



252482

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN NUEVO MEDIO ANTI-PARASITARIO", a favor de la firma alemana GEBR. BORCHERS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en GOSLAR / HARZ (Alemania) Im Schleeke, 78/91.

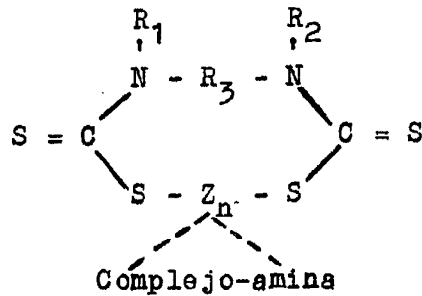
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Ya es conocido que diversas sales metálicas de los ácidos carbámicos que se originan en la reacción de aminas con sulfuro de carbono, en parte presentan excelentes propiedades fungicidas.

5. Como medios para combatir los parásitos son apropiadas particularmente aquellas materias que se caracterizan porque contienen un compuesto de complejo de amina-cinc de un ácido alquilenbisditiocarbámico de fórmula general

252482



En la fórmula significan

$R_1$  y  $R_2$  hidrógeno, o un radical alkilo, y

$R_3$  uno o varios grupos alkilo, o arilo, en tanto que la amina que forma complejo es una amina alifática, aralifática, o heterocíclica saturada.

5.

Los complejos de amina-cinc que entran en consideración pueden ser preparados a base de sales hidrosolubles de los ácidos alquilenbisditiocarbámicos en presencia de una cantidad correspondiente de una amina y de una sal de cinc hidrosoluble.

10.

Para la formación de los complejos de amina pueden ser utilizadas aminas alifáticas, aralifáticas, o heterocíclicas saturadas. No obstante, resulta particularmente ventajoso, utilizar aminas primarias y secundarias alifáticas y cicloalifáticas.

15.

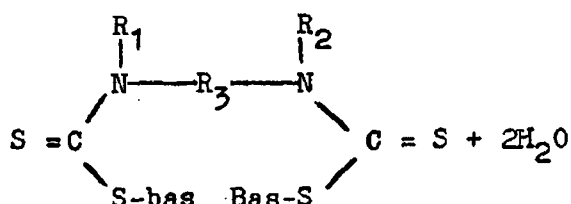
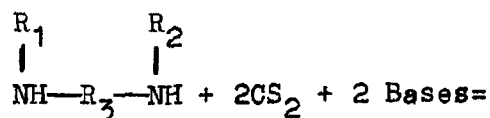
Como aminas para la formación de los compuestos de complejo pueden utilizarse: metilamina, butilamina, amilamina, hexadecilamina, octadecilamina, dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, diamilamina, trimetilamina, etilendiamina, ciclohexilamina, piperidina, dietil-etilendiamina, dibutil-etilendiamina, dietilen-triamina, dimetilentilendiamina, dietil-trietilen-diamina, morfolina, etil-ciclohexilamina, bencilamina, toluidina, N-metilciclohexilamina, y otras.

20.

3- 252482

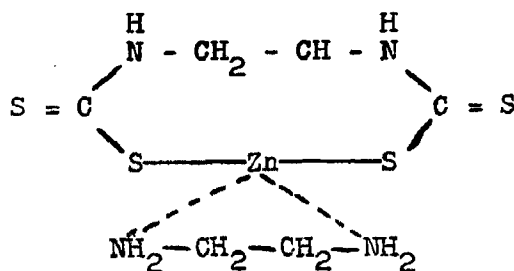


Los compuestos de complejo son obtenidos en elevada pureza y buen rendimiento mediante reacción de una diamina primaria o secundaria con sulfuro de carbono en presencia de una base fuerte, según la siguiente ecuación.



5. en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser hidrógeno, o un radical alkilo, y  $R_3$  grupos alkilo, o arilo. Las sales hidrosolubles formadas de los ácidos alquilenbisditiocarbámicos son llevadas a reacción en presencia de una cantidad correspondiente de una amina preferentemente alifática con la solución acuosa de una sal de cinc a temperaturas de entre 0 y 60°C bajo agitación, a cuyo efecto se precipita el compuesto de complejo.
- 10.

Como ejemplo de un compuesto de complejo de esta naturaleza se indica la fórmula para el complejo de etilendiamina del ácido etilenbisditiocarbámico:



15. Los compuestos de complejo de amina-cinc de los ácidos



3482

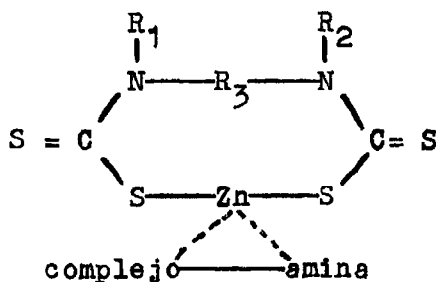
A5 08

bisditiocarbámicos pueden ser aplicados, ya sea en forma de polvo por sí solos o con materias vehículo sólidas, por ejemplo con talco y otras sustancias conocidas, ya sea como productos de pulverización, o bien de esparcimiento, en forma de

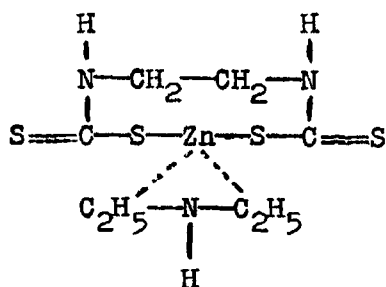
5. suspensiones en agua. En el caso citado en último lugar es conveniente adicionar medios de humectación, o bien emulgentes apropiados. Los compuestos pueden ser empleados también juntamente mezclados con otros fungicidas, insecticidas, acaricidas, abonos y hormonas.

10. Como ejemplos ulteriores del medio antiparasitario según la invención, se facilitan las indicaciones siguientes. De estos ejemplos se desprende la manera en que pueden estar desarrollados los radicales  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  en los medios para combatir los insectos nocivos según la invención.

15. 1. Complejo de amina-cinc del ácido alquilenbisditiocarbámico



2. Complejo de dietilamina del etilenbisditiocarbamato de cinc

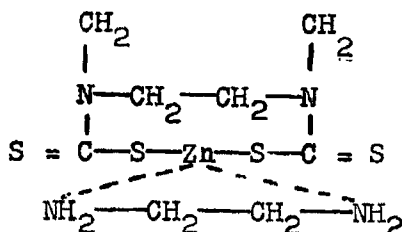


15-

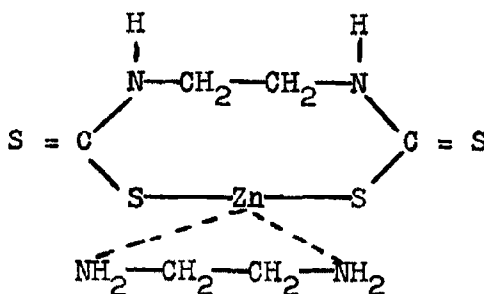
252482



3. Complejo de etilendiamina del dimetiltilenbisdi-  
tiocarbamato de cinc,

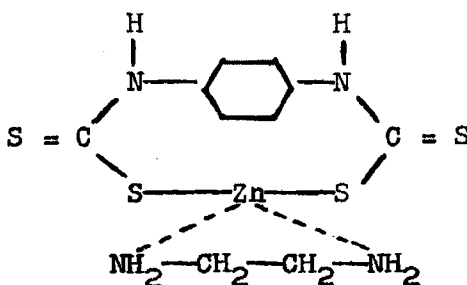


4. Complejo de etilendiamina del etilenbisdiocarbamato de cinc



5. Como ejemplos del medio antiparasitario según la invención en los que el radical  $R_3$  de la fórmula general significa uno o varios grupos arilo, se cita los compuestos siguientes.

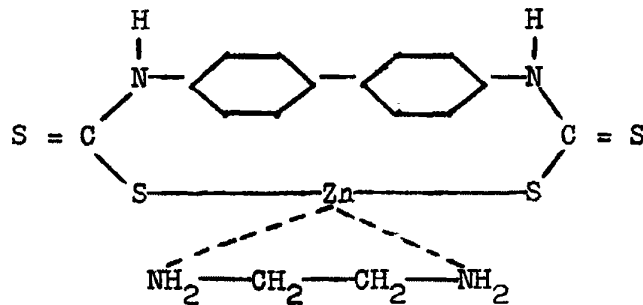
5. Complejo de etilendiamina de p-fenilebisdiocarbamato de cinc.



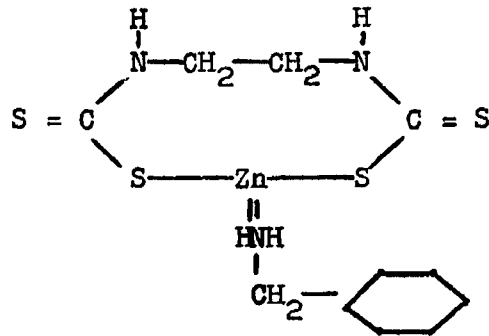
252482



6. Complejo de etilendiamina del bencidinbisditiocarbamato de cinc

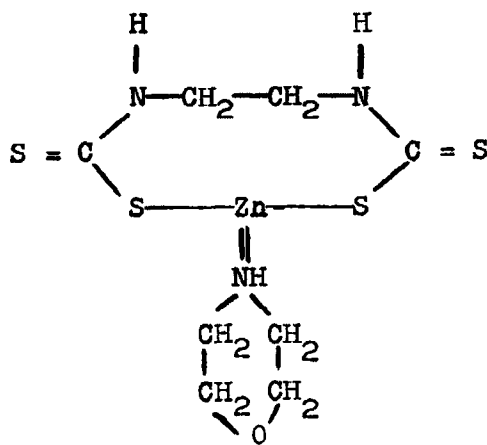


Como amina aralifática que forma complejo puede utilizarse por ejemplo la bencilamina:



5. Complejo de bencilamina del etilenbisditiocarbamato de cinc.

7. En el ejemplo siguiente se da la amina heterocíclica correspondiente en la estructura de la morfolina:



-7-

252499

15:00



Complejo de morfolina del etilenbisditiocarbamato de cinc

Ahora bien, en el curso de investigaciones ulteriores, se ha verificado que las sales de cinc del ácido alquilenbisditiocarbámico están aptas para formar asimismo con amoníaco compuestos de complejo no sólo muy estables, sino que estos compuestos de complejo presentan también propiedades fungicidas excelentes. Incluso se ha encontrado que estas propiedades fungicidas pueden ser intensamente influidas en las mezclas con determinados productos químicos en su efecto a lo ancho. Los compuestos y las mezclas no son fitotóxicos de ningún modo, ni experimentan, incluso después de un prolongado almacenamiento, ninguna descomposición, manteniendo sus propiedades fungicidas y estabilidad química bajo condiciones normales.

5.

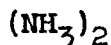
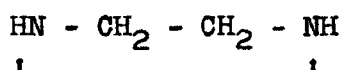
10.

15.

La preparación de compuestos de adición de amina de los ditiocarbamatos de cinc, así como asimismo la aplicación de estos compuestos en medios antiparasitarios bactericidas, fungicidas e insecticidas ya es conocida.

20.

El complejo amoniacal del etilenbisditiocarbamato de cinc de fórmula



puede ser fácilmente preparado, si se precipita la sal de cinc por ejemplo de etilenbisditiocarbamato de NH<sub>4</sub> y sulfato de cinc, o solución de cloruro de cinc en presencia de la cantidad necesaria de amoníaco. Al efecto el complejo amoniacal se precipita



252404

15

en rendimiento bueno como substancia cristalina en forma fácilmente filtrable, en contraposición al etilenbisditiocarbamato de cinc que para la preparación del compuesto seco es sumamente difícil de filtrar, pudiendo ser secado sólo bajo condiciones particulares.

5.

La Tabla siguiente enseña la eficacia mejorada de este compuesto de complejo de amina, en comparación con el etilenbisditiocarbamato de cinc conocido, en el ensayo de plantas de maceta (invernáculos), efectuando cada vez 10 ensayos por concentración y hongo. Ha sido efectuado el examen con respecto al efecto fungicida contra *Phytophthora infestans*, *Cladosporiu*, *fulvum* y *Septoria apii* en concentración al 0,1 y 0,2%. Las infecciones de conidios en todos los casos tuvieron lugar 24 horas después del esparcimiento de los preparados y del secado de los mismos. Las valoraciones tuvieron lugar según el esquema:  $\emptyset$  = ninguna necesidad, hasta 5+ invasión muy intensa. en diez escalones. Resultado: invasión media de diez plantas

10.

15.

T A B L A I

Medio	Concentración	Phytopht. inf.	Cladosp. fulv.	Septoria apii
No tratada	-	5	4/5	4
Etilenbisditiocarbamato de cinc	0,1 %	3	3/4	3
	0,2 %	2/3	1/2	2
Complejo amoniacal del etilenbisditiocarbamato de cinc	0,1 %	2	2/3	2/3
	0,2 %	1	1	1

En el curso de investigaciones ulteriores ha sido verificado que la eficacia fungicida del etilenbisditiocarbamato de cinc-amina, si se utiliza como compuesto de complejo amíni-

20.



252482



bisditiocarbamato de cinc de la naturaleza antes mencionada  
azufre finísimamente dispersado (ultra-azufre).

E J E M P L O 1.

5. Se ha encontrado, por ejemplo, que con adición de un  
aproximadamente 10% de hidróxido cálcico el efecto fungicida  
contra una serie de especies de hongos ha podido ser notable-  
mente mejorado. Estos resultados están reducidos en la Tabla  
siguiente.

T A B L A

Medio	Concentra- ción	Phytopht. infest.	Cladosp. fluv.	Septoria apii
No tratada	-	4	5	4/5
Complejo amoniacal del etilenbisditio- carbamato de cinc	0,1 %	2/3	2	2/3
	0,2 %	0/1	1	1
Complejo amoniacal del etilenbisditio- carbamato de cinc + 10% de Ca(OH) <sub>2</sub>	0,1 %	1	0/1	0/1
	0,2 %	0	0	0

10. Ha sido examinado con respecto al efecto, fungicida  
contra Phytophthora infestans, Cladosporium fulvum y Septoria  
apii en el ensayo de plantas en maceta (invernáculo) con cada  
vez diez ensayos por concentración (0,1 o bien 0,2%) y hongo.  
Las infecciones de conidios tuvieron lugar 24 horas después  
del esparcimiento de los preparados y su secado. Las valora-  
ciones tuvieron lugar con arreglo al esquema: 0 = ninguna inva-  
sión 5 = invasión muy fuerte en diez escalones. Resultado: In-  
vasión media de diez plantas.

15. La composición de un medio antiparasitario según la in-

- 11 - 2482

TS 0076



vención que contiene puede ser por ejemplo la siguiente:

70% de complejo amoniacal del  
etilenbisditiocarbamato de cinc  
10% de hidróxido cálcico  
2% de mojante  
18% de caolín.

E J E M P L O 2.

Se ha podido lograr igualmente muy buenos resultados con empleo de los componentes siguientes para el medio anti-parasitario según la invención:

5.

70% de complejo amoniacal del  
etilenbisditiocarbamato de cinc  
10% de óxido de magnesio  
2% de mojante  
18% de caolín.

E J E M P L O 3.

Se ha probado también de la misma manera la composición siguiente del medio antiparasitario según la invención:

43% de complejo amoniacal del  
etilenbisditiocarbamato de cinc  
5% de hidróxido cálcico  
45% de azufre coloidal (ultrasufre) vg. según  
la memoria de patente suiza 268 093  
2% de mojante  
5% de caolín

E J E M P L O 4.

Como posibilidad ulterior de componer el medio antiparasitario según la invención, se ha probado por ejemplo la preparación siguiente:

10.

43% de complejo amoniacal  
5% de hidróxido de bario  
45% de azufre coloidal  
2% de mojante  
5% de caolín.

E J E M P L O 5.

Además es posible, también, combinar las adiciones inorgánicas para el medio antiparasitario según el invento, por ejemplo del modo siguiente:

15.

252182



70% de complejo amoniacal  
3% de hidróxido de calcio  
3% de óxido de magnesio  
3% de hidróxido de bario  
2% de mojante  
resto: caolín.

E J E M P L O 6.

Como posibilidad de combinación ulterior utilizable para las adiciones inorgánicas del medio antiparasitario según la invención, se ha mostrado por ejemplo también la composición siguiente:

5.

43% de complejo amoniacal  
40% de azufre coloidal  
5% de hidróxido de calcio  
3% de hidróxido de bario  
3% de óxido de magnesio  
resto: caolín.

Para la utilizabilidad con éxito del medio antiparasitario según la invención la porción cuantitativa de las adiciones inorgánicas no es de importancia decisiva. Han dado buen resultado las composiciones reseñadas en los ejemplos anteriores. Pero, diferenciando de ello, también son posibles otras combinaciones, a cuyo efecto, como es natural, se debe tener en cuenta, que la porción de las adiciones aún ha de ser tolerable para la planta, y que tiene que quedar excluída la posibilidad de reacciones perjudiciales entre las adiciones, así como su inestabilidad.

10.

15.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

20.

13 -

252482



N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad alemana nº B 50 887 IVa/451 del 28 de Octubre de 1958:

5. 1. Procedimiento para la preparación de un nuevo medio antiparasitario, esencialmente caracterizado, porque se aplica una sustancia activa, o sea en el complejo amoniacal del etilenbisditiocarbamato de cinc, bajo adición de un álcali, o bien de un hidróxido alcalinotérreo de por ejemplo hidróxido de calcio, hidróxido de bario, óxido de magnesio, en una cantidad soportable para la planta.
  10. 2. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque se adiciona a la sustancia activa, al complejo amoniacal del etilenbisditiocarbamato de cinc, en cualquier combinación azufre coloidal finísimamente dispersado.
  15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las adiciones inorgánicas están presentes en combinación.
  20. 4. Procedimiento para la preparación de un nuevo medio antiparasitario.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Octubre de 1959.

Gebr. BORCHERS AKTIENGESELLSCHAFT.

P. a.

tr: jpt  
R/rm.