

CASE 5081/E



1963

288418

288418

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

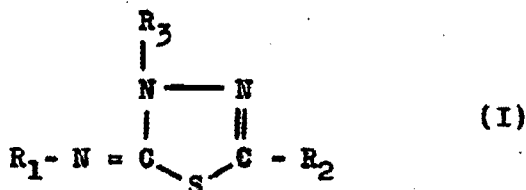
por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES PARA COMBATIR
LOS PARASITOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME,
domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a agentes para combatir
a los parásitos, y en particular a las malas hierbas y a los
microorganismos fitopatógenos, que se caracterizan por conte-
ner como materia activa un compuesto de la fórmula general

5.

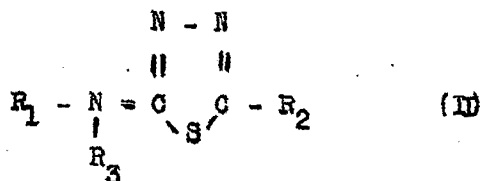


10.

o bien de la fórmula isómera

288418

27 MAY



donde

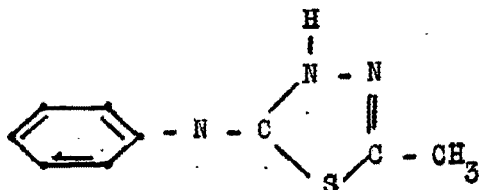
5. R_1 significa un radical fenílico, eventualmente substituido por un radical alquílico o por el grupo $-\text{CF}_3$, o bien significa un radical alifático, de preferencia inferior, saturado o insaturado,
10. R_2 significa hidrógeno o un radical alquílico, de preferencia inferior, saturado o insaturado, o un radical fenílico que puede estar substituido por lo menos por un radical alquilo o alcoxi, de preferencia inferior, por lo menos por un átomo de halógeno, de preferencia un átomo de cloro, bromo o flúor, o por lo menos por un grupo NO_2 -, CF_3 - o $-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{A} \\ \searrow \text{A}' \end{array}$, donde A y A' significan hidrógeno o un radical alquílico inferior, y
15. R_3 significa hidrógeno o un radical alquílico, de preferencia inferior, o el radical $\text{R}-\text{CO}-$, donde R representa un radical alquílico, de preferencia inferior,
20. o una sal o bien un compuesto amónico cuaternario del mismo,
25. así como eventualmente todavía uno, por lo menos, de los aditivos siguientes:
- excipientes, emulgentes, dispersantes, humectantes, diluentes, disolventes, fertilizantes,

288418



El compuesto de la fórmula

5.



es sumamente valioso porque, a causa de su selectividad específica, se le puede aplicar con el mejor resultado a la lucha contra las malas hierbas en los cultivos de frutos con arado, y en particular en los cultivos de remolacha azucarera o de cebollas, respetando los cultivos mencionados.

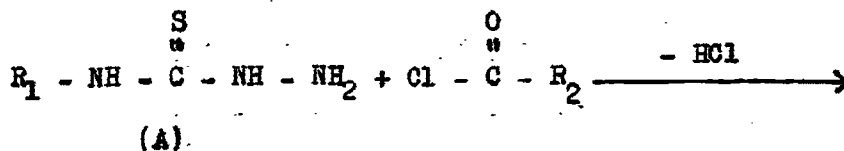
10.

Los compuestos de las fórmulas generales I o II pueden prepararse según métodos ya de sí conocidos, por ejemplo de la manera siguiente:

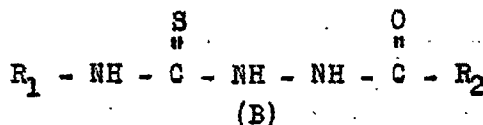
15.

Se acila, por ejemplo, en posición 1 una tiosemicarbácida substituida en posición 4 (A), por medio de un ácido carboxílico o el derivado reactivo de un ácido carboxílico, y se cierra, por ejemplo mediante cloruro de acetilo, con desdoblamiento de agua, el anillo para formar iminotiohidiazolina, por ejemplo según la ecuación esquemática

20.



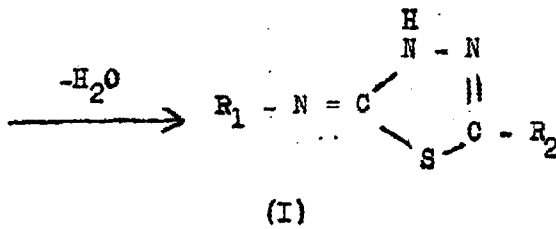
25.



288418



1963



5. donde

R_1 y R_2 tienen el significado expuesto al principio en el caso de la fórmula general I.

10. En muchos casos el compuesto B, que puede obtenerse también de otro modo, por ejemplo mediante reacción de una hidracida de ácido carboxílico con un isosulfocianato de alilo, no necesita aislarse antes del desdoblamiento de agua. Los compuestos de las fórmulas generales I o II se presentan, por ejemplo cuando se emplea cloruro de acetilo para el desdoblamiento, en forma de sus clorhidratos, de los cuales pueden obtenerse las bases libres por empleo de álcalis.

15.

Como ya se ha mencionado antes, los agentes de este invento pueden contener, además de las nuevas materias activas de las fórmulas generales I y II, diversos otros aditivos todavía. Se originan así para las nuevas materias activas numerosas formas de empleo, de las que se trata más detenidamente a continuación:

20.

Las soluciones pulverizables destinadas al empleo directo contienen por ejemplo fracciones de aceite mineral de gama de ebullición alta a mediana, y en particular superior a 100°C, como aceite diesel o queroseno, además de aceite de alquitrán de hulla o aceites de origen vegetal o animal, y asimismo hidrocarburos, como naftalinas alquiladas, tetra-

25.

288418

27 M



hidronaftalina, eventualmente con empleo de mezclas de xileno, ciclohexanoles, cetonas y asimismo hidrocarburos clorados, como el tetracloroetano, el tricloroetileno o los tri- y tetra-clorobenzenos.

5. Para el empleo en formas acuosas se recurre a concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables para aspersión, con adición de agua. Como emulgentes o dispersantes entran en consideración los productos no ionógenos, por ejemplo los productos de condensación de alcoholes alifáticos, aminas o ácidos carboxílicos con un radical hidrocarburo de cadena larga, de unos 10 a 30 átomos de carbono, con óxido de etileno, como el producto de condensación del alcohol octadecílico y 25 a 30 moles de óxido de etileno, o el de ácido de grasa de soja y 30 moles de óxido de etileno, o el de olellamina técnica y 15 moles de óxido de etileno, o el ^{de} dodecilmercaptano y 12 moles de óxido de etileno.
- 10.
- 15.

Pero también pueden emplearse productos de condensación del óxido de etileno con ácidos carboxílicos policíclicos hidroaromáticos o aminas policíclicas hidroaromáticas. Entre los emulgentes anionactivos que pueden utilizarse cabe mencionar la sal sódica del éster de alcohol dodecílico y ácido sulfúrico, la sal sódica del ácido dodecilbencensulfónico, la sal potásica o trietanolamínica del ácido oleico o del ácido abietínico o de mezclas de estos ácidos, o la sal sódica de un ácido petroleosulfónico. Como dispersantes cationactivos entran en consideración los compuestos de amonio y fosfonio cuaternarios, como por ejemplo el cloruro de cetilpiridinio o el cloruro de dioxietilbencilododecilemonio.

- 20.
- 25.
30. Los agentes de pulverización o dispersión destinados al empleo contienen como vehículos sólidos talco, cao-



1963

288418

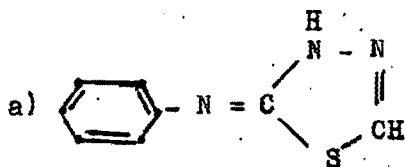
- lin, bentonita, arena, carbonato cálcico, fosfato cálcico y asimismo carbón, aserrín de corcho y aserrín de madera y otros materiales de origen vegetal. Los diversos preparados pueden contener de manera usual una adición de materias que mejoren la distribución, la adherencia o el poder de penetración; como materias de esta índole cabe mencionar los ácidos grasos, las resinas, la cola, la caseína o, por ejemplo, los alginatos. Muy conveniente es también el empleo de los preparados en forma granulada.
- 5.
10. Los nuevos agentes destinados al empleo pueden contener también fertilizantes, por ejemplo superfosfatos o urea; además de los compuestos de las fórmulas generales I o II, pueden incorporarse para el empleo en la lucha contra las malas hierbas otros herbicidas todavía, por ejemplo ácidos fenoxi-alcancarboxílicos halogenados, ácidos benzoicos o fenilacéticos halogenados o los correspondientes nitrilos, ácidos grasos halogenados o sus sales, ésteres y amidas, y asimismo ciertas aminas terciarias o cuaternarias de acción herbicida, como por ejemplo la dodecilhexametilénimina o sus sales y el bromuro de 1,1'-etilendipiridina. También pueden incorporarse a los agentes que se han de emplear, derivados de la triacina de acción herbicida, así como ciertos heterociclos de acción herbicida, como por ejemplo el 2-clorobenzotiazol, el 3-amino-1,2,4-triazol, la hidracida del ácido maleico y la 3,5-dimetil-tetrahydro-1,3,5-tiadiazín-2-tiona; pero también cabe emplear al mismo tiempo materias herbicidas más sencillas, como el pentablorofenol, el dinitrocresol, el dinitrobutilfenol y el ácido naftilftalamínico.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Entre las plantas parasitarias que se combaten con el agente de este invento deben entenderse también las

28841



1963

EJEMPLO 1

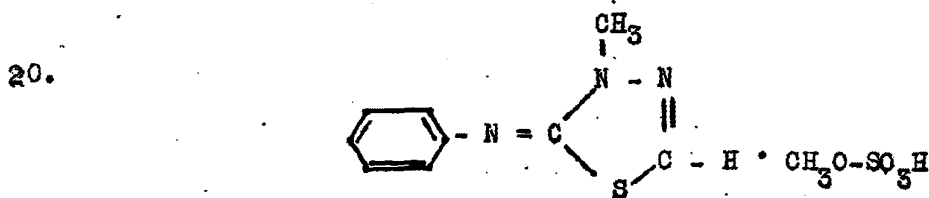


5-fenilimino-1,3,4-tiodiazolina

10. Se calientan en reflujo durante 5 minutos 60 g de 4-feniltiosemicarbacida junto con 200 cc de ácido fórmico al 98-100%. La solución reaccional, enfriada, se vierte en 1 litro aproximadamente de agua, se separa por filtración el precipitado blanco originado y se seca éste en vacío. Rendimiento, 45 g. Punto de fusión, 174-176° (recristalizado de alcohol/agua).

b) Producto de metilación del compuesto a) con sulfato de dimetilo.

15. Se calientan brevemente 12 g de 5-fenilimino-1,3,4-tiodiazolina con 75 cc de sulfato de dimetilo, se enfría la solución reaccional hasta 40° y, sacudiéndola, se la combina con éter. El producto de la reacción, de la fórmula



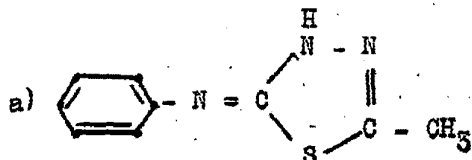
se precipita en cristales higroscópicos de color amarillento



pálido, que son separados por filtración y pueden recristalizarse del alcohol absoluto empleando éter. Punto de fusión, 127-132°.

EJEMPLO 2

5.



5-fenilimino-2-metil-
-1,3,4-tiadiazolina.

10.

Se suspenden en 200 cc de benceno 50 g de 4-feniltiosemicarbácida y, refrigerando en baño de hielo y sal común, se combina la mezcla con 75 cc de cloruro de acetilo. Al cabo de unas tres horas se aparta el baño de hielo y se calienta la mezcla reaccional pastosa, a 60° durante 30 minutos. Se deja enfriar, se añade la mezcla a 1 litro aproximadamente de agua helada, se neutraliza con amoníaco concentrado, se separa por filtración, se lava bien con agua el residuo del filtro, luego brevemente con acetona y por último con éter y se le seca. El rendimiento es casi cuantitativo. El producto puede recristalizarse del alcohol. Punto de fusión, 193-194°.

15.

20.

b) Derivado N-acetilico del compuesto a)

25.

Se disuelven en 50 cc de dioxano 50 g de 4-feniltiosemicarbácida y se trata la solución a gotas con 125 cc de cloruro de acetilo en el curso de 10 minutos. La temperatura sube rápidamente hasta 90° y baja hacia el final de la adición a unos 60°. Se deja hervir en reflujo durante 3 horas, luego se evapora la solución reaccional, se recoge el residuo viscoso con 200 cc de agua y se le alcaliniza con lejía sódica.

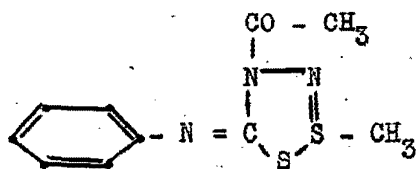
288418



1951

Después de separarlo por filtración, el residuo del filtro se recristaliza en alcohol. Rendimiento, 50 g del compuesto de la fórmula.

5.



Punto de fusión, 147-149°.

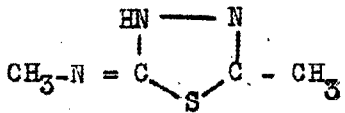
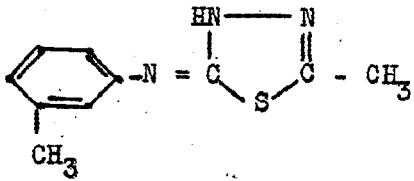
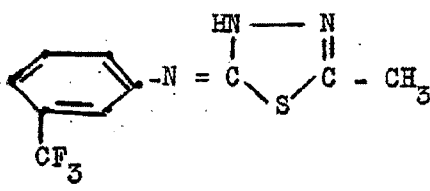
10.

c) De la manera que se ha expuesto en el ejemplo 2, se preparan también los compuestos siguientes:

27 MA



288418

	Materia activa	Punto de fusión ⁸
1	 <chem>CN1C(=O)SC(=O)N1C</chem>	110° - 112°
2	 <chem>CN1C(=O)SC(=O)N1c2ccc(C)cc2</chem>	188° - 190°
3	 <chem>CN1C(=O)SC(=O)N1c2ccc(C(F)(F)F)cc2</chem>	218° - 219°

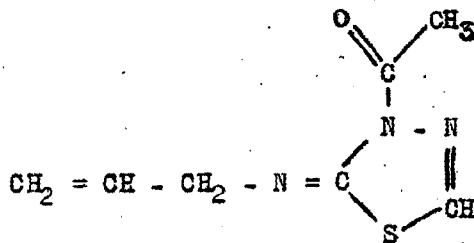
288418 27



se recristaliza el residuo en alcohol absoluto, con de éter.

Rendimiento, 19 g de clorhidrato. Punto de fusión, 125-130°.

5. b) Derivado N-acético del compuesto a)



55 g del clorhidrato descrito antes se deslían con 200 cc de éter y se tratan con alrededor de la mitad de la cantidad teóricamente necesaria de hidróxido sódico pulverizado. Se alcaliniza por adición gota a gota de lejía sódica al 30% y se separa por filtración la sal común precipitada. Después de varios lavados del residuo con éter, se concentran los filtrados. El residuo cristalino obtenido (42 g) de la base libre del compuesto 4 a) se recoge con 50 cc de anhídrido acético y se calienta a 110° durante 10 minutos. Después de evaporar la solución reaccional, el residuo se solidifica en cristales grandes, que funden a 54-57°. Para mejor purificación, se destila en vacío. Punto de ebullición, 140-142°/0,1 mm de Hg. Punto de fusión, 57-59°.

15.

20.

EJEMPLO 5

288418



1963

5.



5-metilimino-2-fenil-1,3,4-tiodiazolina.

- a) Se deslién 42,4 g de 4-metiltiosemicarbacida en 200 cc de dioxano seco y 56 cc de trietilamina y, refrigerando en baño de hielo y sal común, se trata a gotas con 56 g de cloruro de benzoilo. Terminada la adición, se calienta la mezcla reaccional en baño maría durante 15 minutos y después del enfriamiento se la deslié con 1 litro de agua aproximadamente. Luego de separar por filtración y secar el precipitado, se obtienen 55 g de un polvo blanco (4-metil-1-benzoil-tiosemicarbacida bruta), que se suspende en 250 cc de benceno seco y se trata a gotas con 45 cc de cloruro de acetilo mientras se refrigera en baño de hielo y sal común. Al cabo de una hora se calienta en baño maría durante 15 minutos y a continuación se evapora en vacío la masa reaccional. El residuo se recoge en agua y la solución acuosa resultante, después de separar los componentes oleosos, se alcaliniza con lejía sódica diluída. Después de separar por filtración y secar, resultan 14 g de 5-metilimino-2-fenil-1,3,4-tiodiazolina, que funde a 184° después de recristalización en alcohol diluído.
- b) De la manera que se ha expuesto en el ejemplo 5 se preparan también los compuestos siguientes:

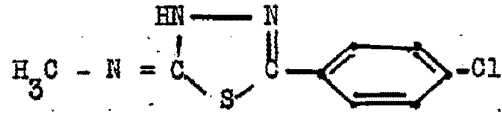
25.

288418

27

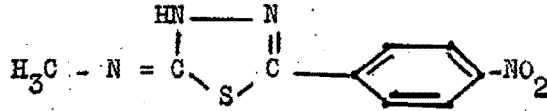


1.



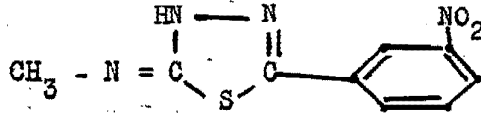
5.

2.

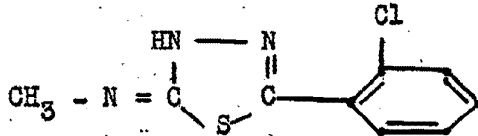


10.

3.



4.

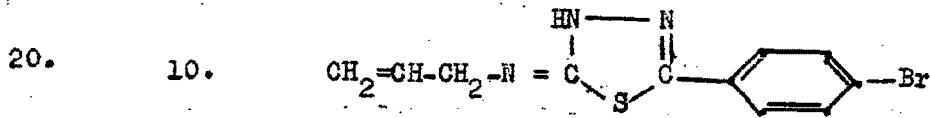
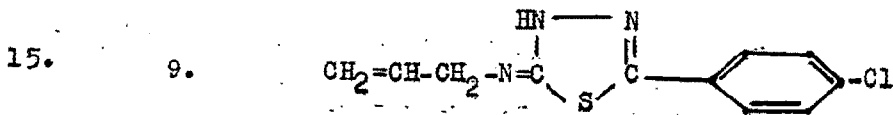
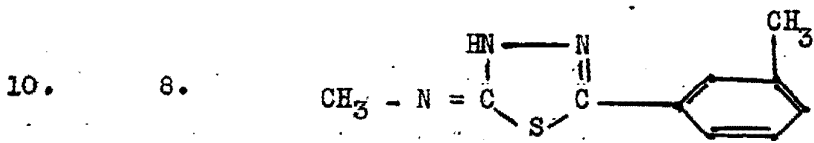
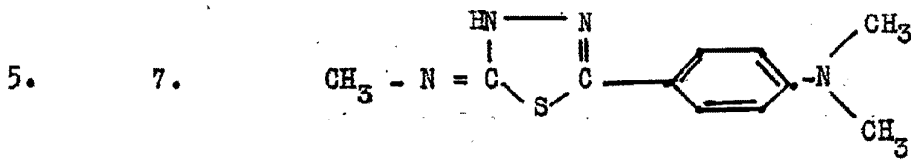
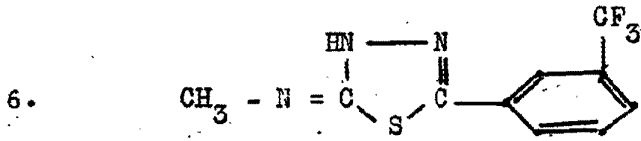


15.

5.

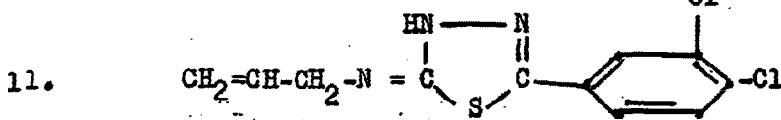


288418



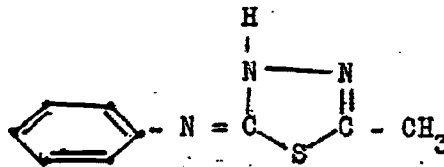
288418

27



EJEMPLO 6

5. Se mezclan 20 g del compuesto de la fórmula



10. con 25 g de SiO_2 finamente dividido, 3,5 g de un producto de condensación de 1 mol de dodecilmercaptano con 12 moles de óxido de etileno, 1,5 g de un producto de condensación de 1 mol de para-nonilfenol con 9 moles de óxido de etileno y 50 g de caolín (Bolus alba) en una mezcladora, y a continuación se muele el conjunto en un molino de pitones. Se obtiene un polvo fino, que puede diluirse con agua como se quiera para formar una dispersión de partículas finas.
- 15.

EJEMPLO 7

20. En el invernadero se llenan de tierra unas macetas de arcilla y luego se las siembra con las siguientes clases de semilla: Phaseolus vulgaris, Soja max, Medicago sativa, Lactuca sativa, Spinacea oleracea, Daucus carota, Linum usitatissimum, Calendula chrysantha, Beta vulgaris, Dactylis

288418



glomerata, Poa trivialis, Alopecurus myosuroides y Allium cepa.

5. a) El tratamiento de preemergencia se efectuó dos días después de la siembra, con un caldo de aspersión preparado según el ejemplo 6 y que contenía como materia activa el compuesto del ejemplo 2 a). La cantidad de aplicación fue de 20 Kg de materia activa por hectárea. Al efectuar la evaluación, unos 20 días después del tratamiento, todas las plantas mencionadas habían perecido, salvo la Beta vulgaris, la Soja max y el Phaseolus vulgaris, que prácticamente no estaban inhibidos.
10. b) El tratamiento de postemergencia de las mencionadas plantas se efectuó de la manera descrita en a), pero sólo unos 10 días después de la siembra, cuando las plantas en cuestión habían echado ya el primer par de hojuelas. La cantidad aplicada fue de 20 Kg de materia activa por hectárea. 18 días ^{después} del tratamiento, todas las plantas mencionadas habían perecido, con excepción del Allium cepa y de la Beta vulgaris, que prácticamente no estaban inhibidos. El Phaseolus vulgaris estaba muy intensamente inhibido.
15. c) Se llenaron bandejas con tierra de labranza que contenía semillas de diversas malas hierbas y se sembraron con semillas de remolacha azucarera. 6 y respectivamente 8 días después de la siembra se trataron las bandejas con un caldo de aspersión según el ejemplo 6, que contenía la materia activa según el ejemplo 2a), aplicando una cantidad de 20 Kg de materia activa por hectárea.
20. En la evaluación, 11 días después del tratamiento, se comprobó en cada caso una extripación del 95% de las malas hierbas, mientras las remolachas azucareras estaban incólumes. En los controles no tratados se comprobaron las ma-
25. 30.



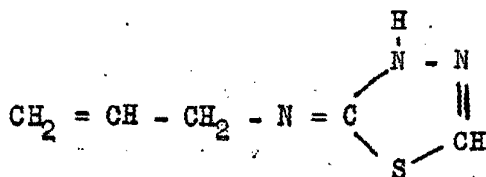
288418

Las hierbas siguientes: Rumex, Crepis, Chenopodium, Taraxacum, Polygonum, Stellaria, Veronica, Sonchus, Senecio, Medicago, Daucus y Raphanus.

5. Se lograron acciones herbicidas semejantes empleando, en las condiciones expuestas en a) a c), caldos de aspersión que contenían como materia activa uno de los compuestos de los ejemplos 1 a, 2 c (nº 1, 2 y 3), 3, 5a y 5b (nº 1).

EJEMPLO 8

10. Se prepara un polvo para rociado como el del ejemplo 6, que contiene como materia activa, en lugar del compuesto del ejemplo 2, el compuesto de la fórmula



(en forma de clorhidrato), según el ejemplo 4a), y que se puede diluir con agua de la manera que se quiera hasta una dispersión de partículas finas.

EJEMPLO 9

20. Se trataron plantas de tomate con un caldo de aspersión preparado según el ejemplo 8, que contenía 0,2% de la materia activa descrita en el ejemplo 4a), en forma de clorhidrato.

2 días después del tratamiento se infestaron



1963

288418

varias plantas de tomate con esporas de *Alternaria solani* y otras con esporas de *Phytophthora infestans*. Después de la infección de dichas plantas con los diversos géneros de hongos, se guardaron las plantas en la cámara de incubación durante dos días, con una humedad relativa del aire de 95 a 100% y a temperatura de 22 a 26°. En la evaluación, 8 días después de la infección, se comprobó una manifiesta acción fungicida del compuesto descrito en el ejemplo 4a). En las plantas tratadas no se comprobaron prácticamente manifestaciones fitotóxicas.

Se lograron acciones fungicidas semejantes empleando, en las condiciones antes descritas, caldos de aspersión que contienen como materia activa uno de los compuestos de los ejemplos 1a, 2c(nº3) y 5b (nº1).

= . =

= . =

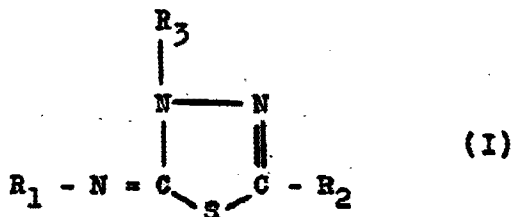


288418

NOTA

5. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza Nº 6460/62 del 28 de mayo de 1962 y Nº del 8 de mayo de 1963, existiendo en ambas unidad de invención.

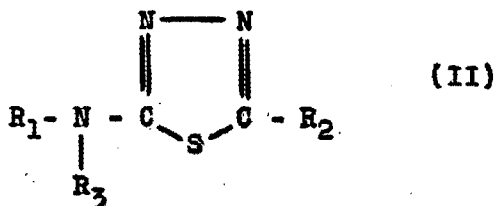
10. 1. Procedimiento para la obtención de agentes para combatir los parásitos, y en particular las malas hierbas y los microorganismos fitopatógenos, caracterizado porque contienen como materia activa un compuesto de la fórmula general



15.

o de la fórmula isómera

20.



donde

25.

R_1 significa un radical fenílico, substituído eventualmente por un radical alquílico inferior o por el grupo $-CF_3$, o significa un ra-



dical alifático, saturado o insaturado, de preferencia inferior;

5. R_2 significa hidrógeno o un radical alquílico saturado o insaturado, de preferencia inferior, o bien un radical fenílico que puede estar substituído a lo menos por un radical alquilo o alcoxi, de preferencia inferior, a lo menos por un átomo de halógeno, de preferencia un átomo de cloro, bromo o flúor, o a lo menos por un grupo NO_2- , $-CF_3-$ o $-N \begin{matrix} \text{A} \\ \text{A} \end{matrix}$, donde A y A' significan hidrógeno o un radical alquílico inferior y
- 10.

R_3 significa hidrógeno o un radical alquílico, de preferencia inferior, o el radical R-CO-, donde R representa un radical alquílico, de preferencia inferior,

15.

o una sal o respectivamente un compuesto amónico cuaternario de dicho compuesto, así como, eventualmente, uno todavía, por lo menos, de los aditivos siguientes:

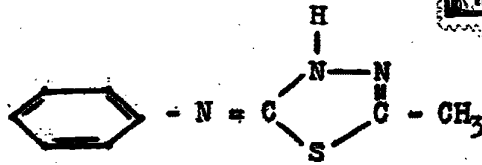
20. excipientes, emulgentes, dispersantes, humectantes, diluentes, disolventes, fertilizantes, fijadores y otros agentes herbicidas o anti-parasitarios.

25. 2. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado por contener como materia activa un compuesto de la fórmula general



1963

88418



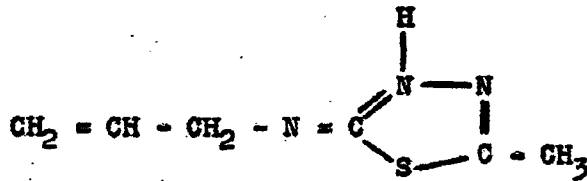
5.

o sus sales o respectivamente su compuesto amónico cuaternario con sulfato de dimetilo.

10.

4. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado por contener como materia activa el compuesto de la fórmula

15.



20.

5. Procedimiento para la obtención de agentes para combatir los parásitos.

25.

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

Madrid, a 27 de mayo de 1963.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JANNE ISERN MIRALLES

R.P.