

289190



PATENTE DE INVENCION

Le A 7449-Sp.

289190

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de derivados del ácido sulfénico".

=====

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

=====

La presente invención se refiere a nuevos derivados del ácido sulfénico que muestran propiedades fuertemente fungicidas, insecticidas y acaricidas, así como a un procedimiento para su obtención.

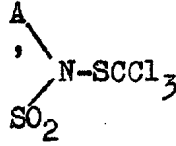
5. Ya es conocido que se obtienen N-tiotricloro-



metilsultanos de la fórmula

289190

5.

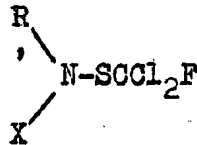


donde A es un puente de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, con 2 - 6 átomos de carbono, si los sultanos correspondientes reaccionan bajo la forma de sus sales con mercaptano perclorometílico (véase la patente austriaca 184 187). Estos compuestos se pueden emplear como medios insecticidas.

10.

Se ha descubierto que los nuevos derivados del ácido sulfénico de la fórmula

15.



(I)

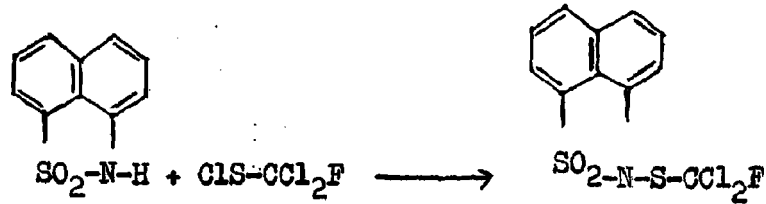
20.

donde X es CO, -CS- ó -SO₂ y R un puente de hidrocarburo con 2- 12 átomos de carbono, en caso dado interrumpido por oxígeno, azufre y/o nitrógeno, y en caso dado sustituido por halógeno, restos alifáticos, restos cicloalifáticos y/o aromáticos, muestran fuertes propiedades fungicidas, insecticidas y acaricidas.

25.

Además se ha descubierto que se obtienen derivados del ácido sulfénico de fórmula (I) si los compuestos de fórmula

30.



5.

Los compuestos utilizables como sultamos, lactamos y tiolactamos están indudablemente caracterizados por la fórmula arriba indicada (II).

10. En esta fórmula está X por -CO-, -CS- y -SO₂-. R está preferentemente por puentes de hidrocarburo con 2 - 12 átomos de C, en caso dado interrumpidos por O, S y/o N y en caso dado sustituidos por cloro, fluoro, bromo, alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 - 6 miembros de anillo
15. fenilo y/o naftilo. Como ejemplos de estos componentes de la reacción sean mencionados en detalle los siguientes: γ -propano-, δ -butano- ó α -metilo- γ -propanosultamo, los difenileno-, nafto- y difenil-éter-sultamos, en caso dado ulteriormente sustituidos en
20. el núcleo, el benzotiadiazina-2,4-dióxido, el β -propio-, ξ -capro-, caprilo- ó 12-aminododecano-ácido carbónico-lactamo, quinazolonas, fenantridonas, naftoestirilo, tiopirrolidona y tiocaprolactamo.

25. La reacción según la presente invención se puede efectuar en presencia de agua y de disolventes orgánicos inertes. Entre estos disolventes se cuentan por ejemplo los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como bencina, benzol, tolueno y xilol.

30. Como ligadores de ácido entran en consideración los ligadores de ácidos usuales, tales como los

289190



carbonatos alcalinos y el amina triálquílica.

Las Temperaturas de reacción pueden variar entre amplios márgenes de temperatura. Por lo general se trabaja entre 0 y 80º, preferentemente entre 15 y 60º C.

5. Las reacciones según la presente invención se efectuan en la forma usual.

Ha demostrado ser conveniente preparar los sultamos resp. lactamos en caso dado en un disolvente y agregar goteando el cloruro del ácido fluorodiclormetanosulfénico. Tambien se pueden preparar previamente los dos componentés de la reacción y agregar un material alcalino como ligador de ácido:

10.

La elaboración se efectua en la forma usual.

Los materiales según la presente invención

15.

muestran, con reducida toxicidad para los animales de sangre caliente y fititoxicidad, fuertes efectos insecticidas y acaricidas. Por esta razón se pueden emplear con gran éxito para combatir insectos chupadores y mor

20.

dedores, dipterios así como ácaros. A los insectos chupadores pertenecen esencialmente los pulgones, tales como el pulgón de la hoja del melocotón (*Myzodes persicae*); los piojos, tales como *Aspidiotus hederæ*; los tisanópteros, tales como *Hercinothrips femoralis* y chinches, tales como la chinche de la remolacha (*piesma quadrata*).

25.

Entre los insectos mordedores se encuentran esencialmente las orugas, tales como *Plutella maculipennis*, los escarabajos, tales como el escarabajo del trigo (*Calandra granaria*) pero también los de las clases que viven en el suelo, tales como los gusanos (*Agriotes sp.*); las cucarachas (*Blatella germánica*); los or-

30.

289190



toteros, tal como el *Gryllus domesticus*, las termitas tales como *Reticolitermes lucifugis*; Himenopteros, tales como las hormigas.

5. Los dípteros comprenden principalmente las moscas, tales como la *Drosophila melanogaster*, mosca doméstica y los mosquitos tal como *Aedes aegypti*.

De los ácaros son especialmente importantes los ácaros de araña, tal como el *Tetranychus telarius*, *Eriophyes ribis* y *Tarsonemus pallidus*.

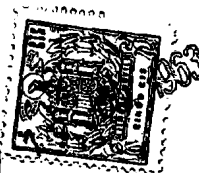
10. Además, los materiales según la presente invención muestran un fuerte efecto fungicida y por lo tanto se pueden emplear para combatir los hongos fitopatógenos. Son adecuados como medios contra los hongos que viven sobre o en los órganos, tales como raíces, brotes, hojas, flores y frutos de plantas vivientes, así como fungicidas del suelo y como medio de decapado de la sementera.

15. Como ejemplos para los hongos que se pueden combatir con estos medios sean mencionados: *Podospaera leucotricha*, hongos productores de la tracheomicosa, tales como *fusarium cubense*; hongos de orín, tales como *puccinia gramimis*; los hongos *Phytophthora infestans* y *corticium sasakii*. Hongos del suelo importantes son *Rhizoctonia solani*, *Fusarium solani* y *Sclerotium rolfsii*. Otros hongos son: *Tilletia tritici* y *Ustilago avenae* así como *Fusarium nivale*.

20. Los materiales según la presente invención se pueden emplear como tales o en forma de las formulaciones usuales, tales como concentrados emulsionables, polvos de rociado, pastas, polvos solubles, medios de pulverización y granulados. Estos se obtienen en forma

30.

289190

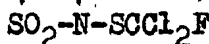
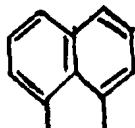


5. conocida (veáse Agricultural Chemicals, Marzo 1960, pags. 35-38). Como materiales auxiliares para ello entran esencialmente en consideración; Disolventes, tales como aromatos (por ejemplo xilol), aromatos clorificados (por ejemplo clorobenzoles), parafinas (por ejemplo fracciones de aceite mineral crudo), alcoholes (por ejemplo metanol), aminas (por ejemplo amina etanólica) y agua; materiales vehículo, tales como harinas de piedras naturales (por ejemplo, caolinas, creta) y harinas de piedras sintéticas (por ejemplo ácido silícico altamente dispersado); emulsionadores, tales como emulsionadores no-ionógenos y aniónicos (por ejemplo ester del ácido graso polioxietilénico, sulfonatos alquílicos) y medios de dispersión, tal como lignina.
- 10.
- 15.

Los materiales activos según la presente invención o sus formulaciones se emplean en la forma usual, por ejemplo mediante regado, rociado, nieblamientos, dispersiones, pulverizados y como medios para el decapado en seco, húmedo o mojado.

20.

EJEMPLO 1

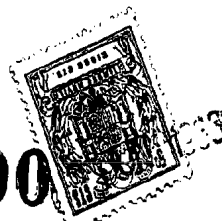


25.

Se suspenden 20,5 g de naftosulfamo-(1,8) en 200 ml de benzol y esta suspensión se mezcla con 17 g de cloruro del ácido fluorodichlorometanosulfénico. A continuación se gotea en el plazo de 10 minutos una solución

30.

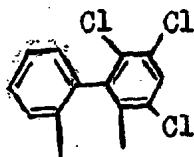
289190



5. de 10 g de amina trietílica en 100 ml de benzol a la mezcla de reacción, subiendo entonces la temperatura de esta última de 21 hasta 40° C. Seguidamente se agita la mezcla aún durante breve tiempo a 50° C y se filtra en frío. Del filtrado concentrado por evaporación se pueden aislar 29 g del producto de reacción del Punto de Fusión 119 hasta 122° C.

En forma similar se obtiene el compuesto de la fórmula siguiente:

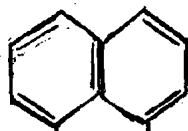
10.



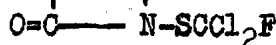
$\text{SO}_2\text{-N-SCCl}_2\text{F}$ del punto de fusión 159 hasta 163° C

15.

EJEMPLO 2



20.

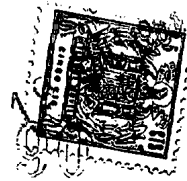


25.

A una solución de 33,8 g de naftoestirilo y 35 g de cloruro del ácido fluorodiclorometanosulfénico en 250 ml de benzol se gotean, a temperatura de ambiente, 20 g de amina trietílica - disuelta en 100 ml de benzol -, con lo que la temperatura de la mezcla sube a unos 40° C. Después de agitar a continuación brevemente la mezcla de reacción se aspira el hidrocioruro trietilamónico precipitado y el filtrado se concentra por evaporación.

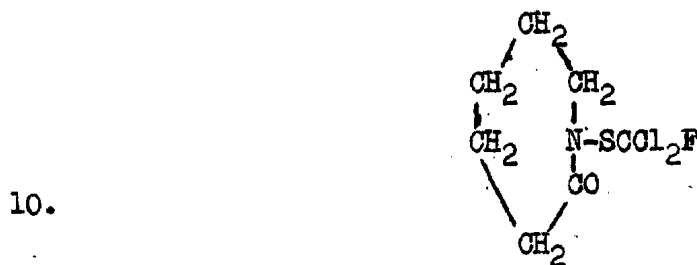
30.

28919



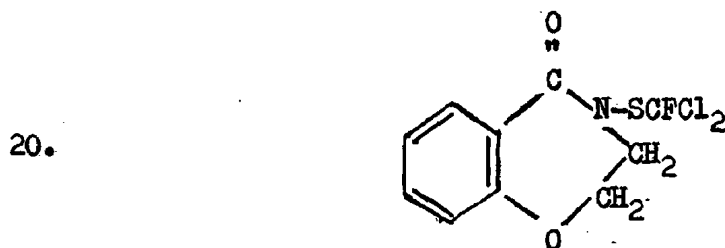
Se obtienen así 52 g del producto de reacción del punto de fusión 86 hasta 88,5º C (después de recristalizar de hexano).

5. En igual forma se obtiene el compuesto de la constitución siguiente

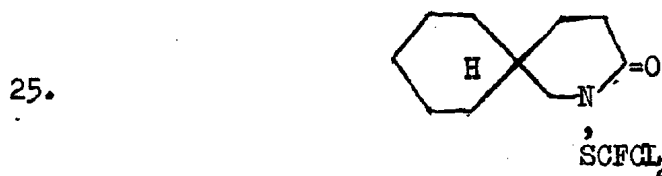


en forma de aceite.

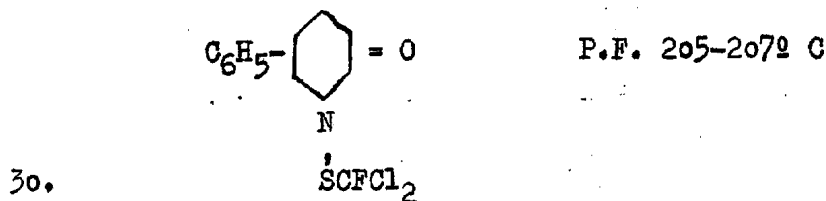
15. Trabajando como arriba y empleando los materiales de partida correspondientes se obtienen los compuestos siguientes:



Aceite de cristalización lenta.



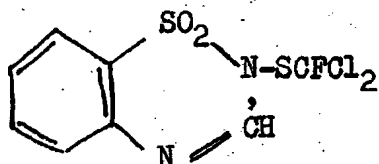
Aceite de cristalización lenta.





289190

Ejemplo 3



5.

Trabajando según el procedimiento del ejemplo 1 y empleando materiales de partida correspondientes se obtiene en forma análoga el compuesto arriba mencionado. Este muestra un punto de fusión de 161°C.

10.

EJEMPLO 4

Eficacia sobre la *Phytophthora infestans* en tomates:

Plantas de tomate jóvenes (Bonny best) se rocían húmedas al goteado con suspensiones acuosas que contengan el material activo en las concentraciones indicadas más abajo. Después de 24 horas se inoculan artificialmente las plantas de tomate con una suspensión de esporas de *Phytophthora infestans*. A continuación se ponen las plantas en una cámara húmeda con una humedad relativa del aire del 100 % y una temperatura de 20°C. Después de un periodo de cinco días se determina el ataque en porcentajes de las plantas sin tratar, pero asimismo inoculadas, como control. El ataque de las plantas de control sin tratar se considera como 100 %.

15.

20.

25.

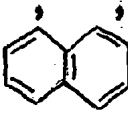
En la Tabla 1 se han resumido los resultados obtenidos:

30.

289




T a b l a 1

<u>Material activo</u>	<u>Concentración del material activo en %.</u>	<u>Ataque en % del control sin tratar (=100)</u>
OC -N-SCFCl ₂	0,025	2
	0,0062	18
Cinc ácido etileno-	0,025	5
bis-ditiocarbamínico (Standard)	0,0062	37

EJEMPLO 5

10. Eficacia contra ácaros de araña:
 1 parte en peso de material activo se mezcla con 1 parte en peso de formamida dimetífica, después se agregan 20 % en peso, referidos al material activo, de éter hidroxipoliglicolmonobencilico como emulsionador.
15. El concentrado obtenido se pone con agua al compuesto deseado. Plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) que están fuertemente atacadas por el ácaro de araña común, (*Tetranychus telarius*) se rocian húmedas al goteado con las soluciones. Después de 48 horas se comprueba que porcentaje de los ácaros de araña han sido muertos. Los resultados se desprenden de la siguiente tabla 2:
- 20.

T A b l a 2

<u>Material activo</u>	<u>Concentración del material activo en %.</u>	<u>Acaros de araña (<i>Tetranychus telarius</i>) Grado de muertes en %</u>
	0,2	100
SCFCl ₂	0,02	40

30.

289190

1950



EJEMPLO 6

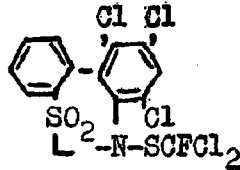
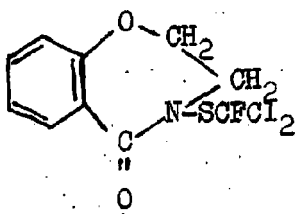
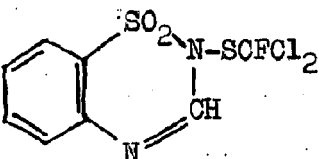
Eficacia contra moscas y orugas:

1 parte en peso del material activo se mezcla con 1 parte en peso de formamida dimetilica. Despues se agregan 20 % en peso, referido al material activo, de éter hidroxipoliglicol-monobencílico como emulsionador y el concentrado se diluye con agua a las concentraciones deseadas.

5.
10.
15. Para comprobar el efecto contra las moscas se introducen unas 50 moscas (*Drosophila melanogaster*) en un cuenco de Petri en el cual se encuentra un papel de filtro que está impregnado con la solución de material activo. Después de 24 horas se determinan en porcentos la moscas muertas. Los resultados se desprenden de la siguiente tabla 3:

T a b l a 3

Material activo	Concentración del material activo en %	Moscas (<i>Drosophila melanogaster</i>) Grdo muertas en %
-----------------	--	---

20.		0,2	100
25.		0,2	100
30.		0,2	98



5. Para determinar la eficacia contra orugas se rocían húmedas al goteado, brotes de repollo de están fuertemente atacados por orugas (*Plutella maculipennis*) con los preparados acuosos. Después de 4 días se determina el porcentaje de muertes. Los resultados se desprenden de la siguiente tabla 4:

T a b l a 4

Material activo	Concentración del material activo en %	Orugas (<i>Plutella maculipennis</i>) Grado de muertes en %.
	0,2	100
	0,02	100

15.

N O T A

20.

25.

30.

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 y número siguiente: F 37103 IVd/12p de 19 de junio de 1.962, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España. "Procedimiento para la obtención de derivados del ácido sulfénico";



1953
289190

caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la obtención de derivados del ácido sulfénico, caracterizado, porque sultamos o lactamos se hacen reaccionar con cloruro del ácido fluorodiclorometanosulfénico o derivados del ácido sulfénico de fórmula
- 5.



10.

(I)

donde

X es por $-CO-$, $-CS-$ ó $-SO_2-$ y

- R un puente de hidrocarburo con 2-12 átomos de carbono en caso dado interrumpido por oxígeno, azufre y/o nitrógeno y en caso dado sustituido por halógeno, restos alifáticos, restos cicloalifáticos y/o aromáticos.
- 15.

2.- Procedimiento para la obtención de derivados del ácido sulfénico, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

20.

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

Madrid 19 de junio de 1963.

FABRIK FÜR FARBEFABRIK BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET