substrato)	Infección %		
5	Compuesto de Ej. 2 (polvo mojable con teniendo 50% de agente activo)	0,05	Phytophthora infes tans (hoja de pa tata)	5,0		
		0,1		0,0		
		1,0		0,0		
	Zineb (polvo moja ble conteniendo 50% de agente acti vo)	0,3	"	20,0		
10	Control no tratado	0,0	"	100,0		
	Compuesto de Ej. 2 (polvo mojable con teniendo 50% de agente activo)	0,1	Phytophthora infes tans (tajadas de patata) ^x	0,0		
15	Compuesto de Ej.2 (polvo mojable con teniendo 50% de agente activo)	0,01	Fusarium (hojas de patata)	26		
		0,1		0		
		1,0		0		
		Zineb (polvo moja ble conteniendo 80% de agente acti vo)		0,1	"	40
	Control no tratado	0,0	"	50		
20	Compuesto de Ej.9 (polvo mojable con teniendo 50% de agente activo)	0,1	Phytophthora infestans (hojas de patata)	0		
		Orthocid		0,2	"	0
		Control no tratado		0,0	"	60
25	Compuesto de Ej.9	0,1	Phytophthora infestans (tajadas de patata) ^x	0		

1 ^xinfectado en condiciones experimentales.

Concentración = concentración de la solución de pulverización, %

Zineb: cinc-etilenebis (tiocarbamato)

5 Orthocid: N-(triclormetiltiltio)-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida

Tabla 7

Compuesto (formula solución)	Concentración de la solución pulverizada, %	Organismo Probado	Inhibición de germinación de esporas		Actividad ^x %	
			0,1 %	1,0%	0,1%	1,0%
10 Compuesto del Ejemplo 9 (polvo mojable conteniendo 50% de agente activo)	0,1 y 1,0	Alternaria tenuis	total	total	111	333
	0,1 y 1,0	Fusarium graminearum	total	total	300	833
	0,1 y 1,0	Trichotecium roseum	total	total	90	300
	0,1 y 1,0	Aspergillus flavus	total	total	150	466
15	0,1 y 1,0	Penicillium species	total	total	112	275
	0,1 y 1,0	Botrytis cinerea	total	total	166	316
	0,1 y 1,0	Rhizopus nigricans	parcial	total	0	170
	0,1 y 1,0	Mucor mucedo	parcial	total	0	266

20

^xLa actividad de una solución al 0,2% de Zineb (polvo mojable conteniendo 80% de agente activo) se ha considerado como siendo del 100%

25 El invento podrá entenderse más claramente valiéndose de los siguientes ejemplos que no tienen ningún carácter

1 limitativo.

Ejemplo 1

Preparación del diacetato de eritro-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol

5 158 g de una sal de sodio de 1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol han sido introducidos en 25 minutos en 700 ml de ácido acético glacial agitado a una temperatura no superior a 20°C. A continuación se añadieron 304 ml de cloruro de acetilo a la mezcla en 35 minutos a una temperatura inferior a 20°C. La mezcla de reacción se agitó durante 14 horas a 40°C, y se filtró el cloruro de sodio separado. Se diluyó el filtrado con 600 ml de éter de petróleo y se agitó durante 2 horas mientras se enfriaba con agua helada. La sustancia cristalina separada se filtró y se obtuvieron 55 g (25,6
10 % de acetato de eritro-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol; punto de fusión: 81-82°C.

Se evapora el licor madre y se obtienen 110,2 g (51%) de diacetato de 1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol bajo la forma de una mezcla treo-eritroisomérica; punto de fusión:
20 55-61°C.

Los compuestos obtenidos pueden ser aplicados para la protección de plantas, ya sea por separado, ya sea en mezcla el uno con el otro.

Ejemplo 2

25 Preparación del diacetato de treo-1-fenil-2-nitro-

1 1,3-propanediol,

Se añaden lentamente 10 g de treo-1-fenil-2-nitro-
1,3-propanediol a 16 ml de cloruro de acetilo a la tempera
tura ambiente. Se produce un calentamiento y un desarrollo
5 enérgico de ácido clorhídrico. Se controla el enfriamiento
de la mezcla de modo que su temperatura no sea superior a
40°C. Cuando se detiene el desarrollo del ácido clorhídrico
se agita la mezcla a 40°C durante 3 horas suplementarias,
después de lo cual se deja durante una noche a la temperatu
10 ra ambiente. La mezcla de reacción se diluye con una gran
cantidad de éter de petróleo y se enfría a 0°C. La sustancia
cristalina separada se filtra y se lava con éter de petróleo
hasta que el líquido de lavado no presente reacción ácida.
De esta manera se obtienen 10,4 g (73%) de diacetato de treo-
15 1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol; punto de fusión: 72-73°C.

Ejemplo 3

Preparación de diacetato de treo-1-fenil-2-nitro-
1,3-propanediol

10 g de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol se
20 disuelven en 30 ml de ácido acético glacial y se añaden a la
solución a la temperatura ambiente 16 ml de cloruro de ace
tilo. La mezcla de reacción se mantiene a 40°C durante 3 ho
ras, después de lo cual se deja descansar durante una noche
a la temperatura ambiente. Se precipita el producto con una
25 gran cantidad de éter de petróleo bajo enfriamiento (0°C), y

1 se deja la mezcla en un refrigerador durante algunas horas.
Se obtienen 11,5 g (80,5%) de diacetato de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol; punto de fusión: 70-72°C.

Ejemplo 4

5 Preparación de diacetato de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol

Se disuelven 35 g de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol en 49 ml de anhídrido acético, y se añaden 49 ml de cloruro de acetilo a la solución a una velocidad tal que la temperatura de la mezcla no rebase los 40°C. Se mantiene la mezcla a 40°C durante 8 horas, después de lo cual se deja descansar durante una noche. La mezcla se vierte en 200 g de hielo machacado bajo agitación. Un aceite espeso se separa y cristaliza en poco tiempo. La mezcla se mantiene a 0°C durante 2 horas, después de lo cual se filtran los cristales y se lavan para eliminar el ácido con agua destilada fría. Se obtienen así 49,05 g (97,5%) de diacetato de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol; punto de fusión: 71-72°C.

24,0 g del producto indicado más arriba se disuelven en 72 ml de isopropanol a una temperatura de aproximadamente 85 a 90°C, y se deja que la solución descanse a la temperatura ambiente. El producto cristalino se separa en cuestión de horas. Los cristales se filtran y se lavan con éter de petróleo frío. Se obtiene así 22,19 g (92%) de diacetato de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol purificado; punto de

1 fusión: 72-73°C.

Ejemplo 5

Preparación del diacetato de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol

5 19,7 g de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol se disuelven en 30 ml de anhídrido acético, y 0,2 ml de eterato de trifluoruro de boro se añaden a la solución de tal manera que su temperatura no rebase los 20°C. La mezcla se agita a 40°C durante una hora y a continuación se vierte sobre hielo. Los cristales separados se filtran y se lavan con agua
10 destilada a la temperatura del hielo. Se obtienen así 26,2 g (93,2%) de diacetato de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol; punto de fusión: 69-71°C.

21,0 g del compuesto mencionado más arriba se re
15 cristalizan a partir de 50 ml de etanol. Se obtienen 16,8 g (80,0%) de sustancia purificada; punto de fusión: 70,5-72°C.

Ejemplo 6

Preparación del diacetato de eritro-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol

20 4,9 g de eritro-1-fenil--2-nitro-1,3-propanediol se disuelven en 14,7 ml de ácido acético glacial, y se añaden a la solución, a la temperatura ambiente, 7,85 ml de cloruro de acetilo. La mezcla se mantiene a 40°C durante 6 horas, después de lo cual se deja permanecer durante una noche
25 a la temperatura ambiente. Se añade a la solución una gran

1 cantidad de éter de petróleo, y se deja la mezcla en un re-
frigerador durante 4 horas. Los cristales separados se fil-
tran y se lavan con éter de petróleo. Se obtiene así 3,08 g
(44 %) de diacetato de eritro-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol
5 punto de fusión: 81°C.

Ejemplo 7

Preparación del diacetato de eritro-1-fenil-2-
nitro-1,3-propanediol

Se disuelven 8,0 g de eritro-1-fenil-2-nitro-1,3-
10 propanediol en 11,2 ml de anhídrido acético, y se añaden go-
ta a gota 11,2 ml de cloruro de acetilo a la solución a una
temperatura no superior a 40°C. La mezcla se mantiene a 40°C
durante 8 horas más después de lo cual se vierte sobre 30 g
de hielo machacado con agitación. El producto se separa len-
15 tamente. La mezcla se mantiene a 0°C durante 2 horas y a con-
tinuación se filtra el producto y se lava para eliminar el
ácido con agua destilada fría (0°C). Los resultantes 11,75 g
de diacetato de eritro-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol crudo
se recrystalizan a partir de 66 ml de etanol. Los cristales
20 se filtran y se lavan con éter de petróleo. Se obtienen así
4,7 g (41%) de diacetato de eritro-1-fenil-2-nitro-1,3-pro-
panediol puro; punto de fusión: 79-80°C.

Ejemplo 8

Preparación del dipropionato de treo-1-fenil-2-
25 nitro-1,3-propanediol

1 19,7 g de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol se
añaden lentamente a 40 ml de anhídrido propionico, que con
tiene 0,2 ml de eterato de trifluoruro de boro. La mezcla
se agita a 40°C durante dos horas y, a continuación, se vier
5 te sobre hielo triturado. Los cristales separados se filtran
y se lavan con agua destilada a la temperatura del hielo. Se
obtienen así 28,6 g (92,6%) de dipropionato de treo-1-fenil-
2-nitro-1,3-propanediol. Después de recristalización a par
tir del etanol, se obtienen 25,25 g (88,5%) de sustancia pu
10 ra; punto de fusión: 48-50°C.

Ejemplo 9

Preparación del dibenzoato de treo-1-fenil-2-
nitro-1,3-propanediol

15 19,7 g de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol se
añaden lentamente a 28 g (24,1 ml) de cloruro de benzoilo a
una velocidad tal que la temperatura de la mezcla no rebase
los 20°C. A continuación, se calienta la mezcla a 85-90°C y
se mantiene a esta temperatura durante 7 a 8 horas. Se deja
la mezcla a la temperatura ambiente durante una noche y, a
20 continuación, se diluye con éter. El producto separado se
filtra y se lava para eliminar el ácido con éter de petró
leo. Se obtienen así 19,6 g (48,5%) de dibenzoato de treo-
1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol crudo. Después de recristali
zación a partir de una mezcla de etanol y tetrahidrofurano,
25 se obtiene 15,8 g (80,5%) de sustancia pura; punto de fusión:

1 130,5-132°C.

Ejemplo 10

Preparación del dipalmitato de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol

5 Una mezcla de 10 g de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol y 55,8 g de cloruro de palmitoilo se agita a 80°C durante 8 horas. Se deja que se enfríe la mezcla de reacción y se mezcla con éter de petróleo. Después de un período de descanso corto, el producto crudo separado se
10 filtra, se lava con éter de petróleo y se recristaliza una vez a partir del etanol. Se obtienen así 9,95 g (29,3%) de dipalmitato de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol; punto de fusión: 51-53°C.

Ejemplo 11

15 Preparación del bis(fenilacetato) de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol

Una mezcla de 4,0 g de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol y 9,4 g de cloruro de fenilacetilo se agita a 70°C durante 5 horas y, a continuación, a 85°C durante 10 ho
20 ras.

Se deja que la mezcla de reacción se enfríe, se vierte sobre hielo triturado, y se deja descansar durante 1 noche. El producto aceitoso espeso que se separa se aísla de la fase acuosa y se disuelve en 15 ml de éter de dietilo. La
25 solución etereal se seca sobre sulfato de magnesio y se filtra.

1 El filtrado se diluye con 25 ml de éter de petróleo y se de
ja descansar la mezcla durante algunos días. El producto cru
do cristalino separado (5,6 g) se filtra, se tritura con 15
ml de etanol, y se deja la mezcla descansar durante una noche
5 en un refrigerador. Los cristales se filtran y se lavan con
etanol frío. El producto crudo resultante, se recrystaliza
a partir de 12,5 ml de etanol. Los cristales se filtran y se
lavan con etanol frío y éter de petróleo, Se obtienen así
4,1 g (46,6%) de bis(fenilacetato) de treo-1-fenil-2-nitro-
10 1,3-propanediol; punto de fusión: 63-64°C.;

Ejemplo 12

Preparación del bis(p-clorobenzoato) de treo-1- fenil-2-nitro-1,3-propanediol

Una mezcla de 1,95 g de treo-1-fenil-2-nitro-1,3-
15 propanediol y 5,35 g de cloruro de p-clorobenzoilo se agita
a 85-90°C durante 14 horas. Se deja que la mezcla se enfríe,
se mezcla con hielo y se deja descansar durante una noche.
Se filtra el producto separado, se lava con agua y éter de
petróleo y se cristaliza a partir de 62 ml de etanol. Se ob
20 tienen así 1,08 g (23,4 %) de bis(p-clorobenzoato) de treo-
1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol; punto de fusión: 107-109°C.

Ejemplo 13

Preparación de un polvo mojable

El agente activo de la fórmula (I) se pulveriza en
25 un micronizador hasta que, por lo menos, el 80% de la sustan

1 cia tenga un tamaño de partículas de 1 a 20 μ . Se homogenei
za el polvo con 1 a 5% en peso de un agente mojante neutral
o no básico y 20 a 60% en peso de un agente aglomerante iner
5 te sólido (tal como caolín o bentonita). El polvo mojable
resultante contiene, aproximadamente, 60 a 82% en peso de
agente activo.

Ejemplo 14

Preparación de un polvo mojable

Se procede de la manera descrita en el Ejemplo 13,
10 con la diferencia que consiste en que se añade a la composi
ción de 10 a 20% en peso de una sustancia tampón ácida que
sirve para aumentar la estabilidad (tal como dihidrofosfato
de potasio o sodio, ácido láctico, ácido tartárico, etc) du
rante las fases de micronización y homogeneización. El polvo
15 mojable resultante contiene aproximadamente 54 a 76% en peso
de agente activo.

Ejemplo 15

Preparación de una composición pulverizable

El agente activo de la fórmula (I) se disuelve en
20 benceno o en un homólogo del mismo (tal como tolueno, o xile
no) para formar una solución al 0,1-1%. Se añaden a la solu
ción, de 1 a 3% de un agente mojante y 1% de un adhesivo, y
la solución se introduce en recipientes para aerosol, equipa
dos con boquillas de pulverización fina, utilizando un gas
25 impulsor (tal como gas freón, una mezcla de propano y butano,

1 dióxido de carbono, etc).

Ejemplo 16

Preparación de un concentrado emulsionable.

5 El agente activo de la fórmula (I) se pulveriza hasta que, por lo menos, el 80% de la sustancia presente un tamaño de partículas de 1 a 20 μ , y la sustancia pulverizada se mezcla con un igual peso de un solvente orgánico inerte (tal como petróleo, xileno, diglima, etc) y 5 a 7% de un agente mojante. El concentrado emulsionable resultante con
10 tiene, aproximadamente, 47 a 48% en peso de agente activo. El concentrado puede diluirse hasta cualquier concentración deseada con el solvente orgánico inerte utilizado.

Ejemplo 17

Preparación de microgránulos

15 El agente activo de la fórmula (I) se disuelve en cloroformo (o en otro hidrocarburo clorado). La solución, cuya concentración corresponde a la técnica de homogeneiza
ción aplicada, se distribuye sobre la superficie de un sopor
20 te sólido granular (tal como perlita, polvo de coke, etc; tamaño de partículas: 0,1 a 1 mm), de acuerdo con el método "húmedo". Se preparan microgránulos que contienen de 10 a 30% en peso de agente activo.

25

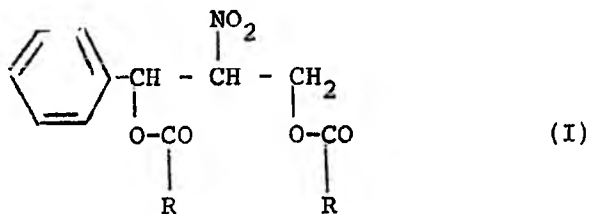


1

REIVINDICACIONES

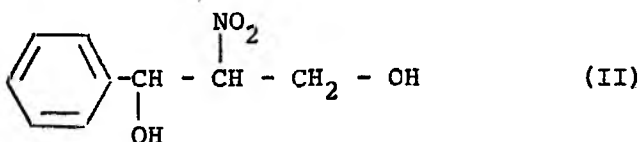
1. Procedimiento para preparar un derivado nitroalcohólico de efectos pesticidas, de fórmula general (I),

5



en la cual, R es un grupo alquilo C₁₋₂₀, o un grupo fenilo, o un grupo fenil-C₁₋₃ alquileno, que tiene en variante uno o varios sustituyentes C₁₋₃ alquilo o halógeno en el anillo fenilo, caracterizado en que el 1-fenil-2-nitro-1,3-propanediol de la fórmula (II)

10



15

o una sal metálica alcalina del mismo se trata con un agente de acilación adecuado en condiciones moderadas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como agente de acilación un haluro ácido y/o un anhídrido ácido.

20

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un solvente.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se acila una sal metálica del compuesto

25

1 de la fórmula (II) con un haluro de acilo en un solvente, a
una temperatura de aproximadamente 40°C.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, ca
racterizado porque la reacción se realiza sin solvente, con
5 un anhídrido ácido como agente de acilación, en presencia de
una cantidad catalítica de un ácido mineral o del cloruro
del anhídrido ácido.

6. Procedimiento según una cualquiera de las rei
vindicações 1 a 5, sustancialmente conforme a lo que se ha
10 descrito más arriba con referencia a los Ejemplos 1 a 12.

7. Procedimiento para preparar un derivado nitro
alcohólico de efectos pesticidas.

Tal y como se deja descrito en la memoria prece-
dente, que consta de veintinueve hojas foliadas y mecanogra-
fiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 6 de Julio de 1.977

P.A. de EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár

Victor Gil Vega
P.P.

