



Case 5a-2395<sup>+</sup>

340839

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1,2-DITIOIOL-3-ONAS"  
a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A., residente en  
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevas 1,2-ditioI-3-onas (así pues 5-sulfuros de 1,2-ditioI-3-ona y 5-sulfóxidos de 1,2-ditioI-3-ona) sustituidos en posición 5 por un átomo de azufre o un grupo SO, con  
5. cualidades microbicidas, un procedimiento para la obtención de estos compuestos y su utilización en la lucha contra microorganismos, especialmente contra hongos y bacterias en la protección de materiales y vegetales.

En la patente suiza Nº 8566/65 se describen nuevas  
10. 5-sulfonil-1,2-ditioI-3-onas con cualidades microbici-



340839

das que se obtienen de las 5-halogeno-1,2-ditio1-3-onas con sales de ácidos sulfínicos.

- Por la bibliografía es conocido que el sistema anular de la 1,2-ditio1-3-ona puede destruirse fácilmente por reacciones nucleófilas, en especial 1 en un medio fuertemente alcalino (vease F. Boberg, Liebigs Annalen der Chemie, 666, 88 (1963); 679, 118 (1964); Angewandte Chemie 73, 579 (1961); 74, 495 (1963); 76 576 (1964). Una permutación del átomo de cloro en posición 5 en 5-cloro-1,2-ditio1-3-onas con otros sustituyentes conservando el sistema anular solo se ha descrito hasta ahora para los radicales de ciertas aminas orgánicas.

- De forma sorprendentemente se ha encontrado ahora que las 5-halogeno-1,2-ditio1-3-onas reaccionan extraordinariamente bien con tioles o tionas, que son reactivos nucleófilos, permutando el átomo de halógeno de la posición 5, sin que se destruya el sistema anular heterocíclico.

- Según la presente invención se obtienen 1,2-ditio1-3-onas microbioidamente efectivas, sustituidas en posición 5 por un átomo de azufre o un grupo SO haciendo reaccionar una 5-halogeno-1,2-ditio1-3-ona con compuestos de hidrógeno de azufre bivalente en presencia de un disolvente o de un agente diluyente y oxidando, en caso de-



340839

- scado, los 5-tioderivados así obtenidos con un oxidante formando los correspondientes compuestos sulfinílicos. Como 5-halogeno-1,2-ditio1-3-onas utilizables según la invención entran en consideración preferentemente
5. aquellas que en la posición 5 muestran cloro o bromo y en la posición 4 un sustituyente inerte para las condiciones de la reacción, por ejemplo halógeno con un peso atómico inferior a 100 a un radical fenílico sustituido o no sustituido,
10. con lo que los sustituyentes de estos radicales han de ser igualmente estables en las condiciones de la reacción.

- Como compuestos de hidrógeno con azufre bivalente utilizables según la invención entran en consideración tanto compuestos orgánicos como también inorgánicos,
15. que muestran un grupo SH o un grupo de tiona transformable en uno de aquellos. Tales compuestos orgánicos corresponden a la fórmula  $R_2-SH$  en la que  $R_2$  significa un radical heterocíclico o homocíclico alifático sustituido o no sustituido con lo cual por radicales homocíclicos y heterocíclicos se comprenden también aquellos que están
20. condensados con un núcleo bencénico sustituido o no sustituido.

- Además  $R_2$  puede representar el grupo  $Q - \underset{\substack{|| \\ X}}{C} -$ , en el que Q significa un radical alcoxi, un grupo amino sustituido o no sustituido, los radicales pirrolidino, piperidino, morfolino o hexametilénimino, o bien un radical
- 25.



# 340839

alifático inferior sustituido o no sustituido y X significa oxígeno, azufre, el grupo imino o un grupo imino alquilado. En los compuestos que muestran una tal agrupación se trata por ejemplo de ácidos orgánicos mono y ditiocarboxílicos, ácidos ditiocarbamínicos así como del éster o del ácido ditio carbónico, los cuales pueden emplearse para la reacción especialmente en forma de sales, por ejemplo en forma de sales amónicas o de metales alcalinos. Tioles orgánicos o tionas transformables en estos pueden utilizarse, en el procedimiento según la invención, como tales o también como sales. Compuestos orgánicos e inorgánicos con un grupo SH lo son por ejemplo los tiosulfatos y la tiourea.

En la reacción de los tiosulfatos con una 5-halógeno-1,2-ditio-3-ona surge como producto reaccional el correspondiente sulfuro bis-(1,2-ditio-3-on-5-ílico).

Para el procedimiento según la invención como disolventes o agentes diluyentes entran en consideración agua, disolventes orgánicos como por ejemplo hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos clorados, alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, amidas, sulfóxidos así como también mezclas de los mencionados disolventes. Las temperaturas para la reacción se encuentran entre - 70 y 200° C, preferentemente entre - 40 y 120° C.

Con el fin de lograr un buen rendimiento en sulfuros 1,2-ditio-3-on-5-ílicos es adecuado el realizar el proceso se-



# 340839

- gún la invención es un medio reaccional ácido o hasta débilmente alcalino. En muchos casos es ventajoso el emprender la reacción en presencia de un agente que ligue el ácido. Como agentes que ligan el ácido entran en consideración sales de ácido débiles, como por ejemplo carbonatos, acetatos, boratos, fosfatos, óxidos metálicos, como por ejemplo óxido de magnesio y óxido de cinc, aminas terciarias, como aminas trialquílicas, mezclas de aminas y sales de aminas. Para rebajar la basicidad de un agente reaccional fuertemente alcalino pueden utilizarse
5. ácidos, como por ejemplo ácido acético, ácido fosfórico, etc.
10. Los tioéteres de las 1,2-ditio-3-onas obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden oxidarse formando los correspondientes compuestos sulfinílicos. Para la oxidación de las 5-tio-derivados entran en consideración por ejemplo los siguientes oxidantes: peróxido de hidrógeno, perácidos orgánicos, como ácidos peracéticos, ácido monoperftálico, ácido perfómico, ácido perbenzoico, ácido 3-cloroperbenzónico, ácido trifluorperacético, perácidos inorgánicos, por ejemplo ácido de Caro, ácido peroxidisulfúrico, y sus sales.
15. Los citados perácidos pueden como tales, utilizarse para la reacción o incluso se producen en el litio en que tiene lugar la reacción del peróxido de hidrógeno y los correspondientes ácidos, eventualmente en presencia de un catalizador como por ejemplo ácido mineral. En general es adecuado el utilizar el
20. oxidante en cantidades equimolares. Los tioderivados o los compuestos sulfinílicos en caso deseado pueden oxidarse forman-
- 25.

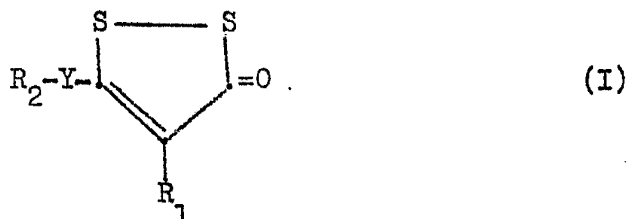


# 340839

do los compuestos sulfonílicos.

Las nuevas 1,2-ditio1-3-onas sustituidas en posición 5 por un átomo de S o un grupo -SO- corresponden a la fórmula general I

5.



En esta fórmula

10.

Y significa azufre o un grupo sulfinílico,

R<sub>1</sub>

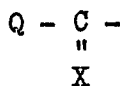
significa un átomo de halógeno con un peso atómico inferior a 100 o un radical fenílico sustituido o no sustituido,

R<sub>2</sub>

15.

significa un radical heterocíclico o homocíclico alifático sustituido o no sustituido, con lo que por radicales heterocíclicos y homocíclicos han de comprenderse también aquellos que están condensados con un núcleo bencénico sustituido o no sustituido, y, en los casos en que Y es azufre, también el grupo

20.



en el que Q significa el grupo amino o un grupo amino sustituido, los radicales pirrolidino, pipo-



340839

5. ridino, morfolino o hexametenimino, un radical alcoxi o un radical alifático inferior substituído o no substituído y X significa oxígeno, azufre, el grupo imino o un grupo imino alquilado, con lo que en el caso de que  $R_1$  represente un radical fenílico substituído o no substituído  $R_2$  ha de ser un radical alifático substituído o no substituído.
- En el caso de que  $R_1$  represente un átomo de halógeno, el cloro es el halógeno preferido. Un radical fenílico personificado por  $R_1$  puede mostrar bajo las condiciones de la reacción substituyentes incertes, como por ejemplo halógenos con un peso atómico inferior a 100 o bien alquilos inferiores. Bajo los radicales de hidrocarburos alifáticos representados por el símbolo  $R_2$  han de comprenderse radicales alquílicos y alquenílicos ramificados y no ramificados con 1 hasta 12 átomos de carbono; los radicales heterocíclicos y homocíclicos eventualmente condensados pueden ser saturados, parcialmente no saturados o insaturados aromáticamente. Ejemplos preferidos de esta clase lo son
10. a) entre los homocíclicos aromáticos especialmente el radical fenilo, además los radicales de la naftalina o de la tetralina, que, eventualmente, pueden estar unidos con Y por un grupo metilónico, y
15. b) entre los heterocíclicos los anillos de 5 o 6 miembros eventualmente unidos con Y por un puente alquilo-
- 20.
- 25.



340839

5. nico, especialmente un puente metilénico, que poseen de 1 hasta 3 heteroátomos, especialmente átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre, en especial los radicales de los siguientes heterocíclicos: furano, tiofeno, piridina, oxazol, tiazol, imidazol, 1,2-ditio1-3-ona, oxidiazoles, tiadiazoles, triazinas, así como sus derivados hidratados parcial o completamente y sus derivados que contienen un radical bencénico recién condensado, como por ejemplo los radicales benzoxazolílico o bencimidazolílico.

10.

Los radicales representados por  $R_2$  pueden llevar uno o varios substituyentes que son inertes en las condiciones de la reacción. Tales substituyentes son por ejemplo los siguientes:

15. Halógenos, hidroxilo, aciloxi, alquilsulfoniloxi, amino, alquilamino, dialquilamino, ciano, carboxilo, carbamoilo, tio-carbamoilo, alquilcarbamoilo, dialquilcarbamoilo, benzilcarbamoilo, alcoxicarbonilo, alcoxialcoxicarbonilo, halogenoalcoxicarbonilo, acilo, amonio, alquilamonio, trialquilamonio, bencil-dialquilamonio, alcoxi, alquiltio, halogenoalquilo, radicales fenoxi y fonílico eventualmente substituídos, radicales heterocíclicos como por ejemplo los radicales piperazino o el morfolino. Substituyentes capaces para la formación de sal, como por ejemplo los grupos amino y dialquilamino, el grupo trialquilamonio, los grupos carboxílico o hidroxílico, pueden

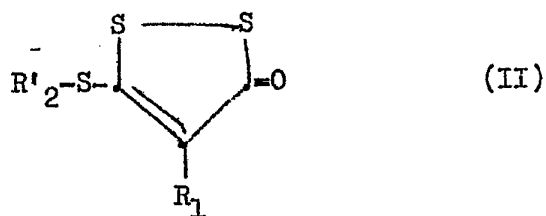
20.

25. también presentarse en forma de sal.

5-tioésteres de 1,2-ditio1-3-ona de la fórmula general II



340839

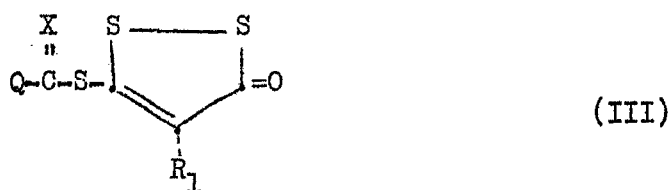


5. en la que  $R_1$  tiene una de las significaciones indicadas bajo la fórmula I, y

$R'_2$  significa un radical alifático sustituido o no sustituido un radical heterocíclico sustituido o no sustituido o bien un radical heterocíclico

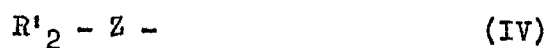
10. sustituido o no sustituido unido por un puente alquilónico, en especial el puente metilónico, pueden también obtenerse, haciendo reaccionar una 1,2-ditiol-3-ona de la fórmula general III

15.



en la que  $R_1$ , X y Q tienen la significación señalada bajo la fórmula I, con un compuesto de la fórmula general IV

20.





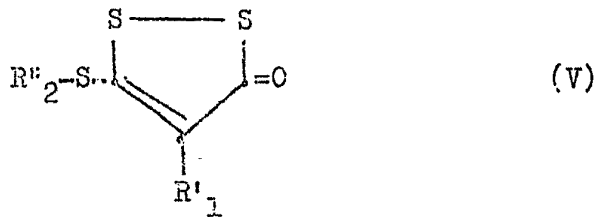
# 340839

en la que  $R'_2$  tiene las significaciones señaladas bajo la fórmula II, y

Z significa un átomo de halógeno capaz de reaccionar o un radical sulfoniloxi alifático o aromático.

5-tioéteres de las 1,2-ditio1-3-onas de la fórmula general

V

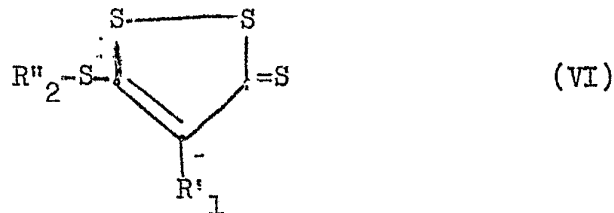


en la que

$R'_1$  significa un radical fenílico sustituido o no sustituido, y

$R''_2$  significa un radical alifático sustituido o no sustituido,

pueden obtenerse oxidando un tioéter de una 1,2-ditio1-3-tion de la fórmula VI





340839

en la que  $R'_1$  y  $R''_2$  tienen las significaciones señaladas más arriba, con un oxidante formando el correspondiente compuesto de la fórmula general V. Como oxidantes entran en consideración por ejemplo acetato mercúrico o permanganato potásico.

5. La reacción se realiza en presencia de un disolvente orgánico estable en las condiciones de la reacción, como por ejemplo acetona o cloroformo, a temperaturas entre  $-10$  y  $50^\circ$  C, preferentemente entre  $0$  y  $25^\circ$  C.

10. Las nuevas 1,2-ditio1-3-onas de la fórmula general I, son, por lo general, compuestos cristalinos. Si estos nuevos compuestos de azufre muestran substituyentes capaces de reaccionar, como halógeno permutable, o grupos hidroxílico, amino, mercapto, carboxílico, etc., pueden realizarse las reacciones usuales para la correspondiente función, por ejemplo, eterificación, esterificación, saponificación, alquilación, etc.

15. Los nuevos compuestos de azufre 5 de 1,2-ditio1-3-onas de la fórmula general I debido a sus características cualidades microbicidas, esto en sus cualidades fungicidas, fungicestáticas, bactericidas y bacteriocestáticas, son adecuados para la lucha contra hongos fitopatógenos en los vegetales y contra hongos y bacterias que destruyen y dañan los materiales orgánicos, así como para la protección de los vegetales frente a las infecciones debidas a hongos. Las nuevas sustancias activas pueden además emplearse para desinfectar el suelo. Su toxicidad respecto a los animales de sangre caliente es precisamente reducida.
- 20.
- 25.



340839

Los nuevos compuestos actúan también como fungicidas. Gracias a estas cualidades se otorga a los vegetales tratados con las nuevas 1,2-ditio1-3-onas una amplia y durable protección frente a los ataques debidos a los hongos. Las nuevas sustancias activas sirven también para tratar semillas sin que se perjudique la germinación. Para la utilización en la protección de vegetales las nuevas sustancias activas se elaboran en forma corriente con sustancias de repartición y/o de relleno y se emplean de forma que la concentración en sustancia activa se encuentre en la zona entre 0,01 y 2%.

La obtención de las nuevas sustancias activas según el procedimiento acorde con la invención y sus variantes se explican en detalle a la vista de los siguientes ejemplos. En ellos las partes significan partes en peso, en el caso de partes de volumen, no se indican expresamente.

EJEMPLO 1

A 14,46 partes de p-cloro-tiofenol, 50 partes en volumen de agua y 50 partes en volumen de etanol, se añaden, en porciones agitando, en el curso de 10 minutos, 18,7 partes de 4,5-dicloro-1,2-ditio1-3-ona. Durante la adición la temperatura interna, por enfriamiento, se mantiene a 15 - 20°. Luego se agita 10 horas a temperatura ambiente. Después se filtra y el residuo de lo filtrado se recristaliza con una mezcla de hexano-metilcelosolve. Se obtienen 24,8 partes (84% del teórico) de sul-



# 340839

furo (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(4'-clorofenílico) puro  
con el punto de fusión 128°.

## EJEMPLO 2

5. A una suspensión de 33,7 partes de carbonato magnésico y  
56,1 partes de 4,5-dicloro-1,2-ditiol-3-ona en 250 partes en  
volumen de etanol se instilan gota a gota, a 5-10° de tempe-  
ratura interna y agitando, durante 75 minutos 41,5 partes de  
2-fenil-etilmercaptano. Luego se agita 12 horas a temperatura  
10. ambiente. Después se filtra. El residuo del filtrado se ex-  
trae con benceno. El filtrado se evapora a presión reducida y  
el residuo de la evaporación se extrae igualmente con benceno.  
Los extractos bencénicos reunidos se reducen a un pequeño vo-  
lumen. Al enfriar cristalizan 80,9 partes (93,4% del teórico)  
de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-feniletílico)  
15. puro con el punto de fusión de 85,5-86,5°.

## EJEMPLO 3b

20. Se enfría una solución de 18,71 partes de 4,5-dicloro-1,2-  
-ditiol-3-ona en 70 partes en volumen de dimetilformamida has-  
ta -70°. Se añaden 22,23 partes de 2-mercapto-piridina en una  
porción y se agita sin enfriar hasta que la mezcla se ha calcu-  
tado por sí misma hasta temperatura ambiente. El producto de  
la reacción precipita en agujas largas y finas, que se filtran

= 14 =



# 340839

y se lavan con agua. Este primer cristalizado pesa 21 partes. Por dilución de la lejía madre con agua se obtienen otras 4,5 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-pirídilico).

5. El rendimiento total asciende a 25,5 partes (97,4% del teórico). El punto de fusión es 148-149,5°.

#### EJEMPLO 4

10. A una suspensión de 98,7 partes de carbonato de bario y 56,1 partes de 4,5-dicloro-1,2-ditiol-3-ona en 300 partes en volumen de etanol al 96% se añaden a -10° de temperatura interna, y agitando, 42,1 partes de éster etílico del ácido tioglicólico. Al punto tiene lugar una reacción exotérmica. Enfriando se evita que la temperatura suba por encima de los 20°. Después de finalizada la reacción principal se agita 3 horas a temperatura ambiente. Luego se filtra. El residuo del filtrado se lava con dos porciones, cada vez, de 250 partes en volumen de cloruro metilénico y luego se desecha. Los filtrados reunidos se pasan, a presión reducida, a un volumen menor. Enfriando cristalizan 61,3 partes (75,5% del teórico) de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(otoci-carbonilmetílico) puro cuyo punto de fusión es de 56-57°.
- 15.
- 20.



# 340839

## EJEMPLO 5

- A una suspensión de 37,4 partes de 4,5-dicloro-1,2-ditio-  
-3-ona en 150 partes de volumen de metanol se añadieron,  
a -40° hasta -50° y agitando 27,5 partes en volumen  
5. de ácido tioglicólico acuoso de aproximadamente el 80%.  
La mezcla se siguió agitando 12 horas y se dejó paulatinamen-  
te a temperatura ambiente. Luego se filtró. El residuo del  
filtrado se lavó con un poco de metanol caliente, se secó  
y se extrajo con 20 partes de volumen de cloroformo caliente.
10. El extracto de cloroformo se evaporó y el residuo de la eva-  
poración recristalizó con metanol. Se obtuvieron 27,2  
partes (53,0% del teórico) de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio-  
-3-on-5-il)-(metoxicarbonilmetílico) puro con el punto de  
fusión 99-100,5°. Lo insoluble en cloroformo fueron 15,3 par-  
15. tes (31,5% del teórico) de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio-3-on-  
-5-il)-(carboxi-metílico) con el punto de fusión 203-205°.
- Si se realiza la misma reacción con agua se obtiene como  
único producto de la reacción el sulfuro (4-cloro-1,2-  
ditio-3-on-5-il)-(carboximetílico). En forma corriente  
20. puede transformarse en un ester metílico, por ejemplo ha-  
ciendo reaccionar el metanol en presencia de un ácido mineral.



340839

EJEMPLO 6

5. Una solución de 22,65 partes de 2-mercapto-benzoxazol y 8,10 partes de metilato sódico en 90 partes de volumen de etanol se hacen afluir durante tres minutos a menos 20° de temperatura interna y agitando a una solución de 30 partes de 4,5-dicloro-1,2-ditio1-3-ona mezcladas en 60 partes en volumen de acetona y 60 partes en volumen de éter monometílico de etilenglicol. Luego se evapora la solución. El producto cristaliza rápidamente. Después de dejarlo 10. durante una hora a temperatura ambiente, se filtró y primero se lavó con un poco de acetona y después con agua abundante. El producto en bruto recristalizó con éter monoe- 15. tílico de etilenglicol. El rendimiento en (2')-sulfuro (4-cloro 1,2-ditio1-3-ona-5-il)-benzoxazolílico con el punto de fusión de 138° asciende a 37,0 partes (82% de valor teórico).

EJEMPLO 7

20. Una solución de 51,1 partes de etilentiourea y 93,5 partes de 4,5-dicloro-1,2-ditio1-3-ona en 600 partes en volumen de monoe tílico de etilenglicol se calientan 20 horas a 60-70°. Después de enfriar se filtra. El residuo del filtrado se disuelve en una mezcla caliente de 100 partes en volumen de agua y 400 partes en volumen de cloroformo. La capa acuosa



340839

5. se sacude con 20 partes en volumen de cloroformo fresco, se trata con carbón y se evapora. El residuo de la evaporación se trata con 100 partes en volumen de éter monoetílico de etilenglicol caliente. Quedan 93 partes insolubles (64% del teórico) de clorhidrato de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-ona-5-il)-(imidazolin)-2'-ílico). El producto se descompone según la velocidad de calentamiento a 160-175°. Los extractos de cloroformo se evaporan y el residuo se recristaliza varias veces con éter monoetílico de etilenglicol. Se obtienen 6 partes (7% del teórico) de sulfuro bis-(4-cloro-1,2-ditio1-3-ona-ílico) con el punto de fusión de 112°.
- 10.

EJEMPLO 8

15. Se instila gota a gota, agitando y en el curso de 2 horas, una solución de 8,5 partes de piperidina, 7,6 partes de sulfuro de carbono y 5,4 partes de metilato sódico en 100 partes en volumen de etanol a -30° hasta -40° de temperatura interna a una suspensión de 18,7 partes de 4,5-dicloro-1,2-ditio1-3-ona en 50 partes en volumen de acetona y 80 partes en volumen de etanol. Después de finalizada la instilación se sigue agitando sin enfriar durante 2 horas. Entonces se enfría de nuevo -40° y se filtra. El residuo del filtro se lava con agua y se recristaliza con éter monoetílico de etilenglicol al que se añade aproximadamente un 10% de agua.
- 20.



340839

Se obtienen 20 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-ona-5-il)-(piperidino-tiocarbonílico) puro (64,5% del teórico) cuyo punto de fusión son 120°.

EJEMPLO 9

5. A una solución de 16,8 partes de hidróxido potásico en 20 partes en volumen de agua se añaden 100 partes en volumen de etanol y 30,5 partes de sulfuro de carbono. La mezcla así obtenida se introduce, en el curso de 10 minutos, agitando y enfriando con hielo, a una suspensión de 56,1
10. partes de 4,5-dicloro-1,2-ditiol-3-ona en 80 partes en volumen de etanol. Se agita todavía durante 10 minutos a temperatura ambiente, se filtra, el residuo del filtro se disuelve en la mínima cantidad posible de benceno caliente, la solución se trata con carbón y se deja cristalizar. Se
15. obtienen 40,0 partes (49% del teórico) de sulfuro (etoxi-tiocarbonil)-(4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-ílico) con el punto de fusión 96-101°. Las aguas madres bencénicas se evaporan y el residuo se recristaliza varias veces con éster etilenglicol-monometílico. Se obtienen 12,4 partes
20. (25% del teórico) de sulfuro bis-(4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-ílico) con el punto de fusión 112°.



340839

EJEMPLO 10

5. Una mezcla de 2,7 partes de sulfuro (etoxi-tiocarbonil)-(4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-ílico), 5,4 partes de yoduro etílico y 10 partes en volumen de etanol se calientan 2 horas a 80°. Surge una solución clara. Al enfriar cristalizan 1,8 partes (85% del teórico) de 4-cloro-5-1,2-ditio1-3-ona con el punto de fusión 102-104°.

EJEMPLO 11

10. Una mezcla de 3,1 partes de sulfuro (piperidino-tiocarbonil)-(4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-ílico), 3,4 partes de bromuro bencílico y 10 partes en volumen de éter mono-etílico de etilenglicol se calientan durante 3 horas a 80°. Luego se vierte la solución en agua. El producto precipita en forma cristalina y se la libera, hirviéndolo con un poco de etanol, del bromuro bencílico. Se obtienen 2,3 partes (84% del teórico) de 4-cloro-5-benciltio-1,2-ditio1-3-ona cuyo punto de fusión es de 98°.

EJEMPLO 12

20. 28,9 partes de clorhidrato de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-(imidazolin-2'-ílico), 19,9 partes de omega-bromo-acetofenona, 30 partes en volumen de etanol y 40 partes en volumen de agua se agitan 4 horas a 80°.

= 20 =



340839

5. Se filtró la mezcla caliente. El residuo del filtro se lavó con metanol y agua y luego se recristalizó con éter monoetílico de etilenglicol. De esta forma se obtuvieron 19,9 partes (65% del teórico) de sulfuro (4-cloro-1,2-ditioil-3-on-il)-(benzoil-metílico) con el punto de fusión 142°.

10. En la forma descrita en los ejemplos 1 hasta 12 se obtuvieron por reacción de una 4-cloro-1,2-ditioil-3-ona de una 4-fenil-5-cloro-1,2-ditioil-3-ona con un tiol o una sal de un tiol, los sulfuros de 1,2-ditioil-3-onas señalados en la siguiente tabla I.



340839

Tabla I

Nº	Compuesto	Punto de fusión en ° C
	1 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(metílico)	118º
	2 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(etílico)	104º
5.	3 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(n-propílico)	60º
	4 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(acetil metílico)	99º
10.	5 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(benzoil metílico)	142º
	6 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(carboximético)	205º
	7 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(dietilamino-etílico)	33º
15.	8 Clorhidrato del sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(dietilamino-etílico)	153º
	9 Fluorborato del sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(dietilamino-etílico)	147º
20.	10 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(isopropoxi-carbonil metílico)	78º
	11 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(beta-metoxi-carbonil metílico)	49º



340839

Nº	Compuesto	Punto de fusión en °C
12.	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(n-dodeciloxi-xi-carbonil-metilico)	61º
5.	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(carbamoil <sup>2</sup> -metilico)	174º
14	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(dimetil carbamoil-metilico)	161º
15	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2',4'-dimetil-fenilico)	112º
10.	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(fenilico)	154º
17	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(4'-metil-fenilico)	117º
18	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2',5'-dicloro-fenilico)	120º
15.	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(pentaclo rofenilico)	151º
20	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(4'-nitro fenilico)	149º
21	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-iso propil-fenilico)	113º
20.	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(bencili co)	98º



340839

Nº	Compuesto	Punto de fusión en °C
23	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-cloroben <b>u</b> bcílico)	96º
5. 24	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(4'-nitro <b>u</b> bencílico)	122º
25	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(3'-clo <b>u</b> robencílico)	121º
26	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(4'-bromo <b>u</b> bencílico)	108º
10. 27	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(4'-metil <b>u</b> bencílico)	108º
28	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2',4'- <b>u</b> -dimetil-bencílico)	117º
29	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-[(1'-fe <b>u</b> nil)-etílico]	76º
15. 30	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-[(1'-naf <b>u</b> til)-etílico]	178º
31	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-tení <b>u</b> lico)	92º
32	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-[(2'-me <b>u</b> til-isotiazol-4'-il)-etílico]	166º
20. 33	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-[(2'-pi <b>u</b> ridil)-etílico]	82º



340839

Nº	Compuesto	Punto de fusión en °C
34	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-[ N-oxidopiridil-(2')]	154º
5. 35	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(5',6'-dihidro-4',4',6'-trimetil-4'H-1', 3'-tiazin-2'-ílico)	118º
36	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- (4',6'-dimetoxi-1',3',5'-triazin-2'-ílico)	177º
10. 37	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(delta 2'-oxazolin-2'-ílico)	165º descomposi- ción
38	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(benzoxazol-2'-ílico)	136º
15. 39	Clorhidrato del sulfuro (4-cloro-1,2- -ditio1-3-on-5-il)-(delta -1'imidazo lin-2'-ílico)	167-175º descomposi- ción
40	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(1'-metil-imidazol-2'-ílico)	140º
41	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(benzimidazol-2'-ílico)	199º
20. 42	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(delta 2'-tiazolin-2'-ílico)	153º
43	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(tiazol-2'-ílico)	117º



340839

Nº	Compuesto	Punto de fusión en ° C
44	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-(4'-metil-tiazol-2'-ílico)	133º
5.	45 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-(4'-carboximetil-tiazol-2'-ílico)	150º
46	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-[4'-(etoxicarbonil)-metil-tiazol-2'-ílico]	69º
47	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-(4'-fenil-tiazol-2'-ílico)	122º
10.	48 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-benzotiazol-2'-ílico)	152º
49	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-(2'-tiono-3'H-1',3',4'-tiadiazolin-5'-ílico)	172º
50	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-(2'-imino-3'H-1',3',4'-tiadiazolin-5'-ílico)	190-200º Descomposición
15.	51 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-(2'-tiono-3'-fenil-1',3',4'-tiadiazolin-5'-ílico)	132º
52	4-cloro-5-acetiltio-1,2-ditio1-3-ona	118º
53	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-[(morfolino)-tiocarbonílico)	192º



340839

Nº	Compuesto	Punto de fusión en ° C
54	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- [(dimetilamino)-tiocarbonílico]	161º
5.	55 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- [(dietilamino)-tiocarbonílico]	114º
	56 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- [adamant-(1')-ílico]	70-71º
	57 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(ciclohexil-oxicarbonil-metílico)	57-58º
10.	58 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -2'-metil-1',3',4'-oxadiazol-5'-ílico	149,5-150º
	59 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(isopropílico)	54-55º



340839

EJEMPLO 13

- A una solución de 93,5 partes de 4,5-dicloro-1,2-ditio1-3-ona en 350 en volumen de éter monoetílico de etilenglicol se le hace gotear, durante 6 minutos, una solución de 71,0 partes
5. de tiosulfato sódico en 50 partes en volumen de agua. La mezcla durante la instalación se agita fuertemente y por intenso enfriamiento se la mantiene a 0-5°. Se separa por recristalización el producto de la reacción. Una vez finalizada la instalación se sigue agitando durante 15 minutos a 30°. Luego se
10. enfría a 15° y se filtra lo cristalizado. Se hierve con 200 partes en volumen de éter monoetílico de etilenglicol, se enfría a -5° y se filtra de nuevo. Con ello se aleja la 4,5-dicloro-1,2-ditio1-3-ona no transformado. El residuo del filtro es sulfuro bis-(4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-ílico)
15. con el punto de fusión de 112°. El rendimiento ascendió a 53,5 partes (63,8% del teórico).

EJEMPLO 14

- Una mezcla de 37,4 partes de 4,5-dicloro-1,2-ditio1-3-ona, 18,8 partes de tioacetamida, 25,2 partes de carbonato magnésico
20. y 150 partes en volumen de metanol se agitaron 30 horas a 20° y entonces se trataron con una mezcla de 300 partes en volumen de cloruro metilónico y 50 partes en volumen de agua. Después



340839

- de filtrar se separó la capa de cloruro metilénico, se sacudió con 50 partes en volumen de agua, se secó, se trató con carbón y tierra de infusorios y se evaporó. El residuo de la evaporación se disolvió en 150 partes en volumen de tricloro-etileno
5. hirviendo y la solución se diluyó en 80 partes en volumen de ciclohexano. Se separó por recristalización 8,7 partes (26% del teórico) de sulfuro bis-(4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-ílico) puro con el punto de fusión 112°.

EJEMPLO 15

10. A una suspensión de 25,7 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-[metoxicarbonil]-metílico en 140 partes en volumen de ácido acético se añaden agitando, a 45-48° de temperatura interna, y en el curso de 15 minutos, 19 partes en volumen de una solución aproximadamente del 40% de ácido peracético en ácido acético acuoso.
15. Después se deja estar una hora, con lo que cristaliza parcialmente el producto de la reacción. Luego se destila a presión reducida la mayor parte posible de disolvente y el producto se filtra. Se lava con un poco de metanol y se recristaliza con benceno. Se obtienen 17,9 partes
20. de sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-[(metoxicarbonil)-metílico] con el punto de fusión de 123°.



340839

EJEMPLO 16

5. A una solución de 2,1 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(etílico) en 30 partes en volumen de benceno se introducen, agitando y en el transcurso de 15 minutos, 2,1 partes de ácido m-cloro-perbenzoico al 80%. Durante la adición la temperatura se mantiene enfriando a 22-25°. Después se agita otros 30 minutos a 22°. Se filtra. El filtrado se sacude con 20 partes en volumen de solución de bicarbonato sódico. Se separa la capa orgánica, se seca y se evapora. El residuo  
10. de la evaporación se recrystaliza dos veces con metanol. Se obtienen 1,7 partes (75% del teórico) de sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(etílico) con el punto de fusión de 94°.

EJEMPLO 17

15. A una solución de 7,1 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-clorobencílico) en 30 partes en volumen de cloruro metilénico se añadieron durante una hora, agitando y a 5-10° de temperatura interna, 5 partes en volumen de ácido peracético al 45% en ácido acético. Después se siguió agitando y enfriando durante 2 horas. Se destiló el cloruro metilénico y el aceite restante se disolvió en 15 partes en  
20. volumen de metanol, con lo que cristalizaron 6,8 partes (91% del teórico) de sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-



340839

-il)-(2'-clorobencílico) con el punto de fusión de 135-136°.

Según el procedimiento señalado en los ejemplos 15 hasta 17 se obtuvieron los sulfóxidos de 1,2-ditio1-3-onas señalados en la siguiente tabla II mediante oxidación de los correspondientes sulfuros.

5.

Tabla II

Nº	Compuesto	Punto de fusión en ° C
10.	1 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(metílico)	- 178°
	2 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(n-propílico)	118°
	3 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- etoxicarbonil-metílico)	96°
15.	4 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- (isopropoxi-carbonil-metílico)	84°
	5 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(n-dodeciloxi-carbonil-metílico)	61°
	6 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(2'-cloroetilico)	161° Descomposi ción



340839

Nº	Compuesto	Punto de fusión en ° C
7	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(2'-acetoxietílico)	124º
5. 8	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(carbamoilmetílico)	175º
9	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -([dimetilcarbamoil)-metílico]	173º Descomposición
10 10	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(benzoilmetílico)	156º
11	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(fenílico)	124º
12	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(4'-metilfenílico)	177º
13	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(2'-isopropilfenílico)	105º
15. 14	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(4'-nitrofenílico)	222º Descomposición
15	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(2',4'-dimetilfenílico)	125º
16	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(bencílico)	155º
20. 17	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(4'-nitrobencílico)	179º



340839

Nº	Compuesto	Punto de fusión en ° C
	18 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -2',4'-dimetil-bencílico)	145º
5.	19 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- [(1'-naftil)-metílico]	159º
	20 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(4'-bromobencílico)	177º
	21 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(4'-metilbencílico)	170
10.	22 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(3'-clorobencílico)	160º
	23 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -[(2'-fenil)-etílico]	102º
	24 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(2'-piridílico)	159º Descompo- sición
15.	25 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(4'-fenil-tiazol-2'-ílico)	208º Descompo- sición
	26 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-il)- -(tenílico)	125



340839

Nº	Compuesto	Punto de fusión en ° C
27	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -[2'-metiltiazol-4'-il)-metílico]	176º
5.	28 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -[2'-(tricloro-acetoxi)-etílico]	112º
	29 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -[2'-(metan-sulfoniloxi)-etílico]	146º
	30 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(isopropílico)	196, 197º
10.	31 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -[adamant-(1')-ílico]	143º
	32 Sulfóxido (4-fenil-1,2-ditio1-3-on-5-il)- -(metílico)	
15.	33 Sulfóxido (4-fenil-1,2-ditio1-3-on-5-il)- (etílico)	



= 34 =

340839

EJEMPLO 18

5. A una solución de 6,0 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio-  
-3-on-5-il)-(2'-tione-3'H-1',3',4'-tiadiazolin-5'-ílico) en 20  
partes en volumen de dimetilformamida, se añaden a temperatura  
ambiente 3,2 partes de yoduro metílico y 2,0 partes de bicarbo-  
nato sódico y se agita hasta que la mezcla. después de unos 15  
minutos, se solidifica formando una pasta espesa. Se añaden 50  
partes en volumen de agua, se filtra, se lava el residuo del  
filtro sucesivamente con 20 partes en volumen de etanol con  
10. 100 partes en volumen de agua y se le recrystaliza con 15 par-  
tes en volumen de dimetilformamida. Se obtienen 5,3 partes (84%  
del teórico) de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio-3-on-5-il)-(2'-metil-  
tio-1',3',4'-tiadiazol-5'-ílico) puro con el punto de fusión de  
124-125°.
15. Según el procedimiento explicado a la vista del  
Ejemplo 18 se obtuvieron los compuestos citados en la siguien-  
te tabla III.



340839

Tabla III

Nº	Compuesto	Punto de fusión en °C
1	Sulfuro (4-cloro-1;2-ditio-3-on-5-il)- -(2'-etil-tio-1',3',4'-tiadiazol-5'-ílico)	87º
5. 2	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditio-3-on-5-il)- -[2'-(beta; gamma, gamma-tricloroalil)- -tio-1',3',4'-tiadiazol-5'-ílico]	129º
3	Sulfuro (4-cloro-1;2-ditio-3-on-5-il)- (2'-benzil-tio-1',3',4'-tiadiazol-5'-ílico)	132º

10. EJEMPLO 19

22,9 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio-3-on-5-il)-(2'-hidroxietílico se agregan a 60 partes en volumen de cloruro tionílico. Primero surge, con fuerte desarrollo de gases, una solución clara, de la que luego se comienza a separar un precipitado. Una vez finalizado el desarrollo de gas se calienta una hora a 95-100º. Después se filtra y se evapora lo filtrado. residuo de la evaporación cristaliza agitándolo con agua helada: el rendimiento en bruto asciende a 22,5 partes (91% del teórico). Una recrystalización con etanol proporciona 19,0 partes (77% del teórico) de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio-3-on-5-il)-(2'-cloroetilico) puro con el punto de fusión de 64-64,5º.



= 36 = 37 =

340839

EJEMPLO 20

5. Una mezcla de 22,9 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-hidroxietílico), 37 partes de anhídrido del ácido tricloroacético, 100 partes en volumen de diclorometano y 0,2 partes en volumen de ácido sulfúrico al 96% se calientan una hora al reflujo. Después se destilan todas las partes constituyentes volátiles a 80°/15 Torr. El residuo oleoso cristaliza después de dos días. Una recristalización con éter proporciona 26,2 partes (81% del teórico) de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-[(2'-tricloroacetoxi)-etílico] puro con el punto de fusión de 63°.

EJEMPLO 21

15. 9 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-imino-3'H-1',3',4'-tiadiazolin-5'-ílico), suspendidas en 100 ml de anhídrido acético, se calientan 1 hora al reflujo. Después de enfriar se filtra el producto de la reacción y se recristaliza con éter monoetílico de etilenglicol. Se obtienen 5 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-acetilamino-1',3',4'-tiadiazol-5'-ílico) con el punto de descomposición de 225-227°.



= 38 =

340839

EJEMPLO 22

5. A 20 partes en volumen de dimetilformamida se hacen gotear enfriando con hielo durante 10 minutos 6 partes de oxiclорuro de fósforo. A la solución así obtenida se añade una solución de 4,4 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-(2'-imino-3'H-1',3',4'-tiadiazolin-5'-ílico) en 20 partes de dimetilformamida y se deja estar durante 5 horas. Luego se filtra el producto de la reacción cristalizado y se lava primero con poca dimetilformamida, después con solución de bicarbonato sódico y por último con agua. El producto en 10. bruto se recristaliza con éter monoalílico de etilenglicol. Se obtienen 3,0 partes (54% del teórico) de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-[2'-(dimetilaminoformil-imino)-1',3',4'-tiadiazol-5'-ílico] con el punto de fusión de 170-171°.

15. EJEMPLO 23

20. A una mezcla de 22,9 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-(2'-hidroxietílico), 13,1 partes de sulfocloruro de metano y 200 partes en volumen de diclorometano se hacen gotear, a -20°, agitando, y durante unos 5 minutos, 11,6 partes de trietilamina. Sin enfriar se continua agitando otros 10 minutos y luego se filtra el clorhidrato de trietilamina precipitado. Lo filtrado se lava dos veces con agua y seca



340839

con sulfato magnésico. Después de destilar el diclorometano queda un aceite. Este se disuelve en 50 partes en volumen de éter monoetílico de etilenglicol; la solución se inyecta y se enfría a 0°. El producto cristaliza lentamente. Se  
5. filtra, se lava con metanol y se seca al aire. Se obtienen 25,0 partes (82% del teórico) de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-[2'-(motansulfoniloxi)-etílico] con el punto de fusión 86°. Una muestra recristalizada con isopropanol funde a 89°.

10. EJEMPLO 24

Una mezcla de 28,4 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-dietilaminoetílico), 15,0 partes de bromuro alílico y 15 partes en volumen de acetona se hierve durante una hora al reflujo. Después de enfriar se filtra el producto de la reacción  
15. cristalina, se lava con un poco de acetona y se seca. Así se obtienen 37,3 partes (92% del teórico) de bromuro dietil-alil-2-(4-cloro-1',2'-ditiol-3'-on-5'-iltio)-etil-amónico con el punto de fusión de 183° (descomposición).

A la vista del procedimiento así explicado se obtienen  
20. además:



340839

Tabla 4

Nº	Compuesto	Punto de fusión en °C
1	Yoduro dietil-metil-2-(4'-cloro-1',2'-ditiol-3'-on-5'-iltio)-etil-amónico	179º
5. 2	Yoduro dietil-n-hexil-2-(4'-cloro-1',2'-ditiol-3'-on-5'-iltio)-etil-amónico	157º
3	Yoduro dietil-n-dodecil-2-(4'-cloro-1',2'-ditiol-3'-on-5'-iltio)-etil-amónico	94º
4	Bromuro dietil-benzil-2-(4'-cloro-1',2'-ditiol-3'-on-5'-iltio)-etil-amónico	172º

10.

EJEMPLO 25

15.

110 partes de la sal dimetilamónica de la 4-fenil-5-mercaptopto-1,2-ditiol-3-tiona obtenida por efecto del azufre sobre alfa-metilestireno en presencia de dimetilformamida (patente británica Nº 1.049.637) se suspenden en 500 partes de metanol. En la suspensión surgida se hacen gotear, agitando, a 10-15º de temperatura interna y en el curso de 35 minutos, 48,2 partes de sulfato dimetílico. Finalmente se agita 2 horas a 15 - 20º de temperatura interna. Luego se enfría a -30º y se filtra. El residuo del filtro se recristaliza con éter mono-



340839

etílico de etilenglicol. Se obtienen 74,4 partes de 4-fenil-5-metiltio-1,2-ditio-3-tiona con el punto de fusión 125-126°.

5. Se reúnen las soluciones de 20 partes de 4-fenil-5-metiltio-1,2-ditio-3-tiona en 500 partes de cloroformo, así como de 50 partes de acetato mercúrico en 1000 partes de ácido acético glacial. La mezcla se deja estar 3 días a 20-25°. Luego se filtra. Lo filtrado se sacude tres veces con cada vez 500 partes de agua, se seca con sulfato magnésico y se evapora. El residuo de la evaporación se disuelve en éter monoetílico de etilenglicol hirviente. Al enfriar cristalizan 14 partes (75% del teórico) de 4-fenil-5-metiltio-1,2-ditio-3-on en forma de agujas con el punto de fusión 103-105°.

15. Empleando 90 partes de sulfato dietílico en vez del sulfato dimetílico arriba citado se obtienen, trabajando en la misma forma, 73 partes de 4-fenil-5-etiltio-1,2-ditio-3-tiona con el punto de fusión 91-92°, de la que se obtiene la 4-fenil-5-etiltio-1,2-ditio-3-on con el punto de fusión de 76-77°.

EJEMPLO 26

20. A una suspensión de 24 partes de 4-fenil-5-metil-tio-1,2-ditio-3-tiona en 100 partes de acetona se instila gota a gota, agitando, enfriando con hielo y en el transcurso de 5 horas, una solución de 16 partes de permanganato potásico en acetona.



340839

5. Luego se filtra. Lo filtrado se evapora, el residuo de la evaporación se disuelve en cloroformo, se filtra otra vez y lo filtrado se coloca en una columna para cromatografía con gel de ácido silícico. Por elución con una mezcla de hexano/cloroformo se obtiene una fracción que consta de 4-fenil-5-metiltiltio-1,2-ditio-3-ona pura con el punto de fusión de 103-105°.

10. Para demostrar el efecto contra hongos fitopatógenos se regaron hojas de vegetales de habas (*Phaseolus vulgaris*) en la fase de doble hoja con una suspensión acuosa que contenía el 0,1% de sustancia activa.

15. La suspensión se obtuvo por dilución con agua de un polvo para rociar al 10%. Después de secarse se infectaron las hojas con una suspensión de esporas frescas de *Uromyces appendiculatus*. Posteriormente se mantuvieron los vegetales 1 día en una cámara húmeda y después se colocaron en el invernadero. Después de 7 hasta 10 días se evaluó el experimento.

En la tabla V significan:

20. 0 = ningún desarrollo de hongos  
1 - 9 = ataque creciente  
10 = ataque total,  
X = hojas dañadas, o por puntos quemados de 0 hasta 2 mm de diámetro o por zonas quemadas a lo largo del contorno de la hoja.  
25. XX = Destrucción de hasta 1/3 de la superficie de la hoja o fuertes deformaciones.



340839

XXX = Destrucción de más de 1/3 de la superficie de la hoja hasta destrucción total de la hoja o del vegetal.

Tabla V

5.	No	Compuesto	Acción
	1	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(etílico)	1
	2	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(metoxi carbonilmetílico)	0
10.	3	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(4'-clorofenílico)	0
	4	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-[(isopropoxycarbonil)-metílico]	1
	5	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(4',6'-dimetoxi-1',3',4'-triazin-2'-ílico)	3
15.	6	Clorhidrato del sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(delta 1'-imidazolin-2'-ílico)	0
	7b	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-etiltilio-1',3',4'-tiadiazol-5'-ílico)	2
20.	8	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-imino-3'H-1',3',4'-tiadiazolin-5'-ílico)	3



340839

No	Compuesto	Acción
	9 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- [(piperidino)-tiocarbonílico]	2
5.	10 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(etílico)	3
	11 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(metílico)	1
	12 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- [(ctoxicarbonil)-metílico]	0
10.	13 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(bencílico)	2
	14 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'- -clorobencílico)	1
	15 4-fenil-5-cloro-1,2-ditiol-3-ona (compuesto conocido del DAS 1 126 668)	XX
15.	16 4-p-tolil-5-cloro-1,2-ditiol-3-ona (compuesto conocido del DAS 1 126 668)	XXX
	17 4,5-dicloro-1,2-ditiol-3-ona (compuesto cono- cido del DAS 1 102 174)	10



340839

Los nuevos compuestos de la fórmula general I son adecuados además también para la lucha contra microorganismos, que dañan y destruyen los materiales orgánicos y así pueden utilizarse para la protección de estos materiales. Por tales microorganismos han de comprenderse hongos y bacterias que atacan las capas de pintura y los materiales sintéticos de base celulósica (madera, tejidos, piel, etc.), especialmente los queratínicos. Impregnando con soluciones o dispersiones de sustancia activa que tienen un contenido en sustancia activa de por lo menos 1 g/litro, se otorga a los materiales y a los objetos una buena y durable protección. A este objeto pueden utilizarse las sustancias activas también en combinación con otras sustancias adecuadas para la protección de materiales.

El efecto sobre bacterias y hongos se fijó en algodón provisto con los compuestos según la invención de la fórmula I a la vista de una

I. prueba de detención bacteriostática y fungistática

II. prueba de soterramiento

III. prueba de manchas de moho.

La sustancia activa se disuelve en cellosolve metílico, de tal forma que se presenten 25 gramos de sustancia activa por litro de disolvente. Un tejido de algodón cocido (unos 85 g/m<sup>2</sup>) se sumergen en esta solución y se aplasta entre unos rodillos hasta que tiene una humedad del 40%. El contenido en sustancia activa en el tejido logrado así asciende al 1%. Las tiras



340839

- de tejido se cuelgan durante 5 minutos en una corriente de vapor de agua y luego se secan. Después se lavan las tiras 2 x 15 minutos con 5 g de jabón/litro a 40°C y se enjuagan 2 x 3 minutos en frío y se secan. Para juzgar la efectividad de esta disposición sirven las siguientes pruebas:
- 5.

I. Prueba de detención bacteriostática

- El efecto sobre bacterias fue comprobado en la siguiente prueba bacteriostática en las siguientes familias de bacterias: *Staphylococcus aureus* SG 511, *Escherichia coli* NCTC 8196, *Bacillus pumilus*.
- 10.

- Como método de prueba sirvió el "Agar incorporation test" según Lonard y Blackford. Placas Agar Nutrient con 100, 30, 10 y 3 ppm de sustancia activa (ppm significa partes de sustancia activa por 10<sup>6</sup> partes de diluyente) se inyectan con soluciones de las familias arriba citadas y se incuban 2 x 24 horas a 37°. En la siguiente Tabla VI están señaladas las concentraciones límite que detienen las familias particulares:
- 15.

340839



Tabla VI

Nº	Compuesto	Staph. aureus SG 511	E. coli NCTC 8196	Bac. pumilus
1	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(metílico)	10	10	10
5.	2 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(etilíco)	10	10	10
	3 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(n-propílico)	10	30	10
10.	4 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-cloroetilíco)	10	30	10
	5 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(benzílico)	1	30	3
	6 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-[(metoxi-carbonil)-metílico]	10	10	10
15.	7 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'imino-3'H-1',3',4'-tiadiazolin-5'-ílico)	3	10	10
	8 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(tiazol-2'-ílico)	3	10	3
20.	9 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-piridílico)	10	100	10
	10 Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-acetoxietílico)	10	100	10
25.	11 4-fenil-5-cloro-1,2-ditiol-3-ona (compuesto conocido del DAS 1126 668)	100	100	100



340839

Prueba de soterramiento:

- De las muestra tratadas según el método de aplicación arriba descrito se cortan pruebas circulares de 40 mm de diámetro y se entierran en tierra de estiércol, que consta del 50% en peso de bosta de vaca, 30% en peso de estiércol y 20% en peso de arena. La tierra contiene del 30% de humedad relativa y se mantiene a 28°C. Después de 10 días se desentierran las pruebas, se limpian, se acondicionan a 20°C y a una humedad relativa del 65% y se examina su resistencia con el aparato de perforar (R. Burgoss, J. of Applied Bacteriology 17, 230, 1954). La resistencia después de la prueba del soterramiento se compara con la resistencia del tejido después de la aplicación arriba explicada, que se determina antes del soterramiento y se expresa en % de la resistencia a la perforación inicial.
- 5.
- 10.
- 15.



340839

Tabla VII

Nº	Compuesto	Resistencia residual a la perforación en %
1	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(4'-metil-tiazol-2'-ílico)	100
5.	2 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-il)- -(benzoxazol-2'-ílico)	100
	3 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(2'-tiazolin-2'-ílico)	100
10.	4 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(5'-imino-4'H-1',3',4'-tiadiazolin-2'- -ílico)	100
	5 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- (piperidino)-tiocarbonílico	100
	6 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- (2'-piridílico)	100
15.	7 4,5-dicloro-1,2-ditiol-3-ona (DAS 1.102.174)	0
	8 4-fenil-5-cloro-1,2-ditiol-3-ona (DAS 1.126.668)	0



340839

Prueba de las manchas de moho:

5. Del tejido tratado según el método de aplicación arriba descrito se cortan muestras de 80 mm de diámetro y se colocan sobre placas Worth-Agar estériles que se obtienen de la siguiente forma: 15 partes en volumen de Worth-Agar (Difco Manual, 9ª edición, página 244) se colocan en cubetas de piedra de 10 cm de diámetro y se dejan solidificar.

10. Las placas dispuestas con las muestras se inyectan con 0,5 ml de una suspensión de esporas, que contiene las esporas de los hongos *Chaetomium globosum*, *Aspergillus niger* y *Trichoderma viride*.

Las cubetas se incuban 5 días a 28°C y luego se examina el musgo producido por los hongos según la siguiente escala:

- 15.
- +++ Manchas de moho y aparición de humedad fuertes
  - ++ Manchas de moho y aparición de humedad moderadas
  - + Manchas de moho y aparición de humedad reducidas
  - No existen ni manchas de moho ni humedad.



340839

TABLA VIII

Nº	Compuesto	Hallado
1	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(delta 2'-tiazolin-2'-ílico)	+
5.	Sulfuro bis-(4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5- ílico)	-
3	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(delta 2'-imidazolin-2'-ílico)	+
10.	Sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- (2'-clorobencílico)	-
5	4,5-dicloro-1,2-ditiol-3-ona (DAS 1 102 174)	+++
6	4-fenil-5-cloro-1,2-ditiol-3-ona (DAS 1 126 668)	+++

15.



# 340839

Para otorgar una amplia, efectiva y durable protección contra hongos, por ejemplo en una capa de pintura sobre la base de colores dispersantes se puede proceder de la siguiente forma:

- 3 partes de sustancia activa se disuelven en 5 partes de una  
5. mezcla 1:1 de dimetilformamida y éter etilenglicolmonometílico. En esta solución se mezclan removiendo 87 partes (o bien 92 partes, o 92,7 partes) de un colorante de dispersión que tiene como base un copolímero de acetato polivinílico-acrilato etílico, se añaden 5 partes de agua y se agita de forma homogé-  
10. nea. Procediendo de la misma forma se obtienen empleando 1 o bien 0,3 partes de sustancia activa y 89 o 89,7 partes de colorante de dispersión dos ulteriores colorantes. Los colorantes aptos para pintar al 3,1 o bien al 0,3% se disponen, para el examen de su efectividad fungistática, sobre papel de filtro,  
15. por ejemplo, Whatman 3MM, (320 g por m<sup>2</sup>); después se airea 8 días a 65° y a una humedad relativa del 80-90%.

- De este papel de filtro se recortan muestra circulares de 2 cm de diámetro, se colocan en cubetas de cada una 20 cm<sup>3</sup> con Agar Sabouraud-Maltose inyectado con *Pullularia pullulans*  
20. (lado rayado hacia arriba) y se incuba 7 días a 28°. La tabla subsiguiente indica la concentración en sustancia activa con la que no se exterioriza un musgo producido por hongos ni sobre el lado superior ni sobre el inferior y la superficie del Agar queda exenta de musgo debajo de la muestra.



Tabla IX

340839

Nº	Compuesto	Concentración efectiva en %
1	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -benzoxazol-2'-ílico)	$\leq 0,3$
5.	2 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(bencimidazol-2'-ílico)	$\leq 0,3$
3	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- (4'-metiltiazol-2'-ílico)	$\leq 0,3$
4	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- (etílico)	$\leq 0,3$
10.	5 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- (metílico)	$\leq 0,3$
6	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -[(metoxicarbonil)-metílico]	$\leq 0,3$
15.	7 Sulfuro bis-(4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5- -ílico)	$\leq 0,3$
8	Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -[4'-(etoxicarbonil-metiltiazol-2'-ílico)]	$\leq 0,3$



340839

## continuación Tabla IX

Nº	Compuesto	Concentración efectiva en %
	9 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(ben cílico)	1
5.	10 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(5'- -amino-1',3',4'-tiadiazol-2'-ílico)	$\leq 0,3$
	11 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(5'- -metiltio-1',3',4'-tiadiazol-2'-ílico)	$\leq 0,3$
10.	12 Sulfoxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(etílico)	$\leq 0,3$
	13 Sulfoxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)- -(n-propílico)	1
	14 Sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'- -cloroetílico)	$\leq 0,3$
15.	15 4-fenil-5-cloro-1,2-ditiol-3-ona (conocida del DAS 1 126 668)	$> 3$
	16 4,5-dicloro-1,2-ditiol-3-ona (conocida del DAS 1 102 174)	$> 3$



340839

5. La obtención de agentes bactericidas y fungicidas según la invención tiene lugar en forma en sí conocida por mezcla y molienda íntimas de sustancias activas de la fórmula general I con sustancias portadoras adecuadas, adicionando eventualmente disolventes o dispersantes inertes respecto las sustancias activas.

Las sustancias activas pueden presentarse y utilizarse en las siguientes formas de elaboración:

10. Formas de elaboración sólidas: agentes para espolvorear, dispersantes, granulados tales como granulados de relleno, granulados por impregnación y granulados homogéneos;

15. Concentrados de sustancia activa dispersables en agua: polvos para rociar, (wetable powder), pastas, emulsiones;

Formas de elaboración líquidas: soluciones, aerosoles.

20. Para la obtención de formas de elaboración sólidas (agentes para espolvorear, dispersantes, granulados) las sustancias activas se mezclan con sustancias portadoras sólidas. Como sustancias portadoras pueden utilizarse solas o mezcladas por ejemplo caolín, talco, arcilla, creta, piedra calcárea, kalkgrit, ataclay, dolomita, tierra de diatomeas, ácido silícico precipitado, silicatos alcalino-terreos, silicatos aluminico-sódico y aluminico-potásico (feldospató y mica), sulfatos cálcico y magnésico, óxido magnésico, materiales sintéticos molidos, abonos,

25.



340839

tales como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, urea, productos vegetales molidos, como harina de trigo, harina de cortezas de árbol, serrín, harina de cáscaras de nueces, polvo celulósico, residuos de extracciones vegetales, carbón activo, etc.

La dimensión de los granos de las sustancias portadoras asciende en los agentes para espolvorear en forma adecuada hasta unas 100  $\mu$ , en los dispersantes a unas 75  $\mu$  - 0,2 mm y para granulados 0,2 mm y más.

10. Las concentraciones en sustancia activa en las formas de elaboración sólidas ascienden regularmente a 0,5 hasta 80%.

A estas mezclas pueden añadirse además de la sustancia activa, aditivos estabilizantes y/o sustancias no iónicas, aniónicas y catiónicas activas, las cuales mejoran por ejemplo la resistencia a la adhesión de las sustancias activas sobre los vegetales y las partes de los vegetales (adhesivos y aglutinantes) y/o garantizan una mejor humectabilidad (humectante) así como su dispersabilidad (dispersadores). Como aglutinantes entran en consideración por ejemplo los siguientes: mezcla oleína-cal, derivados de la celulosa (celulosa metilica, carboximetilcelulosa) éter hidroxietilglicólico de mono y dialquilfenoles con 5-15 radicales de óxidos etilénicos por molécula y 8-9 átomos de carbono en el radical alquílico, ácido ligninsulfónicos, sus sales alcalinas y alcalino-térreas, éteres polietilenglicolicos (Carbowax), éteres polietilenglicólicos de alcoholes grasos con



340839

5 hasta 20 radicales de óxidos etilénicos por molécula y 8-18 átomos de carbono en la parte de alcohol graso, productos de condensación de óxido etilénico / óxido propilénico, pirrolidonas polivinílicas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea-formaldehído así como productos de latex.

10. Concentrados en sustancia activa dispersables en agua, es decir polvos para rociar (wetable powder), pastas y concentrados de emulsión, representan agentes que con agua pueden diluirse a cualquier concentración deseada. Constan de sustancia activa, sustancia portadora, aditivos que, eventualmente, estabilizan a la sustancia activa, sustancias con superficies activas, y anti espumantes, y eventualmente disolventes. La concentración en sustancia activa en estos agentes asciende a 5 hasta 80%.

15. Los polvos para rociar (wetable powder) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad y en dispositivos adecuados las sustancias activas con agentes dispersantes y sustancias portadoras en forma de polvo. Como sustancias portadoras entran en consideración por ejemplo las antes citadas para las formas de elaboración sólidas. En muchos casos es  
20. ventajoso el utilizar mezclas de diferentes sustancias portadoras. Como dispersantes pueden utilizarse por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados sulfonados de la naftalina con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o de ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído así como alcalinas, amónicas y alcalino-térreas del áci-  
25.



340839

do ligninsulfónico, además sulfonatos alquilarílicos, sales alcalinas y alcalino-térreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcoholes grasos, como sales de hexadecanoles sulfatados, heptadecanoles, octadecanoles y sales de éteres glicólicos de alcoholes grasos sulfatados, la sal sódica del etionato oleico, la sal sódica del taururo olcoilmotílico, acetilenglicoles diterciarios, cloruro dialquildilaurilamónico y sales alcalinas y alcalino-térreas de ácidos grasos.

Como antiespumantes entran en consideración por ejemplo las siliconas, "antifoam A", etc.

Las sustancias activas se mezclan con los aditivos arriba señalados, se muelen, se filtran y se tamizan de tal forma que en los polvos para rociar la parte sólida no sobrepase una dimensión de grano de 20-40  $\mu$  y en las pastas de 3  $\mu$ . Para la obtención de concentrados de emulsiones y pastas se utilizan dispersantes - como los indicados en los párrafos precedentes - disolventes orgánicos y agua. Como disolventes entran en consideración por ejemplo los siguientes: alcoholes, benceno, xilenos, tolueno, sulfóxido dimetílico, y fracciones de aceite mineral que hierven en la zona de los 120-350°. Los disolventes han de ser inertes respecto a las sustancias activas, sin olor en la práctica, no fitotóxicos y además que no sean fácilmente inflamables.

Además los agentes según la invención pueden utilizarse en forma de soluciones. Para ello la sustancia activa o varias

340839

5. substancias activas de la fórmula general I se disuelven en disolventes orgánicos adecuados, en mezclas de disolventes o en agua. Como disolventes orgánicos pueden emplearse hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, naftalinas alquílicas, sólo o en mezclas. Las soluciones han de contener la substancia activa en una zona de concentración de 1-20%.

10. Los agentes descritos según la invención se pueden añadir a otros agentes o substancias biocidas. Así los nuevos agentes pueden contener además de los compuestos citados de la fórmula general I, por ejemplo, insecticidas, otros fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos, o nematocidas para la ampliación de su espectro activo. Los agentes según la invención pueden contener todavía abonos vegetales, etc.

15. Las formas de realización de los agentes según la invención, sirven para aclarar el aspecto de la utilización de la presente invención; si no se expresa otra cosa, "partes" significan partes en peso.

Agente para espolvorear

20. Para la obtención de un agente para espolvorear a) al 10% y b) al 2% se utilizan las siguientes partes constituyentes:

a) 10 partes de sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-(bencílico)

5 partes de ácido silícico altamente dispersado

85 partes de talco

25. b) 2 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-il)-(moxi-carbonilmotílico)



340839

1 parte de ácido silícico altamente dispersado  
97 partes de talco

- Las sustancias activas arriba citadas se mezclan íntimamente y se muelen con las sustancias portadoras. Los  
5. agentes para espolvorear fungicidas así obtenidos sirven para tratar sembrados o para espolvorear vegetales.

Agente mordiente

Para la obtención de un agente mordiente a) al 10% y b) al 60% se utilizan:

10. a) 10 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-  
-[morfolino]-tiocarbonílico]  
5 partes de tierra de infusorios  
1 parte de parafina líquida  
84 partes de talco
15. b) 60 partes de sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-  
5-il)-(etílico)  
15 partes de tierra de infusorios  
1 parte de parafina líquida  
24 partes de talco

20. Las sustancias activas citadas se mezclan íntimamente con las sustancias portadoras señaladas y la parafina como medio distribuyente y finalmente se muelen. El mordiente pulverulento obtenido sirve para tratar sembrados de toda clase.

Granulados

25. Para la obtención de un granulado a) al 2,5% y b) al 5% se utilizan las siguientes partes constituyentes:



340839

- a) 2,5 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(2'-imino-3'H-1',3',4p-tiadinolin-5'-ílico)
- 2,5 partes de tierra de infusorios
5. 5 partes de polietilenglicol
- 89,3 partes de kalkgrita (0,4-0,8 mm de diámetro)
- 0,7 partes de ácido silícico
- b) 5 partes de sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-(metílico)
10. 1,5 partes de tierra de infusorios
- 0,5 partes de éter cetilpoliglicólico
- 87 partes de kalkgrita
- 5 partes de polietilenglicol
- 1 parte de ácido silícico
15. Las kalkgritas se impregnan con el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico y se forman una mezcla que consta de la sustancia activa señalada, el ácido silícico y la tierra de infusorios. Los granulados se adaptan en especial para desinfectar sembrados.
20. Polvos para rociar
- Para la obtención de un polvo para rociar al 10% se utilizan las siguientes partes constituyentes:
- 10 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-6-il)-(isopropoxi-carbonilmetílico)
25. 10 partes de ligninsulfonato sódico
- 2 partes de una mezcla finamente molida de caolin y



340839

alcohol polivinílico (1:1)

10 partes de tierra de infusorios

38 partes de caolín

30 partes de creta de Champagne

5. La sustancia activa indicada se mezcla con las sustancias portadoras y el medio de distribución y se muelen finamente. se obtiene un polvo para rociar de buena humectabilidad y suspensibilidad. De tales polvos para rociar pueden obtenerse por dilución con agua suspensiones de cualquier concentración deseada en sustancia activa que sirven para tratar cultivos, materiales y objetos que pueden ser atacados por hongos y bacterias.
- 10.

Concentrados de emulsión

15. Para obtener un concentrado de emulsión a) del 5%, b) del 10% y c) del 15% se utilizan las siguientes partes constituyentes:

a) 5 partes de sulfóxido (4-cloro-1,2-ditio1-3-on-5-  
-il)-(bencílico)

40 partes de dimetilformamida

50 partes de petróleo (zona de ebullición 230-270°)

20. 5 partes de un emulgente de combinación que consta de la sal cálcica del ácido dodecilbencensulfónico y de un producto de condensación de óxido etilónico con aceite de ricino (por ejemplo "Emullat WK", Fabricante: Unión Chimique Belge S.A., Bruselas)
- 25.



340839

- b) 10 partes de sulfóxido (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-  
-5-il)-(2'-cloroetilico)  
35 partes de dimetilformamida  
50 partes de petróleo (zona de ebullición 230-270°)
5. 5 partes de un emulgente de combinación que consta  
de la sal cálcica del ácido dodecilbencensulfó-  
nico y de un producto de condensación de óxi-  
do etilénico con aceite de ricino (por ejemplo  
"Emullat WK", fabricante: Unión Chimique Bel-  
ge S.A., Bruselas)
10. c) 15 partes de sulfuro (4-cloro-1,2-ditiol-3-on-5-il)-  
-(4'-metil-tiazol-2'-ílico)  
27 partes de dimetilformamida  
53 partes de petróleo (zona de ebullición 230-270°)
15. 5 partes de un emulgente de combinación que consta  
de la sal cálcica de ácido dodecilbencensulfó-  
nico y de un producto de condensación de óxido  
etilénico con aceite de ricino (por ejemplo  
"Emullat WK", fabricante: Unión Chimique Belge  
S.A., Bruselas)
- 20.

25. La correspondiente substancia activa se disuelve en petróleo,  
y en la respectiva dimetilformamida y esta solución se añade  
luego al emulgador de combinación. Se obtienen concentrados de  
emulsión que con agua pueden diluirse a emulsiones de toda  
descada concentración. Tales emulsiones se adaptan para tratar  
cultivos.

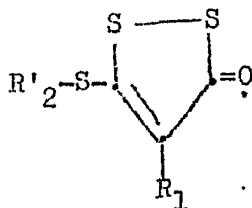


# 340839

## NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 7421/66 del 23 de Mayo de 1966.

5. 1. Procedimiento para la preparación de 1,2-ditio-  
-3-onas sustituidas en posición 5 sobre un átomo de S o un  
grupo -SO-, caracterizado porque se hace reaccionar una  
5-halo-1,2-ditio-3-ona con un compuesto hidrogenado de  
azufre bivalente en presencia de un disolvente o diluyente,  
10. y porque, en caso deseado, los 5-tio-derivados así obte-  
nidos de 1,2-ditio-3-onas se oxidan con un agente de  
oxidación para llegar a compuestos sulfinílicos corres-  
pondientes.
15. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque se utiliza como compuesto de azufre  
bivalente, un tio- orgánico o inorgánico o una diona  
transformable en una de tales, eventualmente como sal.
20. 3. Procedimiento según la reivindicación 1,  
para la preparación de 5-tio-éteres de 1,2-ditio-3-onas de  
la fórmula general II,

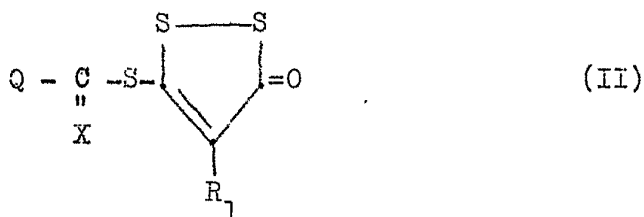




340839

en la que

- $R_1$  significa un átomo de halógeno con un peso atómico por debajo de 100 o un radical fenílico insustituido o sustituido, y
5.  $R_2'$  significa un radical alifático insustituido o sustituido, un radical heterocíclico insustituido o sustituido o un radical heterocíclico insustituido o sustituido enlazado sobre un puente alquilénico,
10. caracterizado porque una 1,2-ditio1-3-ona de la fórmula general III



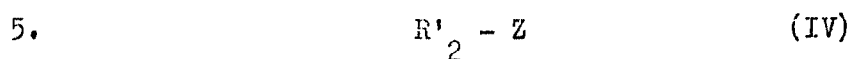
en la que

- $R_1$  significa un átomo de halógeno con un peso atómico por debajo de 100 o un radical fenílico insustituido o sustituido,
20. Q significa un radical alcoxi un grupo imino, un grupo amino sustituido, el radical piperolidino, piperidino, morfolino o hexametiliminino o un radical alifático inferior insustituido o sustituido, y



340839

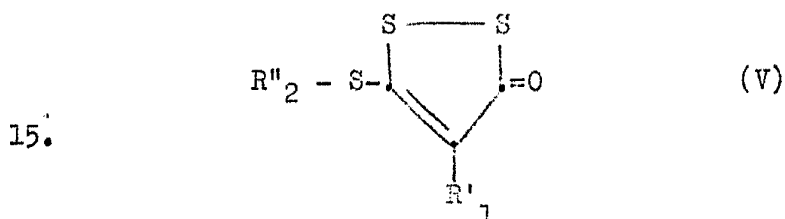
X significa oxígeno, azufre, el grupo imino o un grupo imino alquilado, se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula general IV



en la que

$R'_2$  tiene la significación arriba definida, y Z significa un átomo de halógeno o un radical sulfoniloxi alifático o aromático.

10. 4. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes para la preparación de 5-tioéteres de 1,2-ditioal-3-onas de la fórmula general V



en la que

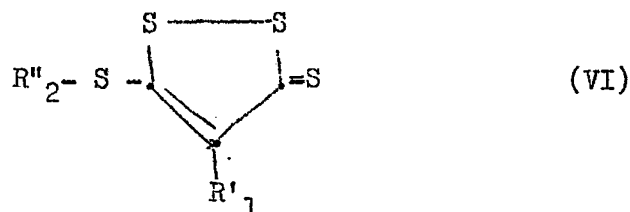
20.  $R'_1$  significa un radical fenílico insustituido o sustituido,



340839

$R''_2$  significa un radical alifático insustituido o sustituido, caracterizado porque un 5-tioéter de una 1,2-ditio1-3-tiona de la fórmula general VI

5.



10.

en la que

$R'_1$  y  $R''_2$  tienen la significación arriba indicada, se oxida en presencia de un disolvente orgánico estable bajo las condiciones de reacción, con un agente de oxidación para llegar al compuesto correspondiente de la

15.

fórmula general V.

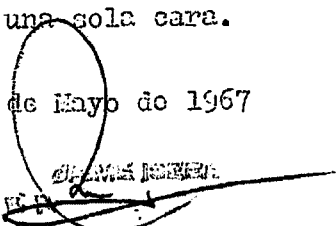
5. Procedimiento para la preparación de 1,2-ditio1-3-onas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 67 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 22 de Mayo de 1967

p.a.

  
FIRMADO: JOSÉ RODRIGUEZ