

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 6406-Spanien.
=====

273284

27 DIC



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de sales fungicidas ácido carbamínicas ".

=====

Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AG. entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

De la patente americana 2317765 se conocen las sales ácido alquileno-bis-dotiocarbamínicas que se destacan por un buen efecto fungicida. Entre otros se describe en esta patente que se obtiene un compuesto de buena eficacia del tipo arriba indicado

273284



partiendo de diamina propilénica, sosa caústica y sulfuro de carbono.

5. En el trabajo de Raymond W. Barratt y James G. Horsfall, Connecticut Agricultural Experiment Station, New Haven, Boletin 508 - Junio 1947 "Fungicidal Action of Metallic Alkyl Bisdithiocarbamates" se describe además, en la página 7, la sal sódica del ácido iso-propileno-bis-ditiocarbamínico y de la tabla en la página 9 se desprende que la sal sódica del ácido etileno-bis-ditiocarbamínico es un múltiplo de veces más eficaz que la sal sódica del ácido isopropileno-bis-ditiocarbamínico.

10. Se ha descubierto ahora que la sal del cinc y manganeso ácido iso-propileno-bis-ditiocarbamínica, especialmente en comparación con los compuestos descritos en la patente americana arriba indicada, se destacan por una eficacia especialmente buena. La eficacia de este compuesto isopropilénico es un múltiplo de veces superior que todos los compuestos de propileno normales mencionados en la patente antedicha.

15. Se ha de considerar como especialmente sorprendente, que las sales de cinc y manganeso del ácido iso-propileno-bis-ditiocarbamínico posean estas propiedades extraordinarias, esto ante todo porque de la publicación arriba mencionada de Raymond W. Barratt y James G. Horsfall se conocía que las condiciones se encuentran al revés en las sales sódicas.
- 20.
- 25.
- 30.



273284

La obtención de los compuestos a emplear según la presente invención se efectúa en forma en principio conocida, es decir, por reacción de 1,2-propileno-diamina con sulfuro de carbono, preferentemente en presencia de hidróxido de alcali respectivamente, amonio y ulterior reacción con las sales de cinc respectivamente, manganeso.

5.

Los compuestos a emplear según la presente invención son eficaces ante todo contra los parásitos fungosos y contra los cuales se aplicaban los hasta ahora usuales sales ditiocarbámicas, es decir, ante todo contra la *Phytophthora infertans*, *Cladosporium fulvum* ó *Alternaria solani* en tomates y patatas, contra *Peronospora* (= *Plasmopara viticola*) en la vides, *Venturia inaequalis* en las frutas de pepitas así como contra provocadores de enfermedades fungosas similares en otras plantas.

10.

15.

Los compuestos a emplear según la invención se aplican en forma conocida en principio, es decir, preferentemente en conexión con medios alargadores o diluyentes adecuados sólidos ó líquidos, en caso dado en presencia de emulsionadores o reticuladores adecuados. Preferentemente se utilizan los compuestos en dilución acuosa junto con emulsionadores no ionógenos y/o reticuladores así como, en caso dado, de un material auxiliar formulante sólido inerte.

20.

25.

Es posible su empleo con otros fungicidas y/o insecticidas.

30.

A continuación se describe brevemente



la obtención de los compuestos a emplear según la presente invención.

5. En 1,87 l de agua se disuelven 0,255 kg de diamina 1,2-propilénica. Se dejan gotear a ello 0,55 kg de sulfuro de carbono. A continuación se agregan 0,555 kg de sosa caústica al 46%.

La solución (0,833 kg al 100%) se sigue reaccionando:

10. a) con una solución de sal de cinc (sulfato de cinc).

Rendimiento: 0,900 kg de metilo-etileno-bis(ácido ditiocarbamínico)-cinc con un contenido del 87,2% (según CS² dissociable).

15. b) con una solución de sal de manganeso II (sulfato de manganeso)

Rendimiento : 0,426 kg de metilo-etileno-bis(ácido ditiocarbamínico)-manganeso con un contenido del 51,7% (según CS² dissociable).

20. c) con una solución de sal de manganeso-cinc (8:2) (sulfato de manganeso y sulfato de cinc)

Rendimiento: 0,705 kg de precipitación mixta de metilo-etileno-bis(ácido ditiocarbamínico)-manganeso/cinc (aproximadamente 8:2) con un contenido de 43,7% (según CS² dissociable)

25. Los compuestos a emplear según la presente invención se pueden obtener, según una forma de obtención preferente, directamente del dicloruro propilénico, tal y como se desprende de la siguiente breve instrucción para su obtención:

30. 37,7 g de dicloruro propilénico y 396,0 g de solución



5. del amoniaco al 35,8% (NH OH) se reaccionan en el autoclave durante 32 horas a 78-80^o agitando, hasta que desaparezca el cloruro propilénico. La solución se concentra en vacío hasta secar y el residuo se recibe en 210 ml de agua.

10. A esta solución acuosa se agregan a 38-40^o (manteniendo un pH inferior a 10) en unas 8 horas, 80 g de sosa caústica al 46% y 54 g de sulfuro de carbono. xD. Después de agregar algo de tierra infusoria se aspira la solución. Esta solución se mezcla con una solución acuosa de sulfato de cinc y la sal de cinc precipitada se aspira y se seca.

15. Rendimiento : 50 g al 85% (seg. CS disociable) de metilo-etilo-bis(ácido-ditiocarbamínico)-cinc.

En lugar del cloruro propilénico puro se puede emplear asimismo un producto secundario cloruro propileno de la química de petróleo.

20. En el siguiente ejemplo sean explicadas con más detalle las propiedades de los compuestos a emplear según la presente invención.

E j e m p l o

25. En la tabla siguiente se comparan en forma comparativa las eficacias de la sal de cinc del ácido isopropileno-bis-ditiocarbamínico, a emplear según la presente invención, con aquellas del ácido propileno-bis-ditiocarbamínico, del ácido etileno-bis-ditiocarbamínico y del ácido tetrametileno-bis-ditiocarbamínico.

30. En el efecto agudo es en todos los hon-

gos comprobados el compuesto según la presente invención claramente superior al cinc-etileno-bis-ditiocarbamato. Es digno de destacar la resistencia a la lluvia considerablemente elevada de un polvo rociado del compuesto a emplear según la presente invención, que sorprendentemente sobrepasa a una preparación obtenida de igual forma con cinc-etileno-bis-ditiocarbamato.

5. Especialmente llamativo es el elevado efecto de comparación con el cinc-etileno-bis-ditiocarbamato contra la Peronospora en las vides. Especialmente sorprendente es también el efecto contra la Erysiphe en los pepinos. Del cinc-etileno-bis-ditiocarbamato es conocido que, después de larga aplicación directa, fomenta el ataque por la Erysiphe.

10. De la tabla se desprende claramente que el compuesto isopropilénico es muy superior al compuesto etilénico, propilénico y también el compuesto tetrametilénico.

15. 20.

27



| Compuesto | Hongo de ensayo | Nivel ción 0,1% |
|--|-------------------------|---------------------------|
| Cinc-isopropileno-bis-ditiocarbama- to | Phythophtora en tomates | |
| Cinc-etileno-bis-ditiocarbamato | " | |
| Cinc-isopropileno-bis-ditiocarba- mato como polvo rociado al 75% suspendido en agua con emulsionador: usual en el mercado (Eter nonilfe- nol-poliglicólico) (A) | " | |
| Cinc-etileno-bis-ditiocarbamato como polvo rociado al 75% suspen- dido en agua con emulsionador usual en el mercado (Eter nonilfenil- poliglicólico) (B) | " | |
| A | Peronospora en vides | |
| B | " " | |
| A | Cladosporium en tomates | |
| B | | |
| A | Alternaria en tomates | |
| B | | 0 |
| A | Erysiphe en pepinos | 53 |
| B | | |



273234

Nivel de ataque en una concentración de material activo (en comparación con un control sin tratar = 100)

yo

| | 0,1% | 0,025% | 0,0125% | 0,0062% | 0,0031% | 0,00156% |
|--|------|--------|---------|---------|---------|----------|
|--|------|--------|---------|---------|---------|----------|

ates

0 1

37 65

1 2

17 43

0 0
2 41

3 8

tes

18 63

0 0

1 12

0

53



| Compuesto | Ensayo de rociamiento | |
|--|-------------------------|------------|
| | Hongo de ensayo | Sin rociar |
| Cinc-isopropileno-bis-ditiocarbamato como polvo de rociado al 75% suspendido en agua con emulsificador usual en el mercado (Eter nonilfenol-poliglicólico) | Phytophthora en tomates | 0,2 |
| Cinc-etileno-bis-ditiocarbamato como polvo de rociado al 75% suspendido en agua con emulsificador usual en el mercado (Eter nonil-fenil-poliglicólico) | " | 3 |
| Control sin tratar | | |

273284



Rociado 6 veces en intervalos de 24 h. cada vez con 6,25 mm

0,09% (1000 l/ha = 0,9 kg/ha)

14

0,18% (1000 l/ha x 1,8 kg/ha)

30

100



| Compuesto | Hongo de ensayo |
|--|-------------------------|
| : Cinc-isopropileno-bis-ditio- : carbamato | Phytophthora en tomates |
| : Cinc-etileno-bis-ditiocarpa- : mato | " |
| : Cinc-propileno-bis-ditiocarpa- : bamato | " |
| : Cinc-isopropileno-bis-ditio- : carbamato : Fórmula al 75% | " |
| : Cinc-etileno-bis-ditiocarpa- : bamato : Fórmula al 75% | " |
| : Cinc-propileno-bis-ditiocarpa- : bamato : Fórmula al 75% | " |
| : Cinc-isopropileno-bis-ditio- : carbamato | " |
| : Cinc-etileno-bis-ditiocarpa- : mato | " |
| : Cinc-tetrametileno-bis-ditio- : carbamato | " |
| : Cinc-isopropileno-bis-ditio- : carbamato : Fórmula al 75% | Phytophthora en tomates |
| : Cinc-etileno-bis-ditiocarpa- : mato : Fórmula al 75% | " |
| : Cinc-tetrametileno-bis-ditio- : carbamato : Fórmula al 75% | " |
| : Control sin tratar | |

273284



Cociente de ataque en una concentración de material activo de

0,1% 0,025% 0,0125% 0,0062% 0,0031%

| | | | |
|----|----|----|----|
| - | - | 8 | 18 |
| 4 | 17 | 43 | |
| 29 | 44 | 75 | |
| - | 2 | 6 | |
| 4 | 37 | 65 | |
| 5 | 43 | - | |
| - | 8 | 18 | |
| 4 | 17 | 43 | |
| 37 | 39 | 60 | |
| - | 2 | 6 | |
| 4 | 37 | 65 | |
| 13 | 54 | - | |

100

27
273284



- En el caso de *Phytophthora infestans*, *Alternaria solani* y *Cladosporium fulvum* se rocian plantas de tomates jóvenes de la clase "Bonny Best", en el estado de 4 hasta 5 hojas, con los preparados en
5. emulsión acuosa (Materia activa) respectivamente, en suspensiones acuosas (Fórmula de polvo de rociado). Después de haber dejado secar las plantas durante 24 horas se recubren con suspensiones de esporas de los hongos arriba mencionados y en una cámara
10. de humedad se ponen con una humedad del aire del 100%. después del periodo de incubación (distinto en las distintas clases de hongos) se comprueba el ataque mediante valorización de las distintas hojitas con valores de 0 (libre) hasta 5 (hoja atacada en toda
15. la superficie respectivamente, destruida por el hongo) y el nivel del ataque se expresa en proporción con el control sin tratar, cuyos valor de ataque se pone como 100.

- En el caso de la *Peronospora* (*Plasmopara viticola*) en vides se inoculan vides en macetas jóvenes, de la clase Mueller-Thungau, 24 horas después de la aplicación de los preparados, en forma similar a como arriba descrito para los tomates, con esporas del hongo. La valorización se efectúa en
20. forma análoga a la de los tomates.
- 25.

- En el caso de *Erysiphe* en pepinos se cubren plantas de pepinos jóvenes en el estado de 4 hojas (Clase "Beste von Allen") 24 horas después del tratamiento con los preparados, con conidios del hongo seco y se dejan en el invernadero bajo una hume-
- 30.



273284

dad de 70 - 80%. La evaluación se efectúa evaluando las hojas en forma similar a como descrito para los tomates.

Comprobación de la solidez a la lluvia

5. (Ensayo de rociado)

Plantas de tomates (Clases Bonny Best) con 6 hojas se rocian con las cantidades de caldo por unidad de superficie mencionada. Después de socar 24 horas en el invernadero se efectúa el primer ro-

10. ciado. Las plantas se rocian sobre una mesa giratoria durante 9 minutos con agua destilada desde dos toberas desde arriba en posición inclinada y desde abajo en posición inclinada, donde, por la gran cantidad de aire empleada para el rociado, se

15. mueven fuertemente las hojas de las plantas. Este rociado se efectúa en intervalos de 24 horas, mientras las plantas están en el invernadero en total 6 veces. Con cada rociado se administran 6,25 mm de lluvia de manera que después de 6 rociados han recibido

20. 37,5 mm de lluvia. Del mismo material de plantas se forman después del rociado con las mismas cantidades de preparado, controles sin rociar. Después de 24 horas del último rociado se inoculan todas las plantas, sin rociar y sin tratar, conjuntamente con una

25. suspensión de esporas de *Phytophthora infestans* en la cámara de humedad. La valorización se efectúa como descrito más arriba para los tomates.



273284

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 28 de diciembre de 1960 nº F 32. 859 IVa/45, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: " PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE SALES FUNGICIDAS ACIDO CARBAMINICAS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento de obtención de sales ácido carbaminicas, caracterizado por comprender la disolución en agua de diamina 1,2-propilénica, seguida de una adición, por goteo, de sulfuro de carbono, agregando a todo ello sosa caústica.
20. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado por comprender la adición de una solución de sal de zinc, preferentemente sulfato de zinc, para la obtención de metilo-etilo-bis(ácido-ditiocarbamínico)-zinc.
25. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por comprender la adición de una solución de sal de zinc, preferentemente sulfato de zinc, para la obtención de
- 30.

210204



metilo-etilo-bis-(ácido ditiocarbámico)-manganeso.

5. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por comprender la adición de una solución de sal de manganeso y zinc, para la obtención de metilo-etileno-bis-(ácido ditiocarbámico)-manganeso/zinc.

10. 5ª.- Procedimiento de obtención de sales ácido carbámicas, caracterizado por comprender el tratamiento de dicloruro propilénico con una solución de amoníaco, en autoclave durante unas 32 horas a una temperatura aproximadamente comprendida entre 70º y 80º, hasta la desaparición del dicloruro propilénico; concentrándola hasta secarla y disolviéndola en una determinada cantidad de agua para mezclarla con sosa cáustica y sulfuro de carbono; por último ésta solución se mezcla con otra acuosa de sulfato de zinc, aspirando y secando la sal precipitada de este metal.
- 15.

20. 6ª.- Procedimiento de obtención de sales ácido carbámicas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AG.

27 DIC 1934