

29 MAY. 1963

P- 24.090

Sulphoxides III  
Case 298  
ACC/GHK



**284909**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 7 de Febrero de 1963, con el nº 284.909

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

á nombre de BOOTS PURE DRUG COMPANY LIMITED, entidad  
británica, establecida en : Station Street, Nottingham,  
Inglaterra, por:

" UN METODO PARA REPRIMIR EL DESARROLLO DE HONGOS EN UNA  
COSECHA "

---

Este invento se refiere a composiciones fungicidas  
y a métodos para combatir los hongos.

En esta Memoria descriptiva, la denominación "fun-  
gicida" no tiene su significación estrictamente cientí-  
ca sino que indica "capaz de controlar el desarrollo de  
hongos".

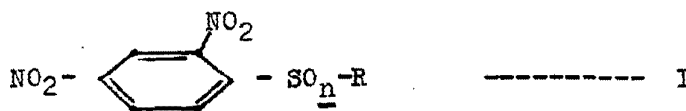
Los hongos patógenos vegetales pueden causar en mu-  
chos casos considerables pérdidas en las cosechas agríco-  
las y hortícolas, utilizándose corrientemente muchos com-  
puestos para combatir dichos hongos con el fin de dismi-



nuir estas pérdidas. Sin embargo, los compuestos de que se dispone en la actualidad no son en modo alguno totalmente adecuados, debido a la gran variación de cosechas y hongos patógenos para las mismas, y, como consecuencia, continúa la búsqueda de fungicidas más eficaces. A pesar del gran número de trabajos de investigación y experimentación que se han realizado en este sentido, no es posible predecir el valor de compuestos no ensayados como fungicidas agrícolas y hortícolas. El hecho de que los fungicidas no deban influir de modo desfavorable sobre las cosechas aumenta considerablemente la dificultad de conseguir productos satisfactorios.

Un objeto del presente invento es proporcionar nuevas composiciones fungicidas y métodos para combatir el desarrollo de hongos patógenos para las cosechas agrícolas y hortícolas. Otro objeto importante más del invento es proporcionar nuevas composiciones fungicidas que reúnen actividad fungicida elevada de amplio espectro con baja fitotoxicidad, y baja toxicidad para los mamíferos.

De acuerdo con una característica del presente invento, se proporcionan composiciones fungicidas que comprenden un compuesto de la fórmula general I



donde  $n$  representa 1 ó 2 y (a), cuando  $n = 1$ , R representa un radical seleccionado de alcoholito con 5-7 átomos de carbono, cicloalcoholito, fenilalcoholito-

284909



lo, fenilalcohilo en el que el núcleo fenilo contiene 1 o más sustituyentes seleccionados entre átomos de halógeno y grupos nitro, fenilo y fenilo que contiene uno o más sustituyentes seleccionados entre átomos de halógeno, grupos nitro, alcohilo, alcoxi y alcoxicarbonilo (b), cuando  $n = 2$ , R representa un radical seleccionado entre alcohilo, metilo halogenado, propilo halogenado, cicloalcohilo, fenilalcohilo y fenilalcohilo en el que el núcleo fenilo contiene uno o más sustituyentes seleccionados entre átomos de halógeno y grupos nitro; en asociación con un coadyuvante fungicida inerte.

Los compuestos de la fórmula general I anterior son, o bien sulfóxidos ( $n = 1$ ) o bien sulfonas ( $n = 2$ ), conteniendo estos compuestos los grupos  $-S^{\overset{O}{\parallel}}$  y  $-S^{\overset{O}{\parallel}}_2$  respectivamente. A menos que se definan de otro modo, los términos "alcohilo" y "cicloalcohilo" usados en la definición de los compuestos de fórmula general I se sobreentiende que aluden a los radicales que contienen hasta 7 átomos de carbono.

Hemos encontrado que los compuestos de fórmula general I poseen elevada actividad fungicida frente a una gran variedad de hongos que son patógenos para cosechas hortícolas y agrícolas, y que estos compuestos son virtualmente no fitotóxicos para una gran variedad de cosechas. Así, por ejemplo, son fungicidas contra especies de Venturia, de Phytophthora, géneros de la familia Peronosporáceas, especies de Cla-  
dosporium, Alternaria, Septoria, Botrytis, Scleroti-



nia y Gloeosporium, y sustancialmente no fitotóxi -  
cos frente a manzanas, peras, tomates, patatas, vi-  
des, apio, habas, judías francesas, y rosales. Se -  
gún esto, son de utilidad para el tratamiento de  
5 plagas tales como la roña del manzano (Venturia inae-  
quealis), la roña de la pera (Venturia pirina), el  
hongo de la patata (Phytophthora infestans), el  
mildíu belloso (Plasmopora viticola) sobre vides,  
y el hongo temprano (Alternaria solani) de las pa-  
10 tatas, la mancha de la hoja del apio (Septoria apii),  
la mancha chocolate (Botrytis fabae) sobre habas, el  
hongo pardo (Sclerotinia fructicola) de frutos con  
hueso, el moho de hoja del tomate (Cladosporium ful-  
vum) y hongo amargo de manzanas, y la grangrena de  
15 frutales (Cladosporium perennans). Esta lista se da  
a título de ejemplo sólomente y no limita el inven-  
to.

El término "coadyuvante fungicida inerte" uti-  
lizado en esta Memoria descriptiva debe interpretar-  
20 se como referido a cualquier diluyente o vehículo que  
pueda usarse para la formulación de compuestos fungi-  
cidas para el tratamiento de cosechas hortícolas y  
agrícolas o sobre el terreno en que se están desa -  
rrollando o se van a desarrollar las cosechas. Entre  
25 los coadyuvantes típicos figuran agentes disperantes,  
agentes emulsificantes, humectantes, polvos para es-  
polvoreado sólidos, propulsores volátiles y composi-  
ciones inflamables de combustión lenta.

Las composiciones del invento pueden adoptar  
30 diversas formas e incluyen polvos para espolvorear

284909



dispersiones, emulsiones, humos y aerosoles. En particular las dispersiones y las emulsiones pueden suministrarse al consumidor como tales y a la concentración requerida de material activo, o bien pueden 5 suministrarse como composiciones primarias que requieren la adición de agua, bien sea para diluirlas a la concentración deseada de ingredientes activo o realmente para formar la dispersión o la emulsión. El invento incluye tanto las composiciones primarias 10 como las composiciones finales.

La concentración del ingrediente activo en las composiciones primarias que pueden proporcionarse para la preparación de cualquiera de las formas en que pueden usarse las composiciones del presente invento puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, la cantidad de material activo 15 presente en un polvo dispersable finamente molido puede estar limitada a menos de 50%, si el material activo tiene un punto de fusión relativamente bajo y tiende a fundir en el proceso de molienda y 20 mezclado. Por otra parte, si tiene un punto de fusión relativamente alto, puede prepararse satisfactoriamente un polvo dispersable que contenga hasta 90% o más del material activo. Las restricciones 25 que dependen de las propiedades físicas del ingrediente activo son aplicables también en el caso por ejemplo, de soluciones y emulsiones, etc. Al preparar las composiciones primarias, hay que tener en cuenta la practicabilidad de hacer mezclas muy 30 concentradas, es decir, mezclas que contengan has-

284909



ta 90% o más del material activo, ya que, como es lógico, conviene suministrar al consumidor una mezcla que tenga una concentración lo más elevada que sea posible. Sería antieconómico aplicar las composiciones primarias en sus formas concentradas, siendo preferible aplicar mezclas que contengan menos de 20% del material activo. Para aplicaciones muy ligeras, pueden usarse mezclas que contengan 0,001% del ingrediente activo, pero, generalmente, las composiciones preferidas para aplicación en el campo contienen desde 0,05 a 10% del ingrediente activo.

Quando se suministran composiciones del presente invento en forma de polvos para espolvorear, comprenden uno o más de los compuestos activos que tienen la fórmula general I precedente, íntimamente mezclados con un diluyente sólido pulverizado, conteniendo la mezcla hasta 90%, peso/peso, del componente activo.

En forma de dispersiones, las composiciones del presente invento comprenden esencialmente uno o más de los compuestos activos que tienen la fórmula general anterior dispersados en un medio acuoso. Conviene suministrar al consumidor una composición primaria que puede diluirse con agua para formar una dispersión que tenga la concentración deseada; la composición primaria puede estar en cualquiera de las formas siguientes.

Puede proporcionarse como polvo dispersable que comprende el ingrediente activo y un agente de

284909



suspensión o de dispersión cuyo polvo forma una dis-  
persión cuando se mezcla con agua.

5 En otra forma, la composición primaria puede proporcionarse como solución del ingrediente activo en un disolvente miscible con agua, p. ej: acetona, con un agente de dispersión, cuya solución forma una dispersión cuando se diluye con agua.

10 Otra composición primaria comprende un compuesto activo que tiene la fórmula general anterior en forma de un polvo finamente molido unido con un agente de dispersión e íntimamente mezclado con agua para dar una pasta o crema que forma una dispersión cuando se diluye con agua.

15 La crema o pasta antes mencionada que comprende un ingrediente activo finamente molido puede añadirse a una emulsión de aceite en agua para dar todavía otro tipo de composición primaria que es una dispersión del compuesto activo en una emul-  
sión acuosa de aceite, que puede luego diluirse  
20 con agua antes del uso.

25 Las composiciones del presente invento que se suministran como emulsiones constan esencialmente de uno o más de los compuestos activos que tienen la fórmula general anterior disueltos en un disolvente que se convierte en una emulsión en presencia de un agente emulsificante con agua. Puede formarse una emulsión de la concentración deseada a partir de una composición primaria, y la composición primaria puede estar en una de las  
30 formas siguientes.

284909



Puede suministrarse como emulsión de reserva concentrada que comprende un ingrediente activo que tiene la fórmula general anterior en combinación con un agente emulsificante, agua y un disolvente orgánico, por ejemplo xileno u otro disolvente aromático con límites de ebullición entre 80 y 300°C.

Otra composición primaria adecuada para la preparación de emulsiones puede estar constituida por el ingrediente activo en un disolvente orgánico y mezclarse con un agente emulsificante de manera que se forme una emulsión cuando se diluya con agua la composición primaria.

Las composiciones aerosol del presente invento incluyen (1) una solución de un ingrediente activo en un disolvente volátil, tal como acetona, junto con, (si se desea), una pequeña cantidad de un aceite no volátil, tal como un aceite vegetal y (2) una solución de un ingrediente activo en un disolvente aromático de alto punto de ebullición; si la solubilidad del ingrediente activo en este disolvente es pequeña, puede ser necesario agregar un disolvente suplementario, tal como ciclohexano o acetona. Tales composiciones se dispersan fácilmente como aerosoles, bien sea por medios mecánicos o incorporando en ellas un propulsor volátil, tal como Freon (mezcla de clorofluoroderivados de metano y etano).

Las composiciones adecuadas para la producción de humos fungicidas comprenden un compuesto de la fórmula general I anterior en unión con una composición



inflamable de combustión lenta, de manera que se  
origine un humo que contenga el ingrediente acti-  
vo al encender la composición, Así, por ejemplo,  
tales composiciones pueden contener un combusti-  
5 ble, por ejemplo, sacarosa, una fuente de oxígeno,  
por ejemplo, clorato potásico, y un amortigua-  
dor, por ejemplo caolín, para controlar la velo-  
cidad de combustión

Además de los ingredientes ya mencionados,  
10 las composiciones del invento pueden contener tam-  
bién otras sustancias corrientemente usadas en es-  
ta técnica, cuya función puede ser facilitar el ma-  
nejo de las composiciones o mejorar su utilidad.  
Por ejemplo, puede usarse un diluyente inerte tal  
15 como caolín en la formulación para la preparación  
de un polvo dispersable, con el fin de facilitar  
el mezclado de los componentes y proporcionar su-  
ficiente volumen para mezclar con agua. Como otro  
ejemplo adicional, las composiciones destinadas a  
20 dilución con agua antes de aplicación pueden con-  
tener también un humectante, para asegurar una co-  
bertura satisfactoria de las hojas de las plantas  
o árboles que se hayan de tratar. Asimismo, cuan-  
do se preparan polvos puede añadirse un lubrican-  
25 te, tal como estearato magnésico, a la mezcla pa-  
ra favorecer el mezclado más fácil de los componen-  
tes y al mismo tiempo asegurar que el producto fi-  
nal tiene propiedades de movimiento suelto. Pueden  
incluirse también en las composiciones del inven-  
30 to los "aglutinantes" corrientes, tales como al -

284909



cohyl polivinílico, materiales coloides, p.ej. ácido silícico, bentonita, caseína, etc., con el fin de mejorar la persistencia del fungicida después de aplicación.

5 Las composiciones anteriormente descritas en las que los ingredientes activos se encuentran en forma sólida, p.ej: polvos para espolvorear y polvos dispersables, deben contener preferiblemente los ingredientes activos en forma de partículas muy finas; la mayoría de las partículas, del orden de 95% por lo menos, deben ser menores de 50u, siendo aproximadamente 75% de ellas de 5- 20u. Los coadyuvantes corrientemente empleados en tales composiciones son generalmente de este tamaño de partícula o menor. Las composiciones en cuestión pueden prepararse por medio de equipo de molienda corriente, por ejemplo, molino de martillos.

10

15

Pueden incorporarse en las composiciones del invento, antes de aplicación a las plantas, otros insecticidas y fungicidas, tales como DDT, hexacloruro de benceno, dinocap, dinoseb dimetacrilato, y azufre.

20

Según otra característica adicional del invento, se proporciona un procedimiento para combatir el desarrollo de hongos sobre una cosecha que comprende tratar un material seleccionado de la cosecha y el terreno en que se está desarrollando la cosecha, con una cantidad efectiva des de el punto de vista fungicida, de un compuesto

25

30

284909

25



de la fórmula general I anterior. En esta Memoria descriptiva, el término "cosechas" incluye plantas agrícolas y hortícolas bien sea en su fase de desarrollo o en su fase latente.

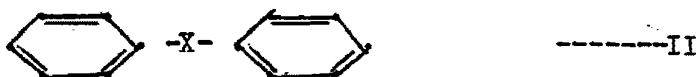
5                   El método de empleo de las composiciones del invento depende de muchas variables, tales como el hongo que se quiera combatir en cada caso particular, la gravedad de la infección, la especie de cosecha que se haya de tratar y su ambiente, el tamaño de las plantas o árboles, etc.,  
10                   influyendo dichas variables en la dosis de aplicación. La variación del método de aplicación y la dosis de aplicación son bien conocidas en la técnica del control de hongos por medios químicos y, además, se conoce el hecho de que es imposible definir dosis absolutamente rígidas que se adapten a todas las circunstancias. Sin embargo, en general, la aplicación de las composiciones del invento a dosis equivalentes a aproximadamente,  
15                   0,090 kg.- 45,35 kg. de ingrediente activo por cada 0,4047 Ha. da resultados satisfactorios. Para aplicación al follaje, serán suficientes en general las dosis de 0,090 kg- 3,62 kg. de ingrediente activo por cada 0,4047 Ha. en forma de rociado. Para el control de muchos hongos del follaje, tal como por ejemplo Venturia inaequalis, suelen bastar las dosis de 0,226 kg-0,907 Kg, de ingrediente activo por cada 0,4047 Ha. en forma de rociado. Normalmente, las dosis de aplicación de polvo para espolvorear serán mayores, es decir,  
20  
25  
30



dentro de los límites arriba mencionados de 0,090 kg-45,35 kg/0,4047 Ha.

Los compuestos de fórmula general I que, según se ha encontrado, poseen un valor extraordinario como fungicidas para uso en agricultura y horticultura, contienen todos un núcleo 2,4-dinitrofenilo, unido a un grupo sulfóxido o a un grupo sulfona. Estas características parecerían necesarias para actividad fungicida elevada, como se verá al comparar los resultados de experimentos que se describen más adelante utilizando compuestos de fórmula general I y una selección representativa de compuestos estrechamente relacionados que caen fuera del alcance del invento. La naturaleza del radical R, que está unido al grupo sulfóxido o sulfona, influye adicionalmente en el valor de los compuestos como fungicidas vegetales; fuera de las definiciones de R en la fórmula general I según se ha descrito anteriormente, disminuye la actividad fungicida y/o aumenta de modo evidente la fitotoxicidad para las cosechas, como se verá por un estudio de los resultados experimentales que se describen más adelante.

Por la patente suiza Nº 262 191, se sabe que los compuestos difenílicos de la fórmula general



donde X representa azufre o un grupo que contenga azufre, p.ej. SO, SO<sub>2</sub>, S o SS, y donde el grupo fe-

284909



nilo puede llevar sustituyentes, por ejemplo, átomos de halógeno cobre, grupos mercurio, sulfuro, nitrógeno, nitroso o éter, son fungicidas. En esta patente suiza se afirma, además que se obtienen fungicidas especialmente activos por sustitución en las posiciones 4 y 4,4'. Sin embargo, la actividad extraordinariamente elevada de amplio espectro y ausencia prácticamente de fitotoxicidad de los compuestos de la fórmula general I arriba mencionada, que son los ingredientes activos de las composiciones del presente invento, no podrían haberse previsto por la patente suiza Nº 262 191. Aunque esta Memoria descriptiva incluye, dentro de su muy amplia definición de agentes activos, algunos de los compuestos de fórmula general I, no hay explicación específica de este último tipo de compuesto y dicha Memoria descriptiva no dá indicación de que un tal grupo de compuestos estrechamente definidos sería muy superior a compuestos íntimamente relacionados, tales como los que específicamente se mencionan en la patente suiza.

Se sabe también por las Summary Tables of Biological Tests, febrero 1954, pag. 10, que el sulfóxido de beta-cloroetil 2,4-dinitrofenilo es activo a 10 ppm. en un ensayo de germinación de esporas frente a Stemphylium sarcinaeforme y Sclerotinia Fructicola. No se dan detalles sobre el efecto de este compuesto en plantas vivas. De hecho, el examen de esta sustancia ha revelado que es excesivamente fitotóxica para las plantas para que pue-

284909



da ser de algún valor práctico como fungicida en agricultura y horticultura.

La siguiente lista de compuestos, que se da únicamente a modo de ejemplo pero que no debe interpretarse en modo alguno como limitativa del invento, es representativa de los compuestos de la fórmula general I dada arriba que pueden constituir ingredientes activos del invento.

10                    sulfóxido de 2,4-dinitrofenil X

- X = n-pentilo, p.f. 66-69°C.  
n-hexilo, p.f. 63-65°C.  
n-heptilo, p.f. 74-76°C.  
15                    3-metilbutilo, p.f. 67-68°C.  
ciclopentilo, p.f. 119°C.  
ciclohexilo, p.f. 140°C.  
bencilo  
p-clorobencilo, p.f. 152-153°C.  
20                    p-nitrobencilo, p.f. 184-186°C.  
fenilo  
p-clorofenilo, p.f. 144-145°C.  
p-bromofenilo, p.f. 138-140°C.  
p-fluorofenilo, p.f. 117-118°C.  
25                    p-totilo, p.f. 131-134°C.  
p-nitrofenilo, p.f. 163-164°C.  
m-nitrofenilo, p.f. 210-212°C.  
4-bromo-3-nitrofenilo, p.f. 180-182°C.  
4-cloro-3-nitrofenilo, p.f. 182-185°C.  
30                    2-cloro-4-metilfenilo, p.f. 145-148°C.

284909



2-cloro-5-metilfenilo, p.f. 210-212°C.

2,5-diclorofenilo, p.f. 216-220°C.

2,5-dicloro-x-nitrofenilo, p.f. 238-242°C.

p-metoxifenilo, p.f. 150-152°C.

5 o-metoxycarbonilfenilo

p-metoxycarbonilfenilo, p.f. 133-135°C.

p-metoxycarbonil-x-nitrofenilo, p.f. 240-242°C.

2,4-Dinitrofenil y sulfona

10 Y = metilo

Etilo

Propilo normal

Isopropilo

Butilo normal

15 Isobutilo

Butilo secundario

Pentilo normal

3-metilbutilo, p.f. 121-122°C.

1-metilbutilo, p.f. 117-118°C.

20 hexilo normal

Heptilo normal

Ciclopentilo, p.f. 180-181°C.

Ciclohexilo

Diclorometilo, p.f. 150-152°C.

25 dibromometilo, p.f. 158-160°C.

3-cloropropilo, p.f. 80-81°C.

Bencilo.

p-nitrobencilo, p.f. 229-232°C.

30 p-clorobencilo, p.f. 184-185°C.

284909



Muchos de los compuestos comprendidos dentro

de la fórmula general I no se habían descrito antes de ahora; en la lista anterior se dan los puntos de fusión de dichos compuestos. Estos nuevos compuestos se preparan por métodos análogos a los conocidos para los compuestos antiguos.

El alistamiento de los compuestos anteriores no significa que todos sean del mismo valor para combatir los hongos sobre cosechas agrícolas y hortícolas. El control de dichos hongos es conveniente tanto desde el punto de vista de la protección como desde el punto de vista de la extirpación. Esto equivale a decir que es conveniente que un fungicida sea capaz de combatir el desarrollo de hongos cuando se aplica a la cosecha, lo mismo unos pocos días antes de que se produzca la infección como unos pocos días después, así como cuando la aplicación y la infección se producen en el mismo día.

Los compuestos de fórmula general I se han estudiado frente a varios hongos y, los preferidos, en cuanto se refiere al grado de actividad fungicida, incluyen (a) las sulfonas (es decir,  $\underline{n} = 2$ ) donde R es un radical alcohilo, metilo halogenado o propilo halogenado, conteniendo el alcohol más preferido de 3 a 6 átomos de carbono, y (b) los sulfóxidos (es decir  $\underline{n} = 1$ ) donde R es un radical fenilo o fenilo sustituido. Como resultado de considerables investigaciones sobre grados comparativos de actividad, espectro de actividad y fa-



cultades protectoras y extirpadoras, los compuestos que más se prefieren incluyen las sulfonas donde R es pentilo normal e isobutilo y los sulfóxidos donde R es p-metoxicarbonilfenilo y p-tolilo. Estos cinco compuestos no son necesariamente de igual valor.

Se ha demostrado que los compuestos de fórmula general I poseen una gran actividad fungicida en ensayos realizados de la manera siguiente:

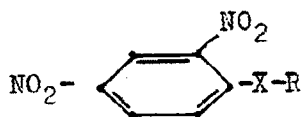
10           Sobre una placa de vidrio, se forma un depósito de un peso conocido del compuesto que se examina, dejando evaporar 0,25 ml. de una solución acetónica de concentración conocida del compuesto. Sobre estos depósitos se ponen esporas de Venturi  
15           inaequalis en suspensión acuosa (0,05 ml. de una suspensión de 50.000 esporas/ml.) para germinar, y, después de 18 horas de incubación, se anota el porcentaje de germinación. En las tablas siguientes se dan los resultados de estos ensayos, siendo la  
20           "D.L. 50 aproximada", la concentración en partes por millón de la solución acetónica de la sustancia examinada que se calcula que inhibiría la germinación de 50% de las esporas; cuanto mayor es el valor de la D.L. 50, menor es la actividad del compuesto. Hay que advertir que, cuando se registra  
25           un resultado como  $< 2$ ,  $< 4$ , etc., esto quiere decir que esta concentración es la que se ha usado, como mínimo, en el ensayo y que, en un ensayo adicional, puede obtenerse una cifra de  $< 1$  ó  $< 0,5$ .

30           Este ensayo mide la capacidad de un compuesto



para combatir al hongo. Si esta capacidad no se manifiesta a baja concentración, no es probable que un compuesto determinado pueda ser de valor notable para combatir hongos sobre las plantas. Sin embargo, como indicarán resultados posteriores, este tipo de ensayo separa únicamente los compuestos que no tienen ningún valor de los compuestos con algún valor posible. No puede decirse que todos los compuestos que presenten un D.L. 50 muy pequeño en este ensayo sean definitivamente útiles para el control de hongos en plantas. Hay que tener en cuenta la estabilidad sobre la hoja, la persistencia, la inactivación por la planta, la fitotoxicidad y otros muchos factores, pudiendo suceder que dos compuestos que acusen valores idénticos de D.L. 50 de bajo orden, se comporten de modo totalmente diferente sobre las plantas. Se han examinado de este modo los compuestos de fórmula general I, como se verá por los resultados más adelante.

TABLA I : En esta tabla se dan los resultados obtenidos utilizando una selección representativa de compuestos comprendidos en la fórmula general I, y que pueden usarse de acuerdo con el presente invento:



X	R	Tipo de R	D.L. 50 aproximado
SO	pentilo normal Hexilo normal heptilo normal 3-metilbutilo	<u>Alcoholo C<sub>5-7</sub></u>	< 2 < 2 < 2 3
SO	ciclopentilo ciclohexilo	<u>cicloalcoholo</u>	3 6
SO	bencilo	fenilalcoholo	< 2
SO	<u>p</u> -clorobencilo		3
SO	<u>p</u> -nitrobencilo		< 2
SO	fenilo	<u>fenilo</u>	3
SO	<u>p</u> -clorofenilo		< 2
SO	<u>p</u> -bromofenilo		< 2
SO	<u>p</u> -fluorofenilo		< 2
SO	<u>p</u> -tolilo		< 2
SO	<u>p</u> -nitrofenilo		< 2
SO	<u>m</u> -nitrofenilo		3
SO	4-bromo-3-nitrofenilo		< 2
SO	4-cloro-3-nitrofenilo		< 2
SO	2-cloro-4-metilfenilo		2

284909

TABLA I (continuación)



X	R	Tipo de R	D.L. 50 aproximado
SO	2-cloro-5-metilfenilo		< 2
SO	2,5-dicloro-x-nitrofenilo		< 2
SO	2,5-diclorofenilo		< 2
SO	2,4-dinitrofenilo		6
SO	p-metoxifenilo		< 2
SO	o-metoxicarbonilfenilo		3
SO	p-metoxicarbonilfenilo		< 2
SO	p-metoxicarbonil-x-nitrofenilo		< 2
SO <sub>2</sub>	metilo	<u>alcohilo</u>	< 2
SO <sub>2</sub>	etilo		< 2
SO <sub>2</sub>	propilo normal		< 2
SO <sub>2</sub>	isopropilo		< 2
SO <sub>2</sub>	butilo normal		3
SO <sub>2</sub>	isobutilo		< 2
SO <sub>2</sub>	butilo secundario		< 2
SO <sub>2</sub>	pentilo normal		< 2
SO <sub>2</sub>	3-metilbutilo		4
SO <sub>2</sub>	1-metilbutilo		6
SO <sub>2</sub>	hexilo normal		6
SO <sub>2</sub>	heptilo normal		6
SO <sub>2</sub>	ciclopentilo	<u>cicloalcohilo</u>	< 2
SO <sub>2</sub>	ciclohexilo		2

284909  
TABLA I (continuación)



X	R	Tipo de R	D.L. 50 aproximado
SO <sub>2</sub>	Diclorometilo	<u>haloalcoholo</u>	< 2
SO <sub>2</sub>	dibromometilo		< 2
SO <sub>2</sub>	3-cloropropilo		2
SO <sub>2</sub>	bencilo	<u>fenilalcoholo</u>	6
SO <sub>2</sub>	p-nitrobencilo		7

TABLA II: En esta tabla se dan los resultados obtenidos usando varios compuestos estrechamente relacionados con los compuestos de la fórmula general I, pero distintos de ellos. Estos compuestos son todos sulfóxidos o sulfonas unidos a un radical W que cae dentro de la definición de R en la fórmula general I, pero no contienen el radical 2,4-dinitrofenilo que es una característica esencial de los compuestos del invento. Los compuestos de la lista son una selección representativa del gran número de compuestos de este tipo que se han examinado. Los marcados con  $\neq$  están, o bien específicamente mencionados en la patente suiza nº 262 191 que se ha mencionado anteriormente, o bien están abarcados por la fórmula general de dicha patente.



Y	X	W	Tipo de W	D.L. 50 aproximado
p-NO <sub>2</sub>	SO	bencilo	<u>fenilalcoholo</u>	> 300
p-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	bencilo		> 300
o-NO <sub>2</sub>	SO	bencilo		> 300
o-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	bencilo		> 300
p-NO <sub>2</sub>	SO	p-clorobencilo		> 300
p-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	p-clorobencilo		> 300
H	SO	<del>f</del> fenilo	<u>fenilo</u>	50
p-NO <sub>2</sub>	SO	<del>p</del> -nitrofenilo		> 300
p-NO <sub>2</sub>	SO	<del>p</del> -clorofenilo		> 300
p-NO <sub>2</sub>	SO	<del>p</del> -tolilo		> 300
o-NO <sub>2</sub>	SO	p-clorofenilo		70
2,4,6-(NO <sub>2</sub> )	SO	<del>p</del> -tolilo		50
4-Cl-2,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	SO	<del>f</del> fenilo	70	
m-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	metilo	<u>alcoholo</u>	60
m-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	pentilo normal		> 300
p-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	butilo terciario		> 300
p-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	1-metilbutilo		> 300
4-CH <sub>3</sub> -3-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	propilo normal		> 300

284909

TABLA II (continuación)



Y	X	W	Tipo de W	D.L. 50 aproximado
4-CH <sub>3</sub> -3-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	isobutilo		> 300
4-CH <sub>3</sub> -3-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	3-metilbutilo		> 300
4-Cl-3-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	etilo		50
4-Cl-3-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	propilo normal		> 300
4-Cl-3-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	butilo normal		> 300
4-Cl-3-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	3-metilbutilo		> 300
4-Cl-3-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	pentilo normal		70
p-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	dibromometilo	<u>haloalcoholo</u>	50
p-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	diclorometilo		> 80
p-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	3-cloropropilo		> 300
p-NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	1-cloroetilo		> 300

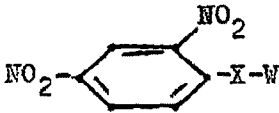
TABLA III: Se incluyen más compuestos que están íntimamente relacionados con los de la fórmula general I pero distintos de ellos. En este caso, los compuestos poseen las características de los compuestos del invento en tanto en cuanto se refiere a los radicales 2,4-dinitro y W, pero, en lugar de los grupos sulfóxido o sulfona,

284909



hay un grupo sulfuro o disulfuro. Los compuestos de la lista son una selección representativa del gran número de compuestos de este tipo que se han examinado. Los marcados con  $\neq$  están, o bien mencionados específicamente en la patente suiza N<sup>o</sup> 262 191 o bien están abarcados por la fórmula general de dicha patente.

TABLA III

			
X	W	Tipo de W	D.L. 50 aproximado
S	bencilo	<u>fenilalcoholo</u>	>400
S	<u>p</u> -clorobencilo		>400
S	<u>p</u> -nitrobencilo		>400
S	$\neq$ <u>p</u> -clorofenilo	<u>fenilo</u>	>400
S	$\neq$ <u>p</u> -nitrofenilo		80
S	$\neq$ <u>p</u> -tolilo		>400
S	$\neq$ 2,5-diclorofenilo		80
S	$\neq$ 2,4-dinitrofenilo		80
S	$\neq$ <u>o</u> -metoxicarbonilo		80
S	$\neq$ <u>p</u> -metoxicarbonilo		>80
S-S	$\neq$ <u>p</u> -tililo		>80
S-S	$\neq$ 2,4,6-triclorofenilo		>80

284909

TABLA III (continuación)



X	W	Tipo de W	D.L. 50 aproximado
S	metilo	<u>alcohilo</u>	80
S	propilo normal		80
S	butilo normal		80
S	butilo secundario		80
S	pentilo normal		80
S	hexilo normal		80
S-S	pentilo normal		50
S	beta-cloroetilo	<u>halcoahilo</u>	20
S	beta-bromoetilo		80
S	ciclohexilo	<u>cicloalcohilo</u>	80

Como se ha indicado anteriormente, los compuestos de fórmula general I son sustancialmente no fitotóxicos frente a una gran variedad de plantas agrícolas y hortícolas. Así, pues, los compuestos anteriormente reseñados en la Tabla I, se ha encontrado que son adecuados para aplicación a las plantas en los programas corrientes de rociado. La dificultad de encontrar actividad fungicida alta y fitotoxicidad baja en un compuesto se ilustra por los resultados que se dan en la Tabla IV. Algunos de los compuestos que figuran en dicha lista muestran alta



actividad fungicida en el ensayo de germinación de espora anteriormente descrito, pero al aplicarse a las plantas, originan un daño suficiente para que su uso en la lucha contra hongos en plantas no sea posible. Conviene advertir la estrecha analogía de estos compuestos con los comprendidos dentro del invento.

TABLA IV


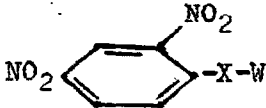
			
X	W	D.L. 50 aproximada	Efecto sobre tomates
SO	metilo	< 4	daño
SO	etilo	< 2	daño
SO	propilo normal	< 2	daño
SO	butilo normal	> 80	daño
SO	isobutilo	< 2	daño
SO	beta-cloroetilo	6	daño
SO <sub>2</sub>	beta-cloroetilo	10	daño

TABLA V: Los compuestos que figuran en esta lista, aunque poseen el núcleo 2,4-dinitrofenilo y el grupo sulfóxido o el grupo sulfona, no están comprendidos dentro de la fórmula general I; estos resultados se presentan como ilustración adicional en



cuanto a que no pueden predecirse las propiedades de los compuestos del invento.

TABLA V

		
X	W	D.L. 50 aproximado
SO <sub>2</sub>	p-tolilo	>400
SO <sub>2</sub>	p-carboxifenilo	80
SO	o-carboxifenilo	80
SO	p-carboxifenilo	80
SO <sub>2</sub>	octilo normal	50
SO <sub>2</sub>	decilo normal	>80
SO <sub>2</sub>	dodecilo normal	>80
SO <sub>2</sub>	3,5,5-trimetilhexilo	>80
SO <sub>2</sub>	beta-fenoxietilo	50

Los compuestos de fórmula general I han sido objeto de estudios intensivos con el fin de conocer su valor para la lucha contra hongos en cosechas en desarrollo. Así, por ejemplo, se ha realizado una serie de pruebas en invernadero de la manera siguiente:

Se rociaron grupos de plantas jóvenes con una dispersión acuosa de los compuestos a examinar, 6



plantas por tratamiento y 100 ml. de rociado para  
las 6 plantas. La concentración de agente activo  
en el rociado era, en general 0,05% o menos, equi-  
valente a 0,453 Kg. de ingrediente activo por cada  
5 0,4047 Ha. Las plantas se inocularon con el hongo  
que se estaba estudiando, rociándolas con una sus-  
pensión acuosa de esporas y manteniéndolas después  
en una cámara húmeda durante 48 horas para que ger-  
minasen las esporas, si lo permitía el producto  
10 químico. Luego se tuvieron en el invernadero du-  
rante 7-21 días, según el hongo, y al final de es-  
te tiempo se realizó un exámen del efecto fungici-  
da de cada tratamiento determinado cuantitativamen-  
te con precisión el área de daño de hoja y compa-  
15 rando las plantas tratadas con plantas de control  
sin tratar. Se hicieron los tres tipos siguientes  
de este ensayo:

- (a) Corriente: Las plantas se inocularon con  
las esporas fúngicas tan pron-  
20 to como se secaron después de  
rociar con el producto quími-  
co.
- (b) Protector: El rociado se realizó algun  
tiempo antes de la inoculación.  
25 Así, por ejemplo P-2 indica que  
la inoculación tuvo lugar 2 días  
después del rociado; P-3, tres  
días después, y así sucesivamen-  
te.

30 (c) Extirpador: El rociado se realizó algún

284909



tiempo después de la inoculación. Así, por ejemplo, E + 2 significa que el rociado tuvo lugar 2 días después de la inoculación.

5

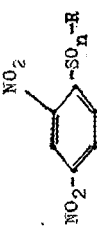
Entre los hongos y plantas de cosechas que se utilizaron están Venturia inaequalis sobre manzanas, Cladosporium fulvum sobre tomates, Phytophthora infestans sobre tomates, Plasmopora viticola sobre vides, Septoria apii sobre apio, y Botrytis fabae sobre habas. En la Tabla VI se dan algunos resultados típicos. (Las cifras indican control %).

10



284909

TABLE VI

Hongc	V.I.		P.I.		C.T.		P.V.		S.A.		E.P.	
	Corriente	P-3	P-4	P-4	P-4	E-1	P-3	E-1	Corriente	P-4	P-3	P-1
Concentración %	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
 R n	100	93	100	63.3	32.5	99.4	83.4	99.7	91.5	73.5	92.8	
	100	99	100	86	21.5	94.3	74.5	98.7	94.4	87.2	95.3	
	100	80	100	65.6	28.1	92.8	52.2	99.6	73.5	83.9	97.3	
	100	97	100	55	49.2	100	84.6	97.8	94.4	85.4	86.2	
	100	99	100	60	27.5	76.7	72.7	69.4	73.8	-	-	
captan (1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
zineb (2)	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	
oxicloruro de cobre (3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

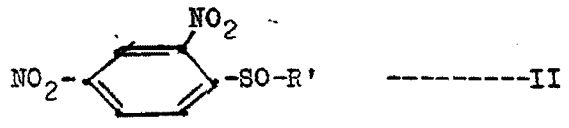
- (1) Empleo a la dosis tipo de 0,453 Kg. de ingrediente activo/ 378 l.
- (2) Empleo a la dosis tipo de 0,635 Kg. de ingrediente activo/ 378 l.
- (3) Empleo a la dosis tipo equivalente a 0,172 Kg. de cobre/ 378 l.

V.I. = Venturia inaequalis  
 P.I. = Phytophthora infestans  
 C.T. = Cladosporium fulvum  
 P.V. = Plasmopora viticola  
 S.A. = Seyveria appii  
 E.P. = Botrytis fabae



De acuerdo con otra característica adicional del invento, se proporcionan nuevos compuestos químicos de la fórmula general II.

5



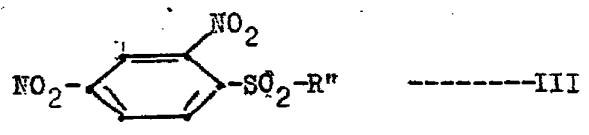
donde R' representa un radical alcoholo que contiene 5-7 átomos de carbono, un radical bencilo halogenado y/o nitrado, un radical cicloalcoholo, o un radical fenilo sustituido en el que los sustituyentes se eligen entre átomos de halógeno, radicales nitro, alcoholo, alcoxi y alcoxycarbonilo, a condición de que R' no represente 2,4-dinitrofenilo u o-metoxycarbonilfenilo.

10

15

De acuerdo con otra característica más del invento, se proporcionan nuevos compuestos de la fórmula general III,

20



donde R'' representa un radical diclorometilo, dibromometilo, 3-cloropropilo o un radical bencilo halogenado y/o nitrado.

25

30

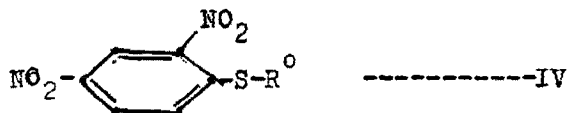
Los nuevos compuestos del invento pueden prepararse convenientemente por oxidación de los correspondientes sulfuros. El método que es escogido en cada caso particular para realizar esta oxidación depende de la naturaleza del radical representado por R' o R''; entre los métodos adecuados figuran la oxidación por medio de peróxido de hi-

284909



drógeno (o un per-ácido adecuado) o ácido nítrico.  
 O bien, algunos de los nuevos compuestos del inven-  
 to pueden prepararse oxidando un sulfuro de la fó-  
 mula general IV.

5



donde  $R^0$  es un radical fácilmente transformable en  
 el radical  $R'$  o  $R''$  deseado, por tratamiento subsi-  
 guiente, y tratando el sulfóxido o sulfona así ob-  
 tenido por medios adecuados para producir un ra-  
 dical  $R'$  o  $R''$  en lugar de  $R^0$ .

10

Los siguientes ejemplos, no limitativos, ilus-  
 tran el invento.

15

Ejemplo 1.

En la preparación de un polvo para espolvo -  
 rear, se mezclaron íntimamente 5 partes en peso de  
 isobutil 2,4-dinitrofenil sulfona con 95 partes en  
 peso de caolín y la mezcla se sometió a la acción  
 de un molino de martillos.

20

Ejemplo 2.

En la preparación de un polvo dispersable,  
 se mezclaron íntimamente 20 partes en peso de sul-  
 fóxido de p-clorofenil 2,4-dinitrofenilo con 8 par-  
 tes en peso de Belloid T.D. (agente dispersante re-  
 gistrado; un condensado de formaldehido y un alco-  
 hil-aril sulfonato) y 72 partes en peso de caolín,  
 y la mezcla se sometió a la acción de un molino de  
 martillos. Esta composición forma una dispersión

25

30

# 284909



acuosa de ingrediente activo al diluir con agua.

### Ejemplo 3.

Se prepararon polvos dispersables moliendo en molino de martillos las siguientes mezclas (partes en peso).

	(a) Isobutil 2,4-dinitrofenilsulfona	50%
	Belloid T.D.	3%
5	Mansa S (agente humectante registrado: sal sódica de un ácido alcohilaril sulfónico)	2%
	Caolín	hasta 100%
10	(b) Isobutil 2,4-dinitrofenilsulfona	50%
	Belloid T.D.	2%
	Ethylan C.P. (agente humectante registrado: un condensado de óxido de polietileno con octilfenol)	0,5%
15	Caolín	hasta 100%
	(c) Isobutil 2,4-dinitrofenil sulfona	50%
20	Tween 60 (nombre registrado de un agente dispersante: un derivado de polioxietileno de monoestearato de sorbitano)	2%
	Ethylan C.P.	0,5%
	Caolín	hasta 100%
25	(d) Isobutil 2,4-dinitrofenil sulfona	50%
	Tween 60	2,5%
	Caolín	hasta 100%
	(e) Isobutil 2,4-dinitrofenil sulfona	50%
30	Tween 60	2%

284909



	Ethylan C.P.	0,5%
	Natrosol 250 (una hidroxietilcelulosa)	2 %
	Sílice molida	hasta 100 %
5	(f) Isobutil 2,4-dinitrofenil sulfona	50 %
	Tween 60	2 %
	Ethylan C.P.	0,5%
	Acido silícico coloidal	10 %
	Caolín	hasta 100 %
10	(g) Isobutil 2,4-dinitrofenil sulfona	50 %
	Belloid T.D.	3 %
	Nansa S	2 %
	Bentonita	10 %
	Caolín	hasta 100 %
15	(h) n-pentil 2,4-dinitrofenil sulfona	25 %
	Belloid T.D.	8 %
	Nansa S	2,5%
	Caolín	hasta 100 %
20	(i) Isobutil 2,4-dinitrofenil sulfona	50 %
	Tween 60	1 %
	Nansa S	1 %
	Caolín	hasta 100 %
25	(j) Isobutil 2,4-dinitrofenil sulfona	50 %
	Ethylan C.P.	1 %
	Caolín	hasta 100 %
	(k) sulfóxido de 2,4-dinitrofenil p-tolilo	50 %
30	Ethylan C.P.	1 %

284909



Polyviol M 13/140 (un alcohol  
polivinílico registrado)

1 %

Caolín

hasta 100 %

5 Se prepararon composiciones análogas a las des-  
critas en los Ejemplos 1-3 usando como ingrediente ac-  
tivo otros compuestos de los indicados en la lista an-  
terior.

Ejemplo 4.

10 En la preparación de una composición adecuada  
para diluir con agua, con el fin de obtener una emul-  
sión estable, se mezclaron los siguientes ingredien-  
tes:

15 (a) n-Pentil 2,4-dinitrofenilsul-  
fona 20 %

Arylan C.A. (dodecylbencenosul-  
fonato cálcico) 5 %

Ethylan B.V. (un condensado de  
óxido de polietileno-octilfe-  
nilo) 5 %

Tolueno hasta 100 %

20 (b) Sulfóxido de 2,4-dinitrofeni-  
lo 4 %

Insem 108 (un éster de un gli-  
col con ácido oleico) 10 %

Benceno hasta 100 %

25 (c) Isobutil 2,4-dinitrofenilsul-  
fona 16 %

Arylan C.A. 2,5%

Ethylan B.V. 2,5%

Mezcla Isoforona/xileno (30:70) hasta 100 %

30 En tanto en cuanto lo permitió la solubilidad  
en disolventes adecuados, se obtuvieron composiciones



análogas usando otros ingredientes activos que figuran en la lista anterior.

Ejemplo 5.

5 En la preparación de una composición adecuada para producir un aerosol por medios mecánicos, se mezcló lo siguiente:

Isobutil 2,4-dinitrofenilsulfona	20%
Una mezcla de acetona (95%) y aceite de cacahete (5%)	hasta 100%

10

Ejemplo 6.

Sobre una mezcla de sulfuro de p-clorofenil 2,4-dinitrofenilo (31 gr.) y ácido acético glacial (300 ml) a 100°C., se añadió peróxido de hidrógeno de 30% (17,5 ml.). La mezcla resultante se calentó sobre el baño de vapor durante 18 horas y luego se añadió agua (30 ml.) y se enfrió la solución. El material cristalino así obtenido se recristalizó de benceno dando sulfóxido de p-clorofenil 2,4-dinitrofenilo en forma de un sólido cristalino p.f. 144,5-145,5°C (encontrado: C, 44,5; H, 2,3; N, 8,9.  $C_{12}H_7ClN_2O_5$  requiere C, 44,1; H, 2,1; N, 8,6%).

15

20

De una manera análoga se prepararon los siguientes compuestos:

25

Sulfóxido de p-bromofenil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 138-140°C.

(Encontrado: C, 39,0; H, 2,1;  $C_{12}H_7BrN_2O_5S$  requiere C, 38,8; H, 1,9%).

30

Sulfóxido de p-fluorofenil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 117-118°C (Encontrado: C, 46,1; H, 2,5.  $C_{12}H_7FN_2O_5S$



requiere C, 46,5; H, 2,3%).

sulfóxido de p-tolil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 131-134°C (Encontrado: C, 51,1; H, 3,7.  $C_{13}H_{10}N_2O_5S$  requiere C, 51,0; H, 3,3%).

Sulfóxido de 2,5-diclorofenil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 216-220°C.

5 (Encontrado: C, 39,4; H, 1,7;  $C_{12}H_6Cl_2N_2O_5S$  requiere C, 39,8; H, 1,7%)

Sulfóxido de p-clorobencil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 152-153°C.

(Encontrado: C, 45,5; H, 2,9.  $C_{13}H_9ClN_2O_5S$  requiere C, 45,8; H, 2,6%).

10 sulfóxido de p-nitrobencil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 184-186°C.

(Encontrado: C, 44,7; H, 2,6.  $C_{13}H_9N_3O_7S$  requiere C, 44,4; H, 2,6%).

Sulfóxido de 2-cloro-4-metilfenil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 145-148°C.

(Encontrado: N, 8,2.  $C_{13}H_9ClN_2O_5S$  requiere N, 8,2%).

15 sulfóxido de 2-cloro-5-metilfenil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 210-212°C.

(Encontrado: N, 8,2.  $C_{13}H_9ClN_2O_5S$  requiere N, 8,2%).

Sulfóxido de n-hexil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 63-65°C. (Encontrado:

C, 47,9; H, 5,5.  $C_{12}H_{16}N_2O_5S$  requiere C, 48,0; H, 5,3%).

Sulfóxido de n-heptil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 74-76°C. (Encontrado:

20 C, 50,0; H, 5,7.  $C_{13}H_{18}N_2O_5S$  requiere C, 49,7; H, 5,7%).

### Ejemplo 7.

Se añadió lentamente sulfuro de p-nitrofenil 2,4-dinitro-

25 fenilo (5 gr.) sobre ácido nítrico fumante (35 ml.), manteniendo la temperatura por debajo de 40°C. Después de dejar en reposo a temperatura ambiente durante 6 horas, se agregó la mezcla

sobre agua, y el precipitado se recogió y se recristalizó de

acetato de etilo y de benceno dando sulfóxido de p-nitrofenil

2,4-dinitrofenilo, p.f. 163-164°C. (Encontrado: C, 51,5; H, 3,2;

30 N, 10,6.  $C_{12}H_7N_3O_7S$  requiere C, 52,0; H, 3,1; N, 10,1%).



De una manera análoga se prepararon los si -

guientes compuestos:

Sulfóxido de n-pentil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 66-69°C.

(Encontrado: C, 46,3; H, 5,0.  $C_{11}H_{14}N_2O_5S$  requiere

5 C, 46,2; H, 4,9%).

Sulfóxido de 3-metilbutil 2,4-dinitrofenilo, p.f.

67-67,5°C (Encontrado: C, 46,2; H, 4,9.  $C_{11}H_{14}N_2O_5S$

requiere C, 46,2; H, 4,9%).

sulfóxido de ciclopentil 2,4-dinitrofenilo, p.f.

10 119°C (desc.) (Encontrado: C, 46,5; H, 4,3.  $C_{11}H_{12}N_2$

$O_5S$  requiere C, 46,5; H, 4,3%)

Sulfóxido de ciclohexil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 140°C

(desc.) (Encontrado: N, 9,8.  $C_{12}H_{14}N_2O_5S$  requiere

N, 9,4%)

15 Ejemplo 8.

Sobre una solución de sulfóxido de p-bromofe-

nil 2,4-dinitrofenilo (9 gr.) en ácido sulfúrico con

20 centrado (25 ml), se añadió ácido nítrico concentra-

do (25 ml), manteniendo la temperatura por debajo de

20°C. Después de agitar durante  $1 \frac{1}{2}$  hora a tempera-

tura ambiente, se calentó la mezcla sobre el baño de

vapor durante 45 minutos y luego se enfrió y se aña-

dió sobre agua de hielo. El precipitado se recogió y

25 se recristalizó de ácido acético glacial y de bence-

no dando sulfóxido de 4-bromo-3-nitrofenil 2,4-dini-

trofenilo, p.f. 180-182°C. (Encontrado: C, 34,2;

H, 1,6.  $C_{12}H_6BrN_3O_7S$  requiere C, 34,6; H, 1,4%).

De una manera análoga, se prepararon los si -

30 guientes compuestos:

284909

284909



Sulfóxido de 4-cloro-3-nitrofenil 2,4-dinitrofenilo,  
p.f. 182-185°C. (Encontrado: C, 38,8; H, 1,9.

$C_{12}H_6ClN_3O_7S$  requiere C, 38,8; H, 1,6%).

Sulfóxido de 3-nitrofenil 2,4-dinitrofenilo, p.f.

5 210-212°C. (Encontrado: C, 43,0%; H, 1,8.  $C_{12}H_7N_3O_7S$   
requiere C, 42,7; H, 2,1%).

Ejemplo 9.

10 Se trató sulfuro de 2,4-dinitrofenil 4-metoxi-  
fenilo (2gr), en éter (200 ml) con ácido monoper-ftá-  
lico (25,2 ml) y se dejó en reposo durante varios  
días a 0°C. La solución se evaporó a sequedad, el  
residuo se lavó con agua y con solución de bicarbo-  
nato sódico, y se recristalizó de benceno dando sul-  
15 fóxido de 2,4-dinitrofenil 4-metoxifenilo, p.f. 150-152°C.  
(Encontrado: N, 8,9.  $C_{13}H_{10}N_2O_6S$ . requiere N, 8,7%).

Ejemplo 10.

20 Se añadió lentamente sulfóxido de 2,5-dicloro-  
fenil 2,4-dinitrofenilo (14 gr.) sobre ácido nítrico  
fumante (70 ml.), y la mezcla de reacción se agregó  
sobre agua. El precipitado se recogió y se disolvió  
en ácido acético glacial (1.200 ml) y, después de  
dejar esta solución en reposo durante 5 días, se  
25 obtuvo un precipitado sólido que se aisló. La re-  
cristalización de tetracloroetano dió sulfóxido de  
2,5-dicloro-x-nitrofenil 2,4-dinitrofenilo, p.f.  
238-242°C., que se solidifica dando prismas gran-  
des, p.f. 251°C. (Encontrado: C, 35,4; H, 1,5.  
30  $C_{12}H_5Cl_2N_3O_7S$  requiere C, 35,5; H, 1,2%).



Ejemplo 11.

sobre 25 ml. de ácido nítrico fumante se añadió sulfuro de 4-carboxifenil 2,4-dinitrofenilo (5gr.) y, después de dejar en reposo a temperatura ambiente durante 16 horas, la mezcla de reacción se agregó sobre agua. El precipitado así obtenido se recristalizó de ácido acético, dando una primera cosecha de sulfóxido de 4-carboxifenil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 237-239°C. Del licor madre, se obtuvo una nueva cosecha de material, calentando luego éste a reflujo con metanol (100 ml.) y ácido sulfúrico (1 ml.) durante 3 horas. Se obtuvo una solución clara que, por enfriamiento, produjo cristales amarillos que tenían un punto de fusión doble. Estos cristales se hirvieron con una pequeña cantidad de metanol y el material insoluble se separó. Enfriando el metanol, resultó un producto sólido que se recogió y se recristalizó de metanol dando sulfóxido de p-metoxicarbonilfenil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 133-135°C. (Encontrado: C, 48,0; H, 2,9.  $C_{14}H_{10}N_2O_7S$  requiere C, 48,0; H, 2,9%).

El material insoluble en metanol caliente se recristalizó de ácido acético dando sulfóxido de 4-metoxicarbonil-x-nitrofenil 2,4-dinitrofenilo, p.f. 240-242°C. (Encontrado: C, 42,9; H, 2,5; N, 10,7.  $C_{14}H_9N_3O_9S$  requiere C, 42,5; H, 2,3; N, 10,6%).

Ejemplo 12.

Se calentaron, a 95°C, durante 30 horas, sulfuro de p-clorobencil 2,4-dinitrofenilo (5 gr),

284909



ácido acético glacial (200 ml.) y peróxido de hidrógeno de 30% (7 ml.). Después de dejar en reposo durante la noche a temperatura ambiente, se diluyó con agua la mezcla de reacción y el precipitado se recogió y se recristalizó de cellosolve. Se obtuvieron 2 cristales diferentes: agujas de p.f. 154-156°C. y prismas, de p.f. 177-182°C. Se separaron de un modo aproximado a mano y los prismas se recristalaron de ácido acético dando p-clorobencil 2,4-dinitrofenilsulfona, p.f. 184-185°C. (Encontrado: C, 43,9; H, 2,8.  $C_{13}H_9ClN_2O_6S$  requiere C, 43,8; H, 2,8%).

De una manera análoga, se prepararon los siguientes compuestos por oxidación de los sulfuros apropiados.

2-Metoxicarbonilfenil 2,4-dinitrofenilsulfona, p.f. 175-176°C. (Encontrado: C, 45,6; H, 2,6.  $C_{14}H_{10}N_2O_8S$  requiere C, 45,9; H, 2,7%).

p-nitrobencil 2,4-dinitrofenil sulfona, p.f. 229-232°C (Encontrado: C, 42,7; H, 2,5.  $C_{13}H_9N_3O_8S$  requiere C, 42,5; H, 2,5%).

3-Cloropropil 2,4-dinitrofenilsulfona, p.f. 80-81°C. (Encontrado: Cl, 12,0.  $C_9H_9ClN_2O_6S$  requiere Cl, 11,5%).

Ejemplo 13.

Se trató ácido 2,4-dinitrofenilsulfonilacético en ácido acético, con bromo(exceso de 10%) y la mezcla se calentó a reflujo durante 3/4 horas al mismo tiempo que se desprendía bromuro de hidrógeno. El producto se recristalizó de ácido acético dando dibromometil 2,4-dinitrofenil sulfona, p.f. 158-160°C.

284909

284909



(Encontrado: C, 20,7; H, 1,2.  $C_7H_4Br_2N_2O_6S$  requiere C, 20,8; H, 1,0%).

Análogamente, utilizando cloro en lugar de bromo, se obtuvo éiclorometil 2,4-dinitrofenil sulfona, p.f. 150-152°C. (Encontrado: C, 27,0; H, 1,4.  $C_7H_4Cl_2N_2O_6S$  requiere C, 26,7; H, 1,3%).

El ácido 2,4-dinitrofenilsulfonilacético empleado como material de partida en las preparaciones anteriores se obtuvo de 2,4-dinitrofenil-tioacetato de metilo, que se oxidó con peróxido de hidrógeno para dar 2,4-dinitrofenilsulfonilacetato de metilo, y este último éster se hidrolizó después.

Ejemplo 14.

sobre una mezcla de sulfuro de 2,4-dinitrofenil p-tolilo (29 gr), ácido acético glacial (100 ml) y ácido sulfúrico concentrado (1 ml.), a 52°C, se añadió peróxido de hidrógeno de 30% (12,3 ml.). Durante la adición, se mantuvo la mezcla de reacción por debajo de 55°C, enfriando externamente, y, manteniéndola después a 50°C. durante una hora más, se agregó luego sobre un gran exceso de agua. El precipitado se secó dando sulfóxido de 2,4-dinitrofenil p-tolilo, p.f. 134,5-136,5°C. (Encontrado: C, 51,0; H, 3,3.  $C_{13}H_{10}N_2O_5S$  requiere C, 51,0; H, 3,3%).

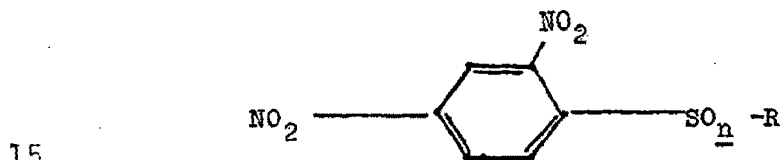
284909



- N O T A -

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

10 1.- Un método para la preparación de una composición fungicida, que comprende mezclar un diluyente o vehículo con un compuesto de la fórmula general:



20 en la cual n representa 1 ó 2 y (a) cuando n=1, R representa un radical seleccionado entre grupos alcohol de 5 a 7 átomos de carbono, cicloalcohol, fenilalcohol, fenilalcohol cuyo núcleo fenilo contiene uno o más sustituyentes seleccionados entre átomos de halógeno y grupos nitro, fenilo y fenilo que  
25 contenga uno o más sustituyentes seleccionados entre átomos de halógeno, grupos nitro, alcohol, alcoxi y alcoxycarbonilo; (b) cuando n = 2, R representa un radical seleccionado entre grupos alcohol, metilo halogenado, propilo halogenado, cicloalcohol, fenilalcohol y fenilalcohol cuyo núcleo fenilo contiene uno o más sustituyentes seleccionados entre átomos de  
30 halógeno y grupos nitro.

284909



2.- Un método como se reivindica en el punto 1, en el cual  $n = 2$  y R es un radical alcoholo, metilo halogenado o propilo halogenado.

5 3.- Un método como se reivindica en el punto 1, en el cual  $N = 1$  y R es un radical fenilo o un radical fenilo que contiene uno o más substituyentes seleccionados entre átomos de halógeno, grupos nitro, alcoholo, alcoxi y alcóxicarbonilo.

10 4.- Un método como se reivindica en el punto 1, en el cual el compuesto está seleccionado entre n - butil 2,4-dinitrofenil- sulfona, isobutil 2,4-dinitrofenil sulfona, n-pentil 2,4-dinitrofenil sulfona, sulfóxido de p-tolil 2,4-dinitrofenil, sulfóxido de p-metoxicarbonilfenil 2,4-dinitrofeni-

15 lo.

5.- Un método como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual el diluyente o vehículo comprende uno o más diluyentes seleccionados entre agentes dispersantes, agentes emulsificantes y agentes humectantes.

20

6.- Un método como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual el vehículo comprende un diluyente sólido pulverulento.

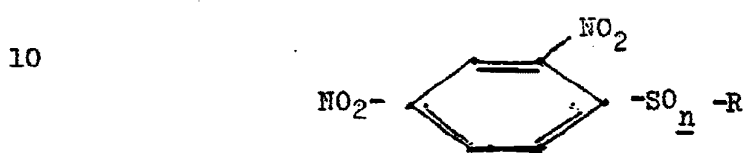
25 7.- Un método como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual el diluyente o vehículo comprende uno o más diluyentes seleccionados entre disolventes volátiles, aceites no volátiles, disolventes aromáticos de alto punto de ebullición, y agentes propulsores volátiles.

30 8.- Un método como se reivindica en cualquiera



ra de los puntos 1 a 4, en el cual el portador comprende una composición inflamable de combustión lenta.

5 9.- Un método para reprimir el desarrollo de hongos en una cosecha, que comprende tratar la cosecha o el suelo en el cual ha de crecer la cosecha con una cantidad eficaz desde el punto de vista fungicida de un compuesto de la fórmula general:



donde n representa 1 ó 2 y (a) cuando n = 1, R representa un radical elegido de alcoholo con 5 a 7 átomos de carbono, cicloalcoholo, fenilalcoholo, fenilalcoholo en el cual el núcleo fenilo contiene uno o más sustituyentes elegidos entre los átomos de halógeno y los grupos nitro, fenilo y fenilo que contiene uno o más sustituyentes elegidos de entre los átomos de halógeno, grupos nitro, alcoholo, alcoxi y alcoxi-carbonilo, (b) cuando n = 2, R representa un radical elegido de alcoholo, metilo halogenado, propilo halogenado, cicloalcoholo, fenilalcoholo y fenilalcoholo en el cual el núcleo fenilo contiene uno o más sustituyentes elegidos de entre los átomos de halógeno y los grupos nitro.

10.- Un método según el punto 9, en el cual dicho compuesto se aplica a razón de 0,090-45 Kgs. por 40 áreas.

30 11.- Un método según el punto 9, en el cual



dicho compuesto se aplica a razón de 0,090-3,60  
kgs. por 40 áreas.

5 12.- Un método según el punto 9, en el cual  
dicho compuesto se aplica a la cosecha a razón de  
0,225-0,90 kgs. por 40 áreas en forma de pulve -  
rización acuosa.

10 13.- Un método según cualquiera de los pun-  
tos 9 a 12 en el cual dichos hongos se eligen de  
Venturia spp, Phytophthora spp, géneros de la fa-  
milia Peronosporaceae, Cladosporium spp, Alternaria  
spp, Septoria spp, Botrytis spp, Sclerotinia spp  
y Gloeosporium spp.

15 14.- Un método según cualquiera de los pun -  
tos 9 a 13 en el cual dicha cosecha se elige de  
entre manzanas, peras, patatas, uvas, apio, judías,  
tomates y frutos con hueso.

20 15.- Un método según el punto 14 en el cual  
en el caso de manzanas el organismo que se reprimi-  
me es Venturia Inaequalis.

25 16.- Un método según cualquiera de los puntos  
9 a 15 en el cual dicho compuesto se elige de 2,4-  
-dinitrofenil sulfona de n-butilo, 2,4-dinitrofenil  
sulfona de isobutilo, 2,4-dinitrofenil sulfona de  
n-pentilo, 2,4-dinitrofenil sulfona de p-tolilo y  
2,4-dinitrofenil sulfóxido de p-metoxicarbonilfeni-  
lo.

284909

17.- Un método para reprimir el desarrollo de  
hongos en una cosecha.

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



La presente Memoria consta de cuarenta y siete hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 MAY. 1963

Alfredo de Echeburu  
Por Echeburu

284909

PPR.