



PATENTE DE INVENCION

Le A 9795-Sp.-

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos ditiocarbámicos de efecto fungicida".

==.==.==.==.==

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

==.==.==.==.==

La presente invención se refiere a un procedimiento químicamente característico para la preparación de nuevos ésteres de ácido ditiocarbámico que son fungitóxicamente eficaces.

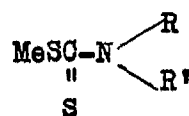
5. Ya se ha dado a conocer que dicloruros de



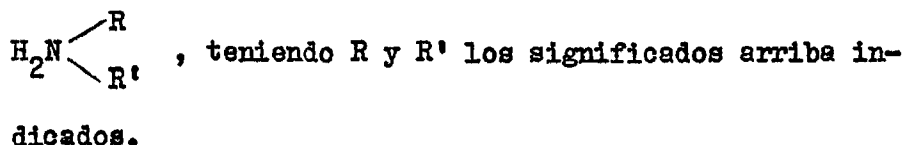
alquienilo y cicloalquilo; son obtenidos, si dicloruro de tricolorometilisocianuro de fórmula



se hace reaccionar con ácidos ditiocarbámicos de fórmula



5. en la cual R y R' tienen los significados arriba indicados y Me representa un miembro del grupo consistente en metales alcalinos, amonio y el radical amino



10. Los ésteres de ácidos ditiocarbámicos de la fórmula (I) tienen fuertes propiedades fungicidas.

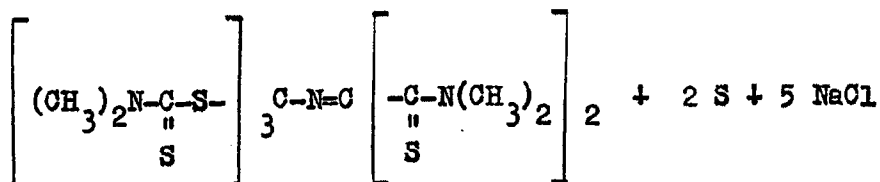
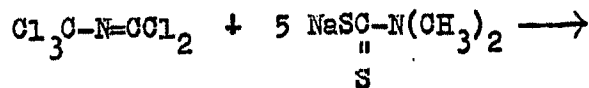
15. Ha de considerarse manifiestamente sorprendente el hecho de que en la reacción de acuerdo con el invento, no se forman en concordancia con el estado de la técnica isotiocianatos, sino que bajo disociación de azufre se forman ésteres de ácidos ditiocarbámicos que contienen grupos de tiourea.

20. Además ha de considerarse manifiestamente sorprendente el hecho de que los ésteres de ácidos ditiocarbámicos que pueden ser obtenidos según la invención, tienen una acción fungicida más fuerte que el disulfuro de tetrametiltiurama conocido del estado de la técnica.

La reacción según el invento puede represen-



tarse por el siguiente esquema de fórmulas:



(IV)

El dioloruro de tricolorometilisocianuro necesario para la reacción ya es conocido de la literatura.

5. Las sales de ácidos ditiocarbámicos requeridas están exactamente caracterizadas por la fórmula general (III) y también ya son conocidas. En esta fórmula, R y R' preferiblemente representan hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 4 átomos de carbono y cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono.
10. Me representa preferiblemente sodio, potasio, amonio, así como el radical amino arriba indicado, teniendo R y R' los significados preferidos.

15. A título de ejemplos sean citadas: la sal sódica y la sal potásica de los ácidos N-metil, N,N-dimetil, N,N-dibutil, N,N-dialil y N-metil-N-ciclohexil-ditiocarbámicos.

20. Como disolventes para la reacción entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes, por ejemplo, hidrocarburos, tales como benceno; hidro-



carburos clorados, tales como clorbenceno; éteres, tales como dioxano y tetrahidrofurano; cetonas, tales como acetona. Sin embargo, puede trabajarse también en un sistema de dos fases, empleándose agua como una de las fases.

5.

Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, se trabaja entre 0° y 100°C , preferiblemente entre 20° y 60°C .

10.

En la realización de la reacción convenientemente son aplicadas cantidades equimolares de las substancias de partida. De preferencia, se aplica 1 mol de dicloruro de triclorometilcianuro por cada 5 a 5,5 moles de la sal de ácido ditiocarbámico. La elaboración de la mezcla de reacción procede en forma usual.

15.

Una forma de realización especial del procedimiento según la invención consiste en que, en una primera etapa, de la correspondiente amina, del sulfuro de carbono y de la lejía se prepara la solución de ditiocarbamato y en la mezcla de reacción así obtenida, en una segunda etapa, se introduce directamente gota a gota el dicloruro de triclorometilisocianuro. No hace falta aislar la sal de ácido ditiocarbámico.

20.

25.

Los ésteres de ácidos ditiocarbámicos tienen una fuerte acción fungitóxica. Gracias a su poca toxicidad para animales de sangre caliente, son apropiados para combatir el crecimiento no deseado de hongos. Su buena compatibilidad para plantas altas permite particularmente su aplicación como agentes protectores de plantas contra enfermedades provocadas por hongos.

30.

Así, las substancias activas pueden ser em-



pleadas, por ejemplo, para combatir hongos parásitos sobre partes de plantas encima del suelo, tales como los hongos productores de costra, por ejemplo, las especies de Fusicladium, y los honguillos productores de roya, por ejemplo, las especies de Podosphaera, Sphaerothea y Microsphaera. Las sustancias activas tienen un efecto fungicida no solamente protector, sino también curativo.

En comparación con las conocidas sales fungicidas de los ácidos ditiocarbámicos y con las conocidas tiuramas fungicidas, las sustancias activas de acuerdo con el invento, en la destrucción de hongos productores de costra, tienen una acción considerablemente más fuerte sobre honguillos productores de roya y, además, demuestran un efecto curativo más fuerte contra hongos que no sean productores de roya.

Las sustancias activas según el invento pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, es decir, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, en el caso dado, con el empleo de medios superficialmente activos, es decir, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de la utilización de agua como diluyente, también pueden emplearse, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos esencialmente entran en consideración: aromatos, tales como xileno y benceno; aromatos clorados,



- tales como clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetílico; así como agua;
5. como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco y creta, y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos; como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, éteres alquil-aril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes, por ejemplo, lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 10.

15. Las sustancias activas según el invento, en las formulaciones, pueden estar presentes en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

- Por lo general, las formulaciones contienen entre un 0,1% y un 95% por peso de sustancia activa,
20. preferiblemente entre un 0,5% y un 90% por peso.

- Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o como formas de aplicación preparadas de las mismas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en condición lista para el uso. La aplicación es efectuada en la forma usual por rociada, pulverización, vaporización, espolvoreo, riego o distribución.
- 25.

- El contenido de sustancia activa en las preparaciones de aplicación pueden variar dentro de
- 30.



límites amplios. Por lo general, está entre un 0,001% y un 5,0% por peso, preferiblemente entre un 0,01% y un 0,5% por peso.

Ejemplo A

5. Prueba con *Fusicladium* (costra de manzanas) / curativo
Disolvente: 4,7 partes por peso de acetona
Emulsivo : 0,3 partes por peso de éter alquil-aril-poliglicólico
Agua : 95,0 partes por peso
10. Se mezcla la cantidad de substancia activa requerida para la deseada concentración de substancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo indicado.
15. Manzanos jóvenes que se encuentran en el estado de 4 a 6 hojas, son inoculados con una suspensión acuosa de conidios del hongo productor de la costra de manzanas (*Fusicladium dendriticum* Fuck.) y son incubados durante 18 horas en una cámara de atmósfera húmeda a 18-20°C y a una humedad relativa del aire de un 100%. Subsiguientemente las plantas son colocadas en un invernadero. Las plantas se secan.
20. Al cabo de un tiempo de permanencia adecuado, sobre las plantas se rocía el líquido de rociada, preparado de la manera arriba indicada, hasta que el mismo gotee de las plantas. Subsiguientemente, las plantas vuelven a colocarse en el invernadero.
25. Al cabo de 15 días a partir de la inoculación
30. se determina el ataque a los manzanos en porcentajes de



Emulsivo: 0,3 partes por peso de éter alquil-aril-
poliglicólico

Agua : 95,0 partes por peso

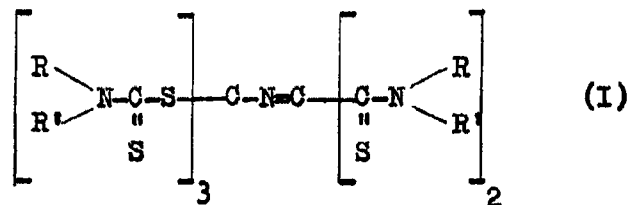
- Se mezcla la cantidad de substancia activa
5. requerida para la deseada concentración de substancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el mencionado aditivo.
10. Se rocía el líquido de rociada sobre manzanos jóvenes que se encuentran en el estado de 4 a 6 hojas, hasta que el líquido gotee de las plantas. Las plantas permanecen durante 24 horas a 20°C y a una humedad relativa del aire de un 70% en un invernáculo.
15. Subsiguientemente, las plantas son inoculadas por espolvoreo con conidios del hongo producto de roya de manzanas (*Podosphaera leucotricha* Salm.) y colocadas en un invernáculo con una temperatura de 21-23°C y una humedad relativa del aire de aproximadamente un 70%.
20. A los 10 días después de la inoculación se determina el ataque a los manzanos en porcentos de las plantas de testigo no tratadas, pero también inoculadas, significando el 0% ningún ataque y el 100% un ataque exactamente tan alto como en las plantas de testigo.
- 25.

Las substancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:



- ciones 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 con fecha 23 de diciembre de 1965, número:
5. F 47 991 IVb/12, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-
ción por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRE-
PARACIÓN DE ÉSTERES DE ÁCIDOS DITIOCARBÁMICOS DE EFECTO
10. FUNGICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

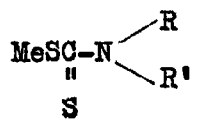
1ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos ditiocarbámicos de efecto fungicida de fórmula general I



15. en la que R y R' representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, alquénilo y cicloalquilo, caracterizado porque se hace reaccionar dicloruro de triclorometilisocianuro de fórmula general II



20. con sales de ácidos ditiocarbámicos de fórmula general III



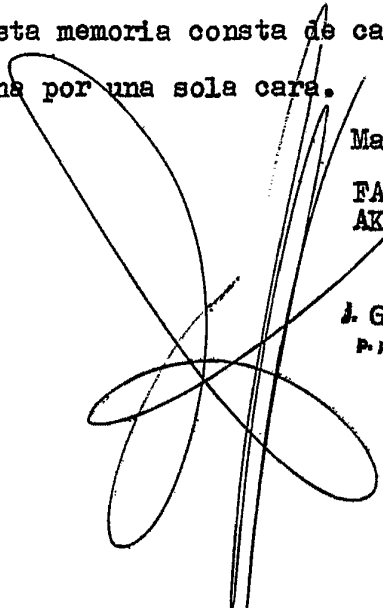
(III)

en la que R y R' tienen el significado de arriba y Me significa un átomo de un metal alcalino, el radical amonio o el radical amino de fórmula $\text{H}_2\text{N} \begin{array}{l} / \text{R} \\ \backslash \text{R}' \end{array}$, en la

que R y R' tienen el significado de arriba.

5. 2^a.- "Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos ditiocarbámicos de efecto fungicida"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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



Madrid, 24 DIC. 1913

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ GONZALEZ Y MORENO
P. p. Firmados: J. GOMEZ GONZALEZ Y MORENO