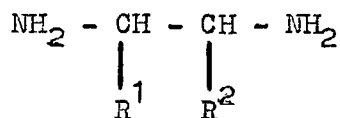


258966



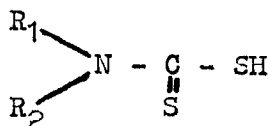
(en la cual M es zinc o calcio, R¹ un radical alifático monovalente y R² un átomo de hidrógeno o un radical alifático monovalente).

5. Otro objeto del invento que aquí se presenta es un método para la preparación de los mencionados compuestos fungicidas a partir de alquilaminas del tipo siguiente:



(en cuya fórmula R¹ y R² tienen el significado definido antes).

10. Las investigaciones llevadas a cabo por Klöpping (Rec. des trav. chim. des Pays Bas, 1951, página 950) han demostrado que la actividad fungicida de sales, ésteres o productos obtenidos por la oxidación de di-N-substitutos del ácido ditiocarbámico



15. es muy elevada cuando R₁ y R₂ son CH₃; en el caso de grupos C₂H₅, los productos son levemente menos activos, mientras que si R₁ y R₂ son derivados alquilo superiores o derivados arilo superiores, el compuesto es prácticamente inactivo.

20. Dimond, Heuberger y Hersfall (Rec. des trav. chim. des Pays Bas, 1951, página 949) informaron en 1943, de la actividad fungicida muy elevada del etilen-bis-ditiocarbamato sódico, mientras que más tarde Heuberger y Manns demostraron que la adición de sales de zinc o de calcio daba al producto una acción fuertemente protectora en cuanto a su persistencia en la superficie de la planta.

25 8 966



en la cual M es zinc o calcio, R¹ un radical alifático mono-
valente y R² un átomo de hidrógeno o un radical alifático
monovalente.

5. Como resulta evidente de la anterior fórmula (A), la
peticionaria ha hallado la posibilidad de obtener productos
dotados de una cadena alifática con más de dos átomos de car-
bono y cuya actividad fungicida puede compararse a la del
etilen-bis-ditiocarbamato de zinc, con tal de que dos grupos
amínicos estén enlazados a dos átomos adyacentes de carbono.
10. La Tabla que sigue muestra los datos biológicos del etiletilen-
-bis-ditiocarbamato de zinc, que es un compuesto incluido en
la fórmula general (A), comparados con los del etilen-bis-di-
titiocarbamato de zinc:

15. Tabla No. 1. Actividad fungicida del etiletilen-bis-ditiocarbamato
de zinc (Fórmulas A, B, C) comparada con la actividad
del etilen-bis-ditiocarbamato de zinc.

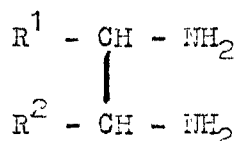
PRODUCTOS	Porcentaje de superficie atacada por Peronospera				DL 95 p.p.m.
	150 p.p.m.	75 p.p.m.	37.5 p.p.m.	18.75 p.p.m.	
Etilen-bis-ditiocar- bamato de zinc	0.12 (7)	4.69 (6)	19.37 (7)	46.99 (5)	72
Fórmula A		0.15 (2)	1.19 (3)	2.57 (2)	21
Fórmula B		0.025 (2)	1.95 (3)	12.79 (2)	27
Fórmula C		0.02 (2)	0.16 (3)	4.13 (2)	18

258966



Las cifras entre paréntesis representan el número de datos obtenidos en cada ensayo aislado, a base de los cuales se han calculado los porcentajes promedios de encima.

- 5. Otra particularidad del invento que aquí se presenta es relativa a la preparación de compuestos comprendidos en la fórmula general (A) por reacción de alquilaminas de la fórmula general



- 10. (en la cual R¹ es un radical alifático monovalente y R² un átomo de hidrógeno o un radical alifático monovalente) con CS₂, NaOH o bien NH₄OH y una sal soluble de zinc o de calcio.

- 15. La diamina se hace reaccionar con CS₂ a temperatura de 30 a 40°C, y a esta mezcla se agregan NaOH o NH₄OH y por último las sales solubles de Zn o Ca. También puede seguirse otro orden para la introducción de los reactivos: se prepara una mezcla de CS₂ y NH₃ y se agrega luego a ella la diamina, etc.

- 20. Los radicales alifáticos R¹ y R² imparten a veces a la mezcla de bis-ditiocarbamato de zinc propiedades hidrófobas que impiden que el compuesto se disperse uniformemente en el agua.

Este inconveniente desaparece agregando agentes humectantes (por ejemplo, 3% de laurilsulfonato sódico) al fungicida.

EJEMPLO 1.

- 25. El 1,2-dicloropropano obtenido por cloración aditiva de propileno se hace reaccionar en una solución acuosa de amoníaco al 70%, en la proporción de 25-50 de NH₃ por cada



258966

- mol de derivado dicloro. La 1,2-propilendiamina (punto de ebullición, 119 a 125°C) se separa por destilación fraccionada del producto bruto anhidro que contiene 10% de impurezas compuestas por poliaminas y residuo. 222 g de 1,2-propilendiamina (3 moles) en 1760 cc. de H₂O (96,6 moles) se hacen reaccionar con 480 g de sulfuro de carbono (6,3 moles) en un matraz de 5 litros provisto de agitador y mantenido a 35°C. La adición CS₂ a la amina se efectúa en unos 45 minutos. En presencia de un indicador y mientras se controla durante todo el tiempo el pH de la mezcla reaccional con pruebas de contacto, a fin de mantener un pH de 7 a 8, se agregan 102 g de NH₃ (6 moles) diluidos en agua, para obtener una solución al 30%. Eventualmente se añade un exceso de amoníaco hasta alcanzar un pH de 7. Luego se vierte la solución dentro de un cilindro hecho de cerámica esmaltada, con una capacidad de 14 litros y provisto de un agitador rápido y sólido. Luego se agregan durante 45 minutos, a una temperatura de 30 a 35°C, 409 g de ZnCl₂ (3 moles) diluido en 1,200 cc. de H₂O y a continuación se diluye la suspensión con 9 litros de agua. Se obtiene así un producto bruto, que tiene un peso casi teórico y contiene aproximadamente el 91% de substancia activa.

EJEMPLO 2.

- El 1,2-diclorobutano obtenido a base de buteno-1 por cloración aditiva se hace reaccionar como en el Ejemplo precedente. El producto bruto anhidro, después de sometido a fraccionamiento, tiene una concentración de 1,2-butilendiamina de más del 90%.

El porcentaje de substancia activa en el etililen-bis-ditiocarbamato de zinc es aproximadamente del 90 al 92%.

30. EJEMPLO 3.

= 7 =

A-258908



Se efectúa la operación con buteno-2 en las condiciones antes indicadas.

Los resultados obtenidos son los mismos.

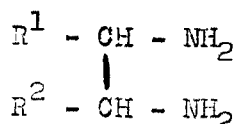
5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 10.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana Nº 10 089, del 17 de Junio de 1.959.

15. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos fungicidas a base de bis-ditiocarbamatos, caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar alquilaminas del tipo



en las cuales R^1 es un radical alifático monovalente y R^2 un átomo de hidrógeno o un radical alifático monovalente, con CS_2 , NH_4OH o bien $NaOH$ y una sal soluble de cinc o calcio.

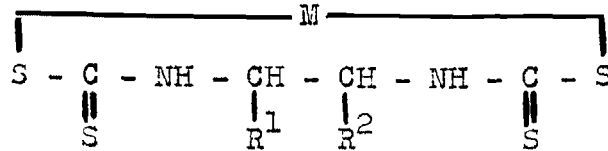
20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los elementos bis-ditiocarbamatos son alquil-bis-ditio-

258966

15

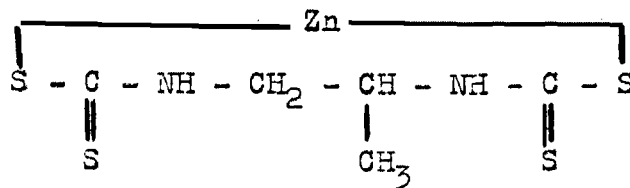


carbamatos comprendidos en la fórmula general

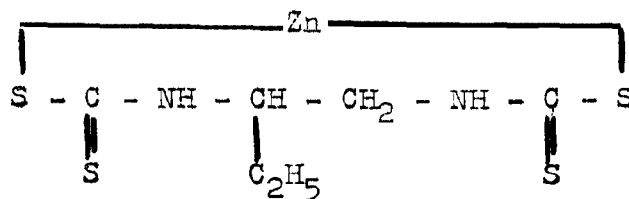


(en la cual R¹ es un radical alifático monovalente, R² un átomo de hidrógeno o un radical alifático monovalente y M es cinc o calcio) y dotados de gran actividad fungicida.

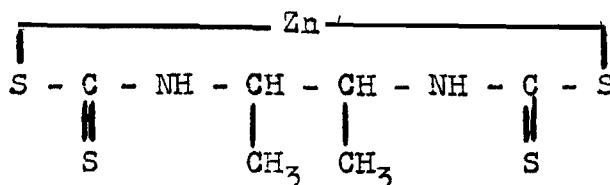
5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los elementos bis-ditiocarbamatos son el metiletilen-bis-ditiocarbamato de cinc de fórmula siguiente:



10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los elementos bis-ditiocarbamato son etiletilen-bis-ditiocarbamato de cinc dotado de la fórmula siguiente:



5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los elementos bis-ditiocarbamato son el dimetiletilen-bis-ditiocarbamato de cinc dotado de la fórmula siguiente:



258966

15



6. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 5, en el cual la alquilamina se hace reaccionar primeramente con bisulfuro de carbono, el NaOH o NH_4OH añadido y por último la sal de cinc o de calcio.

5. 7. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 5, en el cual la alquilamina se trata con una mezcla de bisulfuro de carbono y amoníaco y la sal de cinc o de calcio añadida.

10. 8. Procedimiento para la preparación de compuestos fungicidas a base de bis-ditiocarbamatos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve páginas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 15 de junio de 1.960.

15. MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

MONTECATINI

tr: sb

R/pp.