

229308

P.- 14.558

P H 13466

229308

19 JUN 1956



1956

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"METODO DE PRODUCCION DE MEDIOS PARA COMBATIR MICROORGANISMOS"

=====

Los agentes usados en la agricultura, horticultura y fruticultura para combatir los hongos o bacterias, los que se llamarán en la presente "microorganismos", frecuentemente presentan la desventaja que ellos simultáneamente pueden resultar perjudiciales para las plantas que deben ser protegidas contra la acción de tales microorganismos.

5



229308

Existen también sustancias, por ejemplo tricloro-metil-
tiolsulfonatos o compuestos orgánicos de mercurio que podrían
usarse en gran escala para combatir los microorganismos en la
agricultura, horticultura y fruticultura, si su efecto fitotó-
xico sobre las plantas cultivadas no fuera comparativamente
5 considerable. Con el fin de evitar el daño causado por los ti-
pos particulares de microorganismos, muchas plantas cultivadas,
deben ser tratadas por lo tanto con medios, que, en la reali-
dad, son menos adecuados para este fin.

10 De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado
ahora que compuestos aromáticos de efecto fungicida o bacteri-
cida presentan una fitotoxicidad (reducida) si a uno de los
átomos de carbono del núcleo aromático está ligado un grupo
amino acilado.

15 La presente invención se refiere a un método de produc-
ción de agentes para combatir microorganismos y se caracteriza
por el hecho de que es producido un compuesto de la fórmula
general:



20 en que R designa un residuo aromático uno de cuyos átomos de
hidrógeno que está ligado a un átomo de carbono del núcleo
aromático está reemplazado por un grupo acil-amina y uno o
más de los otros átomos de hidrógeno del núcleo aromático es-
tá reemplazado por un grupo que otorga al compuesto propieda-
des fungicidas y/o bactericidas. El núcleo aromático puede ser
25 un núcleo fenilo o naftilo. El grupo acilo puede ser un residuo



229308

acilo de un ácido carbónico alifático, saturado o no, también de un ácido alifático-aromático, mezclado, o un ácido carbónico aromático, por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valerico, ácido estearico, ácido palmítico, ácido crotonico, ácido acrílico, ácido alílico, ácido fenil-acético, ácido fenil-propionico, ácido fenil-butirico, ácido benzoico o ácido alfa y beta naftoico.

El término "fungicida" debería entenderse en la presente como refiriéndose a un compuesto que posee un LD₉₅ de por lo menos 3 pC unidades en los experimentos que se describirán más adelante. Un bactericida debería entenderse en la presente como refiriéndose a un compuesto que, en los experimentos que se describirán más adelante, en una concentración de 10⁻⁴ ml/ml de por lo menos una de las bacterias usadas en los experimentos a describirse, produce una reducción conspicua del crecimiento. Un compuesto con efecto fitotóxico debería entenderse en la presente como significando un compuesto que daña las hojas de *Tropasolum majus* (lepidio de la India) en los experimentos que se describirán más adelante en una concentración de por lo menos 10%, al ser pulverizadas con una cantidad de 10 cm³ de estas soluciones al 10% sobre 1000 cm² de superficie de hojas. Podría mencionarse en esta oportunidad que es sabido que los compuestos acil-aminas ejercen un efecto venenoso menor en algunos casos sobre organismos vivos que los compuestos aminas no acilados correspondientes. Este fenomeno es aprovechado



229308

particularmente en la fisiología animal. Con respecto a este hecho conocido, el presente invento provee, si embargo, un conocimiento completamente novedoso, dado que hasta el presente no se ha reconocido que los fungicidas o bactericidas aromáticos no poseen substancialmente un efecto fitotóxico si un grupo amina-acilado es ligado a un átomo de carbono del núcleo aromático.

La presente invención es de importancia particular con respecto a la disminución del efecto fitotóxico de los fungicidas y/o bactericidas aromáticos. Se ha encontrado que el efecto fitotóxico de los fungicidas y/o bactericidas aromáticos, en los cuales ningún grupo amina-acilado está ligado al núcleo aromático, es considerablemente superior que el efecto fitotóxico de los fungicidas y/o bactericidas mencionados al principio del presente párrafo, de los cuales éstos difieren sin embargo, en que un átomo de hidrógeno, que está ligado a un átomo de carbono del núcleo aromático, está reemplazado por un grupo amina-acilado. De acuerdo con una realización preferida del presente invento, son producidos compuestos de la fórmula general: $R-RH-acilo$, en los cuales R designa un residuo aromático substituído de una manera tal que el compuesto RH es un fungicida y/o bactericida aromático con efecto fitotóxico. Con respecto a los compuestos de la fórmula RH , resultan válidas, naturalmente, las definiciones citadas precedentemente para fungicidas, bactericidas y los compuestos que poseen un efecto fitotóxico.



222308

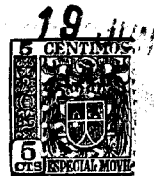
La actividad fungicida y/o bactericida de los compuestos amino-acilados puede ser inferior que la de los compuestos amino-acilados, pero la diferencia con respecto a este efecto es considerablemente menor que la diferencia en el efecto fitotónico de los compuestos amina-acilados y los compuestos amina-no acilados. Por otra parte, debido a la introducción de un grupo acil-amina el efecto fungicida o el efecto bactericida pueden aumentar, mientras que en muchos casos esta actividad no varía. De acuerdo con la presente invención, el efecto fitotónico de un fungicida o bactericida aromático disminuirá de cualquier manera debido a la introducción de un grupo acil-amina en el núcleo aromático.

Los átomos de hidrógeno del núcleo aromático de los compuestos de acuerdo con la presente invención pueden ser substituidos por grupos de estructuras químicas muy diferentes. Estos grupos pueden tener, por ejemplo, las estructuras siguientes:

SO_2SOCl_3 ; - $CO.O.S.Cl_3$; - $S.S.Cl_3$; - $O.CO.CH_3$;
- $OH:OH.NO_2$; - $Hg.O.CO.CH_3$; - $CO.N_3$; - $OH:NOH.OH$;
- $N:C+S$.

Por lo menos uno de los átomos de hidrógeno del núcleo aromático debe ser reemplazado por un grupo orgánico o inorgánico, dado que si esto no fuera así, el compuesto no presentaría un efecto fungicida y/o bactericida.

Los compuestos de acuerdo con la presente invención pueden producirse de varias maneras distintas. El grupo amina-



220308

5 acilado puede ser introducido en un compuesto de la fórmula RH , pero como alternativa el material inicial puede ser un compuesto aromático, en el cual el grupo acil-amina ya está comprendido, siendo modificado luego este compuesto de una manera tal que se obtiene el compuesto $R-NH$ -acilo.

10 El método mencionado en último término será el preferido especialmente cuando los substituyentes en el núcleo aromático del compuesto $R-NH$ -acilo son químicamente reactivos y se descompondrían, si se tratara de introducir un grupo acil-amina en los compuestos aromáticos que contienen estos grupos.

15 Si el compuesto $R-NH$ -acilo es de una estructura complicada, los substituyentes en el núcleo aromático pueden introducirse, parcialmente, iniciándose la introducción de otro grupo antes de haberse completado la substitución.

20 Para la introducción de un grupo amina en un núcleo aromático existen varios métodos (vease, entre otros, Karrer, Organic Chemistry, 1938, página 412 para métodos de producción de aminas aromáticas). Un compuesto aromático puede ser, por ejemplo nitrado con ácido nítrico para obtener un compuesto nitro, y esta substancia es reducida luego a la amina correspondiente. Esta reducción puede efectuarse, por ejemplo, con estaño y ácido clorhídrico o con hierro y ácido clorhídrico, pero si fuera necesario, la
25 misma puede llevarse a cabo electro-químicamente o por



229308

hidrogenación catalítica, por ejemplo bajo la acción de catalizadores Raney de níquel-platino o catalizadores de paladio. De acuerdo con otro método, el grupo amina es introducido en el núcleo aromático por conversión de un haluro aromático con amoníaco. También es posible, en ciertos casos, por ejemplo con resorcinol, reemplazar el grupo hidroxilo aromático por un grupo amina bajo la acción de amoníaco, si la mezcla de reacción contiene sulfito. Finalmente, los ácidos carboxílicos aromáticos pueden ser convertidos en las aminas correspondientes según el así llamado método de Hofmann o Curtius, que se lleva a cabo pasando por las aminas ácidas y las azidas ácidas, respectivamente.

Los compuestos amina aromáticos pueden ser convertidos en los compuestos acilo correspondientes por acilación de las amina-grupos con un haluro ácido, por ejemplo cloruro de ácido acético, un ácido carboxílico, por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propionico o con un anhídrido de un ácido, por ejemplo anhídrido de ácido acético, anhídrido de ácido propionico.

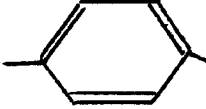
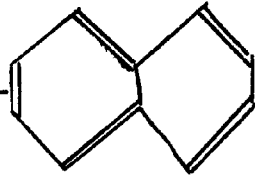
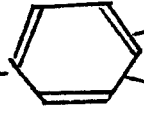
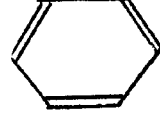
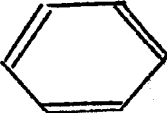
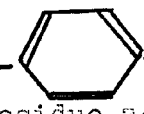
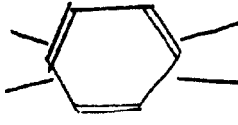
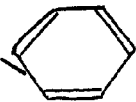
Tal como se ha mencionado previamente, los grupos fungicidas o bactericidas pueden introducirse, si fuera deseable, después de la introducción del grupo amina y antes de la acilación; los referidos grupos se descompondrían o se separarían si el compuesto aromático, que ya contiene estos grupos funcionales, fuese aminado.

La presente invención es de importancia particular para la producción de fungicidas y/o bactericidas



de las fórmulas generales:

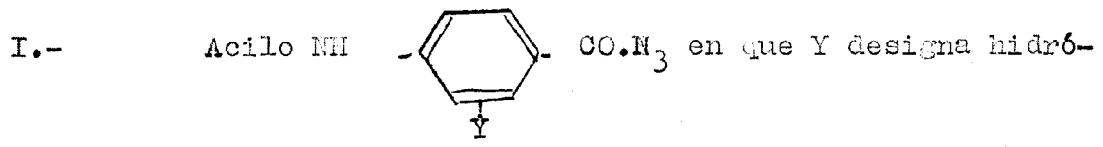
220308

- A.- Acilo NH  SO₂.S.CCl₃
- B.- Acilo NH  SO₂.S.C.Cl₃
- C.- Alquilo-O  SO₂.S.Cl₃
NH.Acilo
- D.- Acilo NH  C^O.O.S.CCl₃
- E.- Acilo NH  S-S-CCl₃
- F.- Acilo NH  -OR₁, en que R₁ designa hidrógeno o un residuo acilo.
- G.- Acilo NH  HO NO₂
NO₂
- H.- Acilo NH  Hg.X., en que X designa un anion

inorgánico u orgánico, por ejemplo un residuo de un ácido orgánico o un ion de un halógeno, por ejemplo Cl, Br.

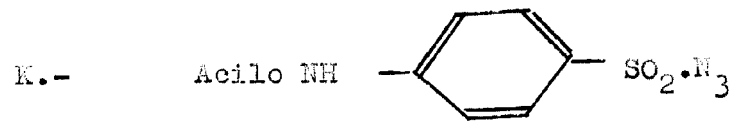


229308

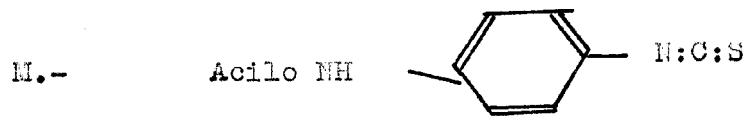
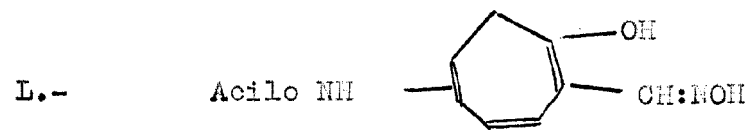


geno o una ligadura polar, por ejemplo un substituyen-
te negativo, por ejemplo un grupo nitro.

5



10



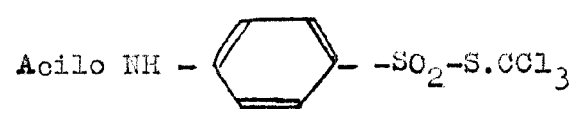
15

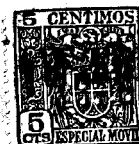
En todas estas fórmulas, el término "acilo" designa un residuo ácido de un ácido carboxílico alifático, saturado o no, o de un ácido carboxílico alifático-aromático mezclado o de un ácido carboxílico aromático, por ejemplo un residuo ácido de ácido acético, ácido propionico, ácido valérico, ácido butírico, ácido estearico, ácido palmitico, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido oléico, ácido fenil-acético, ácido fenil-propiónico, ácido fenil-butírico, ácido benzoico, ácido alfa y beta naftóico.

20

25

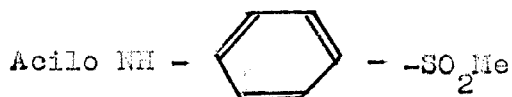
Los compuestos de la fórmula general,





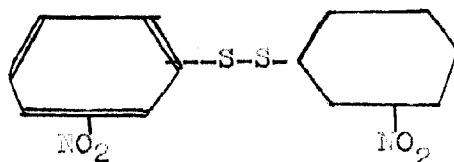
229308

pueden producirse provocando la reacción de un compuesto de la fórmula:



5 en que Me designa un átomo de un metal, preferentemente un átomo alcalino, por ejemplo un átomo de sodio, con perclorometil-mercaptano (llamado a continuación P.C.M.), en la presencia de un solvente. El solvente es preferentemente agua, en cuyo caso la reacción puede llevarse a cabo más ventajosamente a una temperatura entre 0°C y 30°C. La reacción también puede llevarse a cabo en un solvente apolar, por ejemplo éter de petróleo o benceno. En un caso tal es aconsejable llevar a cabo la reacción a una temperatura superior que los valores indicados precedentemente, por ejemplo entre 60°C y 100°C.

15 Uno de los materiales iniciales para la reacción mencionada precedentemente es un sulfinato de acil-amina-benceno. Este compuesto podría producirse, por ejemplo cuando el grupo acil-amina ocupa la posición orto con respecto al grupo sulfinato, convirtiendo el ortonitro clorobenceno con sulfuro de sodio en un compuesto de la fórmula:



25 Disuelto en ácido acético, este compuesto puede ser clorado con cloro gaseoso para obtener cloruro de sulfobenceno orto-nítrico.



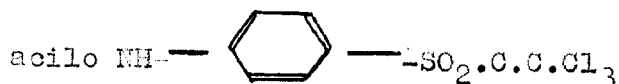
222308

Mediante una reducción con sulfito de sodio se obtiene del mismo ácido orto-nitro benceno sulfinico, que puede ser convertido mediante una reducción catalítica subsiguiente con hidrógeno y níquel de Raney en el compuesto amina correspondiente. Del último compuesto puede obtenerse sulfinato orto-acetil-amina-benceno por medio de un anhídrido de ácido acético y una neutralización subsiguiente con una lejía.

Esta reacción es un ejemplo de aquellas reacciones en las cuales un substituyente es producido en el núcleo aromático primeramente en parte y luego es completado el grupo acil-amina que está ligado al núcleo bencénico, después de lo cual se completa la substitución.

Con respecto a los compuestos de la fórmula general:

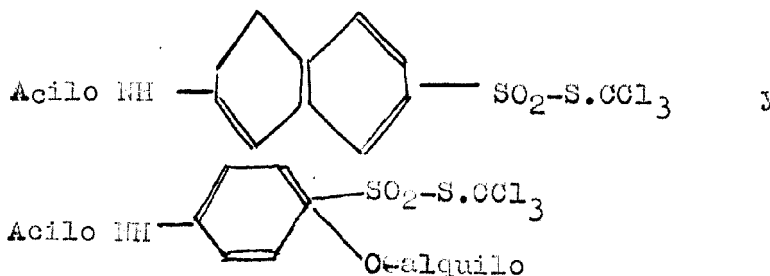
15



debería notarse que particularmente los compuestos para-acil-amina resultan importantes.

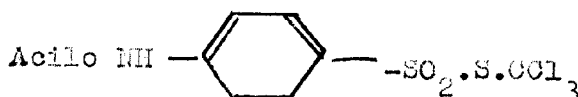
Los compuestos de la fórmula general:

20



25

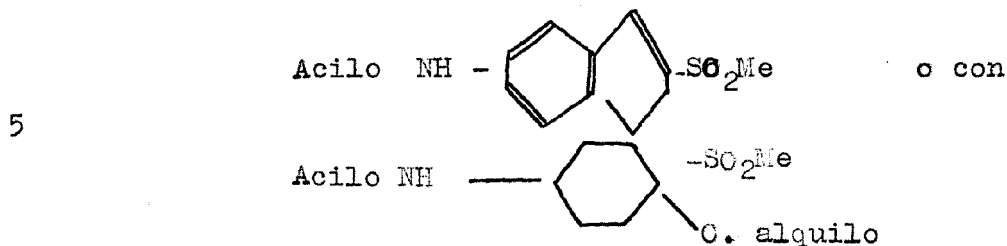
pueden producirse de una manera similar a la referida precedentemente con respecto a los compuestos de la fórmula general:





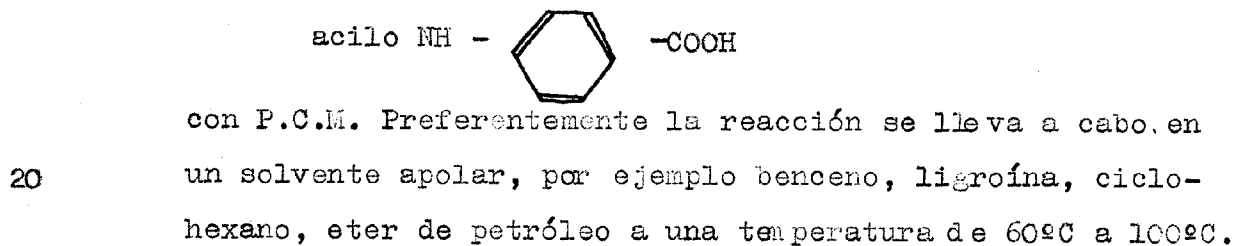
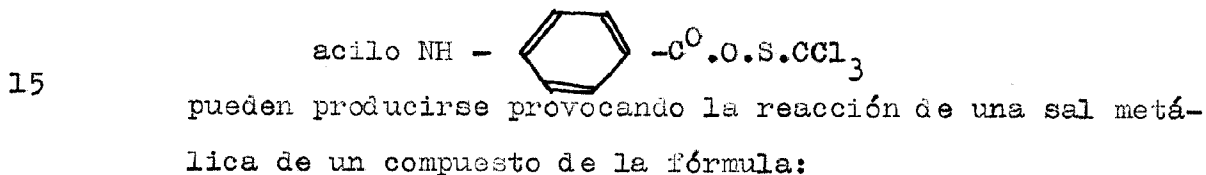
229308

Esto significa que estos compuestos pueden ser producidos provocando la reacción de P.C.M. con:

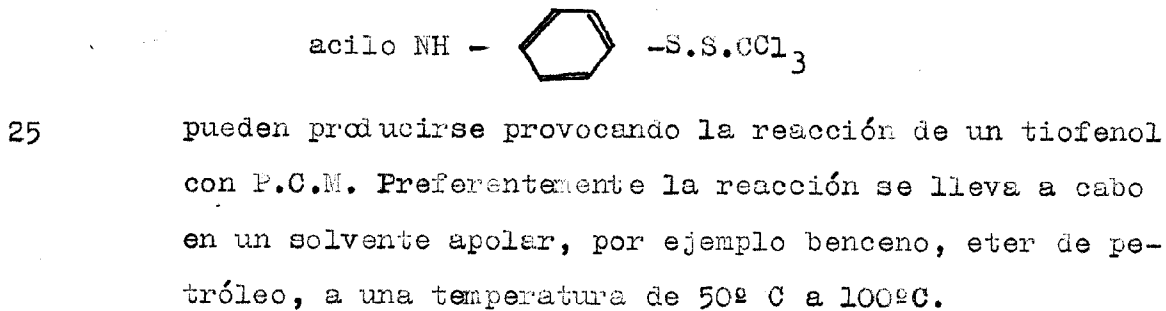


10 En estas fórmulas Me designa nuevamente un ión metálico, preferentemente un ión alcalino, por ejemplo un ión de sodio. En estos casos la reacción con P.C.M. también puede llevarse a cabo en un medio acuoso a una temperatura comprendida entre 0°C y 30°C.

Los compuestos de la fórmula general:



Los compuestos de la fórmula:



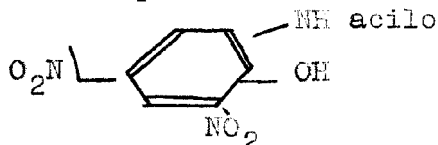


229308

Se ha encontrado que particularmente resultan importantes los compuestos para de este tipo de compuestos.

Los compuestos de la fórmula general:

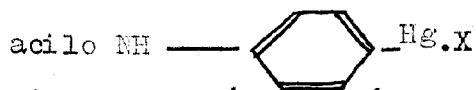
5



10 pueden producirse por nitración de un acil-amina-fenil-ester, por ejemplo el ester de acetato, con ácido nítrico concentrado y mediante una saponificación subsiguiente del ester nitrado obtenido, con soda caústica, siendo convertido el fenolato obtenido con ácido en el dinitro-acilamina fenol correspondiente. Se ha visto que el 2,4-dinitro-5-acilamina fenol de este grupo de compuestos resulta particularmente importante.

15

De los compuestos de la fórmula general:



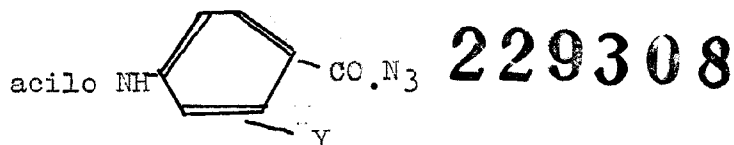
20

en que X designa un anión inorgánico u orgánico, por ejemplo un anión de acetato, propionato, butirato o un ión halógeno, por ejemplo un ión de cloro o de bromo, o un ión de fosfato, resultan particularmente importantes aquellos compuestos en los cuales X designa un anión de acetato y el grupo de acilo NH- ocupa la posición para en el núcleo benzenico. Los compuestos pueden producirse mezclando una solución acuosa de acetato de mercurio con anilina y acilando el p-amina-fenil-mercuri-acetato con un anhídrido ácido, por ejemplo anhídrido de ácido acético.

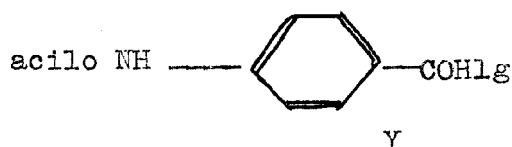
25

Los compuestos de la fórmula general:

19 JUN



en que Y designa hidrógeno o un grupo polar, por ejemplo una
 ligadura NO₂, pueden producirse por reacción de un haluro
 ácido, preferentemente un cloruro ácido de la fórmula:

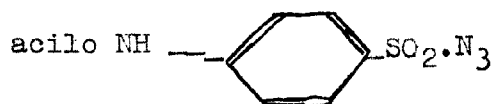


con una azida metálica, preferentemente una azida alcalina,
 por ejemplo azida de sodio.

El haluro ácido preferentemente es disuelto en un
 solvente orgánico, que no reacciona con el haluro ácido, por
 ejemplo acetona, metil-etil-cetona o benceno, siendo agrega-
 da esta solución a una solución acuosa de la azida.

Compuestos de este tipo de acuerdo con la presente
 invención han producido resultados satisfactorios, cuando el
 grupo acilamina ocupa la posición para con respecto al grupo
 CO.N₃. Si el grupo Y designa un substituyente negativo, por
 ejemplo un grupo nitro, o un átomo de halógeno, por ejemplo
 cloro, es importante que el grupo Y esté ligado en la posi-
 ción meta con respecto al grupo de CO.N₃, al núcleo de ben-
 ceno.

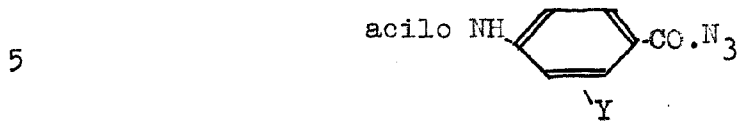
La producción de los compuestos de la fórmula ge-
 neral:





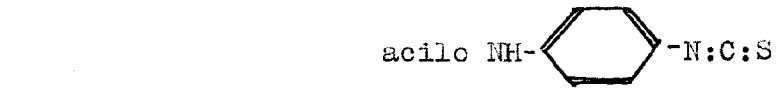
229308

puede llevarse a cabo de una manera similar a la descrita con respecto a la producción de compuestos de la fórmula general:



Los compuestos pueden obtenerse por conversión de sulfohaluros de acilamina benceno con azidas metálicas. Debería notarse que se ha encontrado que sulfacidas acilamina benceno son compuestos con un efecto fungicida satisfactorio.

Los compuestos de la fórmula general:



pueden producirse produciendo la reacción de una acilamina anilina con disulfuro de carbono y descomponiendo el derivado de tiourea con anhídrido de ácido acético. Se obtuvieron resultados satisfactorios con los compuestos para de esta serie.

Los compuestos obtenidos al llevarse a cabo el método de acuerdo con la presente invención pueden trabajarse de varias maneras distintas para obtener preparados fungicidas y/o bactericidas. Algunos métodos posibles son:

- 25 a) Aceites mezclables que contienen de 15 a 20% del constituyente activo, 15% de un emulsificador no ionogeno y en los demás solventes (principalmente cetonas, por ejemplo ciclohexanona):



308

b) Aerosoles, siendo los solventes usados por ejemplo acetonas, metil-etil-cetona y clorociclohexanona, mientras que el propelente es cloruro de metilo o freón;

5 c) Polvos pulverizables que contienen de 50 a 80% de la sustancia activa y en lo demás fluidos líquidos, por ejemplo sulfonatos de ácidos grasos, y agentes dispersadores y/o excipientes por ejemplo caolina, tiza, arcilla y sustancias agregadas para impedir la formación de grumos, por ejemplo ácido silícico coloidal;

10 d) Polvos pulverizables que contienen por ejemplo 5% de la sustancia activa en una mezcla de sílice infusorial, greda de magnesio;

e) Medios protectores de semillas, por ejemplo 50% de la sustancia activa combinada con caolina con el agregado de ligantes, por ejemplo aceite de relojero;

15 f) Los así llamados "povos impregnados", siendo aplicada la sustancia activa a un excipiente absorbente, por ejemplo sílice infusorial.

20 En los ejemplos que se citan más adelante se describen métodos para la producción de los compuestos de acuerdo con la presente invención. (Las temperaturas en estos ejemplos están expresadas en °C). Los ejemplos son seguidos por tablas, en las cuales están indicadas las propiedades fitotóxicas y fungitóxicas de los compuestos amina-acilados y de los compuestos no amino-acilados. Los números citados
25 en cada tabla con respecto a la actividad se refieren a una serie de especimen biológicos. Los números de cada table que se refieren a una actividad particular pueden compararse



229308

entre sí. De algunos pocos compuestos indicados en las tablas no se citan ejemplos. Estos compuestos fueron producidos de acuerdo con las prescripciones conocidas en la literatura. El método de determinación del efecto fungitóxico de los compuestos probados fué llevado a cabo de la manera siguiente:

El compuesto a probarse fué disuelto en acetona y de esta solución se preparó la así llamada serie de dilución, siendo obtenida esta serie reduciendo cada vez la concentración del compuesto a probarse en un factor 2. Algunas gotas de cada una de estas soluciones de un tamaño entre 1 a 100 ml fueron aplicadas a placas de vidrio, en el interior de anillos de parafina provistos sobre estas placas. La acetona fué evaporada, después de lo cual se introdujo en cada anillo una gota de un tamaño de 0,05 ml de una suspensión que contenía 10.000 esporas de fusarium culmorum por ml. de medio. El medio era un extracto de guinda acuoso diluido con un contenido de substancia seca de 0,1%. Las placas de vidrio fueron mantenidas entonces en un lugar húmedo a 24°C durante 18 horas. Luego se determinaba microscópicamente para que concentración del compuesto a probarse las esporas de fusarium culmorum ya no podía germinar o presentaban todavía algunos signos de vida en la forma de partes hinchadas, y de un porcentaje pequeño de cotiledones muy cortos. Esta concentración límite se llamó LD 95, es decir que esta concentración significaba una dosis letal para 95% del número de esporas expuestas a esta concentración



229308

5 de la substancia a probarse. Este valor L.D fué indicado en las así llamadas unidades PC. Estas son los logaritmos negativos (base 10) de la concentración, expresados en gramos por ml. Expresados en unidades P_C , la dilución en un factor 2 (tal como se ha expresado previamente) corresponde a un aumento de P_C en 0,3 unidades.

10 En un caso el L.D.95 de un compuesto que debía ser probado fué determinado no solamente en base de fusarium culmorum, sino también con otros nueve hongos (Tablas H1 y H2). Las concentraciones indicadas se refieren todas a la cantidad de la substancia activa en las soluciones de la serie de dilución.

El efecto bactericida fué determinado de la manera siguiente.

15 El compuesto a probarse fué disuelto en acetona o suspendido en agua que contenía 2% de carboximetil-celulosa; de esta solución o suspensión se preparó la serie de dilución, difiriendo la concentración de cada término de la serie en un factor 10 de la concentración del término inmediato siguiente. 0,1 a 0,2 ml. de cada solución fueron dispersados en 20 ml. de un nutritivo que contenía 1% de peptona, 0,3% de extracto de carne (ambos de la marca "dif-
20 co"), 1% de glucosa, 0,3% de un producto conocido bajo la marca "Poviet", 1% de KH_2PO_4 , 2,5% de agar-agar de la marca "Bacto" y en lo demás agua (pH 6,8). Esta mezcla nutritiva
25 fué inoculada con suspensiones de las bacterias siguientes: Pseudomonas pyocyaneas, Escherichia coli, Mycobacterium phlei, Baccillus subtilis, Salmonella thyrium, Micrococcus aureus. Luego el nutritivo fué mantenido a una temperatura de 37° C durante 24 a 48 horas. Para cada serie de dilución



229308

5 se determinó la concentración del compuesto bajo prueba, que
justamente resulta capaz de producir una reducción total, o
substantialmente total, del crecimiento de la bacteria. Esta
concentración límite era indicada por P_C , que designa el lo-
garitmo negativo (base 10) de la concentración límite expre-
sada en gramo-moléculas/ml. Cuando se encontró que dentro
de una serie de dilución la concentración del compuesto bajo
prueba no era tan elevada como para producir la disminución
del crecimiento, esta se indica en la tabla asociada por un
10 guión.

El efecto fitotóxico de los compuestos probados
fué determinado pulverizando soluciones acetónicas o suspen-
siones acuosas de las sustancias bajo prueba en una concentra-
ción determinada sobre plantas de prueba.

15 La cantidad de líquido pulverizado sobre las
plantas era 10 ml. por 1000 mm² de la superficie de hojas, so-
bre las cuales se aplicaba el ejemplar en prueba. Las plantas
usadas para estos experimentos en general tenían una altura
de 7 a 12 cm. Solamente en el caso de lepidio de la India
20 se usaron hojas cortadas, que fueron ubicadas con sus tallos
en agua después del tratamiento. Después de pulverizadas, las
plantas, o, en el caso del lepidio de la India, las hojas,
fueron mantenidas a una temperatura de 22°C durante cinco días.
Durante este período de tiempo los ejemplares eran expuestos
25 a la luz de tubos fluorescentes del tipo de luz diurna normal.
Al final de este período se determinó el grado de quemazón
de las hojas. Este era expresado de la manera siguiente:



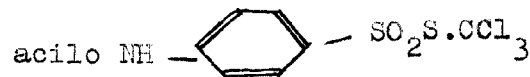
19 8

229308

- 0 = ningún daño visible;
- 1 = estaba dañado como máximo 1/10 de la superficie de las hojas /de toda la planta;
- 2 = el daño es de 1/10 a 1/3;
- 5 3 = el daño es de 1/3 a 2/3;
- 4 = el daño es de 2/3 a 9/10;
- 5 = casi toda la planta (más que 9/10) está destruida;
- 6 = la planta se ha secado.

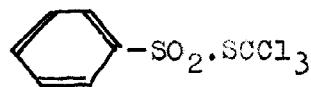
Los experimentos han demostrado que el efecto fitotóxico del mismo compuesto en la misma concentración es el mismo en la solución de acetona del compuesto que en una suspensión acuosa del mismo. Experimentos con acetona pura han demostrado que el solvente en sí mismo no daña nada las hojas.

15 A.- COMPUESTOS DE LA FORMULA GENERAL:



I.- Triclorometil-benceno tiolsulfonato.-

20



Este compuesto fué producido de acuerdo con una prescripción descripta en Rec. Trav. Chim. 71 1082 (1952).-

II.- Triclorometil para-acetaminobenceno tiolsulfonato.-

25



A una solución de 440,5 gr (2 mol) de la sal



229308

sódica de ácido p-acetoamina-benceno-sulfínico, preparado según un método descrito en Organic Synthesis Col. Vol. I, página 7 (1941) en 300 ml de agua, después de la adición de 25 gr. de bicarbonato de sodio, se agregaron 595 gr (3,2 mol) de P.C.M. por gotas, mientras que el líquido era agitado vigorosamente. Después de la reacción, el triclorometil paraacetamina-benceno-tiolsulfonato precipitado fué separado por filtración, lavado a fondo con agua y secado. El rendimiento era 680 gr. de este compuesto (98%, calculado con respecto asulfinato). El punto de fusión era de 156 a 158°C.

III.- Triclorometil-p-formaminabenceno tiolsulfonato.-



20,0 gr (0,165 mol) de formanilida fueron agregados, bajo agitación y a cucharadas, a 100 gr. (0,86 mol) de ácido clorsulfónico. La temperatura de reacción fué mantenida por debajo de 25°C. Luego la mezcla de reacción fué calentada a 90°C durante algún tiempo, luego enfriada y vertida sobre hielo. El sulfocloruro de p-formaminabenceno se precipitó como masa sólida; esta fué separada por filtración y lavada a fondo con agua helada.

El sulfocloruro húmedo sin tratar fué agregado a una solución de 80 gr. de $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 125 ml de agua. A una temperatura de aproximadamente 35°C, bajo agitación, se agregaron entonces a gotas una solución acuosa al 50% de sosa cáustica de modo que la mezcla de reacción permane-



229308

cía justamente ligeramente alcalina. El sulfocloruro se disolvió con la generación de un poco de calor, mientras que la sal sódica de ácido p-formaminabenceno-sulfínico se cristalizó.

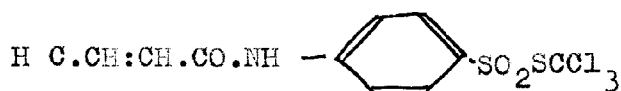
5 Al terminar la reacción la mezcla fué enfriada y el sulfinato precipitado fué separado por filtración y secado a 120°C. El producto obtenido (24,0 gr) contenía, tal como se ha determinado mediante una determinación oxidimétrica, 83% de la sal sódica de ácido p-formaminabenceno sulfínico (58%, calculado con respecto a formanilida).

10 15 gr. de esta sal sódica de ácido p-formaminabenceno sulfínico en bruto fueron suspendidos en 150 ml de benceno seco. A la suspensión se agregaron 13,5 gr. de P.C.N., después de lo cual la mezcla fué tratada en un condensador a reflujo, bajo agitación.

15 Luego, la mezcla de reacción fué filtrada en caliente. El filtrado fué extraído una vez con benceno hirviente. De los filtrados de benceno comunes se separó, por cristalización, después del enfriamiento, 12,25 gr de triclorometil-p-formaminabenceno-tiolsulfonato substancialmente puro, con un punto de fusión entre 115 y 116°C. (rendimiento 50%, calculado en base de sulfinato).

20 IV.- Triclorometil-p-crotonoilamina-benceno tiolsulfonato.-

25



22,8 gr de crotonoilanilida (0,14 mol) fueron convertidos, de acuerdo con el Ejemplo VII, con 100 gr



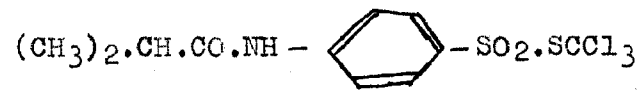
229308

(0,86 mol) de ácido clorsulfónico, en el p-crotonoilamina-benceno-sulfo-cloruro. Después de la recristalización se obtuvieron 20,2 gr del producto (es decir un rendimiento de 55%) con un punto de fusión de 118 a 125°C.

5 15 gr de este sulfocloruro (0,085 mol) fueron reducidos de la manera convencional con una solución de 22 gr de Na₂SO₃.7aq (0,087 mol) en 60 ml. de agua, agregándose simultáneamente a gotas 6 ml. de soda cáustica al 50%, a una temperatura de aproximadamente 40°C. El rendimiento era 7,8
10 gr de la sal sódica de ácido p-crotonoilamina-benceno-sulfínico con un contenido de sustancia pura de 96% (rendimiento: 53%, calculado en base de sulfocloruro).

4 gr. (0,015 mol) de este ácido sulfínico fueron convertidos de la manera convencional con 3,4 gr. de P.C.M.
15 (0,018 mol) en 50 ml. de benceno, en el tricloro-metil-p-crotonoilamina-bencenotiol sulfonato. Después de una recristalización desde una solución en etilacetato y precipitación desde eter de petróleo, se obtuvieron 3,3 gr (rendimiento 57% calculado con respecto al ácido sulfínico) de este com-
20 puesto con un punto de fusión de 106 a 107,5°C.

V.- Tricloro-p-isobutiroilamina-benceno-tiol sulfonato.-



25 Según el método descrito en el Ejemplo VII, partiendo de 25,0 gr. de iso-butiroilamida (0,15 mol) y 89 gr. de ácido clorsulfónico (0,76 mol), se obtuvieron 19,5 gr.



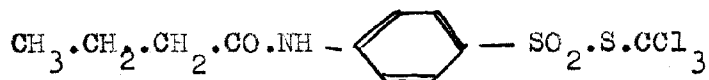
229308

de p-isobutiroilamina-benceno-sulfocloruro con un punto de fusión de 123 a 126°C.

Este sulfocloruro (0,075 mol) fué convertido, de acuerdo con el Ejemplo VII, con 28,0 gr. de $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 70 ml. de agua, con adición simultánea a gotas de 7 ml. de soda caústica al 50%, en la sal sódica de ácido p-isobutiroilamina-benceno-sulfínico. Se obtuvieron 12,5 gr. del producto con un contenido de 74% de compuesto puro (rendimiento 50%, calculado en base del sulfocloruro).

12,0 gr. (0,035 mol) de este ácido sulfínico fueron tratados, de acuerdo con el Ejemplo III, en 200 ml. de benceno seco con 10 gr. (0,054 mol) de P.C.M. El filtrado bencénico, obtenido después de filtrar la mezcla de reacción caliente, rindió, después de la evaporación, un aceite viscoso que fué aplicado en solución bencénica, a una columna de óxido de aluminio ligeramente ácido. Después de haber lavado la columna con éter de petróleo (1,5 litros) el compuesto fué lejíado con aproximadamente 1,5 de benceno. Después de la evaporación de la fracción bencénica se obtuvo un aceite viscoso que cristalizó después de algún tiempo. Después de una recristalización de benceno/éter de petróleo, se obtuvieron 12,5 gr de tricloro-metil-p-isobutiroilamina-benceno-tiosulfonato no muy puro con un punto de fusión de 75 a 78°C (rendimiento 93% calculado en base del ácido sulfínico).

VI.- Triclorometil-p-butiroilamina-benceno-tiosulfonato.-



De 24,5 gr. de butiroilanilida (0,15 mol) y



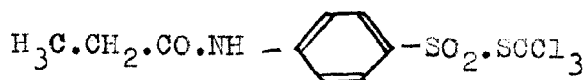
229308

87,5 gr. de ácido persulfónico (0,75 mol) de acuerdo con el Ejemplo VII, se obtuvieron 24,5 gr. (62%) de p-butiroilamina-benceno-sulfocloruro con un punto de fusión de 114 a 116,5°C.

5 18,0 gr. de este sulfocloruro (0,069 mol) fueron reducidos, de acuerdo con el Ejemplo VII, con ayuda de una solución de 35,0 gr. de $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, en 70 ml. de agua, mientras se agregaba a gotas soda cáustica al 50%. El producto final obtenido tenía un peso de 15,0 gr. y
10 contenía 99% de ácido sódico de p-butiroilamina-benceno-sulfínico (rendimiento 87% calculado en base del sulfocloruro).

 7,0 gr. de este ácido sulfínico (0,028 mol) fueron disueltos en 40 ml. de agua y después de agregarle 0,4
15 gr. de bicarbonato de soda a temperatura ambiente con 5,3 gr. de P.C.M. (0,0285 mol), la mezcla fué agitada vigorosamente. Se separó un aceite viscoso, que fué aislado por extracción con eter dietílico. Después de secar la solución eterea sobre $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{O}$ aq. y la evaporación del eter,
20 quedó un aceite muy viscoso que, cristalizó después de algún tiempo. Se aislaron así 6,2 gr. de triclorometil-p-butiroilamina-benceno-tiolsulfonato con un punto de fusión de 58 a 62°C (rendimiento 58% calculado en base de sulfonato).

25 VII.- Triclorometil-p-propionilamina-benceno-tiolsulfonato.-





229308

30,0 gr. de propionilamida (0,2 mol) fueron agregados, bajo agitación, a una temperatura de 15 a 25°C y a cucharadas, a 116,5 gr (1 mol) de ácido clorsulfónico, después de lo cual la mezcla fué calentada a 60°C durante una hora. La mezcla de reacción enfriada fué vertida sobre hielo y el sulfocloruro separado, fué aislado por extracción con eter dietílico, lavado y secado de la solución eterea y evaporación del eter. Después de la recristalización desde una mezcla de benceno/eter de petróleo, se obtuvieron 25,5 gr. de p-propionilamina-benceno-sulfocloruro con un punto de fusión de 111 a 113°C.

20,0 gr. (0,081 mol) de este sulfocloruro fueron agregados a una solución acuosa de 30,5 gr. de $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Al agregarse a gotas soda caústica al 50%, bajo agitación de modo que la mezcla de reacción permanecia justamente ligeramente alcalina, y a una temperatura de reacción de 35 a 40°C, se disolvió el sulfocloruro. Luego la mezcla de reacción fué filtrada, enfriada y acidificada con ácido clorhídrico helado (1 : 2). El ácido sulfinico que se cristalizó en esta oportunidad, fué separado por filtración, lavado con agua fria y disuelto con la misma cantidad de soda caústica 2 N. La solución neutra obtenida fué evaporada a sequedad en vacio. El residuo contenía, después de secado a 120°C, 97% de la sal de sodio de ácido p-propionilamina-benceno-sulfinico y tenía un peso de 14,7 gr. (rendimiento 75% calculado en base de sulfocloruro).

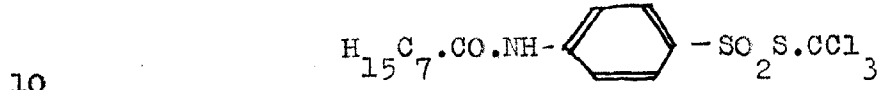
11,85 gr. (0,049 mol) de este sulfinato al 97% fueron



229308

5 tratados, de acuerdo con el Ejemplo III, en 145 ml. de benceno seco, con 10,3 gr. (0,055 mol) de P.C.M. Después de la recristalización en benceno, se obtuvieron 11,1 gr. de triclorometil-p-propionilamina-benceno tiolsulfonato con un punto de fusión de 128 a 129°C (rendimiento 62% con respecto al sulfonato).

VIII.- Triclorometil-p-caproilamina-benceno-tiol-sulfonato.-



15 De manera similar a la descripta con referencia a los Ejemplos precedentes, p-caproilamina-benceno-sulfocloruro fué producido partiendo de 20,0 gr. de caproilanilida (0,09 mol) y 58,3 gr. (0,5 mol) de ácido clorosulfónico. Disolviendo el producto de reacción bruto (un aceite viscoso) en benceno y precipitándolo, bajo enfriamiento, cuidadosamente con eter de petróleo, se obtuvieron 17,6 gr. de p-caproilamina-benceno-sulfocloruro no completamente puro con un punto de fusión de 55 a 62°C.

20 17,6 gr., de este sulfocloruro fueron reducidos con 21 gr. de $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ en 60 ml de agua, agregando simultáneamente a gotas 7 ml. de soda cáustica al 50% a una temperatura aproximada de 30°C. Una vez que la mezcla de reacción haya sido tratada de acuerdo con el Ejemplo VII, se obtuvieron 13,0 gr. del producto con un contenido de 86% de ácido-sodio-p-caproilamina-benceno-sulfínico (rendimiento 66% en base de sulfocloruro).

25 12,5 gr. de la sal sódica de ácido p-caproilamina-benceno-sulfínico (contenido 86%, (0,035 mol) fueron hechos

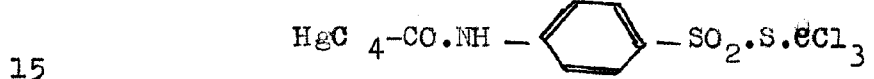
19



229308

reaccionar en 200 ml. de benceno seco de la manera descrip-
 ta en los Ejemplos precedentes, con 8,4 gr. (0,045 mol) de
 P.C.M. Después de un período de reacción de 3 horas, la mez-
 cla de reacción fué separada por filtración caliente y el
 5 filtrado fué evaporado hasta un peso total de 22 gr. Este
 residuo fué aplicado a una columna de óxido de aluminio li-
 geramente ácido. La columna fué lavada con éter de petró-
 leo, luego con benceno. Después de la evaporación de bence-
 no, quedó un aceite viscoso, ligeramente amarillento, que
 10 no cristalizaba. n_D^{20} : 1,5842, rendimiento 12,5 gr. (82% en
 base de sulfinato).

IX.- Triclorometil-p-valeroilamina-benceno-tiolsul-
 fonato.-



Fué producida p-valeroilamina-benceno-sulfocloruro
 según el método descrito en el Ejemplo VII partiendo de 17,7
 gr. de valeroilánilida (0,1 mol) y 58,2 gr. (0,5 mol) de áci-
 do clorosulfónico. Se obtuvieron 20 gr. de este producto con
 20 un punto de fusión de 95 a 100°C.

14,0 gr (0,051 mol) de este sulfocloruro bruto fueron
 reducidos de la manera descripta precedentemente con ayuda de
 20 gr. de $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 60 ml. de agua con la adición por
 goteo de 6 ml. de soda caústica al 50% a una temperatura de
 25 aproximadamente 40°C. Rendimiento 8,1 gr. del producto con
 un contenido de 97% de ácido-sódio-p-valeroilamina-benceno-
 sulfínico puro (59% en base de sulfocloruro).

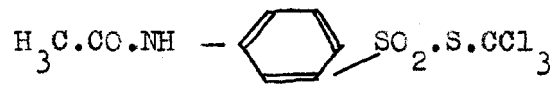


229308

10,5 gr. (0,039 mol) de este sulfinato fueron tratados de la manera conocida en 170 ml. de benceno seco con 8,16 gr. de P.C.M. (0,044 mol). La mezcla de reacción en bruto fué trabajada según el ejemplo V, de modo que se obtuvieron 10,3 gr. (68% en base del ácido sulfínico) de triclorometil-p-valeroilamina-benceno-tiolsulfonato, con un punto de fusión de 78 a 80°C.

X.- Triclorometil-m-acetamina-benceno-tiolsulfonato.-

10



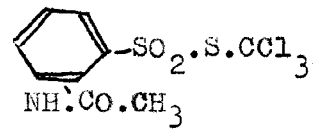
5,0 gr. de la sal sódica de ácido m-acetamina-benceno-sulfínico, producido según el método descrito en J. Chem. Soc. (1926) página 2.700, fueron disueltos en 50 ml. de agua y agitados vigorosamente con 4,25 gr. de P.C.;. Se obtuvo una precipitación cristalina que, después de filtración, lavado, secado y recristalización por disolución en benceno y precipitación con eter de petróleo (punto de fusión 40 a 60°C), produjo 7,1 gr. de triclorometil-m-acetaminabenceno-tiolsulfonato con un punto de fusión de 124 a 125°C (rendimiento 89% calculado en base de sulfinato).

15

20

XI.- Triclorometil-o-acetamina-benceno-tiolsulfonato.-

25



Una solución neutra de 4,0 gr. de la sal sódica de ácido o-acetamina-benceno-sulfínico (producido según una prescripción de Annalen 380, página 309 (1911), en 100ml. de agua



229308










5 fué agitada vigorosamente con 3,9 gr. de perclorometil-mercaptano (P.C.M.). El compuesto cristalino depositado fué separado luego por filtración, lavado con agua y secado. El compuesto fué recristalizado de una mezcla de 40 partes de benceno y 60 partes de eter de petróleo.

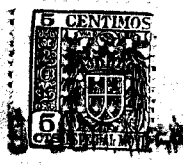
El rendimiento era 4,0 gr. (es decir 64% calculado en base del ácido sodio-sulfínico) de triclorometil-o-acetaminabenceno-tiolsulfinato. El compuesto se derretía entre 87 a 88°C.



229308






TABLA A₁

		Fitototoxicidad				Fungitoxicidad	
		Concen- tración	Haba común	Haba enana	Lepi- dío de la India	L.D.95	
I	$Cl_3.CS.SO_2$ 	10 3	5 4	6 5	6 6	5,9	5,9
II	$Cl_3.CS.SO_2$ -  -NH.CO.CH ₃	10 3	0 0	0 0	0 0	6,2	6,5
III	$Cl_3.CS.SO_2$ -  -NH.CO.H	10 3	2 1	0 0	6 4	6,8	6,5
IV	$Cl_3.CS.SO_2$ -  -NH.CO.CH(CH ₃) ₂	10 3	- -	- -	0 0	6,5	6,2
V	$Cl_3.CS.SO_2$ -  -NH.CO.CH(CH ₃) ₂	10 3	1 0	2 0	3 1	5,9	5,9
VI	$Cl_3.CS.SO_2$ -  -NH.CO.CH ₂ CH ₂ CH ₃	10 3	1 1	0 0	4 3	6,2	6,5
VII	$Cl_3.CS.SO_2$ -  -NH.CO.CH ₂ CH ₃	10 3	0 0	0 0	1 1	6,2	6,2
VIII	$Cl_3.CS.SO_2$ -  -NH.CO.(CH ₂) ₆ CH ₃	10 3	0 0	0 0	1 0	4,1	
IX	$Cl_3.CS.SO_2$ -  -NH.CO.(CH ₂) ₃ CH ₃	10 3	1 1	0 0	2 1	5,9	5,9

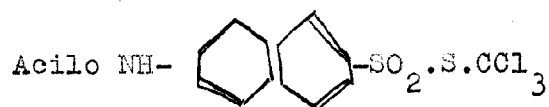


229308

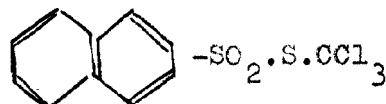
TABLA A₂

		Fitotoxicidad				Fungitoxi- cidad	
		Concen- tración.	Haba común	Haba enana.	Lepi- dio de la In- dia	L.B.95	
I	$\text{Cl}_3.\text{CS}.\text{SO}_2$ 	10	5	6	6	6,2	6,2
		3	5	6	6		
II	$\text{Cl}_3.\text{CS}.\text{SO}_2$  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{NH}$ 	10	2	4	5	5,3	5,3
		3	1	2	4		
I	$\text{Cl}_3.\text{CS}.\text{SO}_2$  $-\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3$	10	0	0	0	6,5	6,5
		3	0	0	0		
II	$\text{Cl}_3.\text{CS}.\text{SO}_2$  $-\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3$	10	0	0	0	6,8	6,5
		3	0	0	0		

B.- COMPUESTOS DE LA FORMULA GENERAL:



XII.- Triclorometil-alfa-naftalene-tiolsulfonato.-

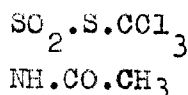
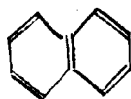


10,0 gr. de ácido alfa-naftalene-sulfínico (0,52 mol), citado en Ber.32, 1141 (1899) fueron disueltos en una cantidad equivalente de soda caústica 2N. Después de agregar



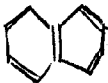
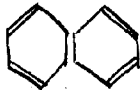
1,5 gr. de carbonato de sodio y 10,6 gr. de P.C.M. (0,057 mol) la mezcla de reacción fué agitada a temperatura ambiente durante 25 minutos. Después de separar por filtración, lavado y secado del precipitado obtenido, se obtuvieron 14,5 gr. del producto que rindió, después de una reeristalización en eter de petróleo, triclorometil-alfa-naftalene-tiolsulfonato con un punto de fusión de 72 a 73°C.

XIII.- Triclorometil-4-acetilamina-naftalene-1-tiolsulfonato.-



14,2 gr. de la sal sódica de ácido 4-acetilamina-naftalene-1-sulfínico, producido según el método descrito en J.Chem.Soc. (1926) página 2.700, fueron tratados en 200 ml. de benceno seco de la manera descrita en los Ejemplos precedentes, con 11,9 gr. de P.C.M. Después de trabajar la mezcla de reacción, se obtuvieron 4,0 gr. de tricloro-metil-4-acetilamina-naftalene-1-tiolsulfonato con un punto de fusión de 156 a 158°C. (rendimiento 18% calculado en base de sulfinato).

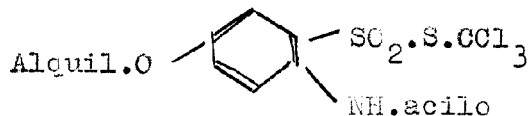
TABLA B

		Fitotoxicidad				Fungitoxidad.
		Concentración	Haba común	Haba enana	Lepidodio de la India	LD 95
XII	 $\text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CCl}_3$	10 3	1 1	2 2	3 2	6,2 6,5
XIII	 $\text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CCl}_3$ $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	10 3	0	0	0	6,2 6,2

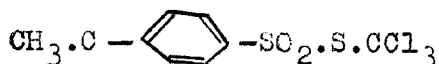


229308

C.- COMPUESTOS DE LA FORMULA GENERAL:



XIV.- Triclorometil-p-metoxibenceno-tiolsulfonato.

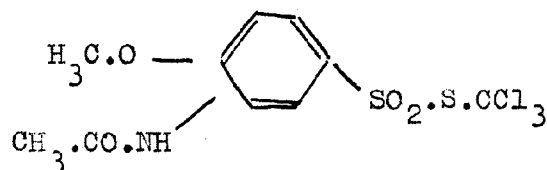


5
10
15
20
25

15,0 gr. de p-metoxibenceno-sulfocloruro (0,073 mol) fueron convertidos según el método descrito en el Ejemplo VII con 36,8 gr. de Na₂SO₃.7 H₂O en 75 ml. de agua con la adición por goteo de soda cáustica al 50% en la sal sódica de ácido-sodio-p-metoxibenceno-sulfínico. El producto obtenido (12,1 gr.) contenía 95% de sulfinato puro.

20,0 gr. de esta sal sódica 95% (0,1 mol) fueron tratados según el método descrito en los Ejemplos precedentes en 250 ml. de eter de petróleo seco (punto de ebullición 60 a 80°C) con 26,0 gr. (0,14 mol) de P.C.M. Después de enfriar la mezcla de reacción filtrada en caliente hasta -5°C, se separaron cristales que, después de una filtración en eter de petróleo (punto de ebullición 60 a 80°C) fueron re-cristalizados. Así se obtuvieron 20,2 gr. de triclorometil-p-metoxibenceno-tiolsulfonato con un punto de fusión de 51 a 53°C (rendimiento 62% en base de sulfinato).

XV.- Triclorometil-3-acetamina-4-metoxi-benceno-tiolsulfonato.-





229308

49,5 gr. (0,3 mol) de O-acetaminaanisol fueron agregados a cucharadas bajo agitación a una temperatura de 15°C, a 168 gr. (1,5 mol) de ácido clorsulfónico. La mezcla fué calentada luego a 50°C durante aproximadamente media hora. Después del enfriamiento, la mezcla de reacción fué vertida sobre hielo. El precipitado blanco fué separado por filtración, secado y recristalizado en benceno. Así se obtuvieron 58 gr. de 3-acetamina-4-metoxibenceno-sulfocloruro con un punto de fusión de 136 a 140°C.

19,5 gr. (0,074 mol) de este sulfocloruro fueron reducidos de acuerdo con el Ejemplo VII con ayuda de una solución de 36 gr. de $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 75 ml. de agua con adición simultánea por gotas de soda cáustica al 50%. Así se obtuvieron 18,1 gr. del producto con un contenido de 86% de ácido-sodio-3acetamina-4-metoxi-benceno-sulfínico.

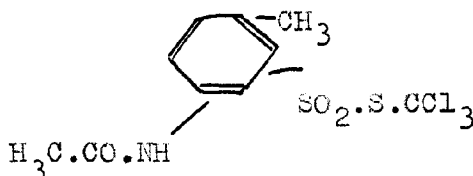
15,8 gr. de este ácido sulfínico al 86% (0,054 mol) fueron disueltos con 1,5 gr. de bicarbonato de sodio en 100 ml. de agua y, de acuerdo con el Ejemplo VII, tratados con 10,0 gr. de P.C.M. (0,054 mol). El precipitado finamente dividido fué separado por filtración, lavado completamente con agua, secado y recristalizado en benceno. Así se obtuvieron 17,5 gr. de triclorometil-3-acetamina-4-metoxibenceno-tiolsulfonato con un punto de fusión de 138 a 143°C (con descomposición). (Rendimiento 86% calculado con respecto al sulfinato).



229308

XVI.- Triclorometil-2-metil-5-acetilaminabenceno-
tiolsulfonato.-

5



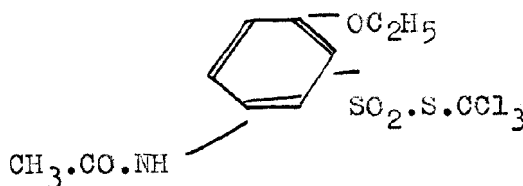
10

15

9,38 gramos de la sal sódica de ácido 2-metil-5-acetilaminabenceno-sulfínico producido según el método descrito en J. Chem. Soc. 123, página 2386 (1923), (0,04 mol), fueron tratados en 120 ml. de benceno secon con 8,5 gr. (0,045 mol) de P.C.M. Después de separar por filtración la mezcla de reacción caliente, se cristalizaron 9,0 gr. de triclorometil-2-metil-5-acetil-aminabenceno-tiolsulfonato que, después de una recrystalización en benceno, tenía un punto de fusión entre 157 y 159°C (rendimiento 62% calculado con respecto al sulfinato).

XVII.- Triclorometil-2-etoxi-5-acetil-aminabenceno-
tiolsulfonato.-

20



25


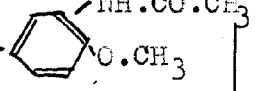
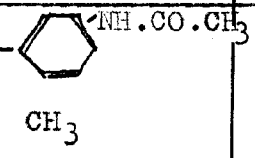
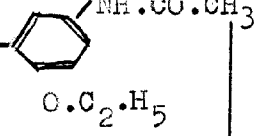
10,9 gr. (0,041 mol) de la sal sódica de ácido 2-etoxi-5-acetil-aminabenceno-sulfínico fueron tratados de la manera convencional en 120 ml. de benceno secon con 8,77 gr. (0,047 mol) de P.C.M. Del filtrado de la mezcla de reacción caliente, después del enfriamiento, se cristalizaron 8,1 gr. (50%) de triclorometil-2-etoxi-5-acetamina-



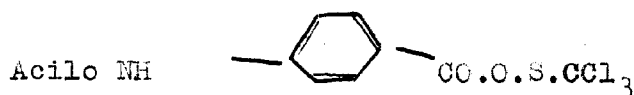
229308

benceno-tiolsulfonato, que, después de una recristalización en benceno, se fusionaba entre 150 y 152°C.

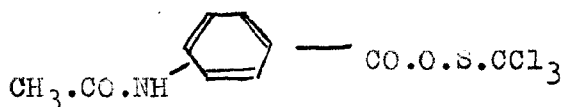
TABLA C

		Fitotoxicidad				Fungitoxicidad
		Concentración.	Haba común	Haba enana	Lepidodio de la India.	LD 95
XIV	Cl ₃ .CS.SO ₂ 	10	4	4	6	6,8 6,8
		3	4	3	5	
XV	Cl ₃ .CS.SO ₂ 	10	0	0	1	5,9 5,9
		3	0	0	0	
XVI	Cl ₃ .CS.SO ₂ 	10	1	0	1	6,2 6,5
		3	0	0	0	
XVII	Cl ₂ .CS.SC ₂ 	10	0	0	0	5,9 5,9
		3	0	0	0	

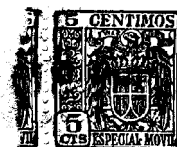
D.- COMPUESTOS DE LA FORMULA GENERAL.-



XVIII.- Triclorometil-mercaptano-p-acetil-aminabenzato.-



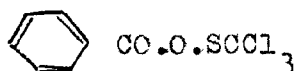
Partiendo de 12,0 gr. (0,06 mol) de la sal



229308



seca de sodio de ácido p-acetamina-benzoico, 200 ml. de benceno seco y 12,2 gr. (0,065 mol) de P.C.M. se obtuvieron, según el método descrito en el Ejemplo XIX, 2,0 gr. de un compuesto cristalino que, después de la recristalización en benceno, se descomponía a una temperatura aproximada de 250°C sin fundirse y que consistía de triclorometil-mercaptop-acetil-amina-benzoato, no muy puro.

XIX.- Triclorometil-mercaptobenzoato.-



28,8 gr. de benzoato de sodio seco (0,2 mol) fueron suspendidos en 300 ml. de benceno seco, después de lo cual se agregó a la suspensión una solución de 41 gr. (0,22 mol) de P.C.M. en 120 ml. de benceno seco. Bajo agitación, la mezcla fué tratada en un condensador con reflujo durante 5 horas, después de lo cual la mezcla de reacción fué filtrada. Después de la evaporación del filtrado en vacío, quedó un aceite que se destilaba en alto vacío a una temperatura comprendida entre 113 a 118°C. El rendimiento era aproximadamente 29 gr., es decir aproximadamente 53%, calculado en base del benzoato de sodio.

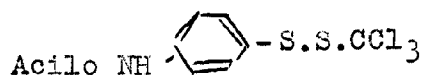
TABLA D

	Fitotoxicidad					Fungitoxicidad.
	Concen- tración	Haba común	Pe- pino	Arve- jas	Toma- tes	LD 95
Cl ₃ .CS.O.CO 	10 3	6 5	6 6	6 5	6 6	5.0 5.0
Cl .CS.O.CO  NH.CO.CCl ₃	10 3	4 2	5 3	4 2	5 4	5.0 5.0

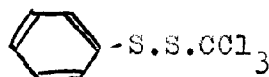


229308

E.- COMPUESTOS DE LA FORMULA GENERAL.-

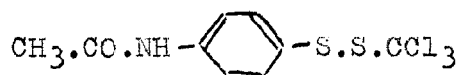


XX.- Triclorometil-fenil-disulfuro.-





Este compuesto fué producido partiendo de tiofenol/^y P.C.M. según el método descrito en *Réc. Trav. Chim.* 71, 1065 (1952).-

XXI.- Triclorometil-p-acetaminafenil-disulfuro.-



4,0 gr. (0,024 mol) de p-acetamina-tiofenol fueron disueltos en una mezcla de 75 ml. de benceno seco y 4,5 gr. (0,024 mol) de P.C.M. Durante 15 minutos la mezcla de reacción fué tratada en un condensador a reflujo. Se separó una pequeña cantidad de aceite, después de lo cual la mezcla de reacción fué enfriada hasta temperatura ambiente. Al agregarse eter de petróleo, se cristalizaron 1,75 gr. de triclorometil-p-acetaminafenil-disulfuro, con un punto de fusión de 155°C.

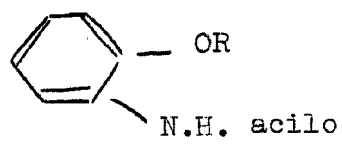
TABLA E

		Fitotoxicidad			Fungitoxidad.	
		Concen-tración	Haba común	Haba enana	Lepidio de India	LD 95
XX	C ₃ .CS.S 	10	6	6	6	4,7
		3	4	5	6	
XXI	Cl ₃ .CS.S.  NH.CO.CH ₃	10	0	0	1	5,3
		3	0	0	1	



229308

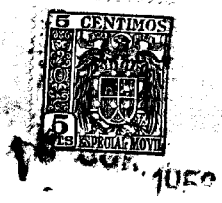
Compuestos de la fórmula general:



5 Fueron producidos los compuestos siguientes y comparados con fenol (XXII).

- XXIII.- O-acetaminafenol.
- XXIV .- M-acetaminafenol.
- XXV .- P-acetaminafenol.

10 Estos compuestos fueron producidos por la acetilación parcial de los aminafenoles correspondientes.



229308

TABLA F ₁	Fitotoxicidad				Fungitoxicidad		EFECTO BACTERICIDA					
	Concentración	Haba común	Haba enana	Lepidófila	ID 95	Concentración	Salmonella typhimurium	M. croceus aureus	Pseudomonas pyocyanea	Escherichia coli	M. croceus	Bacillus subtilis
XXII HO	10 3	6 4	6 4	6 6	2,3 2,3		-	-	5	-	5	5
XXIII HO	10 3	1 0	0 0	2 1	2,0 2,0	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁹	-	5	5	-	6	5-6
XXIV HO	10 3	0 0	0 0	0 0	2,0 2,0	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁹	-	7-8	-	-	-	-
XXV HO	10 3	1 0	0 0	1 1	2,0 2,0		-	5,6	-	-	-	-



18 Oct. 1953

Los compuestos siguientes fueron comparados con
fenil-acetatos

(XXVI)





229308

XXVII.- O-acetaminafenilacetato.

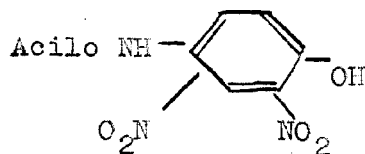
XXVIII - M-acetaminafenilacetato.

XXIX. - P-acetaminafenilacetato.

Estos compuestos fueron producidos por la acetilación de los correspondientes aminafenoles.

		Fitotoxicidad				Fungitoxicidad.	
		Concentración	Haba común	Haba enana	Lepidio de la India.	LD 95	
XXVI	$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C.C-O} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$ 	10 3	2 0	5 1	6 5	2,0	2,0
XXVII	$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C.C-O} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$  NH.CO.CH_3	10 3	0 1	0 0	0 1	2,0	2,3
XXVIII	$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C.C-O} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$  NH.CO.CH_3	10 3	2 1	1 0	0 0	2,6	2,3
XXIX	$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C.C-O} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$  NH.CO.CH_3	10 3	0 0	0 0	0 0	3,2	3,2

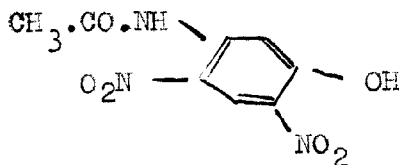
G.- COMPUESTOS DE LA FORMULA GENERAL:



en que Y designa hidrógeno o una ligadura polar.



XXXI.- 2-4-dinitro-5-acetaminafenol.-



229308

10,0 gr. de m-acetaminafenilacetato fueron disueltos en 50 ml. de anhidro de ácido acético, después de lo cual, con agitación y enfriamiento hasta una temperatura de -2 a -7°C, se agregaron a gotas 33 ml. de ácido nítrico (S.W. 1,52) durante una hora.

La mezcla de reacción fué agitada nuevamente a una temperatura entre 20 a 25°C durante una hora y luego vertida sobre hielo. El producto separado fué filtrado, lavado, secado y recristalizado en 250 ml. de alcohol etílico. El compuesto 2.-4-dinitro-5-acetaminafenilacetato (5,5 gr. - 37%) obtenido consistía de agujas amarillo-anaranjadas con un punto de fusión entre 148 y 149°C. Disolviendo este producto en acetona y tratándolo con carbón activo, se obtuvieron cristales casi incoloros con un punto de fusión entre 149 y 150°C.

8,0 gr (0,028 mol) de 2.4-dinitro-5-acetamina-fenilacetato fueron introducidos en una solución de 3,0 gr (0,028 mol) de carbonato de soda anhidro en 100 ml de agua. La mezcla obtenida fué calentada lentamente hasta la ebullición, hasta que se disolvió toda la substancia sólida. Luego la mezcla fué enfriada y acidificada con 2NHCl, después de lo cual se cristalizó 2.4-dinitro-5-acetamina-fenol. Después de filtrado, lavado y secado, se obtuvieron 6,2 gr. (81%) de este compuesto con un punto de fusión de 161 a 163°C. Después de una recristalización en una mezcla de acetona y agua, la substancia tenía un punto de fusión de 163,5 a 164,5 °C.



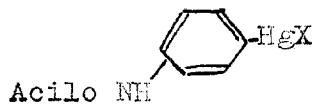
229308

Tabla F	Fitotoxici dad			Fungi- toxi- ci dad.	Efecto bacterioci da	ID 95
	Haba comu n	Haba arena	Lepidto de La Indta.			
 XXX	10	6	6	ID 95	Stromococcus aureus	
	3	6	6	5,0	Salmonella typhimurium	Bacillus subtilis
 XXXI	10	1	4	aprox. 10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁹ Concentra- cion.	Pseudomonas pyocyanea	
	3	1	0	4,4 2	Bacillus subtilis	



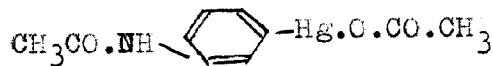
229308

H.- COMPUESTOS DE LA FORMULA GENERAL:



en que X designa un anión inorgánico u orgánico.



XXXIII.- P-acetilamina-fenil-mercuri-acetato.-



Este compuesto fué producido tratando una solución acuosa de acetato mercurioso con anilina, de acuerdo con la prescripción publicada en Beritchte der deutschen Chemischen Gesellschaft, 35, 2032 (1902), con lo que se separó por cristalización p-amina-fenil-mercuri-acetato que puede ser convertido, después del secado, con anhídrido de ácido acético, en p-acetamina-fenil-mercuri-acetato.

TABLA H₁

Fitotoxicidad

	Con- cen- tra- ción	Pepi- no.	Haba- co- mún.	Haba- ena- na.	Lepi- dio de India	Ar- ve- ja.	To- ma- te.	Ci- cla- men.
XXXII $CH_3.CO.O.Hg$ 	10	5	2	5	5	1	6	3
	3	3	1	4	3	0	5	3
XXXIII $CH_3.CO.O.Hg$  $NH.CO.CH_3$	10	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0	0	0

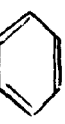


229308

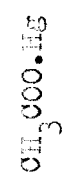
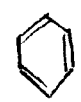
Fungitoxicidad IIL 95

Fungitoxicidad IIL 95	Puccinia	7,4	7,4	6,0	6,0	6,3
	Oidium	7,4	7,4	6,0	6,0	6,3
	Botrytis cinerea	7,4	7,4	6,0	6,0	6,3
	Aspergillus niger	8,6	8,6	5,8	5,8	6,3
	Phoma	7,4	7,4	6,0	6,0	6,3
	Botrytis cinerea	7,4	7,4	6,0	6,0	6,3
	Phoma	7,4	7,4	6,0	6,0	6,3
	Phoma	7,4	7,4	6,0	6,0	6,3
	Phoma	7,4	7,4	6,0	6,0	6,3
	Phoma	7,4	7,4	6,0	6,0	6,3

TABLA H₂



XXXII



XXXIII



10 JUN 1952

229308

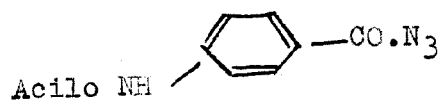
SERIE O
 BACTERIOLÓGICA Nº 95

	10-5 - 10-9		Concentración	
XXXXII	CH ₃ .CO.O.HG	6	6	Bacillus subtilus
		6	6	Mycobacteria phlei
XXXXIII	CH ₃ .CO.IH H ₂ O.CO.CH ₃	6	6	Escherichia
		6	6	Pseudomonas pyocyanea
		6	6	Micrococcus aureus
		6	6	Salmonella typhim.



229308

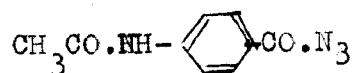
I.- COMPUESTOS DE LA FORMULA GENERAL.-



XXXIV.- Benzazida.-

5 Esta substancia fué producida según la prescripción pu-
blicada en J. Chem. Soc. 51, páginas 24 a 28 (1929).

XXXV.- P-acetamina-benzazida.-



10 3,6 gr. (0,02 mol) de ácido p-acetamina-benzoico fueron
suspendidos en 36 ml. de eter etílico seco. A esto se agregaron
1,6 ml (0,02 mol) de SOCl_2 . Esta mezcla fué mantenida a tempe-
ratura ambiente durante una hora, con agitación esporádica;
la masa viscosa, que se formó inicialmente, se tornó parcial-
mente cristalina. El eter fué decantado y los últimos trazos
15 del mismo fueron eliminados por evaporación. El residuo fué
disuelto en 18 ml. de acetona y filtrado para eliminar las pe-
queñas fracciones de la substancia no disuelta. Al filtrado
se agregaron, a gotas y con enfriamiento simultáneo con hielo
(temperatura inferior que 5°C), una solución de 1,5 gr. de azi-
20 da sódica en 5 ml. de agua. Esta mezcla fué mantenida a 0°C du-
rante media hora. Al agregarse agua helada se precipitó una
substancia microcristalina. Esta substancia fué separada por
filtración y lavada con agua. Rendimiento: 2,0 gr. (50%) de p-ace-
25 tamina-benzazida substancialmente pura. La substancia se descom-
ponía con evolución de gas a una temperatura aproximada de 124°C .



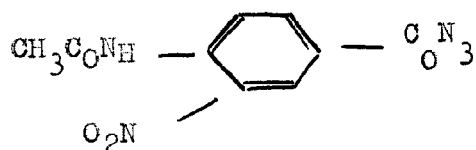
229308

XXXVI.- 3-nitro-benzazida.e

Este compuesto fué producido según una prescripción de J. Pr. Chemie (2) 52, 228.

XXXVII.- 3-nitro-4-acetamina-benzacida.-

5



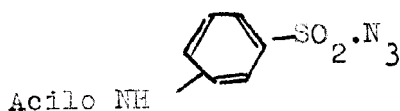
10

De acuerdo con la manera descrita en el Ejemplo XXXV, 7,3 gr. (58%) de 3-nitro-4-acetamina-benzazida fueron obtenidos partiendo de 11,2 gr. (0,05 mol) de ácido 3-nitro-4-acetamina-benzoico.

La substancia se descomponía a 118°C.

K.- COMPUESTOS DE LA FORMULA GENERAL:

15



XXXVIII.- Bencene-sulfonazida.-

20

Este compuesto está descripto por Curtius y Lorenzen en J. Pr. Chemie, 58, página 174. La substancia fué producida de la manera descrita en esta publicación de bencene-sulfocloruro y azida sódica.

XXXIX.- P--acetamina-bencene-sulfonazida.-

25

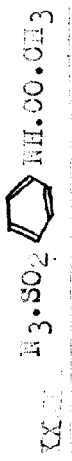
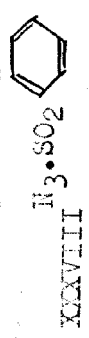
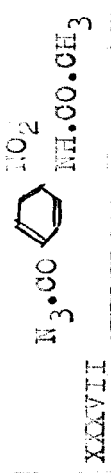
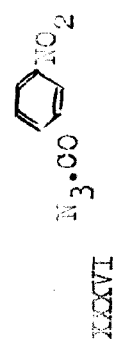
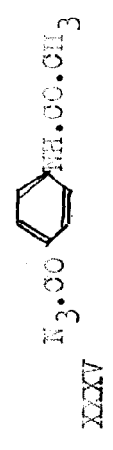
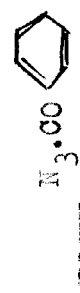
Este compuesto ha sido descripto por Curtius y Stoll en J. Pr. Chemie 112, páginas 119, 128. El compuesto fué producido de p-acetamina-benceno-sulfocloruro y azida sódica.

229308



Fungicidori cida ID 95	Efecto Bactericida							Fitotoxicidad					
	Bacillus subtilis	Mycobacterium phlei	Escherichia coli.	Pseudomonas pyocyanea	Mitrococcus aureus	Salmonella typhimurium.	Concentración	Haba común	Haba enana	Leptido de In- dica	Concentración	Haba común	Haba enana
XXXIV	-	-	-	-	5	5	10-5	6	6	6	10	6	6
							10-10	6	6	6	3	5	6
XXXV	5,0 5,3		6	-	6	6	"	1	1	1	10	0	0
								1	1	3	0	0	
XXXVI	5,3 5,3		6	-	6-7	6	"	6	6	6	10	6	6
								6	6	3	6	3	
XXXVII	5,3 5,3		7	-	6	6	"	3	1	1	10	1	0
								1	1	3	1	3	
XXXVIII	4,1 4,4							5	3	1	10	5	2
								3	3	3	2	3	
XXXIX	4,4 4,4							1	0	0	10	1	0
								3	0	3	0	0	

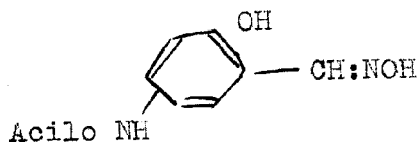
TABLA J Y K





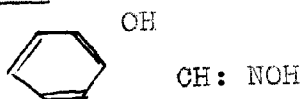
229308

L.- COMPUESTOS DE LA FORMULA GENERAL:



5

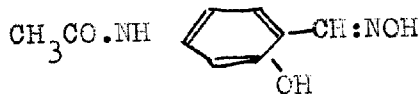
XI.- Salicilaldoxima.-



Esta substancia fué producida según un método descripto en
8. Am. Chem. Soc. 45, 1740 (1923).

10

XLI.- 4-acetamina-salicilaldoxima.-



15

40,0 gr. de ácido 4-acetamina-salicílico y 57,2 gr. de Na₂SO₃.
10H₂O fueron disueltos, bajo agitación, a temperatura ambien-
te en una mezcla de 1 litro de agua y 0,5 l. de etanol. A la
solución clara obtenida se agregaron sucesivamente 450 gr.
de cloruro de sodio, 40,0 gr. de p-toluidina y 64,0 gr. de
ácido bórico y luego durante una hora amalgama de sodio (pro-
ducida de 310 gr. de mercurio y 13 gr. de sodio) y 320 gr.
de ácido bórico.

20

25

La mezcla de reacción fué agitada a temperatura am-
biente durante otras 4 horas; luego el precipitado voluminoso
fué separado por filtración y el líquido fué separado del mer-
curio por decantación. El precipitado obtenido fué lavado con
1 litro de agua hirviente y recristalizado en 400 ml. de eta-
nol. Así se obtuvieron 12,5 gr. de la base de Schiff en estado



229308

crystalino. Los cristales secos tenían un punto de fusión entre 210 a 211°C.

A una suspensión de 12 gr. de la base de Schiff en 120 ml. de etanol hirviente se agregó una solución de 12 gr. de hidroxilamina-HCl en 36 ml. de agua, obteniéndose así una solución clara. La 4-acetamina-salicil-aldoxima pronto empezó a cristalizarse en la forma de agujas casi incoloras. Después de una noche a 0°C, el producto fué separado por filtración, lavado y secado. El rendimiento era 7,9 (91%) calculado con respecto a la base de Schiff); el punto de fusión era 288°C (con descomposición).

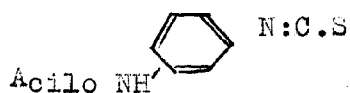
15

TABLA I

		Fitotoxicidad				Fungitoxidad.
		Concen- tración	Haba común	Haba enana	Lepi- dio de la India	LD 95
20 XL	$\text{HON} = \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{HC} \end{array}$	10	6	6	6	4,1 4,1
		3	5	6	6	
XLI	$\text{HON} : \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{HC} \end{array} - \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	10	0	1	3	± 2,9
		3	0	0	0	

25

M.- COMPUESTOS DE LA FORMULA GENERAL:



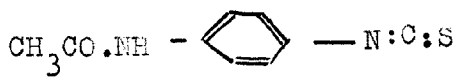


229308

XLIII.- Fenolisotiocianato.-



XLIII.- P-acetamina-fenil-isotiocianato.-



Este compuesto está descripto en la literatura y puede producirse, por ejemplo, de acuerdo con una prescripción de J. An. Chem. Soc. 45, 2354 (1923) acoplado p-acetamina-anilina y disulfuro de carbono, seguido por una descomposición de la N.N'-bis-(p-acetamina-fenil) tiourea obtenida con anhídrido de ácido acético.

TABLA M

		Fitotoxicidad								Fungitoxicidad.
		Concentración	Haba común	Haba enana.	Lepidó de la India.	pepi-no	pa-pa	ta-ba-co.	cri-san-te-mo	L-95
XLIII	S=C=N <chem>c1ccccc1</chem>	10	6-5	6-5	6-6	6-6	6-5	5	3	2,9
		3	2-2	4-4	4-4	4-5	4-2	3	1	2,9 3,2
XLIII	S=C=N <chem>c1ccc(cc1)NS(=O)C</chem>	10	0-0	0-0	0-0	0-0	0-0	0	0	5,6 5,6 5,9
		3								

En base de los experimentos se ha encontrado que los compuestos que poseen un grupo acilamina presentan una fitotoxicidad inferior que los compuestos correspondientes con ligaduras acil-amina. Sin embargo, en muchos casos el



229308

efecto fungicida y/o el efecto bactericida permanece constante o decrece a un valor considerablemente inferior que la fitotoxicidad. En ciertos casos ha aumentado aún el efecto fungicida y/o el efecto bactericida.

5 De la tabla H₁ resulta evidente que el fenil-mercuri-acetato en concentraciones de 0,05% es dañino para las plantas de tomate. Sin embargo, en una concentración de 10%, el derivado para-acetilamina no produce cualquier
10 daño visible. Así la fitotoxicidad ha quedado reducida en por lo menos 200 veces, debido a la introducción del grupo acetilamina. De la Tabla H₂ resulta evidente que la fungitoxicidad del acetamina-fenil-mercuri-acetato es solamente 20 veces menor que la del fenil-mercuri-acetato.

15 La Tabla G muestra que la fitotoxicidad ha disminuido cuatro veces debido a la introducción del grupo acetil-amina en la posición 5 en 2-4-dinitro-fenol, mientras que la disminución de la fitotoxicidad es un múltiplo de la reducción de la fungitoxicidad.

20 De la tabla F pueden extraerse las mismas conclusiones.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 20 de Junio de 1.955, bajo el número - 198.226, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

.....
.....
.....

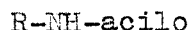


229308

.....
..... N O T A
.....

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

5 1º.- Método de producción de medios para combatir microorganismos, caracterizado por el hecho de que son producidos compuestos de la fórmula general:



10 en que R designa un residuo aromático uno de cuyos átomos de hidrógeno ligado a un átomo de carbono del núcleo aromático, es reemplazado por un grupo acil-amina y uno o más de los demás átomos de hidrógeno del núcleo aromático está reemplazado por un grupo que otorga la fungicidad y/o bactericidad al compuesto.

15 2º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, con la particularidad de que R designa un residuo aromático substituido tal que el compuesto RH es un fungicida y/o bactericida aromático con un efecto fitotóxico.

20 3º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, con la particularidad de que el grupo acilo es un residuo de ácido carboxílico alifático, saturado o no, por ejemplo un residuo ácido de ácido fórmico, ácido acético, ácido propionico, ácido butírico, ácido valerianico, ácido palmítico, áci-

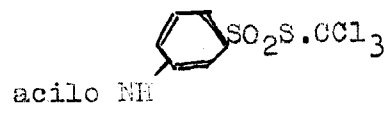


229308

do esteárico, ácido acrílico,, ácido crotonico, ácido oléico o un residuo ácido de un ácido carboxílico aromático o alifático-aromático mezclado, por ejemplo un ácido fenil-acético, ácido fenil-propiónico, o ácido benzoico.

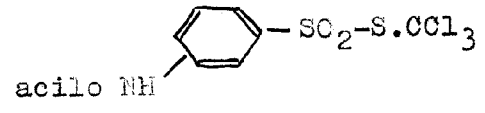
5

4º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que son producidos compuestos de la fórmula general:



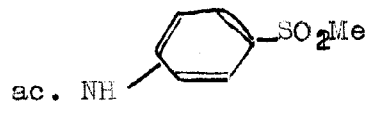
10

5º.- Método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que es preparada una sustancia de la fórmula general:



15

6º.- Método de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que son producidos compuestos de la fórmula general:



20

en que Me designa un átomo de metal, preferentemente un átomo alcalino, haciendo reaccionar este compuesto con ClSCCl₃.

25

7º.- Método de acuerdo con la reivindicación 6, con la particularidad de que la reacción se lleva a cabo en un solvente apolar, por ejemplo benceno o eter de petróleo a una temperatura comprendida entre 60°C y 100°C.

8º.- Método de acuerdo con la reivindicación 6,



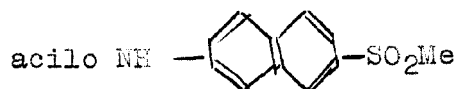
229308

con la particularidad de que la reacción se lleva a cabo en un medio acuoso a una temperatura comprendida entre 0°C y 30°C.

5 9º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, con la particularidad de que son producidos compuestos de la fórmula general:



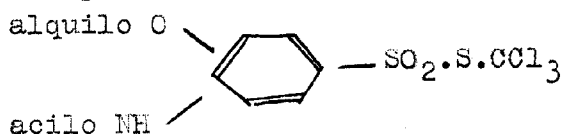
10 10º.- Método de acuerdo con la reivindicación 9, con la particularidad de que un compuesto de la fórmula:



en que Me designa un átomo metálico, es hecho reaccionar con Cl.S.CCl₃.

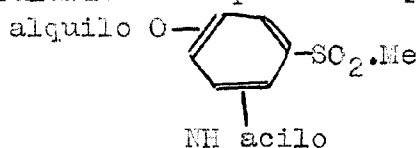
15 11º.- Método de acuerdo con la reivindicación 10, con la particularidad de que la reacción se lleva a cabo en un medio acuoso a una temperatura comprendida entre 0°C y 30°C.

20 12º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 o 3, en que se producen compuestos de la fórmula general:



en que alquilo designa un residuo alifático, por ejemplo una ligadura de metilo o etilo.

25 13º.- Método de acuerdo con la reivindicación 12, con la particularidad de que un compuesto de la fórmula:





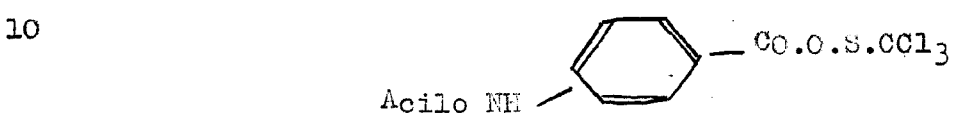
1958

229308

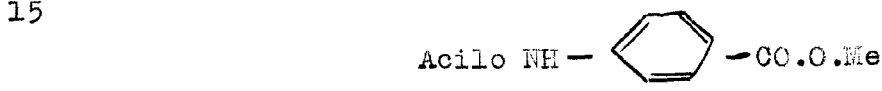
en que Me designa un átomo metálico, es hecho reaccionar con ClSCCl_3 .

14º.-, Método de acuerdo con la reivindicación 13, con la particularidad de que la reacción se lleva a cabo en un medio acuoso a una temperatura comprendida entre 0°C y 30°C .

15º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, con la particularidad de que se producen compuestos de la fórmula general:



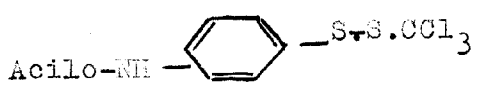
16º.- Método de acuerdo con la reivindicación 15, con la particularidad de que un compuesto de la fórmula general:



en que Me designa un átomo metálico, preferentemente un átomo alcalino, es hecho reaccionar con ClSCCl_3 .

17º.- Método de acuerdo con la reivindicación 16, con la particularidad de que la reacción se lleva a cabo en un solvente apolar, por ejemplo eter de petróleo, ligroina, benceno, ciclohexano, a una temperatura comprendida entre 60°C y 100°C .

18º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, con la particularidad de que se producen compuestos de la fórmula general:



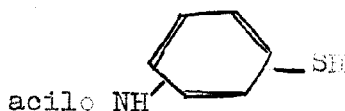


7/7

1958

229308

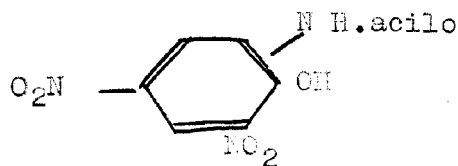
19^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 18, con la particularidad de que un compuesto de la fórmula:



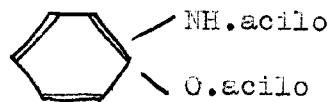
es hecho reaccionar con ClSCCl_3 .

20^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 19, con la particularidad de que la reacción se lleva a cabo en un solvente apolar, por ejemplo benceno, eter de petróleo, a una temperatura comprendida entre 50°C y 100°C.

10 21^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, con la particularidad de que son producidos compuestos de la fórmula general:

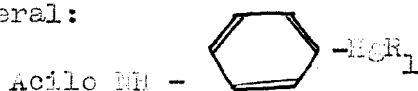


22^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 21, con la particularidad de que el compuesto de la fórmula:



es nitrado con ácido nítrico para obtener el compuesto 2.4-dinitro correspondiente, y luego dicho compuesto es saponificado para obtener el correspondiente compuesto fenólico.

25 23^a.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, con la particularidad de que es producido un compuesto de la fórmula general:

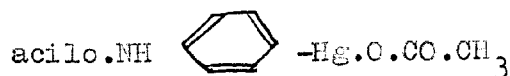




229308

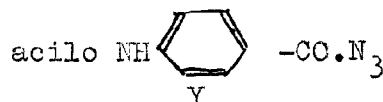
en que R_1 designa un anión orgánico o inorgánico, por ejemplo una ligadura acilo, por ejemplo una ligadura acetilo, o un ión de halógeno, por ejemplo un ión de cloro o un ión de bromo.

5 24º.- Método de acuerdo con la reivindicación 23, con la particularidad de que un compuesto de la fórmula:



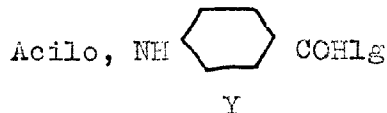
10 es producido haciendo reaccionar mercuri-acetato con anilina, siendo acilado el compuesto obtenido con un anhídrido de un ácido orgánico por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido fenil-acético.

15 25º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, con la particularidad de que es producido un compuesto de la fórmula general:



en que Y designa hidrógeno o una ligadura polar, por ejemplo un substituyente negativo, por ejemplo una ligadura nitro.

20 26º.- Método de acuerdo con la reivindicación 25, con la particularidad de que un compuesto de la fórmula general:



25 en que Hlg designa un átomo de halógeno, es hecho reaccionar con azida alcalina.

27º.- Método de acuerdo con la reivindicación 26,



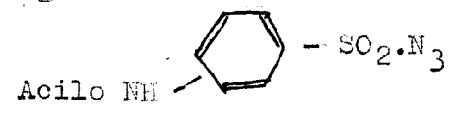
229308

con la particularidad de que el halogenuro acídico es disuelto en un solvente orgánico, que no reacciona con un haluro ácido, por ejemplo acetona, metil-etil-cetona, benceno, siendo agregada esta solución a una solución acuosa de la azida.

5

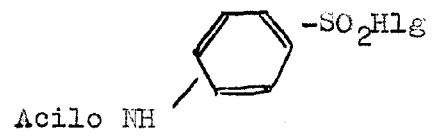
28º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3 con la particularidad de que se producen compuestos de la fórmula general:

10



29º.- Método de acuerdo con la reivindicación 28, con la particularidad de que compuestos de la fórmula general:

15



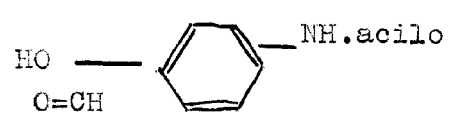
en que Hlg designa un átomo de halógeno, es hecho reaccionar con una azida metálica, preferentemente una azida alcalina.

20

30º.- Método de acuerdo con la reivindicación 29, con la particularidad de que el sulfo-halogenuro es disuelto en un solvente orgánico, que no reacciona con el halogenuro, por ejemplo en acetona, metil-etil-cetona, benceno, siendo agregada una solución acuosa de una azida metálica a esta solución.

25

31º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, con la particularidad de que se producen compuestos de la fórmula:

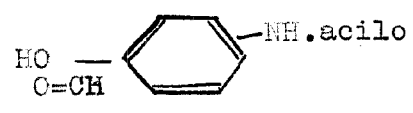


19 JUN



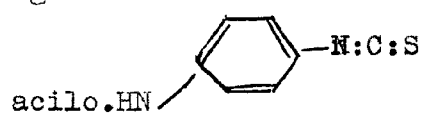
229308

32º.- Método de acuerdo con la reivindicación 31, con la particularidad de que un compuesto de la fórmula:

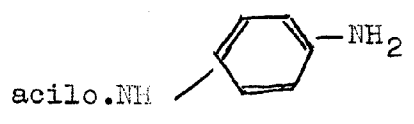


5 es hecho reaccionar con una amina aromática, siendo descompuesta la base de Schiff así producida, con hidroxilamina o una sal de la misma.

33º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, con la particularidad de que se producen compuestos de la fórmula general:



34º.- Método de acuerdo con la reivindicación 33, con la particularidad de que un compuesto de la fórmula:



15 es hecho reaccionar con disulfuro de carbono, siendo convertido el compuesto N.N'-bis-acilamina-fenil-tiourea así producido con anhídrido de ácido acético.

20 35º.- Método de producción de medios para combatir microorganismos.

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

25 Esta Memoria consta de sesenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 JUN. 1956

P.A.
Alberto de Elizola
Por Poder.