



248945

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE FUNGICIDAS", a favor de la firma alemana S. MERCK ANTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en DARENSTADT (Alemania).

• • •

MEMORIA DESCRIPTIVA

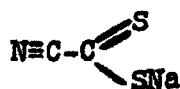
La presente invención se refiere al empleo como fungicida de un nuevo cianuro que contiene azufre de la fórmula condensada $C_8N_4S_3$.

5. El nuevo compuesto se deriva del 1,2-dician-1,2-dimercapto-eteno. Puede ser preparado, tratando la sal disódica del 1,2-dimercapto-1,2-dicianeteno con un oxidante apropiado o con una substancia que contiene halógeno apto para reaccionar. Para la reacción indicada en último lugar resulta adecuado por ejemplo un cloruro de ácido, o la 1,2-dibromo-2-fenil-etilmetilcetona.
- 10.

248945



El nuevo compuesto puede ser preparado, asimismo, tratando el producto previo del 1,2-dimercapto-1,2-dicianete no, la sal sódica del ácido cian-ditio-fórmico de fórmula

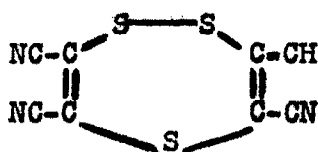


u otra sal alcalina de este ácido con un medio de oxidación.

5.

Según ambos métodos operatorios se origina el compuesto de fórmula condensada $\text{C}_8\text{N}_4\text{S}_3$ en cristales amarillos del punto de fusión $181 - 183^\circ\text{C}$. Es insoluble en agua y éter de petróleo, soluble en acetona, cloruro de metileno, cloroformo, éster acético, benceno y alcohol caliente. Presumiblemente se trata de un producto de oxidación del 1,2-dimercapto-1,2-dicianete no. La fórmula condensada y el espectro infrarrojo lo hacen parecer no excluido que el compuesto presente la estructura siguiente

10.



15.

El espectro ultravioleta del compuesto según la invención enseña cuatro máximos claros con las longitudes de onda indicadas a continuación con las correspondientes extinciones molares:

347	mp :	$\epsilon = 5460$
284,5	mp :	$\epsilon = 7410$
236,5	mp :	$\epsilon = 11300$
216	mp :	$\epsilon = 11700$

El compuesto según la invención presenta en ensayos biológicos excelente eficacia fungicida y fungistática con un espectro de acción muy ancho. Por ejemplo, resulta eminente-

20.

248945



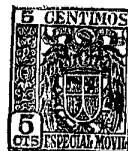
- mente apropiado para el empleo como desinfectante de semillas. Más allá de ello presenta una afinidad para las plantas extraordinariamente buena. En los ensayos de prueba, al aplicar un caldo de pulverización al 1% no se puede observar en las
5. plantas tratadas perjuicios fitotóxicos de ninguna naturaleza. Además, la substancia activa es muy superior a las substancias reconocidas como fungicidas bien eficaces. En los ensayos comparativos con tiuramdisulfuro de tetrametilo y con tiotetra-
10. hidro-ftalimida de N-tricloro-metilo ha sido encontrada por ejemplo aproximadamente 10 veces la eficacia fungicida en comparación con el ditio-carbamato de metilo de cinc, aproximadamente 7 veces la comparada con diversos hongos de prueba.

- El nuevo compuesto fungicida según la invención puede ser elaborado en todas las formas de aplicación usuales para
15. los productos antiparasitarios, como por ejemplo en productos de pulverización o esparcimiento que son preparados con adición de las materias de soporte y/o cargas usuales. También la elaboración en soluciones o emulsiones que pueden ser atomizadas según el procedimiento de aerosol es lograda con aplicación de los disolventes usuales al efecto. Todas las formas
20. de aplicación, por regla general, contienen a lo sumo 95% de substancia activa.

- Por consiguiente constituye el objeto de la presente invención un producto fungicida que se caracteriza por un contenido de hasta a lo sumo 95% en un cianuro que contiene azufre, de composición $C_8N_4S_3$, con un punto de fusión de 181 - 183°.
- 25.

Ejemplos para la preparación de la substancia:

- 1) 10 g de la sal disódica del 1,2-dimercapto-1,2-dicianeteno
30. son suspendidos en 100 ml de acetona y enfriados a -20°. Den-



248945

- tro de 2 horas se introduce 15 g de vapor de bromo. Se sigue agitando a -20° hasta que todo el bromo haya quedado transpuesto. Seguidamente se elimina la acetona por destilación y el residuo es llevado a cristalización con agua. Se obtiene
5. un producto bruto de punto de fusión $161 - 220^{\circ}$ a base del que se puede obtener el cianuro que contiene azufre, de composición $C_8N_4S_3$ mediante recristalización, por ejemplo de benceno, cloruro de metileno o alcohol, con un punto de fusión de más o menos $181 - 183^{\circ}$.
10. 2) Se diluye 12 g de H_2O_2 al 3% con 100 cc de HCl 2-n, incorporando a $0 - 5^{\circ}$ en el transcurso de 45 minutos a gotas una solución de 1,8 g de la sal disódica del 1,2-dimercapto-1,2-dicianeteno en 25 cc de agua. La mezcla reaccional es agitada aún durante 15 minutos a $0 - 5^{\circ}$. Los cristales segregados funden a 140° . Por recristalización de benceno o éster acético son obtenidos, finalmente, cristales amarillos del punto de fusión 180° que son idénticos al compuesto preparado según el ejemplo 1.
15. 3) Se calienta una mezcla a base de la sal disódica del 1,2-dimercapto-1,2-dicianeteno y cloruro de ácido toluensulfónico (proporción molar 1,2 : 2) en acetona durante 10 horas a ebullición. Entonces el disolvente es separado por destilación y substituído por benceno. Mediante purificación cromatográfica sobre gel de sílice se obtiene de las fracciones intermedias cristales que después de repetida recristalización de éster acético funden a 181° .
20. 4) 9,8 g de 1,2-dibromo-2-fenil-etilmetilcetona son disueltos en 50 cc de acetona y mezclados a 20° bajo enfriamiento con 8,3 g de la sal disódica del 1,2-dimercapto-1,2-dicianeteno.
25. La mezcla queda en reposo durante 16 horas a 20° y entonces
- 30.

248945



es hervida aún durante 1/2 hora. Se filtra por aspiración el NaBr, se libera el filtrado del disolvente, y se recoge el residuo en cloruro de metileno.

- Después del lavado con agua y subsiguiente secado con CaCl_2 es llevado a cabo un tratamiento con carbón. Seguidamente tiene lugar una disociación cromatográfica en solución de benceno sobre gel de sílice. Las fracciones intermedias suministran cristales del punto de fusión $173 - 176^\circ$ que funden después de recristalización de benceno a $181 - 183^\circ$ y que según punto de fusión de mezcla, análisis y color son idénticos al material obtenido según los ejemplos anteriores.
- 5) 80 g de sulfuro de carbono son disueltos en 375 g de dimetilformamida y transpuestos lentamente con 50 g de cianuro sódico. Seguidamente se incorpora paulatinamente 270 g de cloruro férrico (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Una vez terminada la reacción exotérmica son adicionados agua y eventualmente cloroformo y después de un reposo prolongado se filtra por aspiración la substancia cristalina de fórmula condensada $\text{C}_8\text{N}_4\text{S}_3$ que después de separar el azufre y recristalizar de éster acético funde a $181 - 183^\circ$. Máximos de absorción-ultravioleta a 347, 284,5, 236,5 y 216 m μ .
- 6) 80 g de sulfuro de carbono son disueltos en 375 g de dimetilformamida y transpuestos paulatinamente con 50 g de cianuro sódico. Seguidamente se adiciona lentamente bajo agitación 40 g de pirolusita (al 80-90%), 90 g de ácido acético glacial y 50 g de anhídrido acético. Después de terminar la reacción exotérmica es mezclado con 750 cc de agua y después de haber reposado durante la noche se termina la elaboración como en el ejemplo 1. La substancia obtenida de fórmula condensada $\text{C}_8\text{N}_4\text{S}_3$ funde a $181 - 183^\circ$. Máximos de absorción-ultravioleta



248945

a 347, 284,5, 236,5 y 216 μ .

Ejemplos para el empleo como productos antiparasitarios:

1. Polvo de pulverización:

5. 80 partes del cianuro que contiene azufre $C_8N_4S_3$
10 " de caolín
8 " " polvo de pez celulósica
2 " " alquilnaftalinsulfonato sódico

son molidas hasta la finura necesaria. El polvo así producido puede ser pulverizado o rociado en forma de suspensiones acuosas diluidas.

10.

2. Producto de espolvoreamiento

- 10 partes del cianuro que contiene azufre $C_8N_4S_3$
10 partes de caolín

son finamente molidas y mezcladas con 80 partes de talco.

15.

3. Desinfectante en seco

- 30 partes del cianuro que contiene azufre $C_8N_4S_3$
10 " de colofonio,
60 " " caolín

son finamente molidas. Este producto desinfectante en seco se adhiere bien a las semillas.

20.

4. Polvo de aerosol

- 25 partes del cianuro que contiene azufre $C_8N_4S_3$ (bruto, consistente en un aproximadamente 60% de $C_8N_4S_3$ y 40% de azufre)

25.

son mezcladas con 60 partes de flores de azufre y 15 partes de 1,5-endometilen-3,7-dinitroso-1,3,5,7-tetraaza-ciclooctano. Este polvo es calentado sin llama a unos 200°C, suministrando al efecto un aerosol que se deposita como depósito fino en las superficies expuestas al aerosol..



248945

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades alemanas núms. M 37 554 IVb/12 qu del 2 de Mayo de 1.958 y M 38 903 IVb/12 qu del 11 de septiembre de 1.958, existiendo en ambas unidad de invención :

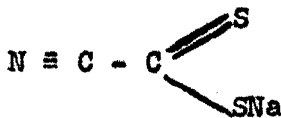
5.

1. Procedimiento para la obtención de fungicidas, caracterizado esencialmente por el hecho de tratar la sal disódica del 1,2-dimercapto-1,2-dicianeteno con un oxidante apropiado o con una substancia que contiene halógeno apto para reaccionar, siendo ventajoso para esta reacción última un cloruro de ácido o la 1,2-dibromo-2-fenil-etilmetilcetona.

10.

2. Procedimiento para la obtención de fungicidas, en el que como variante del proceso, se trata el 1,2-dimercapto-1,2-dicianeteno, la sal sódica del ácido cian-ditio-fórmico de la fórmula

15.



u otra sal alcalina de este ácido, con un medio de oxidación.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que se origina el compuesto de fórmula condensada $\text{C}_8\text{N}_4\text{S}_3$, en el que el cianuro que contiene azufre se halla en

248945



una proporción de 1-95% y el compuesto presenta un punto de fusión de aproximadamente 181 a 183°C y de espectro infrarrojo I.

4. Procedimiento para la obtención de fungicidas.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de ocho hojas foliadas, y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de una lámina doble de dibujos.

Madrid, a 23 de Abril de 1.959.

10. E. MERCK AKTIENGESELLSCHAFT.

P. a.

JAINA. BERN. MARILLAS

[Handwritten signature]