



12 16 1911

303 49

PATENTE DE INVENCION

Le A 8273-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de un medio fungicida. "

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

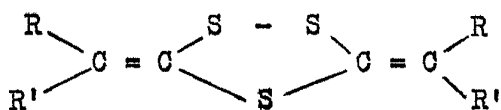
=====

La presente invención se refiere al empleo de tritiaciclopentanos, hasta ahora no conocidos, como medios fungicidas. La obtención de tales tritiaciclopentanos es objeto de una proposición más antigua que, sin embargo, aún no se ha publicado.

5.



Se ha descubierto que los tritiaciclopentanos de la fórmula:



5.

(I)

donde R y R' están por un grupo carbalcoxi, ciano o un grupo carboamídico, en caso dado sustituido, tienen propiedades fungicidas especialmente fuertes.

10. Es extraordinariamente sorprendente que los tritiaciclopentanos, a emplear de acuerdo con la presente invención, tengan propiedades fungicidas, ya que hasta ahora no se había dado a conocer que los compuestos heterocíclicos con varios átomos de azufre en el anillo tuviesen propiedades biocidas. Es especialmente sorprendente

15. que los compuestos a emplear según la presente invención tengan un efecto fungicida más fuerte que los reconocidos fungicidas standard, tales como el cinc-etileno-bis-ditio carbamato.

20. Los tritiaciclopentanos a emplear están claramente caracterizados por la fórmula arriba mencionada. En esta fórmula están R y R' preferentemente por ciano, el grupo carboamídico, un grupo alquilocarboamídico, un grupo dialquilocarboamídico, donde el resto alquílico tiene cada vez 1 hasta 4 átomos de carbono, así como un grupo

25. carbalcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono en el resto alquílico.

30. Como ejemplos de los tritiaciclopentanos utilizables sean mencionados en detalle: 3,5-bis (α -ciano-α -carbometoxi-metileno)-1,2,4-tritia-ciclopentano, 3,5-bis(carboetoxi-ciano-metileno) 3,5-bis/(N,N-dimetilo-carbamilo)-



303149

ciano-metileno-1,2,4-tritia-ciclopentano y 3,5-bis-N-n-butilo-carbamoilo-ciano-metileno-1,2,4-tritiaciclopentano.

5. Los tritiaciclopentanos no han sido dados a conocer hasta ahora. Se obtienen si los ácidos ditiocarbónicos que se pueden transformar en la forma enditiólica tautómera, se tratan con medios de oxidación, tales como yodo, bromo, clorociano, lejía de cloro acuosa y peroxidodisulfato de amonio en presencia de disolventes, tales como alcoholes, por ejemplo, metanol y etanol, así como disolventes polares, por ejemplo; formamida dimetílica, sulfóxido dimetílico y pirrolidón metílico a temperaturas entre unos 0 y 50°C.

Los ácidos ditiocarbónicos empleados como material de partida ya se conocen.

15. Se obtienen en forma sencilla reaccionando sulfocarbono en presencia de alcalis con compuestos CH-azúricos. Las soluciones de reacción así obtenidas se pueden emplear directamente en lugar de los productos de partida puros.

20. En la oxidación del ácido ditiocarbónico se emplea, por un equivalente, por lo menos dos equivalentes de medio de oxidación. La oxidación se puede efectuar en presencia de bases, tales como hidróxido potásico, hidróxido sódico ó hidróxido de calcio.

25. Como ejemplo representativo para la obtención de los tritiaciclopentanos a emplear según la presente invención se indica a continuación la obtención del 3,5-bis-(ciclo-carbometoxi-metileno)-1,2,4-tritiaciclopentano.

30. a) 40,2 g de sodio se disuelven en 500 cm³ de metanol y la solución de completa con metanol a 525 cm³. A 300 cm³ de esta solución se le agregan, a 20°, 90 cm³ de éster metílico del ácido cianoacético, la solución se enfría a 5° y se



303149

mezcla, gota a gota, con 30 cm³ de sulcarbano (temperatura no superior a 20°). Otros 150 cm³ de solución de metilato se agregan y, después de enfriar 10°, se gotean 15 cm³ de sulfocarbano. Finalmente se agrega la restante solución de metilato y se agregan aún 7,5 cm³ de sulfocarbano.

5. En la solución amarilla, que contiene la sal bisódica del ácido α -ciano- α -carbometoxi-ditioacético, se introducen lentamente 200 g de peroxidosulfato de amonio, disueltos en 300 cm³ de agua (la temperatura no superior a 30°C). La precipitación obtenida se aspira y se lava con mucha agua y metanol). Recristalizada de n-butanol ó dioxano; como polvo amarillo se obtiene el 3,5-bis-(α -ciano- α -carbometoxi-metilano)-1,2,4-tritiaciclopentano. P.F. 225-228°C (descomp.)

10. Rendimiento: 124 g (90 % de la teoría)

$C_{10}H_6N_2O_4S_3$ (314,36)	Calc.	C 38,21	H 1,92	N 8,91
	Encont.	C 37,53	H 1,86	N 8,83

Los materiales a emplear según la presente invención muestran un fuerte efecto fungicida. Debido a su reducida toxicidad para los animales de sangre caliente resultan adecuados para combatir el crecimiento de funges indeseados. Su buena compatibilidad para plantas más elevadas permite su empleo como medio protector de plantas contra enfermedades de las plantas.

20. Los materiales según la presente invención se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como concentrados emulsionables, polvos de rociado, pastas, polvos solubles, medios de espolvorear y granulados. Estos se obtienen en forma conocida, por ejemplo: alargando los

25. materiales activos con disolventes y/o materiales vehículo,

30.

3034

14 AGO



en caso dado empleando emulsionadores y/o medios de dispersión (veáse Agricultural Chemicals, Marzo 1960, pág.35-38).

- Como materiales auxiliares entran para ello esencialmente en consideración: disolventes, tales como aromatos (por ejemplo: xilol, benzol), aromatos clorizados (por ejemplo: clorobenzoles), parafinas (por ejemplo: fracciones de petróleo crudo), alcohol (por ejemplo: metanol, butanol), aminas (por ejemplo: amina etanólica, formamida dimetilica) y agua; materiales vehículo, tales como harinas de
5. ricas naturales (por ejemplo: caolinas, arcillas, talco, creta) y harinas de rocas sintéticas (por ejemplo: ácido salicílico altamente dispersado, silicatos), medios de emulsión, tales como emulsionadores no ionógenos y aniónicos, (por ejemplo: éster polioxietileno-ácido graso, éter polioxietileno-alcohol graso, sulfonatos alquílicos y sulfonatos arílicos) y medios de dispersión tales como lignina, deslixiviaciones sulfúricas y celulosa metilica.
10. 15.

- Los materiales activos según la presente invención se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos.
- 20.

Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95 % en peso de material activo, preferentemente 0,5 y 90.

- La comprobación del efecto fungicida de los tritiaciclopentanos se efectúa en el ejemplo de Phytophthora infestans en tomates y Plasmopara viticola en vides.
- 25.

- En el caso de Phytophthora infestans se rociaron hasta gotear juvenes plantas en tiestos de tomates (4 hasta 5 hojas) de la clase Bonny Best con las concentraciones indicadas en la tabla de las substancias de comprobación
- 30.



300000

en emulsión o suspensión acuosa. Después de secar el líquido se colocaron las plantas repartidas arbitrariamente junto con controles sin tratar en una cámara de infección y se inocularon mediante rociado de una suspensión acuosa de esporas del hongo *Phytophthora infestans*.

5.

Seguidamente se mantuvieron las plantas a 18 - 20°C y primeramente (24 horas) bajo 100 %, más adelante bajo aproximadamente 80 % de humedad relativa del aire. Al 6º día de la inoculación se evaluó graduándose cada hojita según su

10.

ataque entre 0 (=libre) y 5 (=muerta, destruida por el hongo)

Se determinaron los valores indicados en la tabla indicándose para el ataque del control sin tratar = 100 y el grado de ataque de las plantas tratadas con los distintos preparados en % del ataque del control sin tratar.

15:

La comprobación de la eficacia contra *Plasmopara viticola* se efectuó en forma en principio igual. Se emplearon plantas de vid en tiestos, de la clase *Müller Thurgau*, con 5 hasta 7 hojas. La inoculación se efectuó con una suspensión de zoosporangios del fungus *Plasmopara viticola*.

20.

La temperatura se mantuvo durante la inoculación a 20 hasta 22°C, la evaluación se efectuó 7º día después de la inoculación.

La eficacia de los tritriacíclopentanos se desprende de la tabla a continuación.

25.

Los tritriacíclopentanos mencionados en la tabla I, II, III y IV se emplearon en forma de emulsión acuosa del 0,0062 % en peso y 0,0031 % en peso.



Grado de ataque del control = 100.
Phytoplasma para infestans. vitico
ie.
0,0062 % 0,0031%

Nº	COMPUESTO	P.F.	Phytoplasma para infestans. vitico	Plasma para infestans. vitico
I	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OCO} \quad \text{S} \quad \text{COOCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \quad \text{S} \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{S-S} \quad \text{CN} \end{array} $	230º	51	7
II	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \quad \text{S} \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \quad \text{S} \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{S-S} \quad \text{CN} \end{array} $	203º	30	5
III	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N-CO} \quad \text{S} \quad \text{CO-N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \quad \text{S} \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{S-S} \quad \text{CN} \end{array} $	193º	52	24
IV	$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{NH-CO} \quad \text{S} \quad \text{CO-NHC}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \quad \text{S} \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{S-S} \quad \text{CN} \end{array} $	87-90º	55	17
	Cinc-etileno-bis-ditio carbamato		55	---
	Control		100	100

I.= 3,5-bis-(carbometoxi-ciano-metileno)-1,2,4-tritriaciclopentano.

II.= 3,5-bis-(carboetoxi-ciano-metileno)-1,2,4-tritriaciclopentano.

III.= 3,5-bis-[(N,N-dimetilo-carbamoil)-ciano-metileno]-1,2,4-tritriaciclopentano.

IV.= 3,5-bis-[(N-n-butilo-carbamoilo)-ciano-metileno]-1,2,4-tritriaciclopentano.

Los tritriaciclopentanos se caracterizan por su buena compatibilidad con las plantas, no destruyen el crecimiento de las plantas de cultivo aún en concentraciones superiores a las suficientes para lograr el efecto fungicida deseado.

30. La eficacia de estos compuestos no está limitada a



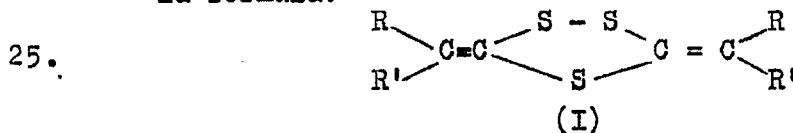
los fungos mencionados en la tabla, sino que abarca un número mayor de gérmenes fungosos patógenos en distintas plantas de cultivo, de los cuales no se han mencionado aún, por ejemplo, los siguientes: *Alternaria solani* (Tomates, patatas),

- 5. *Pseudopeziza tracheiphila* (vides), *Pseudoperonospora humuli* (lúpulo), *Venturia inaequalis* (manzana), *Venturia pirina* (peras), *Coryneum Beyerinckii* (melocotón)(cereza).

N O T A

- 10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, N^o F 40.506 IVa/45 l del 16 de agosto de 1963, 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 Invención por 20 años en España, sobre: " PROCEDIMIENTO DE
- 15. OBTENCION DE UN MEDIO FUNGICIDA. " caracterizándose por los siguiente:
- 20.

1^a.- Procedimiento de obtención de un medio fungicida, caracterizado por un contenido en los tritiaciclopentanos de la fórmula:



donde R y R' están por un grupo carbalcoxi, ciano ó un grupo carbonamídico, en caso dado sustituido.

- 2^a.- Procedimiento para combatir las funges, caracterizado porque como materiales activos se emplean tritiaciclopentanos según la reivindicación 1.
- 30.

3 3149



3º.- Procedimiento para la obtención de medios fungicidas caracterizado, porque como materiales activos se emplean tritiaciclopentanos según la reivindicación 1.

4º.- Procedimiento para la obtención de un medio fungicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 14 AGO. 1964

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ABEJO Y MODEY