

19 FEB 1960

254868



254868

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SPENCER CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Dwight Building, Kansas City, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE COMBATIR EL TIZON EN LAS PLANTAS".

Este método se refiere a composiciones quimioterapéuticas y a métodos de tratamiento de plantas. Más específicamente, este invento se refiere al tratamiento de plantas con una composición quimioterapéutica para combatir el tizón en las plantas y, en particular, el tizón de los cereales.

5

La quimioterapia de las plantas es la terapéutica química o tratamiento químico de las infecciones provocadas por la presencia de un organismo patógeno que invade la planta. Dimond y colaboradores, Phytopath. 42, 72-6 (1952), definieron la quimioterapia de las plantas como "el control de las enfermedades mediante compuestos que por su efecto sobre el huésped o sobre el organismo patógeno reduzcan o anulen el efecto del or-

10

254868



ganismo patógeno después de su entrada en la planta".

Los tizones de las plantas, que se caracterizan por su color naranja, rojo, pardo o negro en las últimas fases, se encuentran en casi todos los sitios en los que las plantas se desarrollan. Las plantas como el trigo, avena, cebada, centeno, judías e, incluso, ciertas hierbas silvestres y frutales como las manzanas, pueden ser atacadas por los hongos del tizón. El tizón, que está originado por un hongo parásito muy pequeño que se introduce en la planta a través de sus poros respiratorios, puede aparecer en las hojas o tallos de la planta. A medida que la planta crece, el hongo del tizón desarrolla pústulas que contienen innumerables esporas rojizas que se esparcen fácilmente por el viento, infectando así otras plantas. Durante el tiempo húmedo y cálido, condiciones que son muy favorables para el desarrollo del tizón, las pústulas pueden desarrollarse casi cada semana, extendiendo rápidamente el tizón. La planta resulta dañada por el desarrollo del hongo y de las esporas. ya que el hongo del tizón utiliza asimismo el agua y los materiales nutritivos necesarios por la planta para su desarrollo normal. El tizón puede causar daños muy grandes en la planta así como en las semillas en el caso de los cereales. Puede reducirse el tamaño y el número de semillas y, en algunos casos, las semillas pueden marchitarse gravemente. Cuando las plantas jóvenes se atacan gravemente por el tizón, toda la planta puede debilitarse y achicarse, reduciendo el rendimiento hasta una cantidad tan considerable como el 90%.

Los esfuerzos continuados para conseguir razas resistentes al tizón de las plantas demuestran el problema que representa el tizón. Se han hecho muchas proposiciones para combatir o mitigar el tizón en las plantas. Una de éstas es la eliminación de plantas que puedan actuar como hiesped para los hongos del tizón durante su desarrollo, como, por ejemplo, los arbustos de agracejo. Esta y otras proposiciones no han resuelto el problema. Es evidente, que existe la necesidad de una composición química eficaz para combatir el tizón fácil y económicamente.

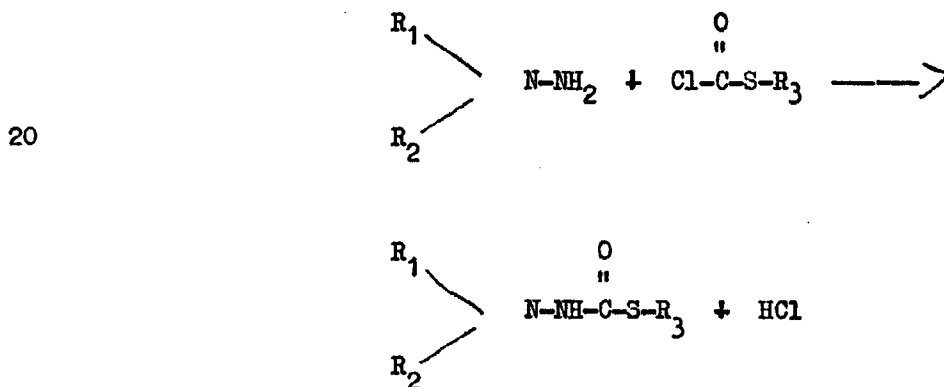




alquilos y grupos 1-metil-2-cetopropilo, Y es azufre u oxígeno, Z es azu-  
fre u oxígeno y por lo menos uno de los átomos Y y Z es azufre. Los com-  
puestos en los que R<sub>2</sub> representa un grupo 3-nitrofenilo son, de modo sor-  
prendente, mucho más activos frente a los hongos del tizón de los cerea-  
les que compuestos análogos en los que el grupo nitro se halla presente en  
5 el grupo fenílico en las posiciones 2 y/o 4.

Los tiocarbazatos de este invento apropiados para utilizar frente al  
tizón de las plantas son, por tanto, los ditiocarbazatos que tienen la  
unión  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-S-}$ , los tionocarbazatos que tienen la unión  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-O-}$ , y los tibar-  
bazatos que tienen la unión  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-S-}$ .

Muchos de los tiocarbazatos son conocidos en la práctica y los que  
no lo son pueden prepararse fácilmente mediante procedimientos publicados.  
Un procedimiento conveniente de preparación de los tiocarbazatos se ha-  
cen reaccionar la hidrazina apropiada con un ester apropiado del ácido  
15 clorotiocarbónico apropiado. Esta reacción puede representarse como si-  
gue:



en donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen el significado asignado anteriormente. La re-  
acción se efectúa generalmente poniendo en contacto los reactivos en pre-  
sencia de un disolvente orgánico y convenientemente también en presencia  
de una base, como la piridina o un exceso de la hidrazina, para neutrali-  
zar el cloruro de hidrógeno a medida que se desprende en la reacción. El  
30

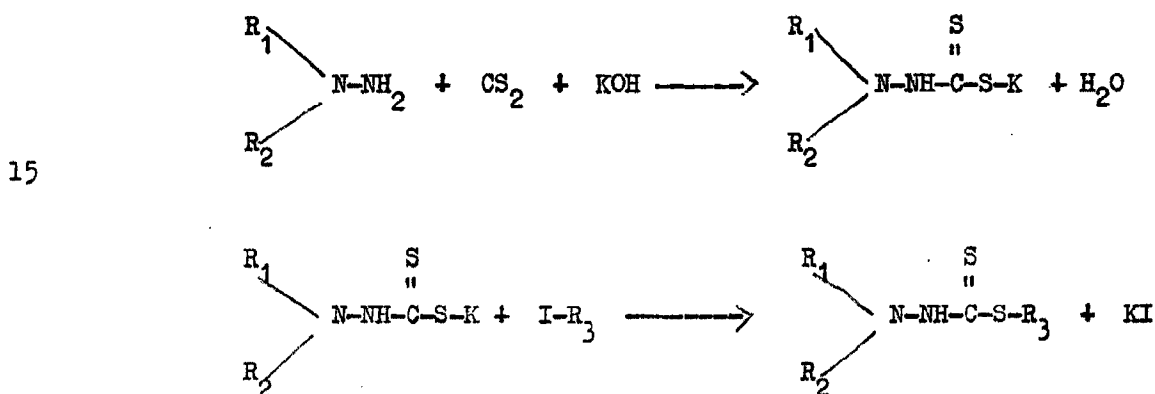
254868



producto se recupera de la mezcla de reacción por las fases usuales de manipulación.

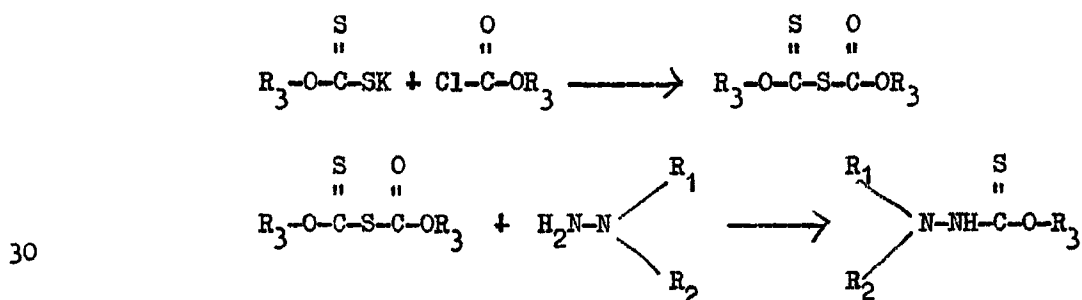
Los clorotiolcarbonatos que pueden utilizarse como productos intermedios para la preparación de tiolcarbazatos se preparan fácilmente mediante la reacción del mercaptano apropiado con exceso de fosgeno.

Los ditiocarbazatos pueden prepararse haciendo reaccionar una hidrazina adecuadamente sustituida con disulfuro de carbono y una base inorgánica, como el hidróxido potásico, formando la sal potásica del ácido ditiocarbáxico 3-sustituido, que, a continuación, se hace reaccionar con el yoduro orgánico apropiado, formando el ditiocarbazato. Este proceso puede representarse como sigue:



en donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el significado asignado anteriormente.

Los tionocarbazatos pueden prepararse haciendo reaccionar el xantato apropiado con un clorocarbonato apropiado, formando el tionotiodifor-  
 miato intermedio que puede hacerse reaccionar a continuación con una hidrazina adecuadamente sustituida, dando el tionocarbazato 3-sustituido. Este proceso puede representarse como sigue:



254868



en donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el significado anteriormente asignado.

Los siguientes ejemplos aclaran los métodos de preparación de los tiocarbazatos utilizados en este invento.

EJEMPLO 1

5

3-fenil-ditiocarbazato de etilo

A una solución agitada de 21,6 g de fenilhidrazina en 250 ml de alcohol etílico, a unos  $0-10^{\circ}\text{C}$ , se le añadieron 19 g de disulfuro de carbono y 11,2 g de hidróxido potásico disueltos en 100 ml de agua, La suspensión se agitó y se añadieron 31,2 g de yoduro de etilo. Se continuó la agitación a temperatura ambiente unas 2 horas, la mezcla se diluyó con 1 litro de agua y el producto bruto cristalizado se aisló por filtración. La recristalización de etanol acuoso produjo 27 g (63% de rendimiento) del ditiocarbazato, que funde a  $127-128^{\circ}\text{C}$ .

15

EJEMPLO 2

3-fenil-tionocarbazato de etilo

Acido cloroacético (0,1 moles) se disolvió en 100 ml de agua y se neutralizó con la cantidad teórica de carbonato sódico. Se añadió una solución acuosa de etil-xantato potásico (0,1 moles) y después de un reposo de 2 horas, se añadió fenilhidrazina (0,1 moles) con agitación enérgica. A continuación, se añadió exceso de hielo seco, precipitando un sólido blanco que se separó por filtración, se lavó con agua, se secó y, a continuación se lavó con n-hexano. La recristalización del sólido a partir de etanol acuoso produjo el tionocarbazato cristalino que fundió a  $70-71^{\circ}\text{C}$ .

25

EJEMPLO 3

3-(3-nitrofenil)tionocarbazato de etilo

A 46,6 g de etil-xantato potásico, disueltos en 250 ml de agua, se le añadieron 31,4 g de cloroformiato de etilo, gota a gota, a unos  $15-20^{\circ}\text{C}$ .

30

254868



La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante unas dos horas y, a continuación, la capa inferior se separó y se secó sobre sulfato magnésico anhidro. El tionotiodiformiato de dietilo seco se añadió gota a gota a unos 15-20° C a una solución de 3-nitrofenilhidrazina (15,3 g.) disuelto en 250 ml de etanol absoluto. La mezcla se agitó durante unas dos horas y, a continuación, se vertió en un litro de agua. Después de unos 5 minutos, empezaron a formarse cristales que se aislaron por filtración, se lavaron con agua y se secaron dando 21,5 g de producto bruto (93%). Después de la recristalización de una mezcla benceno-n-hexano, el 3-(3-nitrofenil)tionocarbazato de etilo purificado fundió a 100-101° C.

#### EJEMPLO 4

##### 3-fenil-tiolcarbazato de etilo

A una solución agitada de 10,8 g de fenilhidrazina disuelta en 100 ml de piridina se le añadieron gota a gota 12,5 g de clorotiolcarbanato de etilo a unos 10-15° C. Se continuó la agitación durante 2 horas a temperatura ambiente y, a continuación, la mezcla se vertió en 500 ml de ácido sulfúrico diluido (20%). El precipitado cristalino se separó por filtración, se lavó con agua, después con n-hexano y se secó produciendo 15,7 g de producto bruto. La recristalización de metanol acuoso produjo 12,4 g (63%) de producto puro que funde a 111-112,5°C.

#### EJEMPLO 5

##### 3-(3-clorofenil)tiolcarbazato de etilo

A 15,9 g de clorhidrato de 3-clorofenilhidrazina en 150 ml de piridina se le añadió gota a gota a unos 15-20°C una solución toluénica de 0,1 moles de clorotiolcarbonato de etilo. Se continuó la agitación durante unas dos horas a temperatura ambiente y la mezcla se vertió a continuación en 600 ml de ácido sulfúrico diluido (20%). El precipitado cristalino se separó por filtración, se lavó con agua y se secó dando 12,7 g (55%)

254868



del producto bruto. La recristalización de una mezcla n-hexano-benceno dió lugar al tiolcarbazato puro, que fundió a 101-102° C.

EJEMPLO 6

3-feniltiolcarbazato de fenilo

5

A una solución agitada de 0,2 moles de fenilhidrazina en 150 ml de piridina se le añadieron gota a gota 0,2 moles de clorotiolcarbonato de fenilo a unos 10-15° C. Se continuó la agitación a temperatura ambiente durante 3 horas y la mezcla se vertió a continuación en 800 ml de ácido sulfúrico diluido (20%). El precipitado cristalino se separó por filtración, se lavó con agua, se seco dando 47 g (96%) de producto bruto. La recristalización de una mezcla n-hexano-benceno dió lugar al tiolcarbazato puro, que funde a 140-141° C.

10

EJEMPLO 7

3-fenil-3-metiltiolcarbazato de octilo

15

A una solución agitada de 1-metil-1-fenilhidrazina (6,1 g) en 50 ml de piridina se le añadieron gota a gota 10,4 g de clorotiolcarbonato de n-octilo a unos 15-20° C durante un periodo de 30 minutos. La mezcla se agitó durante unas 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se vertió sobre 300 ml de ácido sulfúrico diluido frío (20%). Se separó una capa aceitosa, que cristalizó después de un reposo de unos 10 minutos. El producto cristalino se separó por filtración, se lavó con agua y se secó, dando 10,3 g de producto bruto. La recristalización de n-hexano produjo el 3-fenil-3-metiltiolcarbazato de octilo puro que funde a 55-56° C.

20

25

EJEMPLO 8

3-(4-metilfenil)tiolcarbazato de octilo

A una mezcla agitada de 7,9 g de clorhidrato de 4-metilfenilhidrazina en 100 ml de piridina se le añadieron gota a gota 10,4 g de clorotiolcar-

30

254868



bonato de n-octilo a unos 10-15°C. Se continuó la agitación a temperatura ambiente durante unas 2 horas y la mezcla se vertió a continuación en ácido sulfúrico diluido frío (10%). El precipitado cristalino se separó por filtración, se lavó con agua y se secó dando 13,9 g de producto bruto. La recristalización de una mezcla de n-hexano-benceno produjo el tiolcarbazato blanco cristalino, que funde a 110-111°C.

#### EJEMPLO 9

#### Sal de fenilhidrazina del ácido fenilditiocarbáxico

Preparada por el método de Billman y Cleland, Organic Syntheses, Collective Vol. III, p. 360 (1955), p.f. 95-96°C.

Los tiocarbazatos son muy activos frente a los hongos del tizón en las plantas y, en particular, los del tizón de los cereales. Así, una cantidad tan pequeña como 45 g aplicada uniformemente en 40 áreas de plantas en desarrollo es ya eficaz, si bien, son convenientes, a veces, aplicaciones hasta de unos 11 kg para 40 áreas. Las cantidades recomendadas para su aplicación son, sin embargo, desde 0,11 kg a 2,5 kg de un tiocarbazato activo, por 40 áreas. Las aplicaciones en el suelo de los carbazatos son también eficaces y son especialmente buenas frente al tizón del trigo.

La elevada actividad de los tiocarbazatos para combatir y estirpar los hongos del tizón en los cereales exige solamente la aplicación de cantidades muy pequeñas del ingrediente activo distribuidas uniformemente en una superficie extensa. Esto es difícil de realizar empleando el material puro. Sin embargo, aumentando el volumen del material, por ejemplo mezclando el tiocarbazato con un diluyente o vehículo inerte, la aplicación a las plantas en desarrollo puede conseguirse más fácilmente.

Por consiguiente, se han conseguido asimismo mediante este invento nuevas composiciones quimioterapéuticas que contienen uno o más de los tiocarbazatos activos descritos dispersos íntimamente en un vehículo inerte o diluyente para el empleo previsto. Dichos vehículos pueden ser sólidos

254868



como el talco, arcilla, tierra de diatomeas, serrín, carbonato cálcico y similares, o líquidos como el agua, queroseno, acetona, benceno, tolueno y similares, en las que el agente activo puede hallarse disuelto o disperso. Si se utilizan como vehículo dos líquidos inmiscibles, se emplean agentes emulsificantes para conseguir una emulsión apropiada. También pueden utilizarse agentes humectantes para favorecer la dispersión del tiocarbato activo en los líquidos utilizados como vehículo, en los que el carbazato no sea completamente soluble.

La composición preferida en la actualidad para llevar a cabo este invento es una emulsión en petróleo. Dichas composiciones son particularmente útiles porque el petróleo facilita la penetración del compuesto en la planta y mejora así la actividad. En general, se preparan primeramente concentrados emulsificables en petróleo, puesto que se transportan más económicamente que las soluciones diluidas. Además de los aceites minerales, la glicerina y los agentes humectantes favorecen la penetración. Además, los abrasivos, como el carborundo, pueden utilizarse como agentes de penetración.

Entre los agentes humectantes o emulsificantes típicamente satisfactorios (agentes de actividad superficial), que pueden ser iónicos o no iónicos, que pueden emplearse en dichas composiciones, se incluirán los alquilarilsulfonatos superiores de metal alcalino, como el dodedilbencenosulfonato sódico, los sulfatos de alcoholes grasos, como por ejemplo las sales sódicas de los monoésteres del ácido sulfúrico con alcoholes alifáticos, normales, que contenga 8-18 átomos de carbono, las sales sódicas de ácidos alquilnaftalensulfónicos, compuestos de amonio cuaternario de cadena larga, sales sódicas de ácidos alquilsulfónicos derivados del petróleo, mono-oleato de polioxietilen-sorbitan y alquilaril-poliéter-alcoholes.

Puede incluirse asimismo en las composiciones un fijador. Algunos de los fijadores que puede utilizarse son el latex (natural y sintético),

254868



polisulfuros de polietileno, jabón de aceite de pescado, jabón de aceite de linaza, caseinato cálcico, Tritón B-1956 (una resina alquídica modificada ftálico-glicerina) y DuPont Spreader-Sticker (sulfatos de sodio mezclados alcoholes de cadena larga ácidos grasos y ésteres, 88%).

5 La concentración de tiocarbazato en dichas composiciones cuando se aplican a los cereales en desarrollo puede variarse ampliamente. Por ejemplo, el tiocarbazato puede encontrarse desde un 0,1% a un 25% en peso de la composición. Dichas composiciones pueden aplicarse en cualquier proporción que sea práctica teniendo en cuenta el volumen necesario para la distribución de una cantidad eficaz de tiocarbazato en las plantas. La aplicación normal en forma líquida es de unos 19 a 38 litros para 40 áreas, si bien una cantidad práctica es desde 4 a 400 litros para 40 áreas. Cuando se pulveriza desde un avión, no se utiliza normalmente más de 38 litros para 40 áreas, siendo la cantidad normal de 4 a 12 litros para 40 áreas.

10

15 En el caso de polvo, una aplicación de hasta 20 kg para 40 áreas resulta práctico. Teniendo en cuenta estos volúmenes y pesos, es evidente que la concentración de tiocarbazato en ellos incorporada puede predeterminarse para efectuar la aplicación de 0,04 a 4,5 kg de tiocarbazato para 40 áreas.

Por conveniencia para la fabricación, transporte y almacenaje y para conseguir un producto más económico al consumidor final, es conveniente vender concentrados o pre-mezclados que contengan, por ejemplo, de un 10% a un 75% en peso de un tiocarbazato activo mezclado intimamente con un vehículo y otros materiales, por ejemplo, un agente de actividad superficial, fijadores y similares, según se desee que se hallen presentes en la composición aplicada finalmente a las plantas.

20

25

Los concentrados en polvo humectables se preparan mezclando un tiocarbazato activo con un diluyente sólido inerte como la tierra de batan, bentonita y silicato alúminico magnésico hidratado y un agente humectante. Un polvo humectable representativo tiene la composición siguiente:

254868



50% (peso)	3-(3-clorofenil)tiolcarbazato de etilo
40%	silicato aluminico magnésico hidratado
7%	alquilnaftalensulfonato sódico
2%	ligninsulfonato
1%	metil-celulosa

5

Cuando un polvo humectable como este se mezcla con agua forma una dispersión que es particularmente apropiada para su aplicación como pulverización. Generalmente, se utiliza agua suficiente para conseguir la cantidad suficiente de tiocarbazato en un volumen final de 4 a 40 litros por 40 áreas.

10

Otros productos adicionales, como las emulsiones de lanolina o queroseno, o Tween 20 (un derivado polioxialquilénico de monolaurato de sorbitan), fijadores y otros materiales auxiliares puede incluirse en las formulaciones sólidas o líquidas para aumentar la cubrición y penetración del tiocarbazato activo. Estas sustancias, por sí mismas, no son activas frente al tizón de los cereales.

15

Los siguientes ejemplos aclaran la eficacia de los nuevos métodos quimioterapéuticos y composiciones de este invento para el control del tizón de los cereales.

20

#### EXPERIMENTO 1

Se prepararon diferentes dispersiones en agua que contenían 2000 ppm 400 ppm y 80 ppm de un carbazato como ingrediente activo, en la forma siguiente: se añadió una gota de Emulphor EL (el producto de reacción del óxido de etileno y el ácido ricinoleico) a cada muestra de 100 mg de carbazato y ambos se trituraron juntos en un mortero añadiendo agua suficiente para emulsionar el carbazato. A cada composición se la agregó una emulsión de queroseno (agua que contenía 20% de queroseno) en una proporción del 5% para favorecer la cubrición y penetración en la planta.

25

30

Plantas de trigo de 2 semanas se inocularon con esporas del hongo

254868

19 FEB 5



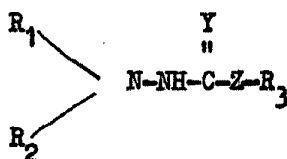
ron 8 días después de la inoculación. Para concentraciones de 10.000 ppm se obtuvo un 50% de control del tizón con 3-fenil-3-metiltiolcarbazato de octilo y 3-(4-metilfenil)tiolcarbazato de octilo. En realidad, puede esperarse mejores resultados con estos compuestos, ya que el ensayo se llevó a cabo en un invernadero que estaba demasiado caliente y en una estación en la que el tizón se desarrolla muy rápidamente.

Pueden realizarse diversos cambios y modificaciones del invento y, en la extensión en que dichas variaciones incorporen el espíritu de este invento, se pretende que se hallen incluidas dentro de los límites de las reivindicaciones adjuntas.

#### NOTA

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:

1º.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende la aplicación al sitio de una planta viva de una cantidad quimioterapéutica de un tiocarbazato de la fórmula:



en la que  $R_1$  es un término del grupo que consta de hidrógeno y grupos alquilo inferior,  $R_2$  es un término del grupo que consta de los grupos fenilo, halofenilo, 3-nitrofenilo y alquifenilo inferior,  $R_3$  es un término del grupo que consta de los grupos fenilo, fenilhidrazonio y alquilo inferior, Y y Z son términos del grupo que consta de oxígeno y azufre y, por lo menos, uno de los átomos Y y Z es azufre.

254868



2º.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende la aplicación al sitio de una planta viva de una cantidad quimioterapéutica de 3-fenil-tionocarbazato de etilo.

5 3º.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende la aplicación al sitio de una planta viva de una cantidad quimioterapéutica de 3-fenil-ditiocarbazato de etilo.

4º.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende la aplicación al sitio de una planta viva de una cantidad quimioterapéutica de 3-fenil-tiolcarbazato de etilo.

10 5º.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende la aplicación al sitio de una planta viva de una cantidad quimioterapéutica de 3-(3-nitrofenil)tionocarbazato de etilo.

15 6º.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende la aplicación al sitio de una planta viva de una cantidad quimioterapéutica de la sal de fenilhidrazina del ácido 3-fenilditiocarbáico.

7º.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende la aplicación al sitio de una planta viva de una cantidad quimioterapéutica de 3-(3-clorofenil)tiolcarbazato de etilo.

20 8º.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende la aplicación al sitio de una planta viva de una cantidad quimioterapéutica de 3-feniltiolcarbazato de fenilo.

9º.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende la aplicación al sitio de una planta viva de una cantidad quimioterapéutica de 3-fenilditiocarbazato de 1-metil-2-cetopropilo.

25 10º.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende la aplicación al sitio de una planta viva de una cantidad quimioterapéutica de 3-fenil-3-metiltiolcarbazato de octilo.

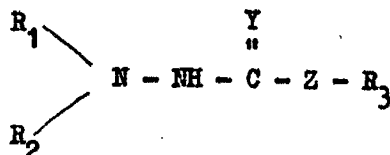
30 11º.- Un método de combatir el tizón en las plantas, que comprende la aplicación al sitio de una planta viva de una cantidad quimioterapéutica de 3-(4-metil-fenil)tiolcarbazato de octilo.

254868



12°.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, según las cuales dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de un tiocarbazato de fórmula

5

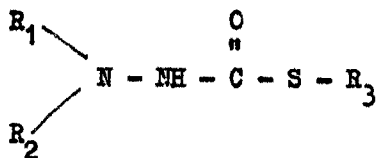


en la que  $R_1$  es un término del grupo que consta de hidrógeno y grupos alquilo inferior,  $R_2$  es un término del grupo que consta de los grupos fenilo, halofenilo, 3-nitrofenilo y alquifenilo inferior,  $R_3$  es un término del grupo que consta de los grupos fenilo, fenilhidrazonio y alquilo inferior, Y y Z son términos del grupo que consta de oxígeno y azufre y, por lo menos, uno de los átomos Y y Z es azufre, un agente fijador o de pegajosidad y un vehículo inerte.

15

13°.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, según las cuales dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de un tiocarbazato de fórmula:

20



en la que  $R_1$  es un término del grupo que consta de hidrógeno y grupos alquilo inferior,  $R_2$  es un término del grupo que consta de fenilo, halofenilo, 3-nitrofenilo y grupos alquifenilo inferior y  $R_3$  es un término del grupo que consta de fenilo, fenilhidrazonio y grupos alquilo inferior, un agente de actividad superficial y un vehículo inerte.

25

14°.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, según las cuales dichas composiciones

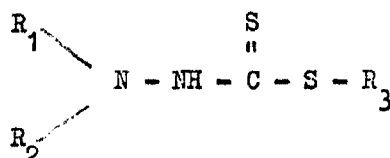
30

254868



comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de un tiocarbazato de fórmula:

5



16

en la que R<sub>1</sub> es un término del grupo que consta de hidrógeno y grupos alquilo inferior, R<sub>2</sub> es un término del grupo que consta de fenilo, halofenilo, 3-nitrofenilo y grupos alquilfenilo inferior y R<sub>3</sub> es un término del grupo que consta de fenilo, fenilhidrazonio y grupos alquilo inferior, un agente de actividad superficial y un vehículo inerte.

15

15ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, según las cuales dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-fenilditiocarbazato de etilo, un agente de actividad superficial y un vehículo inerte.

20

16ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, según las cuales dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-feniltiolo carbazato de etilo, un agente de actividad superficial y un vehículo inerte.

25

17ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, según las cuales dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-(3-nitrofenil)tiocarbazato de etilo, un agente de actividad superficial y un vehículo inerte.

18ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, según las cuales dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de la sal de fenilhidrazina del ácido 3-fenilditiocarbáico, un agente de actividad superficial y un vehículo inerte.

30

19ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas según las cuales dichas composiciones com-

254868



prenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-(3-clorofenil)tiolcarbazato de etilo, un agente de actividad superficial y un vehículo inerte.

20º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, según las cuales dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-feniltiolcarbazato de fenilo, un agente de actividad superficial y un vehículo inerte.

21º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, según las cuales dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-fenilditioicarbazato de 1-metil-2-cetopropilo, un agente de actividad superficial y un vehículo inerte.

22º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, según las cuales dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-fenil-3-metiltiolcarbazato de octilo, un agente de actividad superficial y un vehículo inerte.

23º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para el control del tizón en las plantas, según las cuales dichas composiciones comprenden una cantidad quimioterapéutica eficaz de 3-(4-metilfenil)tiolcarbazato de octilo, un agente de actividad superficial y un vehículo inerte.

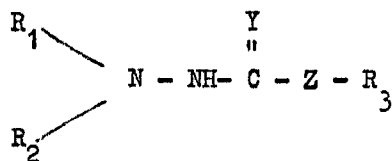
24º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 12, según las cuales dichas composiciones comprenden un agente de actividad superficial.

25º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de acuerdo con la reivindicación 24, según las cuales dichas composiciones tienen forma líquida.

26º.- Mejoras introducidas en la preparación de polvo humectable para el control del tizón en las plantas, según las cuales dicho polvo comprende un vehículo sólido inerte, pulverulento, apropiado, un agente de actividad superficial y un tiocarbazato de la fórmula:

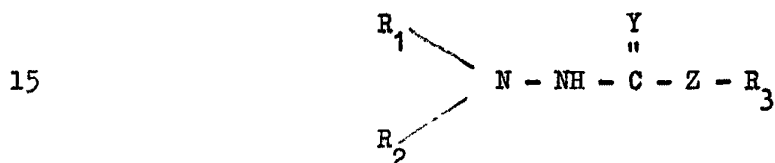


254868



5 en la que  $R_1$  es un término del grupo que consta de hidrógeno y grupos alquilo inferior,  $R_2$  es un término del grupo que consta de fenilo, halofenilo, 3-nitrofenilo y grupos alquilfenilo inferior,  $R_3$  es un término del grupo que consta de fenilo, fenilhidrazonio y grupos alquilo inferior, Y y Z son términos del grupo que consta de oxígeno y azufre y, por lo menos,  
10 uno de los átomos Y y Z es azufre.

27º.- Mejoras introducidas en la preparación de concentrados en petróleo, emulsificables, que contengan un tiocarbazato de la fórmula:



en la que  $R_1$  es un término del grupo que consta de hidrógeno y grupos alquilo inferior,  $R_2$  es un término del grupo que consta de fenilo, halofenilo,  
20 lo, 3-nitrofenilo y grupos alquilfenilo inferior,  $R_3$  es un término del grupo que consta de fenilo, fenilhidrazonio y grupos alquilo inferior, Y y Z son términos del grupo que consta de oxígeno y azufre y, por lo menos, uno de los átomos Y y Z es azufre.

28º.- Un método de combatir el tizón en las plantas.

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

204868



La presente Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 FEB. 1960

P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder

MCR.  
*[Signature]*