

7. e 66

P.- 19.530

A- 46.452  
Case 806.434 AMS/IJ

26 ABR. 1960

257266



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 9 de Abril de 1960, con el núm. 257.266.

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, -  
establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pen-  
silvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA PREPARAR UN NUEVO TIOCIANATO ORGANICO"

La invención se refiere al 2-tiocianometil-1,2-benzi-  
sotiazolin-3-ona-1,1-dióxido y a un método para su prepara-  
ción. Este compuesto se citará en las líneas que siguen --  
con el nombre abreviado de "N-tiocianometilsacarina". Es -  
5 un agente fungicida notable y no ha manifestado señales de  
fitotoxicidad sobre plantas en desarrollo. La invención se  
refiere además a una composición fungicida que abarca este  
compuesto.

Algunos tiocianatos han encontrado aplicación como -  
10 insecticidas y, aunque se ha sugerido que los tiocianatos-

257266 26 ABR



pueden actuar como fungicidas, la acción práctica de este género es muy insólita para miembros de esta clase de compuestos. No se puede predecir si un tiocianato orgánico — tendrá acción fungicida.

5 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para preparar un nuevo tiocianato orgánico que — comprende hacer reaccionar un N-halometil-1,2-benzisotiazolin-3-ona-1,1-dióxido con una sal inorgánica de ácido tiocianúrico, en presencia de un disolvente orgánico volátil, —  
10 inerte, calentar la mezcla de reacción entre 50° y 125°C., y aislar el producto N-tiocianometil-1,2-benzisotiazolin-3-ona-1,1-dióxido.

La sal inorgánica de ácido tiocianúrico usada puede — ser la sal de amonio, sodio, potasio o calcio y el disolvente usado en el proceso es preferiblemente miscible con-  
15 agua, por ejemplo, acetona o un alcohol bajo. El producto deseado puede aislarse por separación del disolvente o precipitándolo por dilución de la mezcla de reacción con agua. Si se desea, el producto puede recristalizarse.

20 La preparación siguiente de N-tiocianometilsacarinas es típica del procedimiento de esta invención. Se mezclaron 23,2 partes en peso de N-clorometilsacarina, 10 partes de tiocianato potásico y 60 partes de acetona. Esta mezcla se calentó a reflujo durante 3 horas. Luego se vertió en —  
25 unas 250 partes de agua fría. Se separó un sólido. Se retiró por filtración, se lavó con agua y se secó al aire. El producto, que alcanzaba 34 partes en peso, era un sólido blanco. Se recristalizó de etanol y entonces fundía a 160-162°C. Según el análisis, contenía 10,7 % de nitrógeno y —  
30 25,0 % de azufre (teórico: N 11,0% y S 25,2 %).

257266



La N-clorometilsacarina puede prepararse como sigue:  
se pulverizó una porción de 106,5 partes de N-hidroximetil  
sacarina y se mezcló con 195 partes de cloruro de tionilo.  
Esta mezcla se calentó a reflujo (unos 80° C.) durante me-  
5 día hora, aproximadamente. Resultó una solución clara. La  
mezcla de reacción se calentó para separar por destilación  
el exceso de cloruro de tionilo y el producto volátil a --  
presión reducida. El residuo de 128 partes que se obtuvo --  
estaba constituido principalmente por N-clorometilsacarina.  
10 Se disolvió en dicloroetileno caliente, separándose por --  
filtración una sal insoluble. El filtrado se evaporó a se-  
quedad para dar un sólido blanco que fundió a 135-141° C.  
Este producto se recristalizó de tetracloruro de carbono --  
para dar N-clorometilsacarina pura que fundió a 140-142° C.  
15 y contenía, según el análisis, 15,8 % de cloro y 6,0 % de  
nitrógeno (calculado: 15,3 % de cloro y 6,05 % de nitróge-  
no).

La misma reacción puede efectuarse con N-bromometilsa  
carina o N-yodometilsacarina, estando éstas definidas por  
20 la presencia de un halógeno de un peso atómico de 35, por-  
lo menos. Para la preparación de estas otras N-halometilsa  
carinas, se hacen reaccionar N-hidroximetilsacarina y un --  
compuesto halogenado reactivo apropiado tal como tribromu-  
ro de fósforo, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico o un yo  
25 duro metálico y ácido. La mezcla se hace reaccionar entre-  
50° C. y 175° C., aproximadamente, convenientemente bajo --  
reflujo de la mezcla de reacción.

La N-tiocianometilsacarina puede usarse en forma de  
30 polvos o rociados. Pueden prepararse polvos extendiendo es-  
te compuesto con un sólido inerte finamente dividido como-

257266 26



vehículo. Pueden usarse concentraciones de 1 % a 15 %. Si se desea, pueden agregarse pequeñas proporciones de un humectante.

5 Si las proporciones de éstos se aumentan algo, puede prepararse un polvo mojable que contenga de 20 % a 50 % de N-tiocianometilsacarina, de 1% a 5 % de un humectante, 1 % a 5 % de un agente de dispersión y sólido finamente dividido hasta dar 100 %.

10 Para las preparaciones anteriores, pueden usarse sólidos tales como arcillas, talco, pirofilita, tierra de diatomáceas o sílice hidratada. Entre los humectantes útiles figuran sulfonatos de alcarilo, sulfato lauril sódico, sulfosuccinato sódico o alquilfenoxipolietoxietanoles, y compuestos tensioactivos no iónicos semejantes. Entre los agentes dispersantes típicos están los sulfonatos de lignina y los sulfonatos de naftaleno-formaldehído condensados.

15 Pueden usarse también soluciones de N-tiocianometilsacarina, particularmente las que abarcan un emulsificador soluble en disolvente, tal como uno o más agentes tensioactivos no iónicos, de los que son típicos los octilfenoxipolietoxietanoles.

20 Pueden usarse otros agentes pesticidas junto con N-tiocianometilsacarina, incluyendo insecticidas, miticidas y otros fungicidas.

25 Se han realizado evaluaciones de la actividad fungicida de la N-tiocianometilsacarina por el método standard de germinación en placa para determinar fungitoxicidad. Dieron un valor  $ED_{50}$  de 5-10 ppm. contra Alternaria solani y menos de 5 ppm. contra Monolinia fructicola y contra Stemphylium sarcinaeforme.



# 257266

5 El compuesto se ensayó también para su control de la roña tardía sobre tomates en invernadero. En condiciones controladas, las hojas de plantas jóvenes de tomate se rocían con determinados porcentajes del agente que se examina. Se dejan secar las hojas. Luego se rocía sobre las mismas una suspensión tipo de esporas de Phytophthora infestans. Las plantas se mantienen bajo condiciones de incubación. Se hacen recuentos del número de lesiones y se comparan con el número de lesiones producidas sobre plantas de control inoculadas. Partiendo de estos datos, se calcula el ED<sub>50</sub>.

10

En una serie de ensayos, se encontró que la N-tiocianometilsacarina tiene un valor ED<sub>50</sub> de 180. También se observó que este compuesto posee una persistencia notable bajo condiciones de humedad severa, habiéndose encontrado entonces un valor ED<sub>50</sub> de 156.

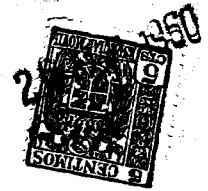
15

Es interesante señalar que se prepararon también N-tiocianoetilsacarina y N-tiocianohexilsacarina. Ninguna de estas sustancias dió señales de acción fungicida práctica. Por ejemplo, la N-tiocianohexilsacarina dió un valor ED<sub>50</sub> mayor de 1000 en el ensayo de germinación en placa, careciendo por tanto de la acción notable del compuesto de esta invención.

20

La presente solicitud que corresponde a la presentada en E. U. A., el 15 de Abril de 1.959, bajo el número 806.434, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25



257266

N O T A

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

5           1. Un método para preparar un nuevo tiocianato orgánico caracterizado por hacer reaccionar un N-halometil-1,2-benzisotiazolin-3-ona-1,1-dióxido con una sal inorgánica de ácido tiociánico, en presencia de un disolvente orgánico volátil, inerte, calentar la mezcla de reacción entre 50º y 125º C., y aislar el producto N-tiocianometil-1,2-  
10           benzisotiazolin-3-ona-1,1-dióxido.

          2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho N-halometil-1,2-benzisotiazolin-3-ona-1,1-dióxido es el derivado clorometilo, bromometilo o yodometilo.  
15

          3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la 2, caracterizado por el hecho de que dicha sal inorgánica de ácido tiociánico es la sal amónica, sódica, potásica o cálcica.  
20

          4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente es miscible con agua, por ejemplo, acetona o un alcohol bajo.  
25

          5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por el hecho de que dicho producto se aísla eliminando dicho disolvente de la mezcla de reacción o precipitando el producto por dilución de la mezcla de reacción con agua.  
30

          6. Un método para preparar medios para combatir los hongos sobre plantas vivas mezclando un fungicida con un -

257266



vehículo para el mismo, caracterizado por el hecho de que dicho fungicida es N-tiocianometil-1,2-benzisotiazolin-3-ona-1,1-dióxido preparado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, y dicho vehículo es un sólido o un líquido.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que dicho vehículo sólido es un sólido inerte finamente dividido, tal como arcilla, talco, pirofillita, tierra de diatomáceas o sílice hidratada.

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que dicho sólido se usa junto con un humectante y/o un dispersante.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que dicho humectante es un agente tensioactivo no iónico, tal como un sulfonato de alcarilo, sulfato de laurilo y sodio, sulfosuccinato sódico o un alquilfenoxipolietoxietanol.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que dicho dispersante es un sulfonato de lignina o un sulfonato de naftaleno-formaldehído condensado.

11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8-10, caracterizado por el hecho de que se mezcla de 20 % a 50 % de N-tiocianometil-1,2-benzisotiazolin-3-ona-1,1-dióxido, 1 % a 5 % de un humectante, 1 % a 5 % de un dispersante, y sólido inerte finamente dividido hasta hacer un total de 100 %.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que dicho vehículo líquido es un líquido inerte, preferiblemente un líquido que es un

257266



367

emulsificador soluble en disolvente.

13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, -  
caracterizado por el hecho de que dicho emulsificador es -  
un agente tensioactivo no iónico tal como un octilfenoxipo  
5 lietoxietanol.

14. Un método para combatir hongos sobre plantas vi-  
vas, caracterizado porque se aplican a dichas plantas me-  
dios preparados de acuerdo con cualquiera de las reivindi-  
caciones 6-13.

15. Un método para preparar un nuevo tiocianato orgá-  
nico.

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

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina  
15 por una sola cara.

Madrid,

26 APR. 1960

Alberto de Eizaburu  
P. P. P.

G.D.S.