



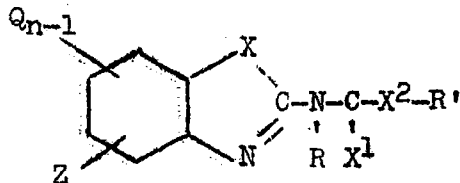
Case 2182-G

229218

Este invento se refiere a ésteres alcohólicos inferiores de los ácidos benzotiazolcarbámico, benzotiazoltiocarbámico, benzoxazolcarbámico y benzoxazoltiocarbámico y a composiciones fungicidas y métodos de emplear estos compuestos para la protección de materia orgánica susceptible de ser infectada por hongos.

Hemos encontrado que los compuestos representados por la siguiente fórmula son sumamente eficaces como ingredientes activos en composiciones y métodos fungicidas:

(1)





229218

15 en la que cada uno de los símbolos X, X¹ y X² representan oxígeno o azufre, R representa hidrógeno o un grupo alcoholo inferior, de menos de cinco átomos de carbono, R' un radical de hidrocarburo alifático de menos de cinco átomos de carbono, Q un halógeno, Z hidrógeno o un grupo nitro, y n un número entero menor de 4.

20 Cuando en la fórmula preinserta R representa un grupo alcoholo inferior, de menos de cinco átomos de carbono, ese símbolo corresponde a grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario o butilo terciario, y R' puede significar lo mismo. De modo alternativo, R' puede representar un grupo alquenilo, por ejemplo, vinilo, alilo, propargilo o butenilo.

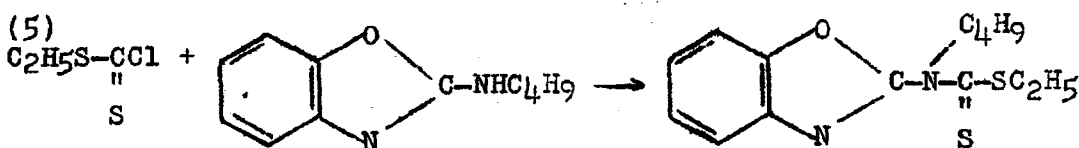
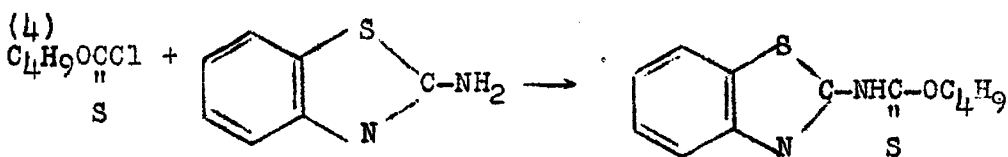
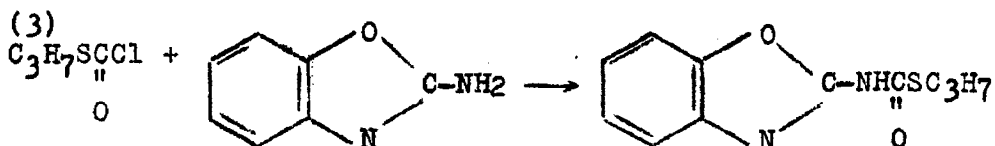
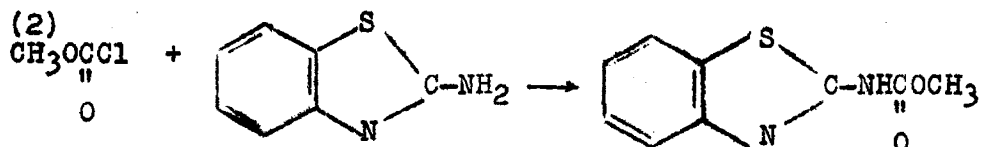
25 En las composiciones y métodos preferidos de este invento se emplea como ingrediente activo un compuesto de la fórmula preinserta, en la que X representa azufre, X¹ y X² oxígeno, R hidrógeno, R' un grupo alcoholo inferior no sustituido, de 1 a 4 átomos de carbono, Z hidrógeno, y n corresponde a 1. El compuesto que más se prefiere es el éster metílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico.

30 Los compuestos de la fórmula indicada que poseen actividad fungicida pueden prepararse de acuerdo con diversos procedimientos. Por ejemplo, pueden prepararse haciendo reaccionar un cloroformato, un clorotiolformiato, un clorotionilformiato con un amino-benzotiazol o un amino-



22218

benzoxazol, como se ilustra con reaccionantes específicos en las siguientes ecuaciones:



60

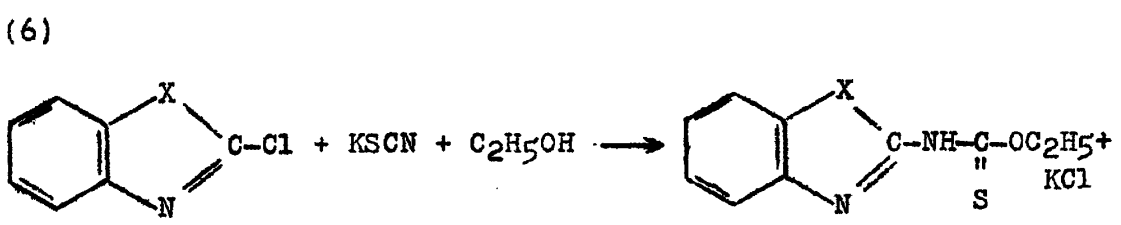
Los tipos de reacciones arriba indicados se llevan a cabo poniendo en contacto los reaccionantes en proporciones aproximadamente estequiométricas, por lo común en un medio inerte líquido, tal como dioxano, tolueno, benceno o acetona. No se necesita de catalizador, pero en muchos casos es conveniente emplear un exceso del reaccionate for-



20218

65 miato, por ejemplo un exceso 5 a 10 % molar. Generalmente se utilizan para estas reacciones temperaturas comprendidas dentro de los límites de 25 a 110° C. Para facilitar la obtención de buenos rendimientos de los compuestos activos puede incluirse en la mezcla de reacción un acceptor ácido, tal como la trietilamina o la piridina, en una cantidad molar igual a la cantidad de amina presente.

70 Los tionocarbamatos que poseen actividad fungicida pueden prepararse también haciendo reaccionar un 2-clorobenzotiazol o un 2-clorobenzoxazol con un tiocianato de un metal alcalino en un exceso grande de un alcohol, según indica la siguiente ecuación ilustrativa.



80 Los ésteres alcohólicos inferiores de los ácidos benzotiazolcarbámico, benzotiazoltiocarbámico, benzoxazolcarbámico y benzoxazoltiocarbámico son en la mayoría de los casos sólidos blanquecinos o amarillos, con puntos de fusión entre 40 y 250° C. Son relativamente insolubles en agua y apenas moderadamente solubles en disolventes tales como dioxano, acetona, alcoholes e hidrocarburos líquidos.

85 Al poner en práctica los métodos fungicidas de este



228218

90 invento, se aplican uno o más de los ingredientes activos a la materia orgánica que se va a tratar para combatir los hongos, en dosis suficientes para que ejerzan la acción fungicida. Por lo tanto, estas composiciones y métodos son aplicables a la protección de hidratos de carbono, proteínas y grasas. Son especialmente adecuados para el tratamiento de plantas vivientes, tales como hortalizas, plantas de adorno y árboles frutales. Algunas de estas composiciones son también eficaces cuando se aplican directamente al suelo para combatir hongos de las plantas. Pueden emplearse también en el tratamiento de fibras orgánicas, telas y diversas materias celulósicas, como el cuero y la madera. Pueden emplearse de igual modo para tratar pinturas y aceites lubricantes.

100 Cuando se emplean en plantas, el efecto fungicida se obtiene, en la mayoría de los casos, aplicando el compuesto activo a razón de como 465 gramos a 11,34 kilogramos por hectárea, dependiendo la cantidad óptima, dentro de dichos límites, principalmente, de los factores variables antes mencionados. Cuando se aplica directamente al suelo como fungicida sistemático, en la mayoría de los casos se emplea a razón de 1,134 kilogramos a 85 kilogramos por hectárea. La dosis óptima puede determinarse en cada caso según alguno de los métodos corrientes en el arte. Desde luego se determina de acuerdo con el compuesto fungi-



351

229218

115 cida especial que se escoge, el método de aplicación, y, en el caso de la aplicación a la vegetación, de acuerdo con el estado y condición del crecimiento de la vegetación que se va a tratar y de las condiciones del clima.

120 Las composiciones fungicidas de este invento contienen, en cantidad suficiente para que ejerzan acción fungicida, uno o más de los compuestos activos arriba descritos, mezclados con una sustancia portadora o agente acondicionador de la clase que se emplea como adyuvante o modificador de fungicidas o que se designa comúnmente como tal en el arte. Los adyuvantes corrientes de fungicidas son sólidos inertes, hidrocarburos líquidos diluentes y agentes tensoactivos. Proporcionan fórmulas adecuadas para la inmediata y eficaz aplicación, utilizándose el equipo aplicador corriente. Generalmente el ingrediente activo está constituido por una proporción de como 1 a 95 %, por peso, de la composición fungicida.

130 Las composiciones sólidas se emplean de preferencia en forma de polvos. Se confeccionan en forma de polvos homogéneos que, o bien pueden emplearse como tales, diluidos con sólidos inertes para formar composiciones en polvo o se suspenden en un medio líquido adecuado para aplicarse como rociadura. Los polvos consisten generalmente en un ingrediente activo mezclado con cantidades pequeñas de un agente condicionador. Pueden emplearse las arcillas

135



2257

140 naturales, ya sean del tipo absorbente, como la atapulgita, o relativamente no absorbente, como los coalines, sílice fina sintética, silicato de calcio y otros portadores sólidos inertes de la clase que suele emplearse en composiciones de polvos fungicidas. El ingrediente activo constituye generalmente de como 25 a 90 % de estas composiciones en polvo. Para la conversión de esas composiciones en polvos se emplean generalmente el talco, la pirofilita, el polvo de tabaco, la ceniza volcánica u otros sólidos inertes, densos, que se asientan rápidamente.

150 Las composiciones líquidas en que se utilizan uno o más ingredientes dotados de actividad fungicida se preparan mezclando los ingredientes activos con un medio diluyente líquido adecuado. El ingrediente activo puede estar disuelto o suspendido en el medio líquido. Entre los medios líquidos típicos que se emplean comúnmente como adyuvantes de los fungicidas figuran la kerosina, el disolvente Stoddard (un destilado de petróleo utilizado en el lavado en seco), el xileno, los alcoholes, el naftaleno alcoholado y los glicoles. El ingrediente activo que se emplea constituye generalmente de como 0,5 a 50 % de estas composiciones líquidas. Algunas de estas composiciones se destinan a emplearse como tales, y otras para diluirse con grandes cantidades de agua.

160 Las composiciones que se emplean en forma de polvos



225.218

165

humedecibles o líquidos comprenden también, en muchos casos, uno o más agentes tensoactivos, tales como agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes. Estas sustancias hacen que las composiciones se dispersen o se emulsionen fácilmente en agua, produciendo líquidos acuosos de rociadura.

170

Los agentes tensoactivos que se emplean pueden ser del tipo aniónico, catiónico o no aniónico. Entre ellos figuran, por ejemplo, el oleato de sodio, los aceites de petróleo sulfonados, los sulfonatos de alcohilarilo, el sulfato de laurilo sódico, los óxidos de polietileno, sulfonatos de lignina y otros agentes tensoactivos. En un artículo de McCutcheon en "Soap and Sanitary Chemicals", agosto, septiembre y octubre de 1949 se da una lista detallada de tales agentes.

175

A fin de que puede comprenderse mejor el invento se ofrecen los siguientes ejemplos, fuera de los ya expuestos:

180

Ejemplo 1

185

Ciento cinco partes, por peso, de cloroformiato de metilo (un exceso 10 % molar) se agregan poco a poco, con agitación, a una solución, a la temperatura ambiente, de 150 partes por peso de 2-aminobenzotiazol y 101 partes, por peso, de trietilamina, disueltas en 700 partes, por peso, de dioxano. Después de agitarse la mezcla de reacción durante 1 1/2 horas más a la temperatura ambiente, se



22718

190 agregan a la reacción 1500 partes, por peso, de agua, lo que da lugar a la formación de un precipitado. El precipitado se quita de la mezcla de reacción por filtración. La recristalización subsiguiente de este sólido de una solución en ácido acético glacial da un rendimiento de 59 % de ácido 2-benzotiazolcarbámico esencialmente puro, teniendo el éster metílico un punto de fusión de 223° C., con descomposición.

195 Análisis calculado para $C_9H_8N_2O_2S$: N, 13,46; S, 15,38

Se encontró: N, 13,13; S, 15,56
N, 13,18.

200 Se prepara una suspensión en agua de este compuesto de 0,04 %, por peso, y se aplica en forma de una rociadura al follaje del manzano y pepino infectados con colonias establecidas de mildiú esporulante (Podospaera oxyacanthae, Erysiphe cichoracearum). Este tratamiento produce la cura virtualmente completa de la infección, lo que demuestra la actividad fungicida curativa de este compuesto.

205 El follaje de las plantas de pepino no infestadas se rocía también con una suspensión acuosa al 0,04 % del éster metílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico. Las plantas de pepino tratadas se exponen luego a la acción de mildiú polvoroso (Erysiphe cichoracearum). Diez días después de exponerse a la acción del mildiú se observó una proporción de 0 % de la enfermedad en las plantas de pepi-



225718

215 no tratadas. Como contraste, las plantas de pepino sin tratar que se expusieron a la acción del mildiú polvoroso, en idénticas condiciones, acusaron una proporción de infección de 100 %. Así, pues, este compuesto es eficaz no sólo como fungicida curativo, sino también como fungicida preventivo.

220 Se aplica una suspensión acuosa del éster metílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico a las plantas de pepino, rociado a diversas dosis la superficie del suelo en que crecen las plantas de pepino. Estas plantas se exponen luego a la acción del mildiú polvoroso (Eryshiphe cichoracearum). Las plantas tratadas con 56,7 kilogramos del ingrediente activo, por hectárea, se protegen de modo virtualmente completo contra la infección, mientras que las plantas sin tratar acusan una proporción de infección del 100 %. Este compuesto es, pues, también eficaz como fungicida sistemático.

225 Ejemplo 2

230 El éster etílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo, empleándose en lugar del cloroformiato de metilo cantidades molares equivalentes de formiato de cloroetilo. Este compuesto tiene un punto de fusión de 212 a 215° C.

235 Análisis calculado para $C_{10}H_{10}N_2O_2S$: N, 12,61

Se encontró: N, 12,47
N, 12,78



229218

240

Con este compuesto se confecciona un polvo adecuado para aplicarse por medio de equipo corriente de espolvoreo, mezclando los ingredientes enumerados y haciéndolos pasar por un micropulverizador.

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
--------------------	----------------------------------

245

Ester etílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico	25
---	----

Pirofilita	75
------------	----

Esta composición fungicida, cuando se espolvorea sobre el follaje del tomate, a razón de 6,80 kilogramos de ingrediente activo por hectárea, evita el añublo temprano (Alternaria solani).

250

Ejemplo 3

El éster alílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar del cloroformiato de metilo del Ejemplo 1, cantidades molares equivalentes de formiato de cloroalilo.

255

Con este compuesto se confecciona un polvo fungicida, mezclando los ingredientes indicados y haciéndolos pasar por un micropulverizador.

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
--------------------	----------------------------------

260

Ester alílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico	20
---	----

Polvo de tabaco	80
-----------------	----

Esta composición, cuando se espolvorea sobre perales



220218

265

a razón de 22,68 kilogramos de ingrediente activo por hectárea, impide el mildiú polvoroso de los perales (Podospaera leucotricha).

Ejemplo 4

270

El éster propílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar del cloroformiato de metilo del Ejemplo 1, cantidades molares equivalentes de formiato de cloropropilo. Este compuesto tiene un punto de fusión de 169° C.

Análisis calculado para $C_{11}H_{12}N_2O_2S$: N, 11,38; S, 13,01

Se encontró: N, 11,68; S, 13,47
N, 11,74; S, 13,60

275

La siguiente composición en polvo, cuando se espolvorea en manzanos, a razón de 22,68 kilogramos de ingrediente activo por hectárea, impide las escamas del manzano (Venturia inaequalis).

280

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Ester propílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico	20
Pirofilita	80

Ejemplo 5

285

El éster metílico del ácido 2-(6-clorobenzotiazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar del reaccionante amino del Ejemplo 1, una cantidad molar equivalente de 2-amino-6-clorobenzotiazol.



229218

290

Con este compuesto se confecciona una composición fungicida en forma de un polvo humedecible, mezclando los ingredientes indicados y haciéndolos pasar dos veces por un micropulverizador. El polvo resultante se dispersa fácilmente en agua, produciendo una composición fungicida propia para rociadura.

295

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Este metílico del ácido 2-(6-clorobenzotiazol)carbámico	80
Sal sódica del ácido alcoholnaftalenosulfónico	0,75
Metilcelulosa de baja viscosidad	0,25
Sílice	19

300

305

Este polvo humedecible, cuando se dispersa en agua a una concentración de 720 gramos por 100 litros de agua y se rocía sobre el follaje del tomate a razón de 945 litros por hectárea, impide el añublo temprano (Alternaria solani).

Ejemplo 6

310

El éster metílico del ácido 2-(4-nitrobenzotiazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar del reaccionante amino del Ejemplo 1, una cantidad molar equivalente de 2-amino-4-nitrobenzotiazol.

315

El siguiente polvo humedecible, cuando se dispersa en agua a una concentración de 480 gramos por 100 litros



229218

de agua y se rocía sobre manzanos a razón de 1890 litros por hectárea, impide las escamas del manzano (Venturia inaequalis).

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
320 Ester metílico del ácido 2-(4-nitrobenzotiazol)carbámico	80
Sal sódica del ácido alcoholnaftalenosulfónico	0,75
Metilcelulosa de baja viscosidad	0,25
325 Tierra de diatómeas	19

Ejemplo 7

330 El éster metílico del ácido 2-(5,6-diclorobenzotiazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar del reaccionante amino del Ejemplo 1 una cantidad molar equivalente de 2-amino-5,6-diclorobenzotiazol.

335 El siguiente polvo humedecible, cuando se dispersa en agua a una concentración de 720 gramos por cien litros y se rocía sobre el follaje del tomate a razón de 945 litros por hectárea, impide el añublo temprano (Alternaria solani).

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
340 Ester metílico del ácido 2-(5,6-diclorobenzotiazol) carbámico	80
Sal sódica del ácido alcoholnaftalenosulfónico	0,75
Metilcelulosa de baja viscosidad	0,25
Sílice	19



229218

345

Ejemplo 8

El éster metílico del ácido tiol-2-benzotiazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar de los reaccionantes del Ejemplo 1, cantidades molares equivalentes de 2-aminobenzotiazol y tiolformiato de clorometilo.

350

La siguiente composición de polvo humedecible se diluye luego con agua para obtener una concentración de 0,2 % del ingrediente activo. La composición resultante, cuando se rocía sobre el follaje del tomate impide el aflujo temprano (Alternaria solani).

355

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Ester metílico del ácido tiol-2-benzotiazolcarbámico	80
Sal sódica del ácido alcohil-naftalenosulfónico	0,75
Metilcelulosa de baja viscosidad	0,25
Tierra de diatómeas	19

360

Ejemplo 9

El éster metílico del ácido 2-benzotiazolditiocarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 8, empleando en lugar del tiolformiato de clorometilo del Ejemplo 8, una cantidad molar equivalente de ditiolformiato de clorometilo.

365

La siguiente composición de polvo fungicida, cuando se espolvorea sobre el follaje del tomate a razón de 6,8

370



218

kilogramos por hectárea impide al añublo temprano (Alternaria solani).

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
375 Ester metílico del ácido 2-benzotiazolditiocarbámico	30
Pirofilita	70

Ejemplo 10

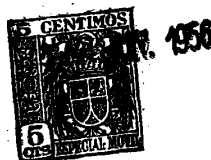
380 El éster isopropílico del ácido 2-benzotiazolditiocarbámico se prepara de acuerdo con el Ejemplo 1, empleando en lugar del cloroformiato de metilo del Ejemplo 1, una cantidad molar equivalente de ditioformiato de cloroisopropilo.

385 El siguiente polvo humedecible, cuando se dispersa en agua a una concentración de 6,8 kilogramos del ingrediente activo por hectárea impide el añublo temprano (Alternaria solani).

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
390 Ester isopropílico del ácido 2-benzotiazolditiocarbámico	50
Sulfato de laurilo sódico	0,5
Sulfato de lignina sódico	1
Arcilla (caolín)	48,05

Ejemplo 11

395 El éster metílico del ácido 2-benzoxazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar del 2-aminobenzotiazol del Ejemplo 1, una



cantidad molar equivalente de 2-aminobenzoxazol.

El siguiente polvo humedecible cuando se dispersa en agua a razón de 480 gramos de ingrediente activo por 100 litros de agua y se rocía a razón de 1890 litros por hectárea impide el mildiú polvoroso del manzano (Podospaera leucotricha).

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Ester metílico del ácido 2-benzoxazolcarbámico	20
Sulfato de laurilo sódico	0,25
Sulfato de lignina sódico	0,5
Arcilla (caolín)	79,25

Ejemplo 12

El éster metílico del ácido 2-(5-clorobenzoxazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar del 2-aminobenzotiazol del Ejemplo 1, una cantidad molar equivalente de 2-amino-5-clorobenzoxazol.

La siguiente composición del polvo, cuando se espolvorea sobre manzanos a razón de 22,68 kilogramos de ingrediente activo por hectárea impide el mildiú polvoroso del manzano (Podospaera leucotricha).

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Acido 2-(5-clorobenzoxazol) carbámico	20
Talco	80



228218

Ejemplo 13

425

El éster isopropílico del ácido tiol-2-benzoxazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 11, empleando en lugar del cloroformiato de metilo del Ejemplo 11, una cantidad molar equivalente de tiolformiato de cloroisopropilo.

430

La siguiente composición de polvo, cuando se espolvorea en el suelo en que están sembrados los rosales, a razón de 11 1/3 kilogramos del ingrediente activo por hectárea, cura el mildiú polvoroso de los rosales (Sphaerotheca humuli).

435

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Ester propílico del ácido tiol-2-benzoxazolcarbámico	30
Talco	70

Ejemplo 14

440

El éster metílico del ácido 2-benzoxazolditiocarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 13, empleando en lugar del tiolformiato de cloroisopropilo del Ejemplo 13 una cantidad molar equivalente de ditioformiato de clorometilo.

445

La siguiente composición de polvo, cuando se espolvorea sobre la vid a razón de 22,68 kilogramos del ingrediente activo por hectárea, impide el crecimiento del mildiú polvoroso de la uva (Uncinula necator).



220218

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
450 Ester metílico del ácido 2-benzoxazolditiocarbámico	20
Roca de fosfato de calcio, molida	80

Ejemplo 15

455 El éster butílico del ácido 2-(5-clorobenzoxazol)di-
tíocarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del
Ejemplo 1, empleando en lugar de los reaccionantes del
Ejemplo 1, cantidades molares equivalentes de 2-amino-5-
clorobenzoxazol y ditioformiato de clorobutilo.

460 La siguiente composición de polvo, cuando se espol-
vorea sobre la superficie del suelo en que se siembran pe-
pinos, a razón de 11 1/3 kilogramos del ingrediente activo
por hectárea, cura la enfermedad producida por el mildiú
polvoroso del pepino (Erysiphe cichoracearum).

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
465 Acido 2-(5-clorobenzoxazol)di- tíocarbámico	30
Roca de fosfato de calcio molida	70

Ejemplo 16

470 El éster metílico del ácido N-metil-2-benzoxazolcar-
bámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejem-
plo 1, empleando en lugar del 2-aminobenzotiazol del Ejem-
plo 1, una cantidad molar equivalente de 2-N-metilamino-
benzoxazol. Este compuesto tiene un punto de fusión de
103 a 104° C.



220218

Análisis calculado para $C_{10}H_{10}N_2O_3$: C, 58,25; H, 4,85

475

Se encontró: C, 58,00; H, 4,95
58,39 5,07

La siguiente composición de polvo humedecible se diluye luego con agua para que dé una concentración de 0,2 % del ingrediente activo. La composición resultante, cuando se rocía sobre el follaje del tomate, impide el añublo temprano (Alternaria solani).

480

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Ester metílico del ácido N-metil-2-benzoxazolcarbámico	80
Sal sódica del ácido alcohil-naftalenosulfónico	0,75
Metilcelulosa de baja viscosidad	0,25
Atapulgita	19

485

Ejemplo 17

El éster metílico del ácido N-metil-2-benzotiazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar del 2-amino-benzotiazol del Ejemplo 1, una cantidad molar equivalente de 2-N-metilamino-benzotiazol. Este compuesto tiene un punto de fusión de 115° C.

495

Análisis calculado para $C_{10}H_{10}N_2O_2S$: N, 12,61

Se encontró: N, 12,61

El siguiente polvo humedecible, cuando se dispersa en agua a una concentración de 720 gramos por 100 litros



1956

229218

500

de agua y se rocía sobre el follaje del tomate a razón de 945 litros por hectárea, impide el añublo temprano (Alternaria solani).

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Ester metílico del ácido N-metil-2-benzotiazolcarbámico	80
Sal sódica del ácido alcohol-naftalenosulfónico	0,75
Metilcelulosa de baja viscosidad	0,25
Sílice	19

505

Ejemplo 18

El éster etílico del ácido N-metil-2-benzotiazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 17, empleando en lugar del formiato de clorometilo del Ejemplo 17, una cantidad molar equivalente de formiato de cloroetilo. Este compuesto tiene un punto de fusión de 102° C.

515

Análisis calculado para $C_{11}H_{12}N_2O_2S$: N, 11,86; S, 13,56

Se encontró: N, 11,71; S, 13,32
11,54

520

La siguiente composición de polvo fungicida, cuando se espolvorea sobre el follaje del tomate, a razón de 720 gramos por 100 litros del ingrediente activo por hectárea, impide el añublo temprano (Alternaria solani).

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Ester etílico del ácido N-metil-2-benzotiazolcarbámico	20
Carbonato de calcio estearado	80

525



229218

Ejemplo 19

530

El éster isopropílico del ácido N-butil-tiol-2-benzotiazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar de los reaccionantes del Ejemplo 1, cantidades molares equivalentes de 2-N-butilaminobenzotiazol y tiolformiato de cloroisopropilo.

535

La siguiente composición de polvo fungicida, cuando se espolvorea sobre el follaje del tomate, a razón de 720 gramos del ingrediente activo por hectárea, impide el añublo temprano (Alternaria solani).

540

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Ester isopropílico del ácido N-butil-tiol-2-benzotiazolcarbámico	20
Polvo de tabaco	80

Ejemplo 20

545

El éster metílico del ácido N-metil-2-benzotiazolditiocarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar de los reaccionantes del Ejemplo 1, cantidades molares equivalentes de 2-N-metilaminobenzotiazol y ditioformiato de clorometilo.

550

La siguiente composición de polvo humedecible se diluye luego en agua para obtener una concentración de 0,2 % del ingrediente activo. La composición resultante, cuando se rocía sobre el follaje del tomate impide el añublo temprano (Alternaria solani).



229218

Ejemplo 22

580 El éster metílico del ácido N-propil-tiono-2-benzoxazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar de los reaccionantes del Ejemplo 1, cantidades molares equivalentes de 2-N-propilaminobenzoxazol y tionoformiato de clorometilo.

585 La siguiente composición de polvo, cuando se espolvorea sobre el follaje del tomate, a razón de 6,8 kilogramos del ingrediente activo por hectárea, impide el añublo temprano (Alternaria solani).

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Ester metílico del ácido N-propil-tiono-2-benzoxazolcarbámico	30
590 Polvo de tabaco	70

Ejemplo 23

595 El éster metílico del ácido N-metil-2-benzoxazolditiocarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar de los reaccionates del Ejemplo 1, cantidades molares equivalentes de 2-N-metilaminobenzoxazol y ditioformiato de clorometilo.

600 El siguiente polvo humedecible, cuando se dispersa en agua a razón de 480 gramos del ingrediente activo por 100 galones de agua y se rocía sobre los manzanos a razón de 1890 litros por hectárea, evita las escamas del manzano (Venturia inaequalis).



225 8

Ingrediente Tanto por ciento por peso

605	Ester metílico del ácido N-metil-2-benzoxazoliditiocarbámico	80
	Sal sódica del ácido alcohol-naftalenosulfónico	0,75
	Metilcelulosa de baja viscosidad	0,25
	Tierra de diatómeas	19

Ejemplo 24

610 El éster butílico del ácido N-metil-tiol-2-benzoxazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar de los reacciones del Ejemplo 1, cantidades molares equivalentes de 2-N-metilaminobenzoxazol y tioformiato de clorobutilo.

615 El siguiente polvo humedecible, cuando se dispersa en agua, a razón de 4,8 kilogramos por 100 galones de agua y se rocía sobre los manzanos a razón de 1890 litros por hectárea, cura el mildiú polvoroso de los manzanos (Podospaera leucotricha).

Ingrediente Tanto por ciento por peso

620	Ester butílico del ácido N-metil-tiol-2-benzoxazolcarbámico	50
	Sulfato de laurilo sódico	0,5
	Sulfonato de lignina sódico	1
625	Arcilla (caolín)	48,5

Ejemplo 25

El éster metílico del ácido 2-(6-nitrobenzotiazol)car-



450

25218

630

bámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar del reaccionante amino una cantidad molar equivalente de 2-amino-6-nitrobenzotiazol.

La siguiente composición de polvo, cuando es espolvorea sobre la superficie del suelo en que se han sembrado pepinos, a razón de 13,34 kilos del ingrediente activo por hectárea evita el mildiú polvoroso del pepino (Erysiphe cichoracearum).

635

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Ester metílico del ácido 2-(6-nitrobenzotiazol)carbámico	30
Polvo de tabaco	70

640

Ejemplo 26

El éster metílico del ácido tiol-2-benzoxazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando en lugar de los reaccionantes del Ejemplo 1, cantidades molares equivalentes de 2-aminobenzoxazol y tiolformiato de clorometilo.

645

La siguiente composición de polvo, cuando se espolvorea sobre la superficie del suelo en que crecen sandías a razón de 11,34 kilogramos del ingrediente activo por hectárea impide el mildiú polvoroso de las sandías (Erysiphe cichoracearum).

650

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento por peso</u>
Ester metílico del ácido tiol-2-benzoxazolcarbámico	30
Carbonato de calcio estearado	70



1956

228218

655

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de los tionocarbamatos de acuerdo con la ecuación (6). Con estos compuestos se confeccionan composiciones fungicidas y se aplican en sustitución de los ingredientes activos de cualquiera de las composiciones de los Ejemplos 1 a 26.

660

Ejemplo 27

Se mezclan 16,9 partes, por peso, de 2-clorobenzotiazol, 9,7 partes, por peso, de tiocianato de potasio y 350 partes, por peso, de alcohol isopropílico y se calientan a una temperatura de reflujo por un período de quince horas. Al enfriarse se forma un precipitado, que se separa por filtración y se lava con agua para eliminar el cloruro de potasio. La recristalización subsiguiente del sólido insoluble en agua de una solución de alcohol isopropílico da un rendimiento de 46,4 por ciento del éster isopropílico del ácido tiono-2-benzotiazolcarbámico. Este compuesto tiene un punto de fusión de 176 a 177° C.

665

670

Análisis calculado para $C_{11}H_{12}H_2OS_2$: N, 11,11; S, 25,4

Se encontró: N, 10,98; S, 25,68

Ejemplo 28

675

El éster metílico del ácido tiono-2-benzotiazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 27, empleando en lugar del isopropanol del Ejemplo 27, 350 partes por peso de metanol y sometiendo la mezcla de reacción a reflujo durante 24 horas.



27218

680

Ejemplo 29

El éster butílico del ácido tiono-2-benzotiazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 27, empleando en lugar del isopropanol del Ejemplo 27, 300 partes por peso de butanol y sometiendo la mezcla de reacción a reflujo durante 24 horas.

685

Ejemplo 30

El éster alílico del ácido tiono-2-benzotiazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 27, empleando en lugar del isopropanol del Ejemplo 27, 300 partes por peso del alcohol alílico y sometiendo la mezcla de reacción a reflujo por un período de 4 horas.

690

Ejemplo 31

El éster metílico del ácido tiono-2-(6-nitrobenzotiazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 28, empleando en lugar del 2-clorobenzotiazol del Ejemplo 28, una cantidad molar equivalente de 2-cloro-6-nitrobenzotiazol.

695

Ejemplo 32

El éster alílico del ácido tiono-2-benzoxazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 30, empleando en lugar del 2-clorobenzotiazol del Ejemplo 30, una cantidad molar equivalente de 2-clorobenzoxazol.

700



229218

705

Ejemplo 33

El éster metílico del ácido tiono-2-benzoxazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 32, empleando en lugar del alcohol alílico del Ejemplo 32, 350 partes, por peso, de metanol. Este compuesto tiene un punto de fusión de 145 a 147° C.

710

Análisis calculado para $C_9H_8N_2O_2S$: N, 13,46; S, 15,38
Se encontró: N, 13,13; S, 15,56
13,18

Ejemplo 34

715

El éster metílico del ácido tiono-2-(6-clorobenzotiazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 33, empleando en lugar del 2-clorobenzoxazol del Ejemplo 33, una cantidad molar equivalente de 2,6-diclorobenzotiazol.

Ejemplo 35

720

El éster metílico del ácido tiono-2-(6-clorobenzoxazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 34, empleando en lugar del 2,6-diclorobenzotiazol del Ejemplo 34, una cantidad molar equivalente de 2,6-diclorobenzoxazol.

725

Ejemplo 36

El éster metílico del ácido tiono-2-(5,6-diclorobenzotiazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 35, empleando en lugar del 2,6-dicloro-



229218

730 benzoxazol del Ejemplo 35, una cantidad molar equivalente de 2,5,6-triclorobenzotiazol.

Ejemplo 37

735 El éster etílico del ácido tiono-2-benzotiazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 27, empleando en lugar del alcohol isopropílico del Ejemplo 27, 350 partes, por peso, de etanol. Este compuesto tiene un punto de fusión de 170° C.

Análisis calculado para $C_{10}H_{10}N_2S_2O$: N, 11,76; S, 26,9

Se encontró: N, 11,60; S, 26,33

Ejemplo 38

740 El éster alílico del ácido tiono-2-(6-nitrobenzotiazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 27, empleando en lugar de los reaccionantes del Ejemplo 27, 350 partes, por peso, del alcohol alílico y una cantidad molar equivalente de 2-cloro-6-nitrobenzotiazol.

Ejemplo 39

750 El éster metílico del ácido tiono-2-(4-nitrobenzotiazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 33, empleando 350 partes, por peso, de metanol, y reemplazando el 2-clorobenzoxazol del Ejemplo 33, una cantidad molar equivalente de 2-cloro-4-nitrobenzotiazol.



229218

Ejemplo 40

755

El éster metílico del ácido tiono-2-(4-clorobenzotiazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 39, empleando en lugar del 2-cloro-4-nitrobenzotiazol del Ejemplo 39, una cantidad molar equivalente de 2,4-diclorobenzotiazol.

Ejemplo 41

760

El éster alílico del ácido tiono-2-(5,6-diclorobenzotiazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 32, empleando en reemplazo del 2-clorobenzoxazol del Ejemplo 32, una cantidad molar equivalente de 2,5,6-triclorobenzotiazol.

Ejemplo 42

765

El éster etílico del ácido tiono-2-benzoxazolcarbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 37, empleando en lugar del 2-clorobenzotiazol del Ejemplo 37, una cantidad molar equivalente de 2-clorobenzoxazol. Este compuesto tiene un punto de fusión de 141 a 142° C.

770

Análisis calculado para $C_{10}H_{10}N_2SO_2$: N, 12,61; S, 14,41

Se encontró: N, 12,58; S, 14,77

Ejemplo 43

775

El éster metílico del ácido tiono-2-(4-clorobenzoxazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 35, empleando en lugar del 2,6-diclorobenzoxa-



MAR 1958

229218

zol del Ejemplo 35, una cantidad molar equivalente de 2,4-diclorobenzoxazol.

780

Ejemplo 44

El éster metílico del ácido tiono-2-(5,7-diclorobenzoxazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 43, empleando en lugar del 2,4-diclorobenzoxazol del Ejemplo 43, una cantidad molar equivalente de 2,5,7-triclorobenzoxazol.

785

Ejemplo 45

El éster etílico del ácido tiono-2-(4-nitrobenzoxazol)carbámico se prepara de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 42, empleando en lugar del 2-clorobenzoxazol del Ejemplo 42, una cantidad molar equivalente de 2-cloro-4-nitrobenzoxazol.

790

La lista que se da a continuación ofrece nuevas ilustraciones de los compuestos del invento que tienen acción fungicida. Estos compuestos se preparan de acuerdo con los métodos de los Ejemplos 1 a 45, utilizando los reaccionantes apropiados. Con ellos se pueden confeccionar también composiciones fungicidas y aplicarse, empleándose en lugar de los ingredientes activos de las fórmulas de los ejemplos antes citados.

795

46. Ester metílico del ácido tior-2-(6-clorobenzotiazol)carbámico.

800



M. 1958

229218

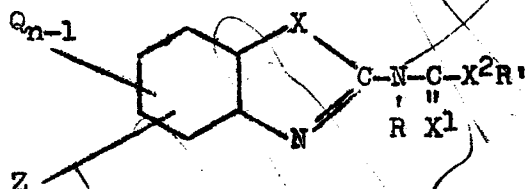
- 805
47. Ester metílico del ácido 2-(5,6-diclorobenzotiazol)ditiocarbámico.
48. Ester isopropílico del ácido tiol-2-(6-clorobenzotiazol)carbámico.
49. Ester butílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico.
50. Ester alílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico.
51. Ester metílico del ácido 2-(5-nitrobenzotiazol)carbámico.
- 810
52. Ester metílico del ácido tiol-2-(5-clorobenzotiazol)carbámico.
53. Ester etílico del ácido 2-(5-nitrobenzotiazol)ditiocarbámico.
- 815
54. Ester metílico del ácido N-metil-tiol-2-(6-clorobenzotiazol)carbámico.
55. Ester metílico del ácido N-metil-2-(6-nitrobenzotiazol)ditiocarbámico.
56. Ester metílico del ácido N-metil-2-(5-clorobenzotiazol)ditiocarbámico.
- 820
57. Ester metílico del ácido N-butil-2-(5-nitrobenzotiazol)ditiocarbámico.
58. Ester butenílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico.
59. Ester metílico del ácido 2-(6-yodobenzotiazol)carbámico.
- 825
60. Ester metílico del ácido 2-(6-bromobenzotiazol)carbámico.



61. Ester metílico del ácido 2-(6-fluorobenzotiazol)carbámico.



870
1. Una composición fungicida que consiste en una cantidad con acción fungicida eficaz de un compuesto de la fórmula:



840
en la cual X, X¹ y X² representa oxígeno o azufre, R representa hidrógeno o un grupo alcohol inferior de menos de cinco átomos de carbono, R' corresponde a un radical de hidrocarburo alifático de menos de cinco átomos de carbono, Q corresponde a un halógeno, Z a hidrógeno o un grupo nitro, y n es un número entero de menos de 4.

845
2. Una composición fungicida, de acuerdo con la Reivindicación 1, que consiste en un compuesto que tiene la fórmula indicada en la Reivindicación 1, en la cual X representa azufre, X¹ y X² representan oxígeno, R, hidrógeno, R', un grupo alcohol inferior no sustituido que tiene de uno a cuatro átomos de carbono, Z, hidrógeno, y n corresponde a 1.



850 3. Una composición fungicida según la Reivindicación 2, en la cual el compuesto activo es el éster metílico del ácido 2-benzotiazolcarbámico.

4. Una composición fungicida, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un agente dispersante tensoactivo.

855 5. Composiciones fungicidas mejoradas, según se exponen en esencia en los Ejemplos antes indicados.

860 6. El método de prevenir o destruir hongos, que consiste en aplicar a la materia orgánica que se va a tratar una composición fungicida de la clase que aquí se ha reivindicado.

865 7. Una composición fungicida, según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el solvente Stoddard es un destilado de petróleo que tiene un régimen de destilación debajo de 128°C y un punto de inflamación de aproximadamente 38°C. y es una forma de esencia mineral utilizada para la limpieza en seco sin dejar ningún olor residual.

870 8. Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

"UNA COMPOSICION FUNGICIDA".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de treinta y seis páginas escritas a máquina.

Madrid, 14 junio 1956.

ALFONSO UNGRIA