

285534.

285534²⁷FEB.



PATENTE DE INVENCION.
=====

Le A 7177 - Spanien.
=====

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de fungicidas".

Solicitante:

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

Ya se conoce desde hace tiempo el efecto fungicida de las sales alcalinas, alcalino terreas y de metales pesados del ácido alquilo-bis-ditiocarbamínico. Así se reivindican por ejemplo en la patente USA 2317765 mezclas de efecto -



fungicida que como componente activo contienen la sal di-sódica, de cobre-II o hierro-III del ácido etileno-bis-ditiocarbamínico.

Además se describen en la patente austriaca 193 891 el propileno-bis-ditiocarbamato de di-sodio de cobre-II y de cinc como sustancias eficaces contra los hongos patógenos de las plantas.

Finalmente, tienen por objeto los documentos de la solicitud de patente sudafricana 60/5125 - compuestos fungicidas a base de tales sales de cinc y calcio del ácido etileno-bis-ditiocarbamínico, cuyos puentes etilénicos están sustituidos una o dos veces por restos alifáticos monovalentes, mencionándose como especialmente eficaces el cinc-propileno-, -etil-etileno- y -dimetiletileno-bis-ditiocarbamato.

Se ha descubierto ahora que las sales - ácido propileno - (1, 2) - bis-ditiocarbaminicas del bario
estroncio
magnesio
níquel
cobalto
hierro bivalente y
hierro trivalente

hasta ahora no descritos en la literatura, no poseen también destacados efectos fungicidas.

Las materias según la presente invención - son excelentemente adecuadas para combatir los hongos patógenos y sobre este particular son indudablemente superiores a los etileno- ó propileno-bis-ditio

285534

27 FEB



- carbamatos conocidos. Así se destacan por ejemplo - como más abajo se demuestra en detalle en las tablas 7 tanto el propileno-bis-ditiocarbamato de hierro II como de hierro III en comparación con las sales correspondientes de cinc y hierro del propileno-bis-ditiocarbamato de cinc por una esencial superioridad -
5. de eficacia, mientras que el bario- y el propileno-bis-ditiocarbamato de magnesio no sólo tiene más -
10. eficacia fungicida, sino que además también una considerable mejor compatibilidad con las plantas, que el conocido propileno-bis-ditiocarbamato de calcio. Además de estas ventajas posee la sal de níquel del ácido propilen-bis-ditiocarbamínico un efecto especial y técnicamente valioso.
15. El compuesto, mencionado muestra en su aplicación contra la Phytophthora infestans en tomates, bajo condiciones de invernadero, no sólo una clara superioridad sobre el preparado fungicida standard -
20. de etileno-bis-ditiocarbamato de cinc, sino que además se activa fuertemente en campo libre en forma -
- adicional, aumentando la activización según se incrementa la intensidad de la radiación de luz y el -
- tiempo de estancia sobre la planta, de manera que -
- también bajo las condiciones en campo libre, posee -
25. el propileno-bis-ditiocarbamato de níquel, en comparación con las sales de cinc correspondientes del ácido etileno- y propileno-bis-ditiocarbamínico, un mejor efecto fungicida. Esta influencia positiva de los factores del tiempo no era de prever en forma al
30. guna. Es posiblemente debido a un efecto de desesta

285534



bilización, lo que también se pudo demostrar en ensayos "in situ".

5. La obtención de las sales propileno-bis-ditiocarbámicas a emplear según la presente invención se efectúa, según métodos ya conocidos en principio, mediante reacción de diamina propilénica (1,2-diamino-propano) con sulfuro de carbono en presencia de una base fuerte, preferentemente en solución acuosa de un carbamato formado con una solución acuosa de la sal alcalino terrea o de mayoría de los casos en forma de una precipitación de difícil solubilidad de la mezcla y se puede aislar fácilmente mediante simple filtrado.

15. El procedimiento se explica con más detalle a continuación a base de un ejemplo representativo para la fabricación del propileno-bis-ditiocarbamato de níquel- y hierro-II.

20. Se disuelven 255 g. de diamina propilénica en 1,87 litros de agua, a esta solución se gottean 550 g. de sulfuro de carbono y la mezcla de reacción se mezcla a continuación con 555 g. de sosa cáustica al 46 %. La solución obtenida del propileno-bis-ditiocarbamato de sodio se precipita.

25. a) con una solución de sulfato de níquel con lo que se obtienen 960 g. del propileno-bis-ditiocarbamato de níquel, o

30. b) con una solución de sulfato de hierro-II, con lo que se obtiene el propileno-bis-ditiocarbamato de hierro en un rendimiento de 1060 g.

285534

27 FEB 1967



Debido a sus excelentes propiedades fungicidas

- cidas son los medios según la presente invención -
adequados para combatir todos aquellos hongos patógenos
contra los cuales se empleaban hasta ahora las -
5. sales etileno- ó propileno-bis-ditiocarbaminicas arriba
mencionadas, es decir, ante todo contra *Phytophthora*
infestans, *cladosporium fulvum* ó *Alternaria solani*
en tomates y patatas, contra *Peronospora* (= *Plasmopara*
viticola) en vides, *Venturias inaequalis* en
10. fruta de hueso así como otros hongos en distintas -
plantas de cultivo.

- Además ha demostrado ser especialmente -
el hierro-II-propileno-bis-ditiocarbamato destacadamente
eficaz contra el royo de cereales, mientras que
15. la correspondiente sal de níquel entra especialmente
en consideración para combatir la enfermedad de manchas
de hojas en el té.

- La aplicación de los compuestos según la
presente invención como medios fungicidas se efectúa
20. aquí en forma conocida en principio, es decir, preferentemente
en combinación con medios de alargados adecuados, sólidos
o líquidos o con medios diluyentes. Como medios vehículos
sólidos entran ante todo en consideración la tiza, silicagel,
kieselgur, talco, bentonita y similares, mientras que para -
25. la obtención de formulaciones líquidas se aplica especialmente
el agua como diluyente. Como las sales propileno-bis-ditiocarbaminicas
a emplear según la presente invención son sin embargo
ampliamente -
30. insolubles en agua, al preparar diluciones acuosas -

285534 27 FEB



- es conveniente, a veces hasta necesario, disolver previamente el material activo correspondiente en un medio auxiliar de disolución, tal como acetona o formamida dimetílica y esta mezcla previa se diluye en un emulsionador no ionógeno, usual en el mercado, así como en caso dado empleando simultáneamente medios de reticulación, adhesión o de formulización auxiliares sólidos con agua a la concentración de material activo deseado en cada caso.

10.

Es posible emplear los medios según la presente invención en conexión con otros fungicidas o insecticidas.

- Los siguientes ejemplos sirvan para explicar la invención con más detalle:

15.

a) Determinación de la eficacia fungicida contra *Phytophthora infestans* en tomates.

- Plantas de tomate jóvenes de la clase "Bonny best" en estado de 4 meses hasta 5 hojas se rocian con emulsiones o suspensiones acuosas de los preparados mencionados más abajos. Seguidamente se dejan secar las plantas durante 24 horas, se rocian entonces con una suspensión de esporas de *Pytophthora infestans* y se meten entonces en una cámara húmeda con una humedad relativa del aire de 100 %.
- Terminado el periodo de incubación se determina el ataque de los hongos, valorizando las distintas hojitas, fijandose valores de 0 (sin ataque) hasta 5 (hoja atacada en toda la superficie o destruída por el hongo) y el nivel de ataque se expresa en % del

20.

25.

30.



ataque de la planta de control (= 100) sin tra-
tar.

b) Comprobación de la eficacia fungici-
da al aplicarse contra Plasmopara viticula en vi-
des.

5. Vides de tiesto, jóvenes, de la clase
Mueller-Thurgau, se inoculan 24 horas después de
la aplicación de los preparados correspondientes -
abajo mencionados, en forma análoga al caso de -
los ensayos con Phytophthora infestans con esporas
10. de Plasmopara viticula. La valoración del ensayo -
se efectua como la descrita bajo a).

Los resultados obtenidos en las distin-
tas series de ensayos con los distintos hongos de
ensayo se han resumido a continuación en las ta-
15. blas 1 hasta 7.

Eficacia fungicida de la sal de hierro
-II, hierro-III, bario y magnesio del ácido propile-
n-bis-ditiocarbamínico en comparación con el cinc⁷
y calciopropileno-bis-ditiocarbamato así como el -
20. -etileno-bis-ditiocarbamato de cinc- y hierro-II.

TABLA 1

Hongo de ensayo: Phytophthora infestans en tomares

Preparado	Concentración del material activo - en %	Ataque en % del control sin tra- tar (= 100)
25. Propileno-bis-di- tlocarbamato de	0,0125	0
hierro-II.	0,0031	14
Propileno-bis-di- tlocarbamata de	0,0125	2
30. cinc.	0,0031	18



TABLA 2

Hongo de ensayo: Plasmopara viticola en vides

	Concentración del material activo - en %.	Ataque en % del control sin tratar (= 100).
5.	Propileno-bis-ditiocarbamato de hierro-II.	0,0008 19
10.	Etileno-bis-ditiocarbamato de hierro-II.	0,0008 39

TABLA 3

Hongo de ensayo: Phytophthora infestans en tomates

	Concentración del material activo - en %.	Ataque en % del control sin tratar (100)
15.	Hierro-(III)-Propileno-bis-ditiocarbamato de hierro - (III).	0,0062 0
20.	Propileno-bis-ditiocarbamato de cinc.	0,025 0
	Etileno-bis-ditiocarbamato de cinc.	0,0062 4
		0,025 13
		0,0062 26

25.

TABLA 4

Hongo de ensayo: Phytophthora infestans en tomates (Ensayos de invernadero)

	Concentración del material activo - en %.	Ataque en % del control sin tratar (= 100)
30.		

285534



	Propileno-bis-ditio	0,025	
	carbamato de ni-	0,0032	21
	quel.	0,0008	40
	Etileno-bis-ditio	0,025	6
5.	carbamato de cinc.	0,0032	48
		0,0008	76

TABLA 5

Hongo de ensayo: Phytophthora infestans en tomares -
(Ensayo en campo libre).

10.	Preparado	Concentración del material activo - en %.	Ataque en %		
			1-8-61	8-8-61	23-8-61
	Propileno-bis-di-	0,15	4	4	32
	tiocarbamato de -				
15.	niquel.				
	Propileno-bis-di-	0,15	9	10	35
	tiocarbamato de -				
	cinc.				
	Etileno-bis-ditio	0,15	10	15	73
20.	<u>carbamato de cinc</u>				
	Control (sin tratar)				
	(+)				
	<u>Cantidad utilizada 1000 L. de caldo por ha.</u>				

TABLA 6

25.	Preparado	Concentración del material activo - en %.	Ataque en % del control sin tra-	
				tar (= 100).
	Propileno-bis-ditio	0,025		0
30.	carbamato de bario.			

285534



	Propileno-bis-ditio	0,025	0
	carbamato de magne-		
	sio.		
5.	Propileno-bis-ditio		
	carbamato de calcio	0,025	0,6
	Etileno-bis-ditio—	0,025	13
	carbamato de cinc.	0,0062	26

10. La tabla muestra la compatibilidad (+) del propileno-bis-ditiocarbamato de bario- y magnesio en comparación con el propileno-bis-ditiocarbamato de calcio.

(+) La valoración se efectuó 4 días después del rociado. Se fijaron grados de bonitización de 0 hasta V (0 = sin daño; V = planta muerta).

TABLA 7

15. Planta de ensayo: Judias de mata (Saxa)

	Preparado	Concentración de material activo	
		0,3 %	0,15 %
20.	Propileno-bis-di- tíocarbamato de - bario.	I	0
	Propileno-bis-di- tíocarbamato de - magnesio.	II	I
25.	Propileno-bis-di- tíocarbamato de - calcio.	III	II

30. De las tablas que figuran más arriba se desprende claramente que en la aplicación contra Phytophthora infestans en tomates el hierro-II-ó hierro-III así como níquel de propileno-bis-ditiocarbama

2855347 FEB



- to son destacadamente superiores a las conocidas sales de cinc del ácido etileno- y propileno-bis-ditiocarbaminico con respecto a su eficacia fungicida. Además de los resultados de los ensayos, -
5. se destaca la superioridad de eficacia clara del propileno-bis-ditiocarbamato de hierro II, con relación a la correspondiente sal del ácido etileno bis-ditiocarbaminico contra la Plosmoparas viti--cola en las vides. Finalmente, se aprecia claramente
10. la superior eficacia fungicida de los propileno-bis-ditiocarbamatos de bario y magnesio - con relación a la sal de calcio correspondiente conocida, así como la mejor compatibilidad con las plantas de los dos compuestos mencionados en primer lugar.
- 15.

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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 1 -
20. de Marzo de 1962, bajo el número F 36 152 IVa/45, acogiéndose, 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
25. Invención por 20 años, en España "Procedimiento -
- 30.

285534 27 FEB 1952



de obtención de fungicidas"; caracterizandose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento de obtención de fungicidas" a base de propileno-(1,2)-bis-ditiocarbamato, de magnesio, bario, níquel, cobalto, hierro (II), ó hierro (III), mezclado con medios inertes de vehículo, caracterizado porque las anteriores sales, se obtienen mediante reacción de diamina propilénica, 1,2-diamino propano, con sulfuro de carbono en presencia de una base fuerte, preferentemente en solución acuosa de un hidróxido alcalino o de amonio, y ulterior precipitación del propileno bis-ditiocarbamato formado, con una solución acuosa de la sal alcalino terrea o de metal pesado correspondiente.
10. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque las sales obtenidas según la anterior reivindicación, se mezclan con material de vehículo adecuado, solido o líquido.
15. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque como material de vehículo solido, se emplea la tiza, silicagel, kiesgur, talco, bentonita y similares.
20. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque para la obtención de las formulaciones líquidas, se aplica especialmente el agua.
25. 5ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 2ª y 4ª, caracterizado porque las sales
- 30.

285534

27 FEB



propileno-bis-ditiocarbaminicas, antes de su disolución en agua, se disuelven previamente en un medio auxiliar de disolución.

5. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque como medio auxiliar de disolución se emplea la acetona.

10. 7ª.- Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque como medio auxiliar de disolución se emplea la formamida dimétilica.

15. 8ª.- Procedimiento, según reivindicación 5ª, a 7ª, caracterizado porque la mezcla obtenida se diluye en un emulsionador no ionogeno, y en caso dado se emplean simultaneamente, medios de reticulación, adhesión o formulización auxiliares, con agua a la concentración de material activo necesario en cada caso.

20. 9ª.- "Procedimiento de obtención de fungicidas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

27 FEB. 1963

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GÓMEZ ACEBO Y MODA