



306543

PATENTE DE INVENCION

Le A 8464-Spa.

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento de preparación de medios  
fungitóxicos"

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-  
mania.

La presente invención se refiere a la  
preparación de medios fungitóxicos, que como ele-  
mento activo tienen los fenil-N-alquilcarbamina-  
tos.

5. Hasta ahora no se había dado a conocer

306543

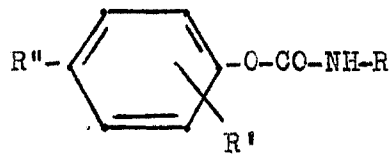
- 2 -



que los representantes de la clase de los carbaminatos tuviesen propiedades fungicidas.

Se ha descubierto que los fenilo-N-alquilo - carbaminatos parcialmente conocidos de fórmula

5.



10.

I

donde R es alquilo con 1-4 átomos de carbono,

15. R' es alquilo con 1-4 átomos de carbono o alqueno con 2 - 4 átomos de carbono y

R'' es hidrógeno, metilo o halógeno  
muestran fuertes propiedades fungitóxicas.

20. Es de considerar como considerablemente sorprendente que los fenilo-N-alquilocarbaminatos, a emplear según la presente invención, tengan propiedades fungitóxicas, pues hasta ahora no se conocían compuestos de constitución química similar con propiedades - fungitóxicas.

25. Los materiales a emplear según la presente invención están claramente caracterizados por la fórmula I. En esta fórmula es R, preferentemente metilo, - R' es preferentemente un grupo alquílico secundario - con 1 - 4 átomos de carbono y R'' además de hidrógeno y metilo es preferentemente cloro, bromo y fluoro.

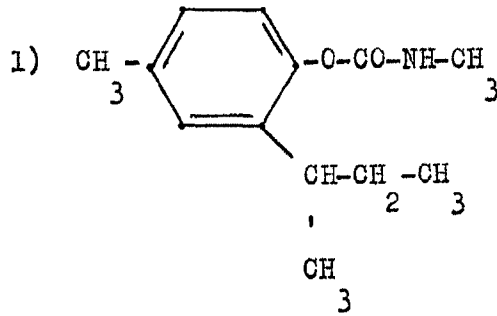
30. Como ejemplos de los materiales a emplear -

306543

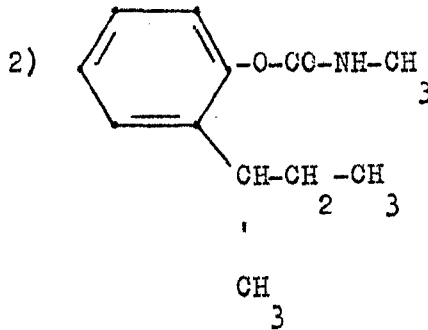
- 3 -



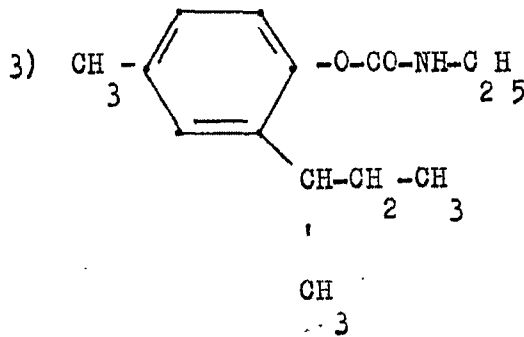
según la presente invención sean mencionados en detalle:



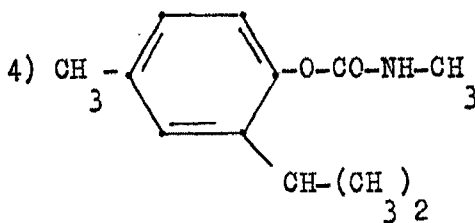
Punto de fusión 80°



Punto de fusión  
28 - 30°



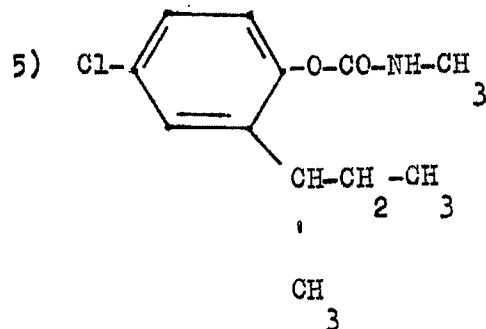
Punto de fusión  
50 - 51°



Punto de fusión  
102,5 - 103°

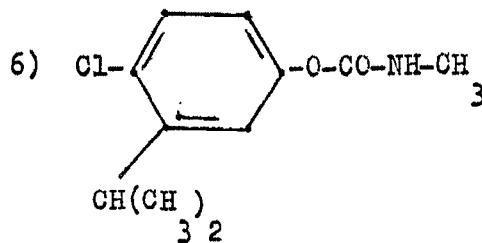
306543

- 4 -



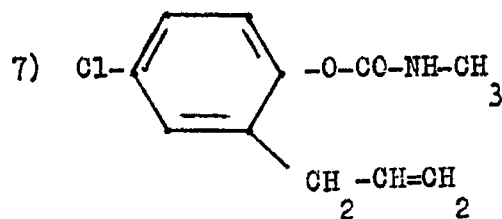
Punto de fusión

86 - 87°



Punto de fusión

97°



Punto de fusión

72°

los materiales a emplear según la presente invención se pueden obtener, según los métodos siguientes.

- a) reaccionando fenoles correspondientes con correspondientes isocianatos, trabajando convenientemente en presencia de disolventes orgánicos y a temperaturas entre -50 hasta +150°C;



- b) en una primera etapa se transforman fenoles correspondientes con fosgeno a un valor pH inferior a 6, en el correspondiente éster del ácido clorofórmico, trabajando preferentemente en disolventes acuosos o alcohólicos a una temperatura entre  $-50$  y  $+50^{\circ}\text{C}$ , en una segunda etapa reaccionando el éster del ácido cloro-fórmico obtenido con aminas correspondientes, trabajando ventajosamente en presencia de disolventes orgánicos a una temperatura entre unos  $-20^{\circ}$  hasta  $+100^{\circ}\text{C}$ ;
5. 6
- c) en una primera etapa, reaccionando fenoles correspondientes con fosgeno a valores pH entre 6 y 9 a los correspondientes bis-(fenilo)-carbonatos, trabajando convenientemente en presencia de disolventes orgánicos bajo adición de sosa cáustica a temperaturas entre 0 y  $100^{\circ}\text{C}$ , y en una segunda etapa reaccionando los bis-(fenilo)-carbonatos obtenidos con aminas correspondientes a los fenilo-N-alkilo-carbaminatos deseados, trabajando convenientemente en presencia de un disolvente orgánico inerte a temperaturas entre  $-50$  y  $+150^{\circ}$ .
10. 6
15. 20. 30.

- Los materiales según la presente invención muestran una elevada potencia fungitóxica que se dirige contra distintas clases de hongos. Su reducida toxicidad contra los animales de sangre caliente hace posible su empleo para combatir el crecimiento de hongos indeseado. Además, su buena compatibilidad fanerogaménica permite su aplicación práctica contra -
25. 30.

306543

- 6 -



enfermedades fungosas de las plantas. Asi se pueden -  
utilizar por ejemplo como medio para el tratamiento -  
del suelo o como medio decapador de simientes.

- Los materiales según la presente invención -
5. se pueden transformar en las formulaciones usuales, -  
tales como concentrados emulsionables, polvos de ro -  
ciado, pastas, polvos solubles, medios de espolvorea -  
miento y granulados. Estos se obtienen en forma cono -  
cida (véase Agricultural Chemicals, Marzo 1.960, pag.
10. 35 - 38). Como materiales auxiliares entran para ello  
esencialmente en consideración: disolventes, tales co -  
mo aromatos (por ejemplo xilol, benzol), aromatos clo -  
rizados (por ejemplo cloro-benzoles), parafinas (por  
ejemplo fracciones de petróleo bruto), alcoholes (por
15. ejemplo metanol, butanol), aminas (por ejemplo amina  
etanólica, formamida dimetílica) y agua; materiales -  
vehículo, tales como harina de rocas naturales ( por  
ejemplo caolinas, arcillas, talco, creta) y harinas -  
de roca sintética (por ejemplo ácido salicílico alta -  
mente disperso, silicatos); medios de emulsión, tales
20. como emulsionadores no ionógenos y aniónicos (por -  
ejemplo éster del ácido graso polioxietilénico, éter  
del alcohol graso polioxietilénico, sulfonatos alquí -  
licos y sulfonatos arílicos) y medios de dispersión,
25. tales como lignina, deslixiviaciones sulfíticas y ce -  
lulosa metílica.

- Los materiales activos según la presente in -  
vención se pueden presentar en las formulaciones en  
mezcla con otros materiales activos conocidos, tales
30. como fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbici -

306543



das, bactericidas, pero también con medios auxiliares del cultivo, tales como abonos y medios mejoradores de la estructura del suelo.

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

- 10. Los elaborados de los materiales a emplear según la presente invención se emplean en la forma usual, por ejemplo aplicándose como niebla, rociado, combustión lenta, pulverizado, esparcimiento, polvo - reado, riego, inyección o en el procedimiento de decapado seco, húmedo, mojado o de suspensión.

EJEMPLO 1.

- 15. Comprobación como medio para el tratamiento del suelo contra hongos del suelo fitopatógenos - Rhizoctonia solani, Verticillium albo-atrum y Thielaviopsis basícola.

- 20. Los preparados se molidos primeramente en 20 veces su cantidad de talco de grano fino en el mortero y se mezcla igualmente, y a continuación se alarga con arena de cuarzo a 0,5 % de contenido de material activo. En esta forma se mezclan los preparados igualmente con el suelo del cultivo. El suelo de cultivo se compone de tierra unitaria seg. Fruhstorfer que, después de esterilización térmica, se inyecta con cultivos puros de los hongos indicados. Directamente después de la inyección y tratamiento del suelo con los preparados se llena éste en tiestos de cartón y en el caso de Rhizoctonia y Verticillium se -
- 25.
- 30. siembra con guisantes y en el caso de Thielaviopsis

306543

- 8 -



con semillas de algodón. Para fines de comparación se queda también una parte de la tierra después de la esterilización sin inyectar y sin adición de preparado y otra parte inyectada pero con tratamiento del preparado. Para cada miembro de ensayo se colocan 5 x 10 semillas en 5 tiestos. 3 semanas después de la siembra se efectua el recuento de las plantas sanas. En la tabla siguiente se indica su número, cada vez en % de las semillas sembradas.

306543

- 9 -

T A B L A


---

Miembro Prepara Cantidad de apli Número de plantas sanas en % 3 semanas  
 de do cación de mate - después de la siembra.  
 ensayo rial activo en - Rhizoctonia Verticillium Thielaviopsis  
 mg/litro de tie- solani alboatrum básico  
 rra.

---

Tierra unitaria de Fruhstorfer  
 esterilizada

A) Sin tratar - 90 96 92

Tierra unitaria de Fruhstorfer  
 esterilizada e inyectada

B) Sin tratar - 0 42 18

C) 1 25 62  
 100 56 72 64  
 200 84

D) 2 100 44  
 200 90

E) 3 100 50  
 200 76

F) 4 100 40  
 200 76

G) 5 100 35

H) 6 100 40

I) 7 100 35

---

306543

- 10 -



18 NOV. 1964

EJEMPLO 2.

Comprobación como medio de decapado de semillas contra *Rhizoctonia solani* (nacido del suelo) y *Tilletia tritici* (nacido de la semilla).

5. Los preparados se molturan con talco de grano fino en el mortero y se mezcla igualmente de manera que se forma un medio de decapado en seco de buena adhesión con las concentraciones de material activo indicadas.
10. a) Guisantes de marca se decapan con 2 g/kg de material de simiente de un medio de decapado seco que contiene 50 % del compuesto 1, en forma usual agitando durante 3 minutos en botellas de cristal. Estos guisantes se siembran en 5 x 10 gramos en tierra de Fruhstorfer unitaria termicamente esterilizada, que previamente se inyectó con cultivos puros de *Rhizoctonia solani*. Para efectos comparativos se efectúa también una siembra de simientes sin decapar en esta tierra, pero también en tierra no inyectada. 3 semanas después de la siembra se recuentan las plantas sanas. En este ensayo se obtuvieron los resultados siguientes:  
Mientras que del suelo sin inyectar de 100 guisantes solo brotaron 86 plantas sanas en el suelo inyectado fueron empleándose semillas sin decapar solo 36 plantas. El material de semilla decapado dejó por el contrario brotar en el mismo suelo 74 plantas sanas.
25. b) Material de siembra de trigo, que se contaminó con 5 g de esporas de *Tilletia tritici* se decapa con
30. -



1 g/kg de material de siembra de un medio decapador en seco que contiene 10 % del compuesto 1, en la forma usual agitando durante 3 minutos en botellas de cristal. Los granos de trigo sin decapar y decapados se exponen en arcilla húmeda bajo una capa de cobertura de una capa de gasa y 2 cm de mantillo durante 10 días en la nevera a 10°C. a condiciones de germinación óptimas para las esporas. En este ensayo se obtuvieron los resultados siguientes:

10. Mientras que sobre el material de semilla sin decapar, de las 100.000 esporas que se encuentran aproximadamente sobre cada grano de trigo germinaron prácticamente todas, creando así las condiciones previas para una infección de los brotes del trigo, en los granos de trigo decapados se evitó la germinación de todas las esporas. La investigación se efectuó microscópicamente.

### EJEMPLO 3.

- 2-butilo sec.-4-metilofenilo-N-metilcarbaminato (1)

16,5 g de 2-butilo sec.-4-metilofenol se agitan en 6 ml de dioxano anhidro con 6,3 g de isocianato metílico y se reacciona con 2 gotas de amina trietílica, con lo que se calienta la solución. Después de enfriar se mezcla la mezcla de reacción con aprox. 25 ml de agua, con lo que se precipita el carbaminato incoloro. Se filtra y se seca. Rendimiento 17,2 g.

- Después de recristalización de ligroina funde a 80°. En forma totalmente análoga se pueden obtener mediante reacción de los materiales correspondien-

306543

- 12 -



tes también los compuestos 4, 5, 6 y 7 arriba mencionados.

EJEMPLO 4.

2-butilo sec.-4-metilo-fenilo-N-etilocarbami

5. nato

a) Obtención del éster del ácido cloro-fórmico

650 g de fosgeno se condensan en un enfriador y se vierten a una solución de 656 g de 2-butilo sec.

-4-metilo-fenol en 1,5 litros de tolueno enfriada

10. en una mezcla de hielo/sal común. La mezcla de reacción se neutraliza lentamente con un total de 550 ml de sosa caústica al 45 % y esto tan lentamente de manera que la mezcla de reacción no se ca

15. liente por encima de 0°. El pH de la mezcla se man tiene primeramente en zona fuertemente ácida. Después sube lentamente. Ahora se ha de estrangular la adición de sosa caústica de manera que no se sobrepase el pH 7. Después de algunas horas, cuando el pH de 7 se mantiene aprox. 3 minutos ha termina

20. do la reacción. La mezcla se aspira con lo que queda algo untuoso. La capa acuosa se separa. La fase orgánica se lava con una solución de hidrogenocarbonato sódico, se seca sobre sulfato sódico y en vacío se libera a 12 Torr del tolueno. El residuo se destila a 0,8 Torr y 78°.

Rendimiento: 730 g, Según el análisis de cloro en producto era del 84 %.

b) Obtención del éster del ácido carbamínico

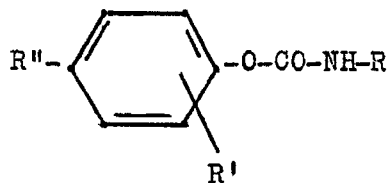
30. En una solución de 18 g del amina etílica pura (0,42 mol) en 50 ml de agua se gotea una solución



- de 45,5 g de éster del ácido cloro-fórmico (0,2 mol) - en 30 ml de benzol. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene con trozos de hielo por debajo de los 20°. La fase orgánica se separa, se seca y se agita con éter de petróleo. Al enfriar se precipita el carbamato. Aspirado y secado se obtienen 39 g. Después de su recristalización de ligroina funde a 49-51°C.

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 29 de Noviembre de 1.963 bajo el número F 41421 IVa/45 l acogándose, 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 de preparación de medios fungitóxicos", caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- "Procedimiento de preparación de medios fungitóxicos", caracterizado por el hecho de que se mezcla el material activo un carbaminato fenil-N-alquili-co, de fórmula general



30.



en la que R representa un alquilo como uno a cuatro átomos de carbono, R' un alquilo con uno a cuatro átomos de carbono o un alqueno con dos a cuatro átomos de carbono, y R'' hidrógeno, metilo o halógeno, con un material que comprende una solución orgánica inerte -

5. auxiliar, la cual puede contener un agente emulsionador y un medio de dispersión.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto obtenido se mezcla con un diluyente líquido inerte de viscosidad adecuada.

10.

3ª.- Procedimiento de preparación de medios fungitóxicos, especialmente bajo forma sólida, caracterizado por el hecho de que se mezcla el elemento activo, un carbaminato fenil-N-alquílico, tal como se ha definido en la reivindicación 1ª, con un vehículo sólido finamente pulverizado inerte, que puede contener un medio emulsionador y un medio de dispersión.

15.

4ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque el producto obtenido se mezcla íntimamente con un vehículo sólido, inerte, finamente pulverizado, de gran superficie activa.

20.

5ª.- "Procedimiento de preparación de medios fungitóxicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

25.

306543

- 15 -



23 NOV. 1964

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

Madrid, 23 NOV. 1964

FARBENFABRIKEN BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT,

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY