



PATENTE DE INVENCION

Le A 10 241-Sp.

345692

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de monosulfuros etilentiurámicos sustituidos por alquilo"

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

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

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

La presente invención se refiere a nuevos monosulfuros etilentiurámicos sustituidos por alquilo, que tienen propiedades acaricidas, así como a un procedimiento para su obtención.

5. Ya es sabido que se obtiene el monosulfuro etilen

345692

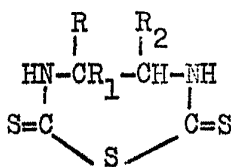


3 OCT 1958

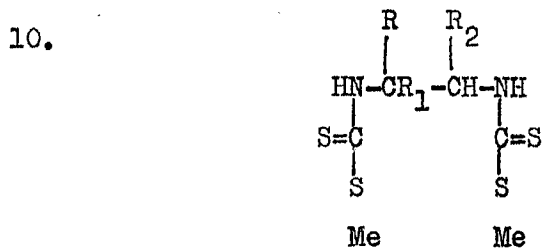
- tiurámico, sin sustituir, si los etilén-bis-ditiocarba-
minatos se oxidan en solución acuosa con aire o con oxí-
geno. El producto de reacción en bruto obtenido se com-
pone, sin embargo, sólo de una parte muy pequeña de mo-
nosulfuro etilentiurámico, como máximo hasta un 20%
5. La mayor parte del producto de reacción se compone de
compuestos polímeros.
- Mientras que el producto en bruto solo tiene
un efecto fungicida reducido, muestra el monosulfuro
10. etilentiurámico una actividad fungicida considerable-
mente más elevada.
- Asimismo se ha dado a conocer que, para mejo-
rar la obtención del monosulfuro etilendiurámico, en
la oxidación del bis-ditiocarbinato correspondiente no
15. se debe emplear aire u oxígeno, sino otros medios de oxi-
dación, por ejemplo peróxido de hidrógeno o persulfato
amónico. Sin embargo, también con este método se forman,
además del producto final deseado, cantidades considera-
bles de productos secundarios, tal y como se puede apre-
ciar en los cromatogramas de capa delgada correspondien-
tes.
20. Finalmente se ha dado a conocer que los siguien-
tes compuestos se pueden emplear como sustancias activas
acaricidas: el O,O-dietyl-o-(p-nitrofenol)-tionofosfato
y el O,O-dimetil-S-(2-etilmercaptometil)-fosfato. Se ha
descubierto que se pueden obtener, en forma sencilla
y con elevados rendimientos, los nuevos monosulfuros
etilentiurámicos sustituidos por alquilo, de eficacia
acaricida y fórmula

30.

345692



5. en la que R significa alquilo inferior y R₁ y R₂ representan hidrógeno y alquilo inferior, si, a 0 hasta 70°C, en una solución acuosa de etilen-bis-ditiocarbaminatos de fórmula



15. (II)

en la que R, R₁ y R₂ tienen los significados indicados más arriba y Me significa un metal monovalente, se introduce aire u oxígeno y el valor pH de toda la reacción se mantiene entre 7 y 9,5.

20. Los monosulfuros etilentiurámicos sustituidos por alquilo obtenidos contienen solamente el azufre que se forma forzosamente durante la reacción, pero ningún producto secundario, tales como compuestos polímeros.

25. Es de considerar como extraordinariamente sorprendente que los monosulfuros etilentiurámicos sustituidos por alquilo se obtengan sin productos secundarios también en la oxidación con oxígeno o aire, mientras que el monosulfuro etilentiurámico insustituido, al reaccionar empleando aire u oxígeno, se
- 30.

345692



Estos productos de partida son ampliamente conocidos. Así porejemplo es conocido el metiletilen-bis-ditiocarbamiato, el 1,1-dimetiletilen-bis-ditiocarbaminato y el 1,2-dimetiletilen-bis-ditiocarbaminato.

5. Los carbaminatos aún desconocidos se pueden obtener, en igual forma como los carbaminatos conocidos, de las diaminas correspondientes.

Sin embargo, algunas de las diaminas no son conocidas. Estas se obtienen en igual forma como las conocidas según los procedimientos usuales.

10. Así se puede obtener, por ejemplo, la 1-pentiletilendiamina mezclando 4,3 kg de 1,2-dibromoheptano con 14,1 kg de agua y haciendo reaccionar en un autoclave de 50 litros a una presión de 5 atm y 70 hasta 80°C con 7,1 kg de NH₃. Se separa el 1,2-dibromoheptano precipitado y en vacío al chorro de agua se concentra hasta desecar. El residuo se disuelve en 6 litros de agua y la base se precipita con 3,85 kg de hidróxido potásico. Se obtienen 1,4 kg de producto en bruto, que se limpia mediante destilación. La 1-pentiletilendiamina tiene el p.eb. 84-94°C/10 Torr.

Como agente de oxidación se pueden emplear, además del aire, también el oxígeno puro o mezclas de oxígeno con otros gases inertes.

25. Como diluyente para la reacción según la presente invención es especialmente adecuado el agua. Sin embargo, también se pueden emplear mezclas de agua y otros líquidos fuertemente polares. Para ello entran en consideración los alcoholes, tales como el metanol y el etanol, así como la dimetilformamida. Para acelerar la oxidación se pueden agregar como catalizadores
- 30.



OCT. 1967

sales metálicas que como catión contengan metales que se presentan en varios valores de valencia. Como ejemplos sean mencionados el nitrato de níquel (II), el sulfato de manganeso (II) y el cloruro férrico (II).

5. Son especialmente adecuadas las sales de los ácidos etilen-bis-ditiocarbámicos sustituidos por alquilo, tal y como se emplean para la reacción principal. Preferentemente se emplea la sal de manganeso de estos ácidos carbámicos.

10. Las temperaturas de reacción pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 70°C, preferentemente entre 15 y 30°C.

15. La reacción se puede efectuar bajo presión normal o presión más elevada. Para la realización del procedimiento según la presente invención se preparan convenientemente soluciones al 0,1 hasta 30% de carbaminato. Especialmente bien se trabaja con soluciones que contienen 0,1 hasta 5 % de carbaminato. Al introducir el oxígeno se debe prestar atención a que éste se distribuye lo más finamente posible en la solución acuosa. Esto se logra, por ejemplo, en forma especialmente sencilla mediante el empleo de un agitador de gasificación.

20. El valor pH se encuentra durante la oxidación entre 7 y 9,5, preferentemente entre 7,3 y 9.

25. Como durante la reacción se forma un hidróxido de metal es necesario agregar continuamente algo de ácido. Para ello son adecuados los ácidos inorgánicos y orgánicos usuales, tales como al ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido p-toluenosulfónico. Los

30.

- 7 - 345692



5. catalizadores se emplean en cantidades de 0,001 hasta 1% en peso, referido al carbaminato. La elaboración de la mezcla de reacción se realiza en la forma usual. Al emplear una solución acuosa precipita la sustancia activa, que se puede aspirar directamente.

10. Las sustancias activas según la presente invención muestran, con reducida toxicidad para los animales de sangre caliente y fitotoxicidad, fuertes efectos acaricidas. Los efectos se presentan con rapidez y se mantienen durante largo tiempo. Las sustancias activas se pueden emplear con buen éxito para combatir los ácaros (Acáridos).

15. Entre los ácaros tienen especial importancia los ácaros de araña (Tetranychidae), tales como el ácaro común (Tetranychus urticae) el ácaro del árbol frutal (Paratetranychis pilosus), los ácaros de las agallas (Eriophyes ribis) y las tarsonemidas, tales como Tarsonemus pallidus; así como las garrapatas.

20. Especialmente importante es que las sustancias activas también actúan contra aquellas clases de ácaros que mientras tanto se han vuelto total o parcialmente resistentes contra los acaricidas hasta ahora empleados.

25. Las sustancias activas según la presente invención se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones emulsiones, suspensiones polvos, pastas y granulados. Estos se obtienen en forma en sí conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con agentes de carga, es decir, con disolventes líquidos y/o excipientes sólidos, en caso dado

30.

345692



- empleando agentes tensioactivos, es decir, agentes de emulsión y/o dispersión. En el caso de emplearse agua como agente de carga se pueden emplear también disolventes orgánicos como auxiliares para la solución. Como disolventes orgánicos entran principalmente en consideración: los aromatos, tales como el xileno y el benceno, los aromatos clorados, tales como los clorobencenos, las parafinas, tales como la fracción del petróleo crudo, los alcoholes, tales como el metanol y el etanol, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua; como materiales de carga sólidos: las harinas minerales naturales, tales como caolinas, arcillas, talco y creta, y harinas minerales sintéticas, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos, como agentes de emulsión: emulsionadores no ionógenos y aniónicos, tales como ester polioxi-etilénico del ácido graso, por ejemplo, el alquilaril-poliglicol-éter, los sulfonatos alquílicos y arilícos; como agentes de dispersión: por ejemplo la lignina, las desliviaciones sulfúricas y la celulosa metilica.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Las sustancias activas se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

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

30. Las sustancias activas se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como

- 9 -
345692



OCT. 1967

soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados, listos para su empleo.

La aplicación se efectúa en la forma usual, por ejemplo mediante rociado, nebulación, pulverización, aspersion o riesgo.

5.

Las concentraciones del material activo en los preparados de sustancia activa, listos para su empleo, pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se encuentran entre 0,5 y 0,001 % en peso, preferentemente entre 0,1 y 0,005.

10.

Ejemplo A

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida.

15.

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicor-éter.

20.

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, que contiene la cantidad de emulsionador mencionado, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

25.

Con el preparado de sustancia activa se rocían plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*), que tienen una altura de 10 - 30 cm, hasta estar húmedas goteando. Estas plantas de judías están fuertemente infestadas con los ácaros de araña (*Tetranychus urticae*) en todos los estados de desarrollo y que ya son algo resistentes contra los ésteres orgánicos del ácido fosfórico.

30.

Después de los tiempos indicados se determina



345692

la eficacia del preparado de sustancia activa contando los animales muertos. El grado de muertes así determinado se indica en %. 100 % significa que se mataron todos los ácaros, 0 % significa que no se mató ningún ácaro.

5.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

T A B L A

10.

(Acaros perjudiciales de las plantas)

Sustancia activa Concentración de la sustancia activa en %
 Grado de muertes en % después de 48 h. 8 d

15.	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ (Conocido)	0,1	65	70
		0,05	20	50
		0,02	0	0
		0,01	0	0
		0,004	0	0
20.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$ (Conocido)	0,1	90	80-95
		0,05	50	70-80
		0,02	10	10
		0,01	0	0
		0,004	0	0
25.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HN} \text{---} \text{CH}_2 \quad \text{CH} \text{---} \text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{S} \text{---} \text{C} \quad \quad \text{C} \text{---} \text{S} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array}$	0,1	100	100
		0,05	100	100
		0,02	90	100
		0,01	80	95
		0,004	40	50

Ejemplo 1

Monosulfuro metiletilen-tiurámico

30.

En 2 litros de agua se vierten 118,8 g de una

345692



solución al 25,7 % de sodio-metil-etileno-~~di~~-ditiocarbaminato y 8 mg de manganeso-metiletilen-bis-ditiocarbaminato sólido.

5. Con ayuda del agitador gasificador y a temperatura ambiente, se introduce aire dentro de la solución cuidando, mediante adición de ácido clorhídrico diluido, de que el valor pH se mantenga en 8 hasta 9. El precipitado obtenido se aspira y se seca a temperatura ambiente. En el filtrado no se puede demostrar con sal de cinc soluble en agua ningún ditiocarbaminato más.

Rendimiento: 16,8 g de una sustancia amarillenta que funde a 140°C, que se disuelve claramente en cloroformo y se puede recrystalizar en metanol.

15. En el cromatograma de capa delgada se aprecia que la sustancia contiene en aproximadamente un 12 % azufre elemental, pero por lo demás es unitaria. Después de recrystalizar en metanol funde la sustancia a 148°C y contiene á un 4 hasta 5 % de azufre elemental.

20. El análisis elemental de los siguientes valores:

Hallado: C 28,88 %	Calculado: C 31,3 %
H 3,22 %	H 4,2 %
N 13,61 %	N 14,6 %
25. S 54,4 %	S 50,0%

Teniendo en consideración los 4 hasta 5 % de azufre elemental, que se demostraron en el cromatograma de capa delgada, concuerdan los valores del análisis muy bien con los calculados.

30. Del resumen a continuación se desprende que el

345692

valor pH es decisivo para la formación del producto final deseado:

Se efectuaron reacciones como en el ejemplo arriba indicado, tan solo se varió el valor pH

	<u>pH</u>	<u>Rendimiento</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	6	1,25 g	112 - 119°C
	7 - 8	18,00 g	140 - 142°C
	10	0,00 g (después de 15 horas)	
	12	0,00 g (después de 15 horas)	
10.	8 ⁺)	0,90 g	Punto de descomposición 232°C

⁺) Durante la introducción del aire no se reguló el valor pH y subió.

De los ensayos a continuación se desprende que un producto final unitario solo se forma con los etilbis-ditiocarbaminatos, sustituidos por alquilo, no, sin embargo, en los insustituidos:

Se toma en lugar de sodio-metiletilen-bis-ditiocarbaminato sodio-etilen-bis-ditiocarbaminato y se elabora según el ejemplo de arriba y se obtienen 10,4 g de una sustancia del p.f. 135 hasta 143°C, que se disuelve muy mal en cloroformo y, además de un 30 % de azufre, contiene otras cuatro sustancias como se demuestra en el cromatograma de capa delgada.

De los ejemplos a continuación se desprende que no se obtiene ningún monosulfuro etilentiurámico sustituido por alquilo unitario si bien, según el procedimiento de la presente invención, se mantiene un valor pH determinado, pero la oxidación no se efectúa con aire, sino con peróxido de hidrógeno o con persul-

345692



OCT. 1961

fato amónico:

5. a) A una solución de 3,37 litros de agua y 51,2 g de solución acuosa al 26,4 % de sodio-metiletilen-bis-ditiocarbaminato se agregan en unos 5 minutos 6,8 g de agua oxigenada al 49,3 % en 10,0 cc de agua. El valor pH se mantiene mediante adición de ácido sulfúrico N en 8. Terminada la precipitación se aspira. Rendimiento: 4,6 g, p.f. 116-118^oC. En el cromatograma de capa delgada se aprecian en total 4 sustancias, de estas
10. son aproximadamente un 30 % azufre elemental.
- b) El mismo preparado como en a), pero se mantiene el pH en 7. Rendimiento: 6,7 g. P.F. 90^oC, por lo menos 4 componentes, de ellos aproximadamente un 20 % azufre elemental.
15. c) Igual preparado como en a), pero mantenido en un valor pH en 9. Rendimiento: 3,1 g. P.f. 123-125^oC, producto final no unitario, por lo menos un 40 % de azufre.
- d) 0,1 mol de metiletilen-bis-ditiocarbaminato de sodio
20. en forma de una solución acuosa se oxida con persulfato amónico. El producto de oxidación se aspiró y se suspendió en 250 cc de metanol y agitando se calentó a 50^oC. Después de aspirar se lavó con metanol y se secó. Rendimiento: 3,4 g, p.f. 102-103^oC. Según el cromatograma
25. de capa delgada se compone el producto de aproximadamente un 90 % de azufre.

Ejemplo 2

Monosulfuro 1,1-dimetiletilen-tiurámico

30. En 2 litros de agua se vierten 70 g de una solución acuosa al 10,7 % de sodio-1,1-dimetiletilen-bis-



5. ditiocarbaminato y 20 mg de sulfato de manganeso. Con ayuda del agitador gasificador se introduce aire a temperatura ambiente en la solución, manteniéndose, mediante adición de ácido clorhídrico diluido, el pH en 8,5.

El precipitado obtenido se aspira y se seca a temperatura ambiente.

10. El producto en bruto se calienta en etanol brevemente hasta hervir y se separa por filtración de lo insoluble. La solución se enfría a temperatura ambiente, precipitándose así algo de azufre. El filtrado liberado del azufre se concentra por evaporación hasta sequedad. Queda una mezcla cristalina que licuefica a 80 hasta 90° y se disuelve muy fácilmente en cloroformo. En el cromatograma de capa delgada se aprecia que la sustancia, con excepción de reducidas cantidades de azufre, es un producto unitario.

15.

Ejemplo 3

Monosulfuro pentiletilen-tiurámico

20. En 2 litros de agua se vierten 40,3 g de una solución acuosa al 18,7 % de sodio-pentiletilen-bis-ditiocarbaminato. Con ayuda de un agitador gasificador se introduce a temperatura ambiente aire en la solución, cuidando mediante adición de ácido clorhídrico que se mantenga un pH de 7,5.

25.

El precipitado obtenido se aspira y se seca a temperatura ambiente.

30. El producto en bruto se hierve en cloroformo, se filtra y la lejía madre se evapora hasta sequedad. Queda una melaza que cristaliza lentamente y funde a



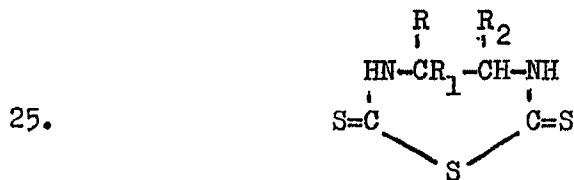
345692

3 OCT. 1967

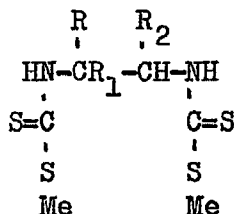
70 - 75°C. En el cromatograma de capa delgada se aprecia que la sustancia es unitaria, aparte de huellas de azufre.

N O T A

- 5. 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.
- 10. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº F 50 364 IVd/12p de 5 de Octubre de 1966, acogiendo 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 Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MONOSULFUROS ETILENTIURÁMICOS SUSTITUIDOS POR ALQUILO!" caracterizándose por lo siguiente:
- 15. 1.- Procedimiento para la obtención de monosulfuros etilentiurámicos sustituidos por alquilo, de fórmula
- 20.



- 25. en la que R significa alquilo inferior y R₁ y R₂ representan hidrógeno y alquilo inferior, caracterizado porque, a 0 hasta 70°, en una solución acuosa de etilen-
- 30. -bis-ditiocarbaminatos de fórmula



345692

5. en la que R, R₁ y R₂ tienen los significados indicados más arriba y Me significa un metal monovalente, se introduce aire u oxígeno y el valor pH se mantiene durante toda la reacción entre 7 y 9,5.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas entre 15 y 30°C.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la solución acuosa preparada previamente contiene 0,1 hasta 5 % en peso de carbonato.
20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el valor pH se mantiene entre 7,3 y 9.
25. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la solución de reacción contiene de 0,001 hasta 1 % en peso de una sal metálica cuyo catión es un metal que puede existir en distintos grados de valencia.
30. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la solución de reacción contiene como catalizador la sal de manganeso del ácido etilen-bis-ditiocarbaminico sustituido por alquilo, que se emplea para la reacción.
- 7.- Procedimiento para la obtención de monosul



345692

furos etilentiurámínicos sustituidos por alquiler, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

3 OCT. 1961

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
p. p. Firmado: F. Hernández Rola