

P.- 36.847

347859

B263

U.S. 598.599 IJ (AMS)

Memoria descriptiva



MAY

MAY 268

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

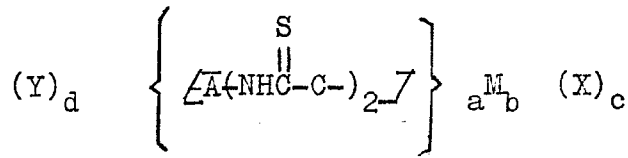
con domicilio en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN BIS-DITIOCARBAMATO"
(Clase Internacional C07c A01n)



Este invento concierne a nuevas composiciones de materia que son quelatos metálicos de sales de amonio y fosfonio de alcoholeno y fenileno bis-ditiocarbamatos. Se ajustan a la estructura general

5



10

en que Y representa ciertos grupos definidos de amonio y fosfonio. A es alcoholeno o fenileno, M es al menos uno de los iones cadmio, cobalto, cobre, hierro, manganeso, níquel y zinc; X es un anión que forma complejos con el metal M, y a, b, c y d son números enteros.

15

El invento también incluye un nuevo procedimiento para la preparación de estas sales de "onio" de quelatos de bisditiocarbamato de metal de transición, composiciones agrícolas que los contienen, y su utilización para la represión de plagas de plantas, particularmente plagas fúngicas.

20

Este invento concierne a sales de amonio y fosfonio de quelatos de alcoholeno y fenilo bisditiocarbamatos de metal de transición como nuevas composiciones de materia. Además, este invento concierne a un nuevo procedimiento para la preparación de sales de amonio y fosfonio de quelatos de alcoholeno y fenileno bisditiocarbamatos de metal de transición. Además, todavía, este invento se refiere a composiciones agrícola que contiene como ingrediente activo en la misma estas sales de amonio y fosfonio de quelatos de alcoholeno y fenileno bis-ditiocarbamato de metal de transición. Todavía más, este invento se refiere a un método par

25

30



reprimir plagas de plantas agrícolas.

5 Debido a la población continuamente creciente y a la demanda resultante de mayores cantidades de alimentos de alta calidad por todo el mundo, se han gastado o consumido por parte de los investigadores cantidades sustancialmente de tiempo y de dinero buscando desarrollar medios para satisfacer estas exigencias o necesidades aumentadas. Se hace disponible usualmente mayor cantidad de alimentos procediendo en una cualquiera de dos maneras. La primera
10 implica aumentar la plantación y el cultivo con la subsiguiente producción aumentada que podría esperarse que resultase de ello. El segundo método está algo relacionado con el primero, implica mejorar el rendimiento de las cosechas cultivadas.

15 Tal como podría esperarse, es el segundo método del que se ha ocupado principalmente la industria química.

 Lo primero que retarda el rendimiento de cosechas en cultivo y a veces su valor alimenticio total ha sido su susceptibilidad para ser atacadas por microorganismos perjudiciales, tales como hongos y bacterias. Una persistente
20 experimentación que ha sido motivada por el deseo de encontrar medios para la represión eficaz de estos microorganismos, ha culminado en el descubrimiento de este invento.

 Los nuevos compuestos aquí descritos han exhibido sobresalientes propiedades biocidas, y han probado ser especialmente eficaces contra una amplia variedad de hongos y bacterias que son perjudiciales para muchas cosechas. Tal
25 como es necesario para un biocida agrícola aceptable, los compuestos del presente invento no han exhibido ningún efecto fitotóxico sustancial sobre las plantas agrícolas, al
30



mismo tiempo que demostraban una excepcional represión de microorganismo perjudiciales. A causa de su sobresaliente éxito a este respecto, los compuesto y los procedimiento de este invento representan un importante paso hacia adelante en la ciencia de los pesticidas agrícolas.

5

Aunque existen extensas citas de bibliografía, tanto de patentes como de otro tipo, que conciernen a los etilenobisditiocarbamatos y similares, hay muy pocas anterioridades que estén relacionadas de alguna manera con las nuevas sales de onio de los quelatos de alcoholeno bisditiocarbamato de metal de transición aquí descritos. Típicas de estas anterioridades de bibliografía relacionadas son la patente USA 2.973.297 concedida a Bakkeren y otros, y la patente alemana 1.057.814. Bakkeren trata de sales de amonio cuaternario de ácidos ditiocarbámicos, tales como dimetilditiocarbamato de cetilpiridinio y etileno-bisditiocarbamato de cetil piridinio, que se emplean en composiciones fungicidas. Por otra parte, la patente alemana 1.057.814 describe una sal compleja de zinc y amina de ácido bisditiocarbámico. También es conocido a partir de la patente USA 2.855.418 que el etilenobisditiocarbamato de amonio reaccionará con sales de metales pesados para formar los correspondientes etilenobisditiocarbamatos. Se citan en este momento estas patentes para indicar el estado conocido de la técnica pero, tal como resultará evidente no describen ni incluso sugieren una sal de onio del tipo descrito en esta solicitud.

10

14

20

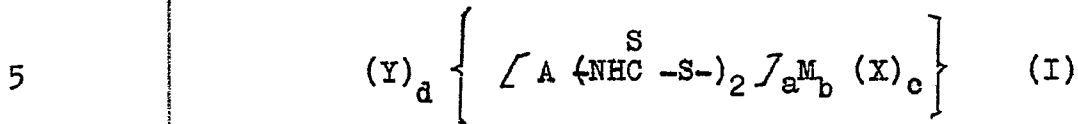
25

Por razones de brevedad, las sales de amonio y fosfonio de los quelatos de alcoholeno y fenileno bisditiocarbamato de metal de transición de este invento serán

30



citados en lo que sigue algunas veces como "quelatos de metal y de onio". En todos los casos, estos términos se referirán al compuesto representado por la fórmula



en que A es una cadena alcoholeno de 2 a 6 átomos de carbono, una cadena alcoholeno sustituida por alcoholo inferior de 2 a 6 átomos de carbono, o fenileno; a es el número entero de 2 o 4, M es al menos uno de los iones Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni o Zn; b es el número entero 1, 3 o 4; X es un anión que forma complejos con el metal M; c es un número entero de 0 a 4; Y es morfolinio, imidazolio, 2-alcoholo inferior-imidazolio, 1-(2-hidroxietyl)-2-N-alcohol-carbamoilimidazolinio en que el alcoholo es de 1 a 24 átomos carbono; N-alcoholo inferior-piridinio, alcoholeno-diamonio en que el alcoholeno es de 2 a 6 átomos de carbono, el grupo

10

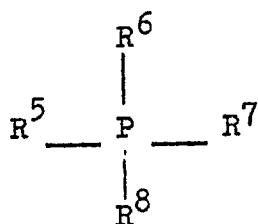
15



en que R¹, R², R³ y R⁴ representan individualmente alcoholo de 1 a 24 átomos de carbono, ciclohexilo, arilo, bencilo, bencilo sustituido por alcoholo en que el alcoholo es de 1 a 12 átomos de carbono, hidroxialcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, o hidrógeno, excepto que, cuando R¹, R² y R³ representan cada uno hidrógeno, R⁴ debe ser un grupo distinto de hidrógeno o metilo; el grupo.

25

30



5 en que R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan, individualmente grupos
alcoholo de 1 a 24 átomos de carbono, monoalcoholamino y
grupos dialcoholamino en que los radicales alcoholo contie-
nen de 1 a 24 átomos de carbono, fenilo, bencilo y bencilo
sustituído por alcoholo, en que el alcoholo es de 1 a 12
10 átomos de carbono, y d es un número entero de 1 a 4.

" Alcoholo inferior", tal como se emplea en la
precedente definición de los compuestos de este invento, se
pretende que indique un grupo alcoholo que tiene de 1 a 6
átomos de carbono. Alcoholes típicos dentro de esta defini-
15 ción incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo,
ter-butilo, 2-metilbutilo, sec-pentilo, 1,1-dimetilbutilo
o hexilo. La mayor parte de los aniones comunes (X) formarán
complejos con los metales (M). Grupos X típicos son los
grupos halogenuros, ciano, tiociano, nitrato, sulfato, fos-
20 fato, acetato y oxalato. X es preferiblemente un halogenuro
o mezcla de halogenuros.

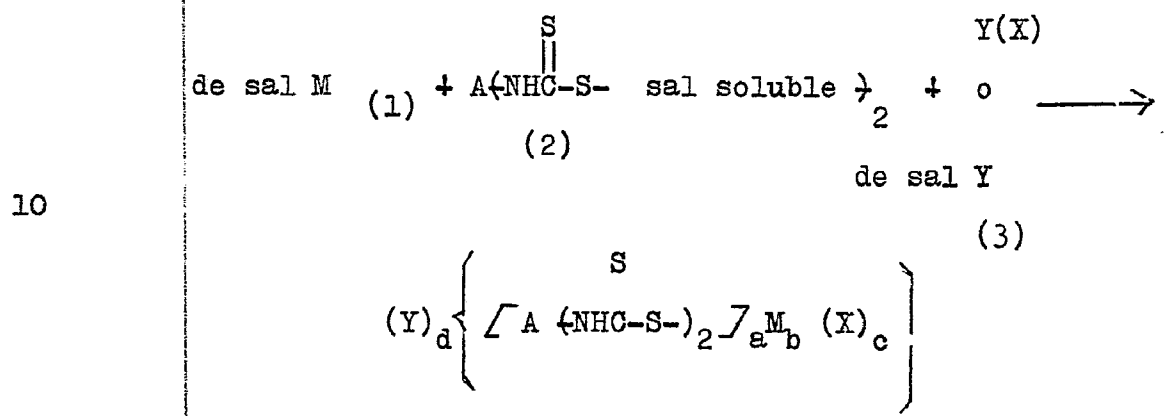
La preparación de los nuevos quelatos de metal y
de onio (I) implica un procedimiento que comprende hacer
reaccionar una solución de una sal de metal de transición
25 (1) con una sal de metal alcalino de ácido alcoholeno bisdi-
tiocarbámico (2), en la presencia de al menos 0,5 equivalen-
tes molares de una sal o halogenuro de onio Y (X) (3). Sa-
les típicas de onio incluirán fluoboratos, fosfatos, sulfato-
s, nitratos y similares. Se prefieren los halogenuros de
30 onio. Sales metálicas típicas son los halogenuros, acetatos,

30



nitratos, fosfatos y sulfatos. Se prefiere que los iones metálicos sean divalentes, excepto para el hierro, en cuyo caso se prefiere la forma férrica.

5 La reacción puede ser ilustrada por la siguiente ecuación esquemática



15 los símbolos A, M, X, Y, a, b, c y d son tal como se han representado anteriormente. Por "sal soluble" se entiende una que tiene suficiente solubilidad en la mezcla de reacción para que se verifique la reacción. Las sales solubles preferidas son las de los metales alcalinos.

20 Usual y preferiblemente, esta reacción se lleva a cabo en solución acuosa; sin embargo, también se pueden utilizar disolventes tales como metano, etanol, isopropanol y similares. Hay casos en que la sal de amonio o de fosfonio tiene limitada solubilidad en agua, y por esto es preferible disolver la sal de onio en un disolvente apropiado, tal como
 25 disolventes alcohólicos para adición al bis-ditiocarbamato. Se prefiere tener en solución la mezcla de sal de onio y bisditiocarbamato antes de la adición de la sal metálica. En ciertos casos, puede ser deseable efectuar la reacción en
 30 un disolvente tal como sulfóxido de dimetilo y añadir después suficiente cantidad de agua para precipitar a partir de la



misma los quelatos de metal y de onio. Numerosas modificaciones y variaciones evidentes para un técnico en la materia pueden ser empleadas dentro del concepto general del procedimiento en cuestión. Por ejemplo, ciertos clorhidra-
5 tos de amina son líquidos a la temperatura ambiente. Cuando se utiliza dicho clorhidrato de amina para la sal Y, se puede utilizar un exceso de este material como medio de reacción bien por si solo o en unión con una pequeña cantidad de un disolvente adicional para activar o provocar la solu-
10 bilidad requerida de los otros reaccionantes. Desde luego, cualquiera de dichas variantes y todas ellas están abarcadas dentro del alcance de este invento.

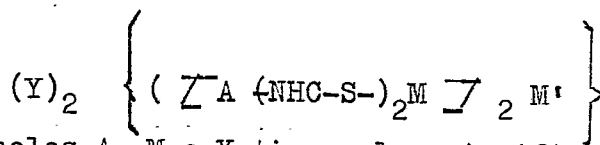
La formación de los quelatos de metal de onio se desarrolla satisfactoriamente a temperaturas dentro del mar-
15 gen de 0 a 50°C. Se prefiere una temperatura de solución de reaccionante mantenida en el margen de 20 a 30°C. Se pueden utilizar mayores temperaturas, pero a estas mayores temperaturas las soluciones de bis-ditiocarbamato son susceptibles de descomponerse, lo cual disminuye el rendimiento del producto deseado.
20

La cantidad del reaccionante de sal de onio que se utiliza, basada en el reaccionante de bis-ditiocarbamato, varía con el tipo de producto deseado. En los casos en que no hay (X) en la estructura, es decir cuando c es igual
25 a cero, la cantidad teórica de sal de onio, basada en el bisditiocarbamato, es de medio equivalente molar. En los casos en que está presente un halógeno $(X)_2$ en el producto un equivalente molar es la cantidad teórica, Se pueden utilizar reaccionantes en exceso.

30 El producto más usual formado corresponde a la



estructura



en que los símbolos A, M e Y tienen los significados anteriormente definidos y M' puede ser el mismo que M o puede ser un ión metálico diferente, seleccionado del mismo grupo que M.

Con el fin de obtener estos productos, la cantidad teórica de sales metálicas utilizadas, basadas en el bisditiocarbamato, es de 3/4 equivalentes molares se pueden utilizar mezclas de sales metálicas y se aplica la misma cantidad teórica de la combinación de sal metálica. Se pueden utilizar excesos del reaccionante de sal metálica basados en el bisditiocarbamato y la cantidad en exceso está gobernada por consideraciones económicas y de otro tipo. Por ejemplo, se pueden utilizar excesos de sal metálica, tal como sulfato de cobre o sulfato de níquel. La utilización de dichas sales metálicas en exceso dará como resultado una mezcla de un producto del invento con sal metálica que no se ha utilizado. Un exceso de sulfato de cobre es útil para la aplicación a vides y cosechas similares, mientras que la mezcla con sulfato de níquel en exceso puede ser aplicada a granos de cereales.

Esta fórmula no indica una estructura química exacta de ninguna manera; sin embargo, se cree que el metal está presente en dos tipos principales de enlaces. Principalmente, el metal forma un enlace iónico con el radical bis-ditiocarbamato, y de forma secundaria, el metal forma un enlace complejo, quelato o coordinado con grupos tio-

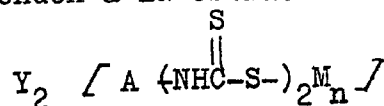


carbamilo. Estos dos tipos de enlaces tienen diferentes niveles de energía y los diferentes metales tienen diferentes capacidades o aptitudes de formación de sal y de formación de complejos. Es posible formar complejos de metal y de onio de acuerdo con el invento en que el mismo metal está presente en ambas formas de enlace, o formar compuestos en que se utilizan diferentes metales para cada uno de los dos tipos de enlace en el mismo compuesto.

5

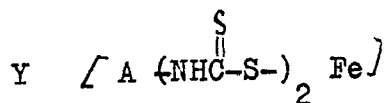
En el caso de sales de manganeso, se aislan productos que corresponden a la estructura.

10



En el caso de sales férricas, se forman productos que corresponden a la estructura

15



Correspondientemente, para este tipo de quelato de metal y de onio, la cantidad teórica de sal férrica y de manganeso es de medio equivalente molar, basado en el bisditiocarbamato.

20

Se encontró que cuando se utilizaban sales de amonio, es decir sales de NH_4^- , no se forma un quelato de metal y de onio, sino solamente se obtenía el bisditiocarbamato metálico. Cuando se ensayaron en la reacción sales de monometilamonio, es decir sales de $CH_3NH_3^+$, se obtuvo una mezcla de bisditiocarbamato metálico y de quelato de metal y de onio. La concentración de la solución del bisditiocarbamato y de la sal de onio combinados, está limitada solo por la solubilidad de estos reaccionantes en el

25

30



disolvente de reacción. Se han obtenido resultados satisfactorios en que la concentración de sólidos ha variado desde 2 a 35%.

5 La terminación de la reacción está indicado por la formación de un precipitado, que constituye el producto que se prepara. Este precipitado puede ser recuperado desde la solución de reacción por medios bien conocidos para un técnico en la materia. Típicamente, esto implicará filtración y posterior secado a temperaturas elevadas en vacío. De esta manera, se obtienen normalmente rendimientos de 90 a 100% de la teoría. Además de la filtración, se pueden utilizar también, con facilidad, medios tales como centrifugación, sedimentación con subsiguiente decantación del líquido flotante y similares.

15 Numerosas modificaciones y variaciones evidentes para un técnico en la materia, pueden emplearse dentro del concepto general del procedimiento en cuestión. Cualquiera de dichas variantes o desviaciones, y todas ellas en conjunto, están abarcadas, desde luego, dentro del alcance de este invento.

20 A título de ilustración, y no a título de limitación, se han preparado varias realizaciones de este invento de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito. Se presentan preparaciones específicas en lo que sigue para los ejemplos 1 a 5, 36, 44, 48 y 52, para demostrar más completamente el procedimiento para la preparación de los quelatos de metal y de onio junto con los compuestos propiamente dichos.

30

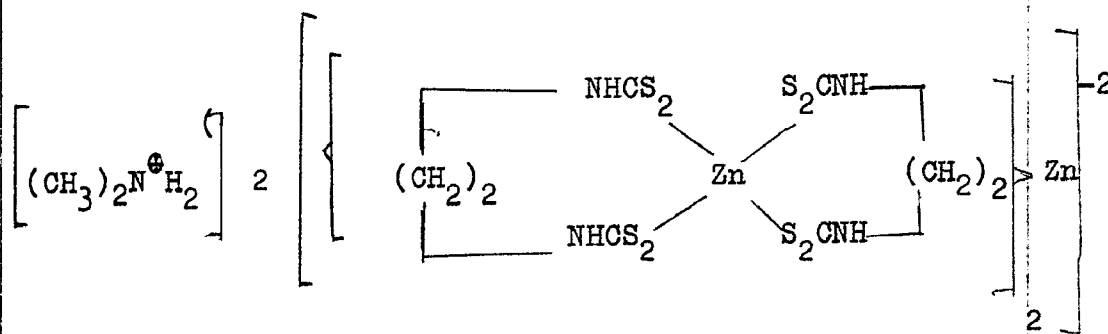


EJEMPLO 1

PREPARACION DE QUELATO DE ETILENO-BIS-DITIOCARBAMATO
DE ZINC Y DIMETILAMONIO

Una solución al 40% de dimetilamina (20,2 g, 0,1 moles) fue diluída con 100 ml de agua y fue neutralizada hasta pH 7 por la adición de aproximadamente 10 g de ácido clorhídrico concentrado. A esta solución se añadieron entonces 56,8 g (0,05 moles) de solución acuosa al 32% de etileno-bis-ditiocarbamato disódico hexahidratado. La solución de color naranja resultante fue tratada gota a gota a 25°C durante 20 minutos con una solución de 5,1 g (0,0375 moles) de cloruro de zinc en 20 ml de agua.. Precipitó un sólido color blanco, que fue filtrado y secado a 40°C bajo un vacío de 10 a 20 mm. De esta manera, se obtuvieron 13,1 g de quelato de etileno-bis-ditiocarbamato de zinc y dimetilamonio, lo que constituía un rendimiento de 92%.

El producto puede ser descrito por la siguiente estructura:



EJEMPLO 2

PREPARACION DE QUELATO DE ETILENO-BIS-DITIOCARBAMATO
DE ZINC Y DE TETRAMETILAMONIO

A una solución de 123 g (0,8 moles) de bromuro de



tetrametil-amonio en 1500 ml de agua, se añadieron 454 g (0,4 moles) de solución acuosa al 32% de etileno-bis-ditiocarbamato disódico hexahidratado. La solución naranja resultante fue tratada gota a gota a 25°C durante 30 minutos con 66 g (0,3 moles) de acetado de zinc dihidrato en 250 ml de agua. Un precipitado blanco fue separado por filtración y secado a 50°C bajo 10 a 20 mm de vacío. De esta manera, se obtuvieron 123 g de quelato de etileno-bis-ditiocarbamato de zinc y tetrametilamonio.

EJEMPLO 3

PREPARACION DE QUELATO DE ETILENO-BIS-DITIOCARBAMATO DE ZINC Y DE COLINA

Etileno-bis-ditiocarbamato disódico anhidro, 51, g (0,2 moles), y cloruro de colina, 13,9 g (0,1 moles), fueron disueltos en 78 ml de agua. Entonces, esta solución fue tratada a 25°C durante 5 minutos con 20,4 g (0,15 moles) de cloruro de zinc en 20 ml de agua. La mezcla de reacción fue agitada durante 20 minutos, durante cuyo tiempo la temperatura subió hasta 40°C y el aspecto de la mezcla cambió desde un lodo ligeramente verdoso hasta una suspensión cremosa blanca. La suspensión fue agitada durante 12 horas, después fue filtrada, y el precipitado sólido blanco fue lavado con 100 ml de agua. El sólido fue secado bajo un vacío de 10 a 20 mm a 40-50°C, para producir 56,8 g (92%) de quelato de etileno-bis-ditiocarbamato de zinc y de colina.

EJEMPLO 4

PREPARACION DE QUELATO DE ETILENO-BIS-DITIOCARBAMATO DE COBRE Y DE COLINA



Cloruro de colina, 55,6 g (0,4 moles), fué disuelto en 750 ml de agua, y se añadieron 51,2 g (0,2 moles) de etileno-bis-ditiocarbamato disódico anhidro. La solución naranja resultante fue tratada gota a gota a 25°C durante 30 minutos con 37,4 g (0,150 moles) de sulfato de cobre pentahidratado en 100 ml de agua. El precipitado pardo que se formó fue separado por filtración y secado a 40-50°C bajo 10 a 20 mm de vacío, para producir 54 g (87%) de quelato sólido de etileno-bis-ditiocarbamato de cobre y colina.

EJEMPLO 5

PREPARACION DE QUELATO DE ETILENO-BIS-DITIOCARBAMATO DE NIQUEL Y TETRABUTILAMONIO

3,9 g (0,11 moles) de hidruro de sodio (al 67% en aceite mineral), fueron colocados en un matraz secado a la llama y fueron lavadas con 3 veces 50 ml de xileno. El hidruro lavado fue cubierto entonces con 100 ml de sulfóxido de dimetilo destilado. Se añadió etilenodiamina (3,0 g, 0,05 moles) y la solución fue tratada después gota a gota con enfriamiento hasta 20-25°C, durante 30 minutos, con 7,6 g (0,1 moles) de disulfuro de carbono. Se desprendió un total de 2,17 litros de hidrógeno. La solución resultante de etileno-bis-ditiocarbamato disódico fue tratada con 9,3 g (0,037 moles) de acetato de níquel tetrahidratado, para producir una solución muy oscura. A esta solución se añadieron 8,0 g (0,025 moles) de bromuro de tetrabutylamonio, y la reacción fue agitada durante 4 horas. Entonces, la solución de sulfóxido de dimetilo fue vertida en 1.500 ml de agua para dar un precipitado sólido pardo. El producto fue recogido por filtración y secado a 25°C bajo 10 a 20 mm, pa-



ra producir 17 g (91%) de quelato sólido de etileno-bis-ditiocarbamato de níquel y tetrabutylamonio.

5 Los anteriores ejemplos son típicos de aquellos en los que sombinan 4 unidades de bis-ditocarbamato, 2 unidades de amonio y 3 unidades de metal en las estructuras de quelato de metal y onio. En la Tabla I, los Ejemplos 1 a 35 son de este tipo.

EJEMPLO 36

10 PREPARACION DE QUELATO DE HEXAMETILENO-BIS-

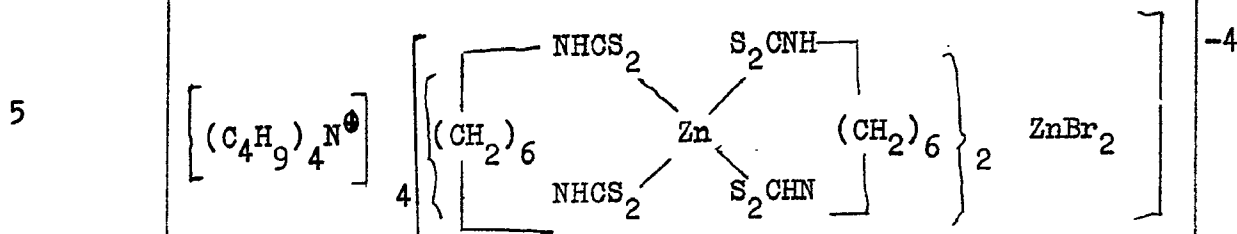
DITIOCARBAMATO DE ZINC Y TETRABUTILAMONIO

15 Una solución de hexametileno-bis-ditiocarbamato disódico fue preparada de la siguiente manera. 8 g de hidróxido de sodio (0,2 moles), fueron disueltos en 100 ml de agua, y después, bajo nitrógeno, a 20°C, se añadieron 11,6 g (0,1 moles) de 1,6-diaminohexano. Entonces, esta solución fue tratada a 20°C, gota a gota, con 15,2 g (0,2 moles) de disulfuro de carbono, y se desarrolló una coloración naranja. Se añadieron 25 ml de etanol para proporcionar un sistema homogéneo, y se continuó la agitación durante 2,5 horas para completar la reacción.

20 El hexametileno-bis-ditiocarbamato disódico antes preparado fue tratado con 64,6 g (0,2 moles) de bromuro de tetrabutylamonio en 100 ml de agua. A la solución resultante se añadieron a 25°C, durante 30 minutos, 16,4 g (0,075 moles) de acetato de zinc dihidratado, disueltos en 100 ml de agua. El precipitado blanco que se formó fue entonces separado por filtración, lavado con agua, y secado a 10-20 mm y 40-50°C, para dar 53,5 g (rendimiento 90%) de quelato sólido de hexametileno-bis-ditiocarbamato



de zinc y tetrabutilamonio. Este producto puede ser descrito por la siguiente estructura:



10 Esta preparación es típica de aquellas en que el anión (X) está incorporado en la estructura. En la Tabla I, los ejemplos 36 a 43 son de este tipo.

EJEMPLO 44

15 PREPARACION DE QUELATO DE ETILENO-BIS-DITIOCARBAMATO DE MANGANESO Y BENCILTRIMETILAMONIO

Una solución metanólica al 35% de hidróxido de benciltrimetilamonio (23,8 g, 0,05 moles) fue diluida con 100 ml de agua y fue neutralizada hasta pH 7 con una solución acuosa al 42% de ácido fluobórico. A esta solución se añadieron entonces 28,2 g (0,025 moles) de solución acuosa al 32% de etileno-bis-ditiocarbamato disódico. A la solución resultante se añadieron entonces, gota a gota, a 25°C, durante un período de 30 minutos, 3,0 g (0,0125 moles) de acetato de manganeso tetrahidratado, disueltos en 50 ml de agua. Precipitó un sólido de color canela, y fue separado por filtración y secado a 25°C y 1 mm (de Hg) de presión. De esta manera, se obtuvieron 8,2 g (rendimiento 85%) de quelato de etileno-bis-ditiocarbamato de manganeso y benciltrimetilamonio.

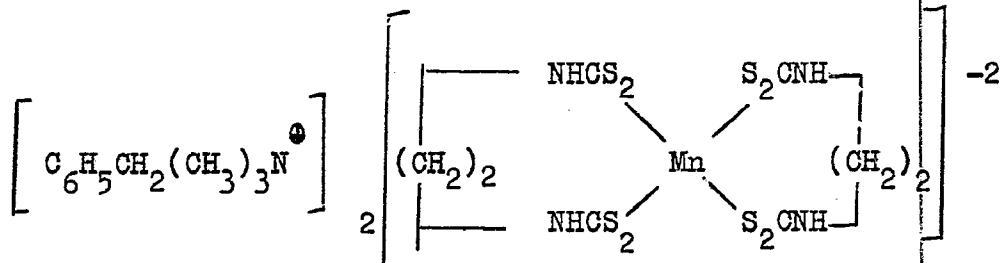
20

25

30



Este producto puede ser descrito por la siguiente estructura:



Esto ilustra el tipo de quelatos de metal y de amonio cuaternario que están combinadas 2 unidades de bis-ditiocarbamato, 2 unidades cuaternarias y 1 ión metálico. En la Tabla I, los Ejemplos 44 a 47 son de este tipo.

EJEMPLO 48

PREPARACION DE TILAMINO FOSFONIO N,N', N'', N'''-tetraquis-(1,1,3,3-TETRAMETILBUETILENO-BIS-DITIOCARBAMATO DE ZINC Y (UN GRUPO 1,1,3,3-TETRAMETILBUTILO ES CITADO GENERALMENTE COMO t-OCTILO)

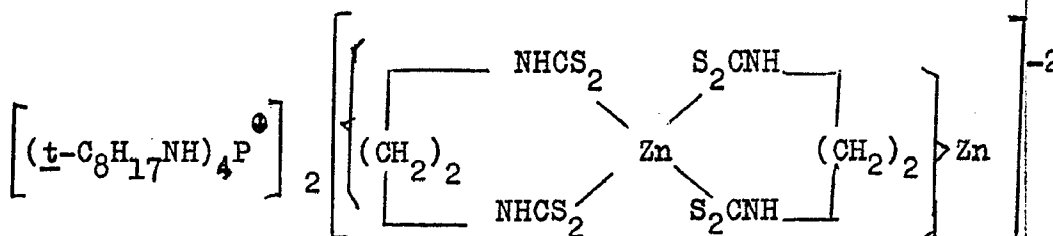
A una solución de 29 g (0,05 moles) de cloruro de N,N', N'', N'''-tetraquis-(1,1,3,3,-tetrametilbutilamino) fosfonio en 500 ml de metanol se añadieron 28,3 g (0,025 moles) de solución acuosa al 32% de etileno-bis-ditiocarbamato disódico hexahidratado. A la solución agitada se añadieron 3,45 g (0,0187 moles) de acetado de zinc anhidro en 75 ml de metanol más 5 ml de agua. Precipitó una goma ligeramente amarilla y fue eliminada y secada bajo vacío para dar un sólido espumoso de color naranja. El sólido fue dejado impregnarse bajo agua durante una semana y después fue separado por filtración y secado para dar 12,8 g (97% de rendimiento) de un sólido de color ligeramente



canela.

El producto puede ser descrito por la siguiente estructura:

5



10

Los Ejemplos 49 y 51 son ejemplos adicionales de los compuestos de este invento constituidos a partir de compuestos típicos de fosfonio cuaternario. Estos están incluidos en la Tabla I.

EJEMPLO 52

15

PREPARACION DE QUELATO DE ETILENO-BIS-DITIOCARBAMATO DE MANGANESO Y ZINC Y TETRAMETILAMONIO

20

25

30

146 g (0,4 moles) de hidróxido de tetrametilamonio fueron neutralizados hasta un pH 7 con 0,4 moles de ácido clorhídrico concentrado y después fueron diluidos con 700 ml de agua. A esta solución se añadieron 227 g (0,2 moles) de solución acuosa al 32% de etileno-bis-ditiocarbamato disódico hexahidratado. La solución acuosa resultante fue protegida con nitrógeno, y se añadió entonces gota a gota durante un período de 30 minutos una solución de sulfato manganeso monohidratado (25,4 g, 0,15 moles) en 200 ml de agua. Se formó un precipitado. La mezcla fue agitada durante 15 minutos. Una muestra del producto en este momento era algo inestable y se descomponía después de secar. A la mezcla de reacción principal se añadieron entonces 27,2



g (0,2 moles) de cloruro de zinc en 100 ml de agua, durante un período de 30 minutos. El sólido resultante fue separado por filtración, lavado con agua y secado para dar 53,8 g de sólido pardo claro.

5 Esto es típico de un método de preparación en el que dos o más metales pueden ser incorporados en las estructuras de quelato de metal y onio. Los Ejemplos 52 a 54 son de este tipo.

10 En este ejemplo, el compuesto mixto de onio y metal fue preparado llevando a cabo la reacción en etapas sucesivas. Se desea, los compuestos mixtos de metal y de onio también pueden ser preparados añadiendo las dos sales metálicas al mismo tiempo.

15 La Tabla I cataloga los sustituyentes de todos los ejemplos, es decir 1 al 54, junto con el punto de descomposición de los preparados. Después de la Tabla I, se presenta en la Tabla II la fórmula empírica de cada ejemplo y sus correspondientes datos analíticos, los calculados y los determinados.

20

TABLA I
EJEMPLOS SUSTITUYENTES

$(Y)_d / A \left(\text{NHC-S} \right)_2 / M_b (X)_c$

Ejemplo Nº	A	a	Y	d	X	c	M	b	Margen de puntos de descomposición (°C)
1	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	2			Zn	3	140-145
2	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{CH}_3)_4\text{N}$	2			Zn	3	149-150
3	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2			Zn	3	132-133
4	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2			Cu	3	122-125
5	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$	2			Ni	3	119
6	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}$	2			Zn	3	118-125
7	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3$	2			Zn	3	220-240
8	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$t\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3$	2			Zn	3	125
9	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$t\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3$	2			Zn	3	120-127
10	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	2			Zn	3	130-160
11	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NE}$	2			Zn	3	115
12	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}$	2			Zn	3	96-103



TABLA I (cont)


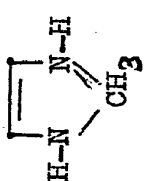
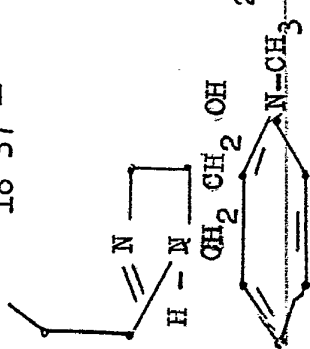
Ejemplo N°	A	a	Y	d	X	c	M	b	Margen de descomposición(°C)
13	(-CH ₂ -) ₂	4	C ₆ H ₅ NH ₃	2			Zn	3	135-150
14	(-CH ₂ -) ₂	4	C ₆ H ₅ NH ₂ C ₂ H ₅	2			Zn	3	132
15	(-CH ₂ -) ₂	4	(-CH ₂ NH ₃) ₂	1			Zn	3	200-220
16	(-CH ₂ -) ₂	4		2			Zn	3	158-160
17	(-CH ₂ -) ₂	4		2			Zn	3	148
18	(-CH ₂ -) ₂	4	CONHC ₁₈ H ₃₇	2			Zn	3	127-130
19	(-CH ₂ -) ₂	4		2			Zn	3	123-125



TABLA I (cont)

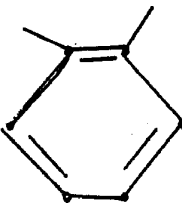
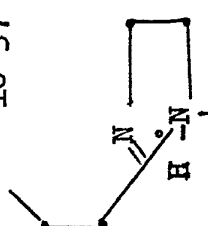
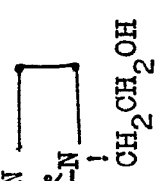
Ejemplo N°	A	e	Y	d	X	C	M	b	Margen descomposición (OC)
20	(-CH ₂ -) ₂	4	C ₁₈ H ₃₇ N(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	2	Zn			3	109-111
21	(-CH ₂ -) ₂	4	(C ₄ H ₉) ₄ N	2	Zn			3	123-129
22		4	(C ₄ H ₉) ₄ N	2	Zn			3	220
23	(-CH ₂ -) ₂	4	CONHC ₁₈ H ₃₇ [±] 	2	Cu			3	105-110
24	(-CH ₂ -) ₂	4	(CH ₃) ₃ NCH ₂ C ₆ H ₅ 	2	Cu			3	115-118



TABLA I (cont)

Ejemplo Nº	A	a	Y	d	X	c	M	B	Margen de descomposición (ºC)
25	(-CH ₂ -) ₂	4	(CH ₃) ₃ NCH ₂ C ₆ H ₅	2			Ni	3	143
26	(-CH ₂ -) ₂	4	(C ₃ H ₇) ₄ N	2			Zn	3	113
27	(-CH ₂ -) ₂	4	(CH ₃) ₃ NCH ₂ C ₆ H ₅	2			Zn	3	125-130
28	(-CH ₂ -) ₂	4	(C ₄ H ₉) ₄ N	2			Zn	3	120
29	(-CH ₂ -) ₂	4	(C ₄ H ₉) ₄ N	2			Ni	3	155
30	(-CH ₂ -) ₂	4	(C ₄ H ₉) ₄ N	2			Cu	3	107
31	(-CH ₂ -) ₂	4	(CH ₃) ₃ NCH ₂ CH ₂ OH	2			Mn	3	158-162
32	(-CH ₂ -) ₂	4	(CH ₃) ₄ N	2			Mn	3	162-165
33	(-CH ₂ -) ₃	4	(CH ₃) ₄ N	2			Zn	3	171-175
34	(-CH ₂ -) ₂	4	(CH ₃) ₄ N	2			Cd	3	159
35	(-CH ₂ -) ₂	4	(CH ₃) ₄ N	2			Co	3	250
36	(-CH ₂ -) ₆	4	(C ₄ H ₉) ₄ N	4	Br	2	Zn	3	100-110
37	(-CH ₂ -) ₂	4	(C ₄ H ₉) ₄ N	4	Br	2	Zn	3	115
38	(-CH ₂ -) ₂	4	(C ₃ H ₇) ₄ N	4	I	2	Zn	3	124



TABLA I (Cont)

Ejemplo Nº	A	a	Y	d	X	c	M	b	Margen de descomposición (gC)
39	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	4	Cl	2	Zn	3	103 (1)
40	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	4	Cl	4	Zn	4	125-129
41	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$	4	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$	4	Br	2	Zn	3	110
42	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$	4	Br	2	Cu	3	150
43	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$	4	Br	2	Ni	3	150
44	$(-\text{CH}_2-)_2$	2	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	2			Mn	1	143(1)
45	$(-\text{CH}_2-)_2$	2	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	2			Mn	1	95(2)
46	$(-\text{CH}_2-)_2$	2	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1			Fe+++	1	146(1)
47	$(-\text{CH}_2-)_2$	2	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1			Fe+++	1	177(2)
48	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{t-C}_8\text{H}_{17}\text{NH})_4\text{P}$	2			Zn	3	110
49	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	2			Zn	3	115-120
50	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_2$	2			Zn	3	115-130
51	$(-\text{CH}_2-)_2$	4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_2\text{P}$	4	Cl	2	Zn	3	124-127





TABLA I (Cont)

<u>Ejemplo</u> <u>Nº</u>	<u>A</u>	<u>a</u>	<u>Y</u>	<u>d</u>	<u>X</u>	<u>c</u>	<u>M</u>	<u>b</u>	<u>Margen de descomposición (ºC)</u>
52	(-CH ₂ -) ₂	4	(CH ₃) ₄ N	2			Mn-Zn	3	165-168
53	(-CH ₂ -) ₂	4	HOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₃	2			Mn-Zn	3	162-165
54	(-CH ₂ -) ₂	4	HOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₃	2			Ni-Zn	3	165-180

(1) Preparado a partir del cloruro de amonio cuaternario.

(2) Preparado a partir del fluoborato de amonio cuaternario.

TABLA II

A N A L I S I S

Ejemplo Nº	Formula Empirica	C	H	N	S	Halógeno o Fósforo	Metal
1	$C_{20}H_{40}N_{10}S_{16}Zn_3$	20,30 (21,3)	3,54(3,5)	11,75(12,4)	43,49 (45,4)		Zn, 18,00 (17,3)
2	$C_{24}H_{48}N_{10}S_{16}Zn_3$	23,80 (24,4)	3,54(4,1)	11,06(11,85)	40,94 (43,2)		Zn, 16,80 (16,5)
3	$C_{26}H_{52}N_{10}O_2S_{16}Zn_3$	25,17 (25,1)	4,40(4,2)	11,05(11,25)	38,25 (41,15)		Zn,16,08 (15,75)
4	$C_{26}H_{52}N_{10}O_2S_{16}Cu_3$	23,65 (25,2)	4,40(4,2)	10,22(11,3)	35,71 (41,4)		Cu, 16,60 (15,3)
5	$C_{48}H_{96}N_{10}S_{16}Ni_3$	41,57 (38,4)	6,40(6,4)	6,38(9,30)	29,98 (34,2)		Ni, 11,24 (11,7)
6	$C_{22}H_{44}N_{10}S_{16}Zn_3$	21,97 (22,8)	4,39(3,8)	11,37(12,1)	42,77 (44,3)		Zn, 17,69 (16,9)
7	$C_{24}H_{48}N_{10}S_{16}Zn_3$	21,01 (24,3)	3,17(4,1)	10,54(11,85)	43,33 (43,2)		Zn, 21,16 (16,5)
8	$C_{32}H_{64}N_{10}S_{16}Zn_3$	31,81 (29,6)	5,73(4,9)	10,68(10,7)	37,45 (39,6)		Zn, 13,83 (15,0)
9	$C_{52}H_{104}N_{10}S_{16}Zn_3$	40,00 (39,6)	7,20(6,6)	8,74(8,9)	30,88 (32,5)		Zn, 12,79 (12,4)
10	$C_{24}H_{48}N_{12}O_4S_{16}Zn_3$	22,14 (22,6)	3,60(3,8)	11,72(13,2)	41,00 (40,1)		Zn, 18,90 (15,3)
11	$C_{28}H_{56}N_{10}O_6S_{16}Zn_3$	25,37 (25,1)	4,15(4,2)	10,64(10,5)	38,24(38,4)		Zn, 15,40 (14,6)
12	$C_{32}H_{64}N_{10}O_8S_{16}Zn_3$	26,90 (27,0)	4,51(4,5)	9,77(9,9)	35,00 (36,1)		Zn, 13,59 (13,7)
13	$C_{28}H_{40}N_{10}OS_{16}Zn_3$	25,01 (27,5)	4,05(3,3)	12,69(11,4)	41,60 (41,8)		Zn, 16,5



TABLA II (cont)

A N A L I S I S

Ejemplo Nº	Fórmula EmpíricaX	A N A L I S I S					Halógeno o Fósforo	Metal
		C	H	N	S			
14	$C_{32}H_{48}N_{10}S_{16}Zn_3$	30,28(30,0)	4,20(3,8)	11,60(11,0)	37,23(40,0)	Zn,	13,70 (15,2)	
15	$C_{18}H_{32}N_{10}S_{16}Zn_3$	19,62(19,7)	3,46(2,9)	12,86(12,8)	43,31(46,8)	Zn,	18,50 (17,8)	
16	$C_{24}H_{44}N_{10}O_2S_{16}Zn_3$	26,70(23,8)	4,15(3,6)	11,55(11,5)	40,94(42,3)	Zn,	15,50 (16,1)	
17	$C_{24}H_{38}N_{12}S_{16}Zn_3$	24,64(24,0)	3,69(3,1)	14,09(14,0)	33,40(42,6)	Zn,	17,8 (16,2)	
18	$C_{68}H_{126}N_{14}O_4S_{16}Zn_3$	41,41(43,0)	6,73(6,7)	10,44(10,3)	25,38(27,0)	Zn,	10,01 (10,3)	
19	$C_{28}H_{40}N_{10}S_{16}Zn_3$	27,20(27,4)	3,33(3,3)	10,69(11,4)	38,07(41,85)	Zn,	14,72 (16,0)	
20	$C_{70}H_{124}N_{10}S_{16}Zn_3$	57,65(46,3)	8,78(6,9)	7,83(7,7)	20,54(28,3)	Zn,	7,60 (10,8)	
21	$C_{48}H_{96}N_{10}S_{16}Zn_3$	36,93(37,8)	6,58(6,36)	7,53(9,21)	32,24(33,7)	Zn,	13,39(12,9)	
22	$C_{64}H_{96}N_{10}S_{16}Zn_3$	51,83(44,8)	7,25(5,64)	9,41(8,17)	17,28(29,9)	Zn,	13,64 (11,4)	
23	$C_{68}H_{126}N_{14}O_4S_{16}Cu_3$	40,80(42,8)	6,48(6,6)	9,83(10,3)	24,65(26,8)	Cu,	12,80 (10,0)	
24	$C_{36}H_{56}N_{10}S_{16}Cu_3$	32,98(32,5)	4,11(4,2)	9,60(10,5)	30,36(38,6)	Cu,	15,36 (14,3)	
25	$C_{36}H_{56}N_{10}S_{16}Ni_3$	32,46(32,8)	4,02(4,3)	9,41(10,6)	31,04(38,9)	Ni,	5,14 (13,36)	
26	$C_{40}H_{80}N_{10}S_{16}Zn_3$	37,39(34,1)	7,58(5,7)	8,77(10,0)	31,79(36,4)	Zn,	13,13	



TABLA II (cont)

A N A L I S I S

Ejemplo Nº	Fórmula Empírica	C	H	N	S	Halógeno o Fosforo	Metal
27	$C_{36}H_{56}N_{10}S_{16}Zn_3$	32,48 (32,3)	4,31(4,2)	9,77(10,5)	37,90(38,3)		Zn,14,31(14,7)
28	$C_{48}H_{96}N_{10}S_{16}Zn_3$	40,64 (37,9)	6,77(6,3)	8,54(9,2)	30,60(33,6)		Zn,12,40(12,8)
29	$C_{48}H_{96}N_{10}S_{16}Ni_3$	37,79 (38,4)	5,78(6,4)	8,41(9,3)	32,06(34,1)		Ni,10,96(11,7)
30	$C_{48}H_{96}N_{10}S_{16}Cu_3$	41,87(38,0)	6,53(6,4)	7,92(9,25)	26,60(33,8)		Cu,12,29(12,5)
31	$C_{26}H_{52}N_{10}O_2S_{16}Mn_3$	27,31 (25,9)	5,00(4,3)	11,5 (11,5)	38,63(42,3)		Mn,11,5 (13,6)
32	$C_{24}H_{48}N_{10}S_{16}Mn_3$	26,8 (25,0)	4,7 (4,2)	11,75(12,1)	40,78(44,4)		Mn,11,7 (14,3)
33	$C_{28}H_{56}N_{10}S_{16}Zn_3$	24,46 (27,1)	4,76(4,5)	10,50(11,3)	37,91(41,3)		Zn,18,2 (15,7)
34	$C_{24}H_{48}N_{10}S_{16}Cd_3$	23,75 (21,7)	5,13(3,6)	10,68(10,6)	36,44(38,6)		Cd,24,46(25,4)
35	$C_{24}H_{48}N_{10}S_{16}Co_3$	23,75 (24,7)	4,10(4,1)	10,66(12,0)	31,90(44,0)		Co,14,20(15,2)
36	$C_{96}H_{200}Br_2N_{12}S_{16}Zn_3$	48,59 (48,2)	8,73(8,43)	6,84 (7,05)	21,48(21,45)Br,	2,56(6,68)Zn,	8,06(8,2)
37	$C_{80}H_{168}Br_2N_{12}S_{16}Zn_3$	44,99 (44,4)	7,76(7,8)	7,52 (7,8)	22,24(23,6)Br,	6,26(7,4) Zn,	8,29(9,1)
38	$C_{64}H_{136}I_2N_{12}S_{16}Zn_3$	36,14 (37,8)	6,59(6,7)	8,65 (8,3)	24,93(25,2)I ,	8,27(12,5)Zn,	10,46(9,6)
39	$C_{56}H_{88}Cl_2N_{12}S_{16}Zn_3$	37,29 (39,4)	4,86(5,2)	9,73 (9,8)	30,08(30,0)Cl,	2,09(4,1) Zn,	11,46(11,5)



TABLA II (Cont)

A N A L I S I S

Ejemplo Nº	Fórmula Empírica	C	H	N	S	Halógeno o Fósforo		Metal
40	C ₅₆ H ₈₈ Cl ₄ N ₁₂ S ₁₆ Zn ₄	35,93(36,4)	4,64(4,8)	8,90(9,1)	26,74(27,7)	Cl, 8,37(7,7)	Zn, 14,25(14,2)	
41	C ₈₄ H ₁₇₆ Br ₂ N ₁₂ S ₁₆ Zn ₃	42,36(45,3)	7,73(7,97)	6,98(7,56)	22,80(23,1)	Br, 4,13(7,2)	Zn, 12,95(8,8)	
42	C ₈₀ H ₁₆₈ Br ₂ N ₁₂ S ₁₆ Cu ₃	45,55(44,5)	7,85(7,8)	8,40(7,8)	24,74(23,7)	Br, 1,21(7,4)	Cu, 10,38(8,8)	
43	C ₈₀ H ₁₆₈ Br ₂ N ₁₂ S ₁₆ Ni ₃	43,71(44,7)	7,35(7,8)	8,25(7,8)	25,97(23,9)	Br, 3,60(7,4)	Ni, 8,77 (8,2)	
44	C ₂₈ H ₄₄ N ₆ S ₈ Mn	38,16(43,3)	5,13(5,7)	9,45(10,8)	24,23(33,1)		Mn, 7,50(7,09)	
45	C ₂₈ H ₄₄ N ₆ S ₈ Mn	38,76(43,3)	5,04(5,7)	9,65(10,8)	27,96(33,1)		Mn, 8,51(7,09)	
46	C ₁₈ H ₂₈ N ₅ S ₈ Fe	32,03(34,6)	4,11(4,5)	9,80(11,2)	28,83(41,0)		Fe, 7,83(8,9)	
47	C ₁₈ H ₂₈ N ₅ S ₈ Fe	32,38(34,6)	4,41(4,5)	8,83(11,2)	30,28(41,0)		Fe, 7,40(8,9)	
48	C ₈₀ H ₁₆₈ N ₁₆ P ₂ S ₁₆ Zn ₃	45,97(45,3)	7,95(7,9)	10,11(10,6)	21,80(24,1)	P, 3,08(2,9)	Zn, 8,69(9,2)	
49	C ₇₂ H ₁₃₂ N ₁₂ P ₂ S ₁₆ Zn ₃	43,45(44,7)	7,02(6,8)	7,83(8,7)	19,10(26,4)	P, 3,5 (3,2)	Zn, 9,45(10,1)	
50	C ₈₂ H ₁₃₆ N ₁₂ P ₂ S ₁₆ Zn ₃	50,54(47,9)	6,95(6,6)	7,20(8,2)	19,35(24,9)	P, 3,06 (3,0)	Zn, 8,20(9,5)	
51	C ₉₂ H ₉₆ Cl ₂ N ₈ P ₄ S ₁₆ Zn ₃	44,56(50,0)	4,03(4,3)	5,12(5,06)	23,07(23,1)	P, 5,16(5,6) Cl, 3,52(3,2)	Zn, 11,05(8,1)	
52	C ₂₄ H ₄₈ N ₁₀ S ₁₆ (Mn-Zn) ₃	26,70(25,0)	4,95(4,16)	11,85(12,1)	40,79(44,4)		Mn, 11,1; Zn, 0,7	



TABLA II (Cont)

A N A L I S I S

Ejemplo	Empirica Formula	C	H	N	S	Halogenoe o Fosforo	Metal
53	$C_{26}H_{52}N_{10}O_2S_{16}(Mn-Zn)_3$	26,90(25,9)	4,62(4,3)	10,88(11,5)	39,00(42,3)	Mn, 10,5; Zn, 0,9	
54	$C_{26}H_{52}H_{10}O_2S_{16}(Ni-Zn)_3$	22,24(25,6)	3,54(4,2)	10,54(11,4)	40,24(41,7)	Ni, 6,91; Zn, 3,11	

+ Los valores calculados están entre paréntesis.





Los quelatos de metal y amonio cuaternario del invento poseen propiedades biocidas y a este respecto son especialmente útiles como fungicidas agrícolas. Estos preparados biocidas pueden ser utilizados tal como se preparan, en una forma esencialmente pura, a partir de la cual se han lixiviado las impurezas solubles en agua, o en su forma relativamente cruda. Cuando se utiliza de esta manera, es deseable usualmente reducir el tamaño de partículas hasta un pequeño diámetro. Un margen preferido de tamaño de partículas es de 0,5 a 3 micras. Se pueden incorporar en estos preparados agentes tensioactivos, tales como agentes humectantes, dispersantes y extendedores.

Los quelatos de metal y cuaternario son también valiosos cuando son diseminados o esparcidos como composiciones fungicidas. Dichas composiciones comprenden normalmente un vehículo agronómicamente aceptable que tiene incorporados en el mismo uno o más de los quelatos de metal y cuaternario aquí descritos como agente o agentes activos. Por "vehículo agronómicamente aceptable" se ha de entender cualquier sustancia que pueda ser utilizada para disolver, distribuir o difundir el agente tóxico que se ha de utilizar aquí sin perjudicar su eficacia, y que no dañe permanentemente a lugares tales como la tierra, el equipo y las cosechas agronómicas. Cuando es necesario, se pueden incorporar agentes tensioactivos u otros aditivos para proporcionar mezclas uniformemente formuladas.

Para la utilización como pesticidas, los compuestos de este invento pueden ser absorbidos en un vehículo agronómicamente aceptable o pueden ser formulados para hacerlos apropiados para una subsiguiente diseminación.



5 Por ejemplo, los quelatos de metal y cuaternario pueden ser formulados como polvos humectables, polvos para espolvorear, formulaciones granulares, aerosoles o concentrados de emulsiones fluidas. En dichas formulaciones, los quelatos de metal y cuaternario son extendidos con un vehículo líquido o sólido y, cuando se desea, se incorporan agentes tensioactivos apropiados.

10 Los compuestos de este invento pueden ser disueltos en un líquido miscible en agua tal como dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo. Dichas soluciones son extendidas fácilmente con agua. Algunos compuestos de este invento pueden formar soluciones hasta de 50% en peso en estos disolventes. Dichas soluciones son eminentemente apropiadas para aplicaciones de pulverización de bajo volumen.

15 Los quelatos de metal y cuaternario pueden ser recogidos o mezclados con un vehículo sólido en forma de partículas finas tal como por ejemplo, arcillas, silicatos orgánicos, carbonatos y silices. También se pueden emplear vehículos orgánicos. Los concentrados de polvo para espolvorear se preparan comunmente de forma que los quelatos de metal y cuaternario están presentes en el margen de 20 a 20 80%. Para la aplicación final, estos concentrados son extendidos normalmente con sólidos adicionales desde aproximadamente 1 a 20%.

25 Las formulaciones de polvos humectables son preparadas incorporando los compuestos de este invento en un vehículo sólido inerte y finamente dividido junto con un agente tensioactivo que puede ser uno o más agentes emulsificantes, humectantes, dispersantes o extendedores, o 30 una mezcla de estos. Los quelatos de metal y cuaternario



están usualmente presentes en el margen de 10 a 80% en peso y los agentes tensioactivos entre 0,5 y 10% en peso.

5 Los agentes emulsificantes y humectantes comúnmente utilizados incluyen derivados polioxietilados de alcohol-fenoles, alcoholes grasos, ácidos grasos, alcoholaminas, sulfonatos de alcoholareno y dialcohol sulfosuccinatos. Los agentes extendedores incluyen materiales tales como laurato de manitano y glicerina y un condensado de poliglicerina y ácido oléico modificado con anhídrido ftálico. Los agentes
10 tes dispersantes incluyen materiales tales como la sal sódica del copolímero de anhídrido maléico y una olefina tal como diisobutileno, lignin-sulfonato de sodio y formaldehidonaftalenosulfonatos de sodio.

15 Las formulaciones de concentrados de emulsión fluida pueden ser preparadas dispersando los quelatos de metal y cuaternario de este invento en agua, que puede contener opcionalmente un disolvente orgánico agronómicamente aceptable, y uno o más agentes tensioactivos tales como agentes emulsificantes, humectantes o de suspensión. Un
20 disolvente orgánico apropiado es dimetilformamida. Los agentes tensioactivos útiles para estas formulaciones pueden constituir aproximadamente 0,5 a 10% en peso del concentrado de emulsión fluida y pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico. Los agentes tensioactivos
25 aniónicos incluyen sulfatos o sulfonatos de alcohol, alcoholilar en osulfonatos y sulfosuccinatos. Los agentes tensioactivos catiónicos incluyen sales de amina y alcohol de ácidos grasos y compuestos cuaternarios de alcohol y ácido graso. Los agentes emulsificantes no iónicos incluyen
20 aductos con óxido de etileno de alcoholfenoles, alcohol-



les grasos, mercaptanos y ácidos grasos. La concentración de los ingredientes activos puede variar entre 10 y 80%, preferiblemente en el margen de 25 a 50%.

5 Para la utilización como pesticidas, estos com-
puestos deberán ser aplicados en una cantidad eficaz sufi-
ciente para ejercer la deseada actividad biocida por téc-
nicas bien conocidas en el ramo. Estas incluyen convencio-
nales pulverizaciones hidráulicas de gran volumen, pulveri-
zaciones de pequeño volumen, pulverizaciones insufladas o
10 impulsadas con aire, pulverizaciones aéreas y aplicaciones
granulares y de polvo para espolvorear. Esto incluye la
aplicación de los quelatos de metal y cuaternario a los lu-
gares que han de ser protegidos, en una cantidad eficaz ya
solos ya incorporados en un vehículo agronómicamente acep-
table.
15

Las pulverizaciones diluídas pueden ser aplica-
das en concentraciones desde 0,05 a 20 g del ingrediente
activo por 1 litro de pulverización. Usualmente son apli-
cadas en la dosis de 0,1 a 10 g por litro y preferiblemen-
te a 0,14 a 5,9 g por litro. En pulverizaciones más con-
20 centradas, el ingrediente activo aumenta en un factor de
2 a 12. Con pulverizaciones diluídas, las aplicaciones se
efectúan usualmente sobre las plantas hasta que se logra el
derrame, mientras que con pulverizaciones más concentradas
los materiales son aplicados en forma de nieblas.
25

En general, los compuestos del invento se disper-
san de forma excepcionalmente fácil. Para fungicidas de la
clase del ditiocarbamato, se desea usualmente utilizar un
mínimo de agentes auxiliares de formulación con el fin de
30 obtener máximos niveles de ingrediente activo. Así, la



facilidad de dispersión del presente producto es una propiedad particularmente ventajosa.

Los compuestos de este invento pueden ser utilizados como el único agente pesticida, o pueden ser utilizados en unión con otros fungicidas o con insecticidas, acaricidas y pesticidas comparables o con nutrientes para plantas. Por ejemplo, pueden ser utilizados con fungicidas tales como crotonato de dinitro (1-metilheptil)fenilo, N-triclorometiltiotetrahidroftalimida, azufre, acetato de N-dodecilguanidina, cobres fijados, aceites fungicidas y antibióticos. Pueden ser utilizados con insecticidas, tales como DDT, hexacloruro de benceno, agentes fosfáticos tales como parathion y malathion, rotenona, arsenato de plomo y 1-naftil N-metilcarbamato, y con acaricidas, tales como 1,1-bis (p-clorofenil)2,2,2-tricloroetanol y 2,4, 4',5-tetraclorofenil sulfona.

Las evaluaciones fungicidas iniciales de los quelatos de metal y amonio cuaternario se derivaron del ensayo normalizado de germinación de esporas en porta-objetos. / véase *Phytopathology*, 33, 627 (1943)/, utilizando esporas de *Alternaria solani* (Alt.), *Sclerotinia fructicola* (Scl.) y *Stemphylium sarcinaeforme* (Stem.) o *Botrytis cinerea* (Bot.). La Tabla III muestra los resultados así obtenidos en términos de la concentración en partes por millón (ppm.) del compuesto de ensayo que reprime eficazmente el 50% de las esporas (DE_{50}).



TABLA III

FUNGICIDAS DE LOS QUELATOS
DE METAL Y DE ONIO

	<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Alt.</u>	<u>Scl.</u>	<u>Stm.(Bot.)</u>
5	1	<1	<1	<1 ^a
	2	10-50	50-200	10-50
	3	<1	<1	1-10 ^a
	4	10-50	200-1000	50-200 ^a
10	5	>1000	>1000	>1000
	6	<1	<1	1-10
	7	<1	10-50	10-50 ^a
	8	<1	10-50	1-10 ^a
	9	1-10	10-50	1-10 ^a
15	10	1-10	10-50	10-50 ^a
	11	<1	1-10	1-10 ^a
	12	<1	<1	<1 ^a
	13	<1	<1	<1-10 ^a
	14	<1	1-10	1-10 ^a
20	15	<1	<1	1-10 ^a
	16	<1	<1	1-10 ^a
	17	<1	<1	1-10 ^a
	18	<1	10-50	1-10 ^a
	19	<1	10-50	1-10
25	20	50-200	50-200	50-200 ^a
	21	50-200	200-1000	10-50
	22	200-1000	50-200	200-1000
	23	10-50	50-200	1-10 ^a
30	24	<1	10-50	<1



TABLA III (Cont)

Ejemplo Nº	Alt	Sc1.	Stm. (Bot.)	
5	25	1-10	50-200	10-50
	26	200-1000	200-1000	50-200
	27	1-10	1-10	1-10
	28	10-50	50-200	10-50
	29	50-200	1000	10-50
	30	200-1000	200-1000	200-1000
10	31	50-200	200-1000	200-1000 ^a
	32	< 1	< 1	1-10 ^a
	33	> 1000	> 1000	10-50 ^a
	34	10-50	10-50	10-50 ^a
	35	200-1000	> 1000	200-1000 ^a
15	36	200-1000	200-1000	20-200
	37	1-10	50-200	1-10
	38	50-200	200-1000	50-200
	39	< 1	10-50	1-10
	40	< 1	< 1	1-10 ^a
	41	< 1	50	< 1
	42	50-200	50-200	10-50
	43	10-50	50-200	10-50
	44	< 1	< 1	< 1
	45	< 1	< 1	< 1
25	46	< 1	< 1	< 1
	47	< 1	< 1	< 1
	48	< 1	< 1	< 1
	49	< 1-10	50-200	1-10 ^a
30	50	10-50	1-10	1-10 ^a
	51	< 1	< 1	1-10 ^a



TABLA III (Cont)

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Alt.</u>	<u>Scl.</u>	<u>Stm. (Bot.)</u>
52	1	1	1-10 ^a
53	10-50	10-50	50-200 ^a
54	10-50	1000	10-50 ^a

a) Significa que el hongo de ensayo era *Botrytis cinerea*.



Tal como se muestra en los datos de esporas en porta-objetos de la Tabla III, los quelatos de metal y de onio aquí descritos poseen excepcionales características biocidas. A causa de estas propiedades, han probado ser particularmente valiosos para la represión de plagas fúngicas sobre cosechas agronómicas.

La represión específica de *Peronospora parasitica*, el agente causante del mildiú o moho afelpado sobre plantas de bricol y otras crufíferas, fue mostrada por los compuestos de los Ejemplos 2, 3, 18, 24, 25, 28, 30, 37 y 39. En este ensayo, plantas de brécol de seis semanas de edad fueron pulverizadas con suspensiones acuosas de los compuestos químicos de ensayo, fueron secadas, y después fueron acondicionadas en una cámara de niebla, durante la noche. Las plantas secadas fueron inoculadas con una suspensión acuosa de esporangios de *Peronospora parasitica* que contenía 15.000 esporangios por ml, y fueron incubadas a 12°C durante aproximadamente 40 hoas. Se incluyeron plantas no tratadas con los compuestos químicos, con fines de comprobación. Todas las plantas fueron colocadas entonces en un bancal de invernadero y fueron almanenadas a aproximadamente 21°C para permitir que se desarrollasen las lesiones de afecciones, y 6 a 8 días más tarde se recontaron las lesiones. Los compuestos representativos de este invento dieron una represión desde buena a excelente de esta plaga.

En otra observación de invernadero, varios de los quelatos de metal y cuaternario fueron examinados en cuanto a su capacidad de reprimir el tizón del arroz causado por *Piricularia oryzae*. En este examen, plantas de arroz jóvenes, en la etapa de 2 a 3 hojas verdaderas, fueron pulveri-



zadas hasta el derrame con los compuestos de ensayo disueltos en un disolvente apropiado o suspendidos en agua. Después de secar, las plantas fueron colocadas en una cámara de niebla durante la noche. Entonces fueron retiradas de la cámara de niebla y dejadas permanecer en un bancal de invernadero todo un día y una noche. Al tercer día, las plantas, fueron sometidas a un riego artificial equivalente a 38 mm, en aproximadamente 7 minutos. Después de secar, las plantas fueron inoculadas con una suspensión de esporas de 25.000 a 30.000 conidios por ml de *Piricularia oryzae*. También, las plantas fueron colocadas durante la noche en una cámara de niebla. Después de su retirada desde la cámara de niebla, las plantas fueron mantenidas en un ambiente húmedo durante otro día, después de cuyo tiempo fueron colocadas en un bancal de invernadero hasta que aparecieron las lesiones de la plaga. Esto ocurría usualmente en aproximadamente 4 a 6 días. En este momento, se recontaron las lesiones y los resultados fueron comparados con plantas testigo o de control. Los compuestos descritos en los Ejemplos 1, 2, 12, 27, 28, 37, 39 y 40 exhibieron una represión desde bastante buena a excelente del tizón del arroz.

Los compuestos de este invento, tales como el del Ejemplo 3, han dado buena represión de la plaga de *Helminthosporium* de la cebada *Helminthosporium teres*.

La estructura molecular de los compuestos de onio de este invento parece que ejerce un considerable efecto sobre las propiedades fungicidas de estos materiales. Por ejemplo, los compuestos de onio del invento que contienen zinc como el único ión metálico son eficaces como fungici-



das en dosis significativamente menores que con el etileno-bis-ditiocarbamato de zinc.

5 Las fórmulas estructurales que se han indicado presentan una descripción de las estructuras de este invento, pero no son necesariamente las únicas posibles. Se pretende que este invento cubra los productos preparados por los procedimientos descritos, independientemente de que estructuras exactas pueden ser. Juzgando a partir de los puntos de descomposición relativamente bajos de los compuestos de este invento, parecería que las estructuras existen en una forma monomérica o en una forma de bajo peso molecular. Las fórmulas estructurales ilustran una unidad de la estructura, y se pretende que abarquen tanto las estructuras monoméricas como las poliméricas.

10

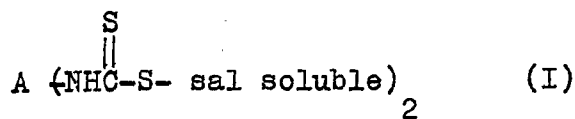
15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 2 de Diciembre de 1966 bajo el nº 598599 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

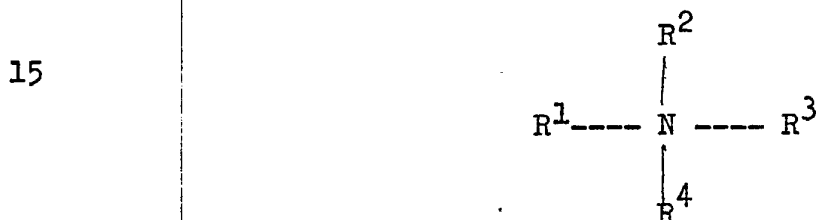
30 1.- Un procedimiento para preparar un bis-ditiocarbamato, caracterizado por formar una solución de una sal soluble de un bis-ditiocarbamato de la estructura



5 en que A es alcohileno de 2 a 6 átomos de carbono, alcohileno sustituido por alcoholo inferior de 2 a 6 átomos de carbono, o fenileno, y un compuesto de la estructura

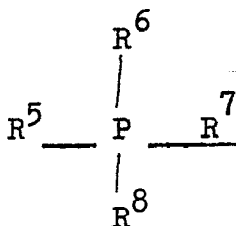


10 en que Y es morfolinio, imidazolio, 2-alcoholo inferior-imidazolio, 1-(2-hidroxietyl)-2-N-alcoholocarbamoilimidazolionio, en que el alcoholo es de 1 a 24 átomos de carbono, N-alcoholo inferior-piridinio, alcohileno diamonio en que el alcohileno es de 2 a 6 átomos de carbono, el grupo



20 en que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan individualmente alcoholo de 1 a 24 átomos de carbono, ciclohexilo, arilo, bencilo, bencilo sustituido por alcoholo en que el alcoholo es de 1 a 12 átomos de carbono, hidroxialcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, o hidrógeno, excepto que, cuando R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno hidrógeno, R^4 debe ser un grupo distinto de hidrógeno o metilo; el grupo

25



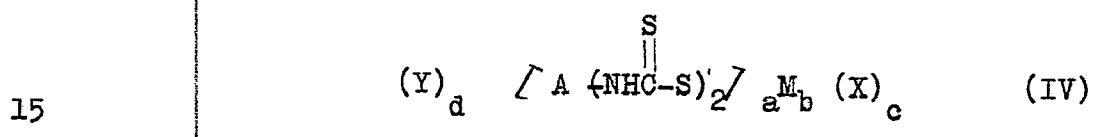
30



5 en que R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ representan, individualmente grupos alcoholilo de 1 a 24 átomos de carbono, monoalcoholamino y dialcoholamino, en que los radicales alcoholilo tienen de 1 a 24 átomos de carbono, fenilo, bencilo o bencilo sustituido por alcoholilo en que el alcoholilo es de 1 a 12 átomos de carbono, y X es al menos un anión que forma complejos con el metal M seguidamente definido, y hacer reaccionar después con al menos una sal de metal de transición.

10 sal de M (III)

en que M es un metal que consiste en cadmio, cobalto, cobre, hierro, manganeso o zinc, para obtener de esta manera un bis-ditiocarbamato de fórmula



en que A, M, X e Y se definen como anteriormente y a es el número entero de 2 o 4, b es el número entero 1, 3 o 4, c es el número entero de 0 a 4, y d es un número entero de 1 a 4.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en una solución acuosa.

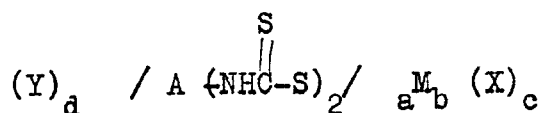
25 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción de dicha solución de la sal soluble de un bis-ditiocarbamato de estructura (I) y el compuesto de estructura (II) con la sal de estructura (III) es eficaz a temperaturas dentro del margen de 0 a 50°C.

30 4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera



de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se utilizan al menos 0,5 equivalentes molares de dicho compuesto de estructura (II).

5 5.- Un método para preparar una composición fungicida, caracterizada por mezclar a) un vehículo con b) un bis-ditiocarbamato de fórmula



10 en que A es alcoholeno de 2 a 6 átomos de carbono, alcoholeno sustituido por alcoholo inferior de 2 a 6 átomos de carbono o fenileno, M es al menos un metal que consiste en cadmio, cobalto, cobre, hierro, manganeso o zinc, X es al menos un anión que forma complejos con el metal M, Y es

15 morfolinio, imidazolio, 2-alcoholo inferior-imidazolio, 1-(-2-hidroxietyl)-2-N-alcoholcarbamoilimidazolinio en que el alcoholo es de 1 a 24 átomos de carbono, N-alcoholo inferior-piridinio, alcoholenodiamonio, en que el alcoholeno es de 2 a 6 átomos de carbono, el grupo

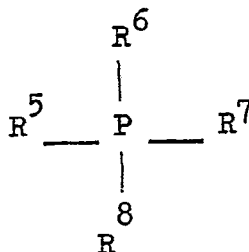


25 en que R¹, R², R³, y R⁴ representan individualmente grupos alcoholo de 1 a 24 átomos de carbono, ciclohexilo, arilo, bencilo, bencilo sustituido por alcoholo en que el alcoholo es de 1 a 12 átomos de carbono, hidroxialcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, o hidrógeno, excepto que, cuando

30 do R¹, R² y R³ representan cada uno hidrógeno, R⁴ debe ser



un grupo distinto de hidrógeno o metilo; el grupo



5

en que R^5 , R^6 , R^7 y R^8 , representan individualmente grupos
 alcoholo de 1 a 24 átomos de carbono, monoalcoholamino
 y dialcoholamino, en que los radicales alcoholo contienen
 de 1 a 24 átomos de carbono, fenilo, bencilo o bencilo sus-
 tituído por alcoholo en que el alcoholo es de 1 a 12 áto-
 mos de carbono, a es el número entero de 2 ó 4, b es el
 número entero ,1, 3 ó 4, c es un número entero de 0 a 4,
 y d es un número entero de 1 a 4.

10

15

6.- Un procedimiento para preparar un bis-
 ditiocarbamato.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
 tecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas es-
 critas a máquina por una sola cara.

20

Madrid,

11 MAY. 1968

P.A.

Albino de Elzabara
 P. A. 1968