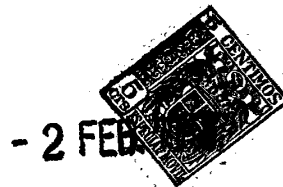


233 409 233 409

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

SC.1361 - DERIVES DICHLORETHYLE-
NIQUES FONGICIDES type 6938 R.P.



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente
"principal nº 220.952 concedida en 17 de junio de 1955,
"por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS DERIVADOS
"DEL ETILENO".

=====

SOLICITANTE: SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE POULENC, entidad
francesa, domiciliada en 21 Rue Jean Goujon, Paris,
Francia.

=====

El presente Certificado de Adición, en cuya
realización ha participado M.Jean METIVIER, se relaciona
con la obtención de nuevos derivados dicloretilénicos.

Ya se han descrito derivados fungicidas, insec-
5. ticidas y acaricidas de dicloretileno que responden
a la fórmula general



en la que Ar representa un radical aril (de preferencia
fenil que puede llevar uno o varios sustituyentes, tales
10. como, en particular, un átomo de halógeno o un grupo

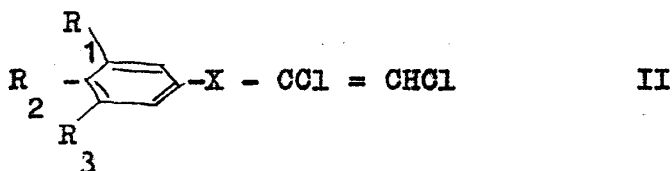


alcohilo, alcoholoxi, carboxi o nitro, n es igual a
 cero, 1, 2 ó 3 y X representa un grupo SO ó SO₂. Se han
 descrito en particular unos compuestos en los que
 Ar representa un radical fenil y n es igual a cero,
 siendo estos compuestos, o no sustituidos o mono-
 sustituidos, o sea disustituidos en posiciones 2 y 5
 del radical fenil.

5.

Se ha descubierto ahora que los compuestos
 de la fórmula general

10.



en la que X representa un grupo SO ó SO₂, R un átomo
 de cloro o un radical metil o metoxi y R₁ y R₂ unos
 átomos de hidrógeno, unos átomos de cloro o unos
 radicales metil o metoxi, sobrentendiéndose que R₂ y
 R₃ no pueden ser simultáneamente unos átomos de hidrógeno
 que poseén propiedades pesticidas, y en particular
 fungicidas, por lo menos iguales a las de los derivados
 del dicloretileno anteriormente conocidos, a la vez que
 presentan una fitotoxicidad más reducida.

15.

20.

Estos productos pueden obtenerse por oxidación

de los sulfuros correspondientes, es decir, compuestos
 que responden a la fórmula general II, pero en la que

25.

el grupo X se reemplaza por un átomo de azufre. Como
 agentes oxidantes, se pueden utilizar substancias
 conocidas como susceptibles de oxidar un sulfuro en sulfóxi-
 do o en sulfono y, más particularmente, peróxidos
 (comprendida en ellos el agua oxigenada), persales,

30.

(tales como por ejemplo los permanganatos alcalinos)



y los perácidos.

5. Se efectúa la reacción de preferencia en medio disolvente orgánico, por ejemplo, en el ácido acético o la acetona. Cuando se desée obtener un sulfóxido, se utiliza la cantidad teórica o un ligero exceso de agente oxidante, de preferencia a la temperatura ordinaria (unos 20-25°) porque a esta temperatura los sulfóxidos se forman fácilmente. En estas mismas condiciones, la oxidación en sulfono correspondiente es lenta.
10. Cuando se desée obtener la sulfona correspondiente, es conveniente utilizar un exceso de agente oxidante; se puede operar a la temperatura ordinaria, pero la reacción es lenta y es preferible elegir una temperatura de reacción de unos 50-60°, porque, a esta temperatura, la reacción es más rápida. También se pueden preparar los sulfonos, por oxidación de los sulfóxidos correspondientes, y, en este caso, se puede operar a la temperatura ordinaria, pero la reacción es más rápida y más completa a unos 50-60°.
15. La actividad fungicida de los productos se evidencia más particularmente en el laboratorio por los ensayos siguientes:
- 1.- Método de diluciones.
25. Se determina la concentración mínima de producto, expresada en mg./litro, que inhibe totalmente la germinación de las esporas y el desarrollo del micelio de diversos hongos en medio nutritivo (gelosa de Sabouraud).
- Actinomyces maroc 43 (Am)
Rhizopus nigricans (Rn)
30. Candida albicans (Ca)



- 2 FE

Aspergillus niger (An)
Penicillium ansari mofidi (Pa)
Botrytis cinerea (Bc)
Alternaria tenuis (At)
Fusarium culmorum (Fc)

5.

2.- Método de McCallan.

Se determina la concentración mínima de producto, expresada en mg./litro, que inhibe la germinación del 95% de las esporas de Pestalozzia palmarum en agua.

10.

3.- Ensayo sobre antracnosa de la habichuela.

Se pulveriza el producto en solución, emulsión o suspensión sobre plantas jóvenes de judías. Dieciocho horas más tarde se contaminan las plantas por pulverización de una suspensión de esporas de Colletotrichum lindemuthianum. Después de incubación se cuenta el número de necrosas formadas sobre las hojas y los tallos de la planta. Se nota la concentración mínima (en mg./litro) del producto que provoca un 95-100% de inhibición.

15.

20.

4.- Ensayo sobre carie del trigo.

Unos granos de trigo convenientemente envueltos con el producto estudiado se contaminan abundantemente con esporas de carie. Los granos se ponen en germinación a 10² sobre arena húmeda. Pasadas de 12 a 15 horas se nota la aparición de esporidias sobre los tegumentos de los granos. Se nota la concentración mínima (en mg/kg. de trigo) que impide la formación de esporidias.

25.

Los resultados se reúnen en la Tabla I.

30.

A título de comparación, se han indicado los resultados obtenidos en estos diferentes ensayos con dos productos particularmente activos descritos



anteriormente, a saber:

- el dicloro-1,2 p-clorofenilsulfoxy-1 etileno (A)
- el dicloro-1,2 p-clorofenilsulfonil-1 etileno (B)

T A B L A I

5.

ACTIVIDAD

Productos	Método de las disoluciones mg/litro								Método de Mc Callan mg/litro	Antrac-nosa de la habi-chuela.	Carie del trigo mg/kg.
	Am	Rn	Ca	An	Pa	Bc	At	Fc			
Ejemplo 1	100	750	100	100	100	100	100	100	7,5	sup.a 1000	300
2	25	100	100	100	75	75	100	100	5	500	300
3	10	100	100	50	100	25	50	50	2,6	1000	200
4	25	100	100	100	50	50	100	100	2,5	500	200
6	25	100	75	75	50	25	75	75	2,9	500	300
7	25	50	50	75	75	25	100	75	2,5	1000	-
8	100	750	750	250	250	100	100	500	10	300	-
9	25	100	100	75	75	50	100	100	2,8	1000	-
10	25	100	100	100	75	50	50	75	2,9	500	-
A	10	100	100	75	75	50	50	75	3,14	Fito-tóxico	250
B	10	100	100	75	50	50	50	50	2,75	500	250

Determinación de la fitotoxicidad.

La fitotoxicidad se pone de manifiesto por el retardo de crecimiento de coleoptilos de trigo bajo la influencia de 1 mg. de producto (envuelto como en el ensayo sobre la carie del trigo) por gramo de trigo. Se utiliza por producto 600 granos de trigo que se hace germinar en tierra húmeda y se determina la longitud



media en mm. de los coleoptilos durante la aparición de las primeras hojas.

Se indican a título de ejemplo, los resultados obtenidos con los dos productos (A) y (B) precedentemente tomados como términos de comparación. Los resultados se resumen en la Tabla II.

T A B L A II

Fitotoxicidad sobre coleoptilos de trigo.

10.	Productos	% de cosecha	long.media de los coleoptilos
	Ejemplo 2	96,66	26,13
	ejemplo 3	91,33	23,70
	ejemplo 4	95,33	23,65
	ejemplo 6	94,33	24,31
15.	A	87,16	20
	B	90,65	23,03
	testigo no tratado	94,66	26,45

20. Los compuestos de la invención poseen igualmente propiedades insecticidas y acaricidas. Pueden utilizarse en diferentes formas; así, pues, pueden emplearse en asociación con diluyentes inertes, de modo que se obtengan compuestos tales como polvos, pulverizaciones, aerosoles, emulsiones o soluciones en medios orgánicos o hidro-orgánicos. En el caso de emulsiones acuosas para su utilización industrial o agrícola, es

25.

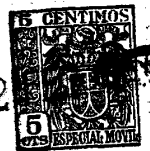


- particularmente ventajoso añadir un agente humectante dispersante o emulgador del tipo iónico o no-iónico y más particularmente de este último tipo, no siendo estos últimos sensibles a los electrolitos. La emulsión
5. se prepara de preferencia en forma de un concentrado auto-emulgable que contiene la substancia activa disuelta en un agente de dispersión o en un disolvente compatible con el agente de dispersión, poniéndose la composición lista para su empleo por simple adición de agua. Los
10. nuevos compuestos pueden utilizarse igualmente en mezcla con productos sinérgicos. Los compuestos fungicidas, insecticidas y acaricidas que contienen uno o varios de los compuestos según la invención, en asociación con un diluyente inerte entran también en el área de
15. la presente invención.

- Para la preparación de los polvos, se pueden utilizar como soporte agentes de dispersión inertes, minerales u orgánicos, tales como caliza, caolín, bentonita, talco, magnesia calcinada, tierra de infusorios, fosfato
20. tricálcico, polvo de corcho, etc. La mezcla puede efectuarse por trituration de la substancia activa con el soporte inerte, pero también se puede impregnar el soporte con una solución en un disolvente volátil que lo lance ulteriormente.

25. En forma de soluciones, se utilizan de preferencia soluciones en hidrocarburos aromáticos, tales como el tolueno, el xileno o aceites ^{o vegetales,} minerales/o mezclas de dichos disolventes.

- También se pueden preparar emulsiones o suspensiones acuosas ya sea directamente, o ya sea a partir
- 30.



de polvos o de soluciones en disolventes convenientes, diluyéndolos con agua. Con objeto de obtener emulsiones estables es preferible añadir agentes emulgantes o de dispersión del tipo iónico o no iónico, tales como por ejemplo sulfocinatos, alcohilosulfonatos, derivados amonio cuaternarios o productos a base de óxido de etileno polimerizado, tales como los Scurols, los Tweens, etc.

5.

Los compuestos obtenidos se utilizan como es habitual hacerlo para los tratamientos fungicidas, insecticidas y acaricidas.

10.

Debido a sus propiedades antifúngicas, los productos de la invención pueden utilizarse para prevenir y tratar las enfermedades de las plantas, para prevenir el desarrollo de los mohos en los productos industriales, así como para prevenir y tratar las "mycoses" animales.

15.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, demuestran el modo en que la invención puede ejecutarse en la práctica; los puntos de fusión indicados, se han determinado al banco Kofler.

20.

EJEMPLO 1 -

A una solución de 58 g. de dicloro-1,2-(dimetil-3',4'-feniltio)-1 etileno en 158 cm³ de ácido acético se añade una solución preparada a partir de 25 cm³ de agua oxigenada a 125 volúmenes, 57 cm³ de ácido acético y 2,5 cm³ de ácido sulfúrico (d = 1,83) manteniendo la temperatura a unos 10°. Cuando se ha terminado la adición, se deja subir la temperatura manteniendo sin embargo ésta inferior a 35°. Después de una noche en reposo, se vierte la mezcla reaccional en 1400 cm³ de

25.

30.



agua destilada; el precipitado que se forma, se orea, se lava con agua y se recristaliza en alcohol etílico. Después de secado se obtienen 54 g. de dicloro-1,2-(dimetil-3',4'-fenilsulfoxi)-1 etileno, que funde a 67-68°.

5. El dicloro-1,2-(dimetil-3',4'-feniltio)-1 etileno que sirve de materia prima, se prepara por condensación del dimetil 3,4-tiofenol y del tricloretileno en presencia de etilato de potasio, se presenta en forma de un líquido hirviendo a 121-125° a 0,5 mm. de mercurio.
10. El dimetil-3,4-tiofenol se prepara por analogía con isopropil-4-tiofenol, según GILMAN y BROADBENT [J. Am. Chem. Soc. 69, 2054 (1947)] por reducción con cinc del dimetil-3,4-benceno sulfocloruro preparado según HUMTRESS y AUTENRIETH [J. Am. Chem. Soc. 63, 3446 (1941)].

15. EJEMPLO 2 -

- A una solución mantenida a unos 60° de 78,1 g. de dicloro-1,2-(dimetil-3',4'-fenilsulfoxi)-1 etileno en 100 cm³ de ácido acético se añade gota a gota, la solución preparada a partir de 46 cm³ de agua oxigenada a 125 volúmenes, 56,5 cm³ de ácido acético y 4,6 cm³ de ácido sulfúrico. Cuando se ha terminado la adición se mantiene la temperatura de 60° durante una noche. Por refrigeración el dicloro-1,2-(dimetil-3',4'-fenilsulfonil)-1 etileno cristaliza. Después de recristalización en alcohol se obtienen 65 g. de cristales blancos que funden a 86°.
- 20.
- 25.

El dicloro-1,2-(dimetil-3',4'-fenilsulfoxi)-1 etileno que sirve de materia prima, se prepara como se ha indicado en el ejemplo 1.

30. EJEMPLO 3 -

A una solución de 86,5 g. de dicloro-1,2-(di-



- cloro-3',4'-feniltio)-1 etileno en 205 cm³ de ácido acético, se añade, manteniendo la temperatura a unos 10^o, la solución preparada a partir de 31,5 cm³ de agua oxigenada a 125 volúmenes, 73 cm³ de ácido acético y 3,1 cm³ de ácido sulfúrico (d = 1,83). Después de terminada la adición, se deja elevar la temperatura a 25^o, después se deja reposar toda la noche. El precipitado que se forma, se filtra y se orea. Por recristalización en alcohol etílico se obtienen 45 g.
5. de dicloro-1,2-(dicloro-3',4'-fenilsulfoxi)-1 etileno, que funde a 101^o.
- 10.

El dicloro-1,2-(dicloro-3',4'-feniltio)-1 etileno que sirve de materia prima, se prepara por condensación del dicloro-3,4-tiofenol y tricloretileno, en presencia de etilato de potasio. Se presenta en forma de un líquido hirviendo a 126-129^o, a 0,6 mm. de mercurio. El dicloro-3,4-tiofenol se prepara por reducción con ácido clorhídrico y con estaño del dicloro-3,4-benceno-sulfocloruro según el método habitual. El dicloro-3,4-bencenosulfocloruro, se prepara según HUNTRESS y CARTER [J. Am.Chem.Soc. 62 513 (1940)]

15.

20.

EJEMPLO 4 -

- Se calienta a 55^o durante 24 horas una mezcla de 25 g. de dicloro-1,2-(dicloro-3',4'-fenilsulfoxi)-1 etileno, 100 cm³ de ácido acético, 13 cm³ de agua oxigenada a 125 volúmenes y 1,3 cm³ de ácido sulfúrico (d = 1,83). Por refrigeración se produce una cristalización. Por recristalización del sólido en alcohol etílico se obtienen 16,5 g. de dicloro-1,2-(dicloro-3',4'-fenil-
- 25.
- 30.



sulfonil)-1 etileno que funde a 96-96,5°.

El dicloro 1,2-(dicloro-3',4'-fenilsulfoxi)-1 etileno que sirve de materia prima se prepara como se ha indicado en el ejemplo 3.

5.

EJEMPLO 5 -

A una solución de 75. g. de dicloro-1,2-(metil-3'-cloro-4'-feniltio)-1 etileno en 200 cm³ de ácido acético, se añade, manteniendo la temperatura a unos 10°, una solución preparada a partir de 29 cm³ de agua oxigenada, a 125 volúmenes, 70 cm³ de ácido acético y 2,9 cm³ de ácido sulfúrico (d = 1,83). Cuando se ha terminado la adición se deja elevar la temperatura a unos 35° refrigerando de vez en cuando para no exceder esta temperatura y después se deja reposar durante la noche. La mezcla reaccional se vierte en 1500 cm³ de agua y el sólido que se precipita se separa por filtración. Después de cristalización en alcohol etílico se obtienen 67,6 g. de dicloro 1,2-(metil-3'-cloro-4'-fenilsulfoxi)-1 etileno, que funde a 71°.

20.

El dicloro-1,2-(metil-3'-cloro-4'-feniltio)-1 etileno que sirve de materia prima se prepara mediante reacción del metil-3 cloro-4 tiofenol con el tricloro-etileno en presencia de etilato de potasio. Es un líquido hirviendo a 117-118°, a 0,7 mm. de mercurio. El metil-3 cloro-4-tiofenol, se prepara por reducción del metil-3 cloro-4 benceno sulfocloruro con estaño y el ácido clorhídrico según el método habitual. El metil-3 cloro-4 benceno sulfocloruro se prepara según HUNTRESS y CARTER [*J. Am. Chem. Soc.* 62, 513 (1940)].

30.

EJEMPLO 6 -

A una solución de 41 g. de dicloro-1,2-(metil-



- 3'-cloro-4'-fenilsulfoxi)-1 etileno en 92 cm³ de ácido acético se añaden 23 cm³ de agua oxigenada a 125 volúmenes y 2,3 cm³ de ácido sulfúrico (d = 1,83) y se calienta a 60° durante 48 horas. Por refrigeración se efectúa la cristalización. Después de oreado y secado se recristaliza en alcohol etílico y se obtienen 14 g. de dicloro-1,2-(metil-3'-cloro-4'-fenilsulfonyl)-1 etileno, que funde a 64°.
5. El dicloro-1,2-(metil-3'-cloro-4'-fenilsulfoxi)-1 etileno, que sirve de materia prima se prepara como se indica en el ejemplo 5.
10. EJEMPLO 7 -
- A una solución de 33 g. de dicloro-1,2-(dicloro-3',5'-feniltio)-1 etileno en 82 cm³ de ácido acético se añaden, manteniendo la temperatura a unos 10°, una solución de 29 cm³ de ácido acético, 12 cm³ de agua oxigenada a 125 volúmenes y 1,2 cm³ de ácido sulfúrico. Cuando se ha terminado la adición se deja que se eleve la temperatura y se deja reposar toda la noche.
15. La mezcla reaccional se vierte en 1.200 cm³ de agua. Se precipita un aceite y se cristaliza poco a poco. Después de cristalización del sólido en alcohol etílico se obtienen 23 g. de dicloro-1,2-(dicloro-3',5'-fenilsulfoxi)-1 etileno, que funde a 98°.
20. El dicloro-1,2-(dicloro-3',5'-feniltio)-1 etileno que sirve de material de partida, es un líquido en ebullición a 126-129° a 0,9 mm. de mercurio. Se prepara del modo habitual, por condensación del dicloro-3,5 tiofenol y del tricloretileno, en presencia de etilato de potasio.
25. 30.



El dicloro-3,5 tiofenol se prepara según el procedimiento bien conocido de preparación de los tiofenoles a partir de aminas, por diazotación y copulación del cloruro de diazonio obtenido con el etilxantogenato de potasio, y después se hidroliza el producto de la reacción. Se presenta en forma de un sólido que funde a unos 50°.

EJEMPLO 8 -

A una solución de 19,5 g. de dicloro-1,2-(dicloro-3',5'-fenilsulfoxi)-1 etileno en 58,5 cm³ de ácido acético se añaden 10 cm³ de agua oxigenada a 125 volúmenes y 1 cm³ de ácido sulfúrico (d = 1,83) y se calienta a unos 55° con refrigeración si es necesario con objeto de no exceder los 68°. Cuando la reacción exotérmica se ha terminado, se calienta durante una noche a 55°. Por refrigeración existe cristalización. Después de oreado y secado se recristaliza en alcohol etílico. El dicloro 1,2-(dicloro-3',5'-fenilsulfonil)-1 etileno obtenido (12 g.) funde a 112°.

El dicloro-1,2-(dicloro-3',5'-fenilsulfoxi)-1 etileno que sirve de materia prima se prepara del mismo modo que se ha indicado en el ejemplo 7.

EJEMPLO 9 -

A una solución de 73,5 g. de dicloro-1,2-(cloro-3'-metil-4'-feniltio)-1 etileno en 190 cm³ de ácido acético se añade, manteniendo la temperatura a unos 7-10°, una solución preparada a partir de 28 cm³ de agua oxigenada a 125 volúmenes, 68 cm³ de ácido acético y 2,8 cm³ de ácido sulfúrico (d = 1,83). Cuando se ha terminado la adición, se permite elevar la temperatura



5. a 35° refrigerando de vez en cuando para no exceder dicha temperatura. Después de una noche en reposo, el medio cristaliza, después de refrigeración a unos 15°, se separan los cristales formados y se les recrystaliza en alcohol etílico. Se obtienen así 46 g. de dicloro 1,2-(cloro-3'-metil-4'-fenil sulfoxi)-1 etileno que funde a 80°.

10. Se puede obtener una nueva cantidad de producto por precipitación de las aguas madres acéticas, con 1500 cm³ de agua (18 g después de recrystalización en alcohol).

15. El dicloro-1,2-(cloro-3'-metil-4'-feniltio)-1 etileno que sirve de materia prima en el ejemplo 9 se prepara de la manera habitual por condensación del tricloretileno y del cloro-3 metil-4 tiofenol en presencia de etilato de potasio; es un líquido en ebullición a 120-122° a 0,9 mm. de mercurio.

20. El cloro-3 metil-4 tiofenol se prepara a partir de cloro-3 metil-4 anilina por analogía con el dicloro 3,5-tiofenol descrito en el ejemplo 7. Se presenta en forma de un líquido en ebullición a 70-72° a 0,9 mm. de mercurio. La cloro-3 metil-4 anilina se prepara según SCHOFIELD [J.Chem.Soc. 2.903 (1927)].

EJEMPLO 10 -

25. A una solución calentada a 50° de 34 g. de dicloro-1,2-(cloro-3'-metil-4'-fenilsulfoxi)-1 etileno en 68 cm³ de ácido acético se añaden 20 cm³ de agua oxigenada a 125 volúmenes y 2 cm³ de ácido sulfúrico (d = 1,83). La reacción es exotérmica y se refrigera de vez en cuando, de modo que no exceda los 75°. Cuando

30.



la reacción exotérmica cesa, se continúa la calefacción a 60° durante una noche. El medio cristaliza por sí mismo y después de refrigeración a 15°, filtración y recristalización en alcohol se obtienen 26 g. de dicloro 1,2-(cloro-3'-metil-4'-fenilsulfonil)-1 etileno, que funde a 76°.

5.

El dicloro-1,2-(cloro-3'-metil-4'-fenil-sulfoxi)-1 etileno que sirve de materia prima se prepara como se ha indicado en el ejemplo 9.

10.

EJEMPLO 11 -

A una solución de 38,8 g. de dicloro-1,2-(dicloro-3',5'-metil-4'-feniltio)-1 etileno en 68 cm³ de ácido acético, se añade, gota a gota, manteniendo la temperatura a unos 10°, la solución preparada a partir de 13 cm³ de agua oxigenada a 125 volúmenes, 24 cm³ de ácido acético y 1,3 cm³ de ácido sulfúrico (d = 1,83). Después de terminada la adición se añaden 50 cm³ de ácido acético, de modo que se obtenga una mezcla homogénea. Se permite elevar la temperatura y mediante refrigeración, sin embargo, se hace que la misma no exceda de 35°.

15.

20.

Después de una noche en reposo, la mezcla reaccional se vierte en 1.700 cm³ de agua, se forma un precipitado; después de oreado y recristalización en alcohol etílico se obtienen 26 g. de dicloro-1,2-(dicloro-3',5'-metil-4'-fenilsulfoxi)-1 etileno que funde a 85°.

25.

El dicloro 1,2-(dicloro-3',5'-metil-4'-feniltio)-1 etileno que sirve de materia prima, se prepara del modo habitual por condensación del tricloretileno y

30.



del dicloro-3,5-metil-4-tiofenol en presencia de etilato de potasio; se presenta en forma de un líquido hirviendo a 136-140° a 1 mm. de mercurio.

5. El dicloro 3,5-metil-4-tiofenol se prepara según el procedimiento bien conocido de reducción por ácido clorhídrico y estaño del dicloro-3,5-metil-4-benceno sulfocloruro preparado a su vez, según DAVIES [J.Chem. Soc. 871 (1921)7.

EJEMPLO 12 -

10. A una solución de 15 g. de dicloro-1,2-(dicloro-3',5'-metil-4'-fenilsulfoxi)-1 etileno, en 45 cm³ de ácido acético, se añaden 7,5 cm³ de agua oxigenada a 125 volúmenes, 30 cm³ de ácido acético y 0,7 cm³ de ácido sulfúrico (d = 1,83) y se calienta a 60° durante una noche.

15. Se refrigeran después a unos 15° y se separa el sólido por filtración. Por recristalización en alcohol etílico se obtienen 10 g. de dicloro-1,2-(dicloro-3',5'-metil-4'-fenilsulfonil)-1 etileno que funde a 90°.

20. El dicloro-1,2-(dicloro-3',5'-metil-4'-fenilsulfoxi)-1 etileno que sirve de materia prima, se prepara como se indica en el ejemplo 11.

EJEMPLO 13 -

25. Se agita energicamente una mezcla preparada a partir de 200 g. de dicloro-1,2-(dimetil-3',4'-fenilsulfonil)-1 etileno, 500 cm³ de xileno y 500 cm³ de Tween 80. La fina suspensión obtenida se diluye con agua, con energética agitación, de modo que se obtenga un volumen final de 200 litros. Se utiliza para el
30. tratamiento de las habichuelas contra la antracnosa.



EJEMPLO 14 -

5. 150 g. de dicloro-1,2-(dicloro-3',4'-fenil-sulfonil)-1 etileno se trituran finamente con 1 kg. de talco y 100 g. de Tween 80. Se tamiza el polvo resultante para que pueda pasar por un tamiz de 100. El polvo así obtenido puede ponerse en suspensión en 100 litros de agua y utilizarse para proteger ciertas plantas y en particular tomates y habichuelas contra los hongos.

10. EJEMPLO 15 -

- 200 g. de dicloro-1,2-(cloro-3'-metil-4'-fenil-sulfonil)-1 etileno se mezclan íntimamente con 600 cm³ de Tween 80. Esta suspensión se diluye con 200 l. de agua. Se agita enérgicamente. La solución obtenida puede utilizarse para proteger las alubias contra la antracnosa, los manzanos contra las manchas, la menta contra el moho y la vid contra el oidium.

EJEMPLO 16 -

20. Se mezclan íntimamente 40 g. de dicloro-1,2-(dicloro-3',4'-fenilsulfoxi)-1 etileno y 160 g. de tierra de infusorios. Después de tamizado se obtienen 200 g. de polvo a 20% de producto activo que puede utilizarse para proteger 100 kgs. de trigo contra la carie.

EJEMPLO 17 -

25. Se disuelven 20 partes de substancia activa en 50 partes de acetona y, con la solución así obtenida, se impregnan 80 partes de talco. Se separa la acetona en vacío. El polvo así obtenido puede utilizarse directamente o ponerse en suspensión en el agua.

233409

- 19 -

- 2



5. 2ª.- Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se oxida, según los métodos conocidos, un sulfuro que responde a la fórmula general en la que $X = S$, ó, cuando se trate de los productos para los cuales $X = SO$, un sulfóxido ($X = SO$).

10. 3ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 220.952 concedida en 17 de Junio de 1955, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS DERIVADOS DEL ETILENO"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diecinueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

2 FEB. 1957

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES
RHÔNE POULENC.

J. GOMEZ ACEBO / MODET
P. P.