

P.- 38.970

B4939 U.S.653.034

ICB (AMS)

376077

**Memoria descriptiva**



30 AGO. 1969

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, Pensil-  
vania, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION BIOCIDA A BASE  
DE UN SULFINIL ETILENO" (Clase internacional ACIn C07c)

27.8.69



31

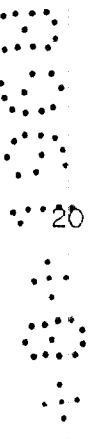
5

Este descubrimiento se refiere a compuestos biocidas originales usados para combatir ciertos microorganismos, tales como hongos bacterias y algas. Más particularmente este descubrimiento se refiere a composiciones originales, activas en forma biocida, que comprenden el cloro-bis(arilsulfinil)etileno y cloro-(arilsulfinil)-(arilsulfonyl)-etileno, definidos aquí a continuación, usados para proteger artículos agrícolas, orgánicos y afines, tales como materias textiles, pinturas, plásticos y detergentes, del ataque por microorganismos tales como hongos bacterias y algas.

10

Las composiciones que contienen sulfonil-etilenos se han usado para una gran variedad de fines biológicos. Generalmente los sulfoniletilenos usados en la técnica anterior se han caracterizado por una sustitución alcohólica en el radical sulfonilo. La técnica anterior ha enseñado consistentemente que los isómeros trans de los sulfoniletilenos son más activos que los isómeros cis. Por ejemplo, en la Patente Norteamericana 3.066.070 Raasch describe que sus sulfoniletilenos alcohilsustituídos podrían existir bien como isómeros cis o trans o como mezclas de ambos y que en general se ha encontrado que los isómeros trans poseen una actividad ligeramente mayor que la correspondiente a los isómeros cis.

15



20

25

30

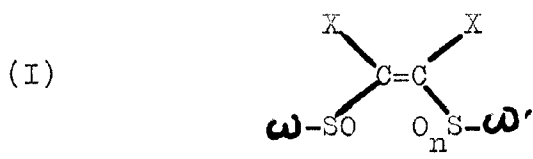
De acuerdo con este descubrimiento los mono- y dicloro-bi(arilsulfinil)etilenos y la mezcla de (arilsulfinil)-(arilsulfonyl)etilenos se usa para control del cultivo y propagación de microorganismos vivientes tales como hongos, bacterias y algas. Los compuestos de este descubrimiento se caracterizan por la sustitución mono- y dicloro-



etilénica en combinación con el radical arilo que se enlaza al radical sulfinilo o sulfonilo enlazado al átomo de carbono etilénicamente no saturado. Estos compuestos pueden existir bien como isómero cis o como trans. La siguiente es una fórmula genérica para los compuestos de este descubrimiento; aunque representa el isómero cis, se intenta también que abarque el correspondiente isómero trans:

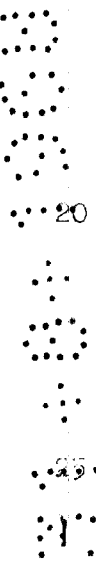
5

10



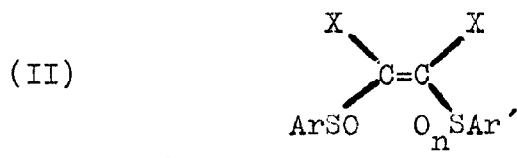
15

donde X es hidrógeno o un átomo de halógeno con la condición de que por lo menos una X es un átomo de halógeno; n es un número entero que tiene el valor 1 ó 2, y  $\omega$  y  $\omega'$  pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo constituido por los radicales fenilo, fenilo-metilado, fenilo-clorado, y naftilo. Tanto la naturaleza de los sustituyentes como su configuración geométrica son determinantes para la actividad biológica de los compuestos de este descubrimiento. Sorprendentemente, al contrario que los compuestos de la técnica anterior a la que nos hemos referido, la estructura cis muestra generalmente un grado sorprendentemente alto de actividad biológica.



30

Los compuestos más preferidos de este descubrimiento tienen la fórmula





donde n y X son como se ha definido en la estructura (I) y Ar y Ar' pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre el fenilo o fenilo metilado tal como  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ .

Los compuestos de este descubrimiento pueden prepararse de acuerdo con las técnicas usadas para producir los sulfoniletlenos referidos de que se ha hablado aquí anteriormente. Los isómeros cis y trans de este descubrimiento se preparan mediante la oxidación controlada de los correspondientes (tioaril) etilenos halogenados para producir el producto deseado bisulfinil o sulfinil-sulfinil. En la reacción de oxidación no se usan más de 3 equivalentes de agente oxidante por equivalente de (órgano mercaptil) etileno derivado. Las condiciones de oxidación se definen más plenamente en los procedimientos descritos a continuación. Cusa et al., J. Chem. Soc., 767 (1937), exponen la preparación del (tiotolil) cloroetileno precursores por medio de una reacción específica espacial de tiolato con tetracloretileno. Además Truce et al., Tetrahedron Vol. 21 pp. 2899-2905 (1965) describen la preparación de los bisulfoniletlenos mediante la oxidación de un bi-(p-tiotolil) cloroetileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en ácido acético. Entre los agentes oxidantes adecuados, además del peróxido de hidrógeno, se incluyen los perácidos orgánicos, permanganato potásico, hipoclorito sódico, óxido crómico y ácido nítrico diluido.

Los compuestos con la estructura genérica de este descubrimiento son las formas cis y trans del 1-cloro-1,2-bi-(fenilsulfinil)etileno, 1,2-dicloro-1,2-bi(fenilsulfinil)etileno, 1-cloro-1,2-bi(p-tolilsulfinil)etileno, 1,2-dicloro-1,2-bi(p-tolilsulfinil)etileno, 1-cloro-1,2-bi(p-clorofenilsulfenil)etileno, 1,2-dicloro-1,2-bi(p-



3 1 AG

5

10

15

•••••  
•••••  
•••••  
•••••

•••••  
•••••  
•••••

•••••  
•••••

•••••  
•••••

•••••  
•••••

•••••  
•••••

•••••  
•••••

30

clorofenilsulfinil) etileno, 1-cloro-1,2-bi (bencil-  
sulfinil) etileno, 1,2-dicloro-,2-bi (bencilsulfinil)-  
etileno, 1-cloro-1,2-bi (p-clorobenzilsulfinil) etileno,  
1,2-dicloro-1,2-bi (p-clorobencilsulfinil) etileno, 1-  
cloro-1,2-bi (naftilsulfinil) etileno, 1,2-dicloro-1,2-  
bi (naftilsulfinil) etileno, 1-cloro-1-fenilsulfinil  
etileno, 1-cloro-1-p-tolisulfinil etileno, 1-cloro-1-  
p-clorofenilsulfinil etileno, 1-cloro-1-benzilsulfinil  
etileno, 1-cloro-1-p-clorobencilsulfinil etileno, 1-  
cloro-1-naftilsulfinil etileno, 1,2-dicloro-1-fenil-  
sulfinil etileno, 1,2-dicloro-1-p-tolisulfinil etileno  
1,2-dicloro-1-p-clorofenilsulfinil etileno, 1,2-dicloro-  
1-bencilsulfinil etileno, 1,2-dicloro-1-p-clorobencil-  
sulfinil etileno, 1,2-dicloro-1-naftilsulfinil etileno,  
1,2,2-tricloro-1-fenilsulfinil etileno, 1,2,2-tricloro-  
1-p-tolisulfinil etileno, 1,2,2-tricloro-1-p-clorofenil-  
sulfinil etileno, 1,2,2-tricloro-1-p-clorbencilsulfinil  
etileno, 1,2,2-tricloro-1-naftilsulfinil etileno, 2-  
cloro-1-fenilsulfinil etileno, 2-cloro-1-p-totilsulfinil  
etileno, 2-cloro-1-p-clorofenilsulfinil etileno, 2-  
cloro-1-bencilsulfinil etileno, 2-cloro-1-p-clorobencil-  
sulfinil etileno, 2-cloro-1-naftilsulfinil etileno.  
1-cloro-1-fenilsulfinil-2-fenilsulfonil etileno, 1,2-  
dicloro-1-fenilsulfenil-2-fenilsulfonil etileno, 2-  
cloro-1-fenilsulfinil-2-fenilsulfonil etileno, 1-cloro-  
1-(p-tolilsulfinil)-2-(p-tolilsulfonil) etileno, 1,2-di-  
cloro-1-(p-tolilsulfinil)-2-(p-tolilsulfonil) etileno, 2-  
cloro-1-(p-tolilsulfinil)-2-(p-tolilsulfonil) etileno,  
1-cloro-1-(p-clorofenilsulfinil)-2-(p-clorofenilsulfonil)-  
etileno, 1,2-dicloro-1-(p-clorofenilsulfinil)-2-(p-

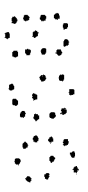


3

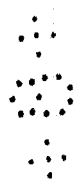
5

10

15



20



25



30

clorofenilsulfonil) etileno, 2-cloro-1-(p-clorofenil-  
sulfonil)-2-(p-clorofenilsulfonil) etileno, 1-cloro-1-  
(bencilsulfonil)-2-(bencilsulfonil) etileno, 1,2-dicloro-  
1-(bencilsulfonil)-2-(bencilsulfonil) etileno, 2-cloro-1-  
(bencilsulfonil)-2-(bencilsulfonil) etileno, 1-cloro-1-  
(p-clorobencilsulfonil)-2-(p-clorobencilsulfonil) etileno  
1,2-dicloro-1-(p-clorobencilsulfonil)-2-(p-clorobencil-  
sulfonil) etileno, 2-cloro-1-(p-clorobencilsulfonil)-2-  
(p-clorobencilsulfonil) etileno, 1-cloro-1-(naftilsul-  
finil)-2-(naftilsulfonil) etileno, 1,2-dicloro-1-naftil-  
sulfonil)-2-(naftilsulfonil) etileno, 2-cloro-1-(naftil-  
sulfonil)-2-(naftilsulfonil) etileno, 1-cloro-1-fenil-  
sulfonil-2-p-tolilsulfonil etileno, 1,2-dicloro-1-fenil-  
sulfonil-2-p-tolilsulfonil etileno, 2-cloro-1-fenilsul-  
sulfonil-2-p-tolilsulfonil etileno, 1-cloro-1-fenilsulfonil-  
2-p-clorofenilsulfonil etileno, 1,2-dicloro-fenilsulfonil-  
2-p-clorofenilsulfonil etileno, 2-cloro-fenilsulfonil-2-  
p-clorofenilsulfonil etileno, 1-cloro-1-fenilsulfonil-  
2-bencilsulfonil etileno, 1,2-dicloro-1-fenilsulfonil-2-  
bencilsulfonil etileno, 2-cloro-1-fenilsulfonil-2-bencil-  
sulfonil etileno, 1-cloro-1-fenilsulfonil-2-p-clorobencil-  
sulfonil etileno, 1,2-dicloro-1-fenilsulfonil-2-p-cloro-  
bencinsulfonil etileno, 2-cloro-1-fenilsulfonil-2-p-cloro-  
bencilsulfonil etileno, 1-cloro-1-fenilsulfonil-2-naftil-  
sulfonil etileno, 1,2-dicloro-1-fenilsulfonil-2-naftil-  
sulfonil etileno, 2-cloro-1-fenilsulfonil-2-naftilsul-  
fonil etileno, 1-cloro-1-p-tolilsulfonil-2-fenilsulfonil  
etileno, 2-cloro-1-p-tolilsulfonil-2-fenilsulfonil eti-  
leno, 1-cloro-1-p-clorofenilsulfonil-2-fenilsulfonil  
etileno, 1,2-dicloro-1-p-clorofenilsulfonil-2-fenilsul-

20.8.68



fonil etileno, 2-cloro-1-p-clorofenilsulfinil-2-fenil-  
sulfonil etileno, 1.-cloro-1-bencilsulfinil-2-fenilsulfonil  
etileno, 1,2-dicloro-1-bencilsulfinil-2-fenilsulfonil  
etileno, 2-cloro-1-bencilsulfinil-2-fenilsulfonil etileno,  
5 1-cloro-1-p-clorobencilsulfinil-2-fenilsulfonil etileno,  
2-cloro-1-p-clorobencilsulfinil-2-fenilsulfonil etileno,  
1,2-dicloro-1-p-clorobencilsulfinil-2-fenilsulfonil  
etileno, 1-cloro-1-naftilsulfinil-2-fenilsulfonil  
etileno, 1,2-dicloro-1-naftilsulfinil-2-fenilsulfonil  
10 etileno, y 1-naftilsulfinil-2-cloro-2-fenilsulfonil  
etileno.

Los compuestos de este descubrimiento son útiles  
como pesticidas, para el control de distintos organismos y  
especialmente para el control de muchas plagas producidas  
por bacterias y hongos, tales como Staphylococcus aureus,  
15 Rhizoctonia solani, Fusarium solani, Cercospora apii,  
Plasmopara viticola, Escherichia coli, Phormidium inundatum,  
Chlorella pyrenoidosa, Sclerotinia fructicola, y Botrytis  
cinerea. Pueden aplicarse a plantas u otras áreas para pro-  
20 tegerlas poniendo en contacto tales áreas con un compuesto  
de este descubrimiento contenido en una formulación adecua-  
da para su esparcimiento como fungicida. En tal operación  
los compuestos no modificados se distribuyen o incorporan  
en cantidades pesticidas al lugar que ha de ser protegido,  
tales como adhesivos, jabones, tintas, tableros de pared,  
25 aceites de corte, sustancias textiles, papel, materiales  
polímeros, pintura, madera, piel, sistemas de refrigeración  
por agua, tratamiento de pasta de papel, productos de madera,  
o medios de cultivo, en el terreno adyacente a las plantas  
30 o sobre las superficies de las partes de las plantas que

20.8.68



sobresalen por encima del terreno. Sin embargo el presente método también abarca el empleo de composiciones líquidas o en polvo que contengan tóxicos. En tal uso los compuestos se modifican con uno o más aditamentos o adyuvantes entre los que se incluyen el agua, disolventes orgánicos, aceites de petróleo, destilados de petróleo, naftas, u otros portadores líquidos, agentes espesantes polímeros, urea, agentes dispersantes de superficie activa y sólidos inertes finamente divididos. Dependiendo de la concentración del tóxico tales composiciones resultantes se adaptan para ser aplicadas a los lugares que han de ser protegidos descritos anteriormente o para ser empleadas como concentrados y diluidas a continuación con portadores sólidos o líquidos adicionales para producir la composición última de aplicación.

La concentración exacta de los tóxicos que ha de emplearse en las composiciones de aplicación no es crítica y puede variar considerablemente siempre que se suministre la dosificación requerida del agente efectivo al lugar que ha de ser protegido. La cantidad de composición de aplicación que ha de aplicarse a las sustancias textiles, madera o medios de cultivo o al follaje de las plantas puede variar considerablemente siempre que se aplique la dosis requerida de ingredientes activos en cantidades suficientes de la composición final en forma adecuada para cubrir la vegetación que ha de ser tratada o para facilitar la penetración o distribución de dichos ingredientes en y sobre los textiles, la madera o los medios de cultivo.

En la preparación de composiciones en polvo los productos tóxicos pueden componerse con cualquiera de los sólidos finamente divididos, tales como la pirofilita, talco,



tiza, yeso y similares. En tales operaciones el portador  
finamente dividido se muele o mezcla con el tóxico o se mo-  
ja con una solución del tóxico en un disolvente orgánico  
volátil. Similarmente las composiciones en polvo que con-  
5 tienen los productos pueden componerse con diversos agentes  
dispersantes sólidos de superficie activa tales como la tie-  
rra de batán, bentonita, atapulgita y otras arcillas. De-  
pendiendo de las proporciones de los ingredientes estas com-  
10 posiciones en polvo pueden usarse para combatir pestes o  
emplearse como concentrados y diluirlas a continuación con  
agentes dispersantes sólidos de superficie activa adiciona-  
les o con pirofilita, tiza, talco, yeso y similares para  
obtener la cantidad de seada de ingrediente activo en una  
composición adaptada para su empleo en combatir hongos.  
15 También tales composiciones en polvo al emplearlas como  
concentrados pueden ser dispersadas en agua, con o sin la  
ayuda de agentes dispersantes para formar mezclas pulveri-  
zadas.

Además las composiciones pulverizadas pueden pre-  
pararse por incorporación de los sulfinil o sulfoniletile-  
20 nos o sus composiciones concentradas, líquidas o en polvo,  
en mezcla íntima con agentes dispersantes de superficie ac-  
tiva tales como un agente emulsificador iónico o no iónico.  
Tales composiciones se emplean fácilmente para combatir pes-  
tes o se dispersan en portadores líquidos para formar pulve-  
rizados diluídos que contengan los tóxicos en cualquier can-  
tidad deseada. La elección de los agentes dispersantes y  
de las cantidades empleadas de los mismos se determina por  
la capacidad de los agentes para facilitar la dispersión del  
30 concentrado en el portador líquido para producir la composi-



ción pulverizada deseada.

En forma similar los productos tóxicos pueden componerse con un líquido orgánico adecuado no miscible con agua y un agente dispersante de superficie activa para producir un concentrado emulsificable que pueda ser posteriormente diluido con agua y aceite para formar mezclas pulverizadas en forma de emulsiones aceite en agua. En tales composiciones el portador comprende una emulsión acuosa, p. e. una mezcla de disolvente inmiscible con agua, agente emulsificador y agua. Los agentes dispersantes preferidos que pueden emplearse en estas composiciones son solubles en aceite y entre ellos se incluyen los emulsificadores no iónicos, tales como los derivados del polioxietileno o los ésteres de sorbitano, complejos alcohol éter y similares. También pueden ser usados los agentes emulsificadores iónicos solubles en aceite tales como jabones de acajú. Entre los líquidos orgánicos adecuados que pueden emplearse en la composición se incluyen los aceites y destilados de petróleo, el tolueno, los hidrocarburos líquidos halogenados y los aceites orgánicos sintéticos. Los agentes dispersantes de superficie activa se emplean normalmente en las composiciones líquidas en una cantidad que va desde el 0,1 al 20 % en peso del peso combinado del agente dispersante y del compuesto activo.

Además pueden prepararse otras composiciones líquidas que contengan la cantidad deseada del agente efectivo disolviendo el tóxico en un líquido orgánico tal como acetona, cloruro de metileno, clorobenceno y destilados de petróleo. Los portadores disolventes orgánicos preferidos son aquellos que se adaptan para lograr la penetración del



5

e impregnación del medio ambiente de la peste y en particular del terreno, por los compuestos tóxicos y que sean de una volatilidad tal que degen en él poco residuo permanente. Son portadores particularmente deseables los destilados de petróleo que hierven casi enteramente por debajo de 205°C a la presión atmosférica y que tienen un punto de inflamación de unos 26 °C.

10

En posteriores realizaciones pueden emplearse ventajosamente en el presente descubrimiento los compuestos cis y trans (sulfinil-sulfonyl) y bi(sulfinil), las mezclas de los compuestos cis y trans bisulfinil entre si y con mezclas de los compuestos cis y trans (sulfinil-sulfonyl), empleándolos de acuerdo con el presente descubrimiento, o composiciones que contengan los mismos, en combinación con uno o más compuestos pesticidas o agentes conservadores.

15

En tal incorporación, tal compuesto pesticida o agentes conservadores se emplea bien como un tóxico suplementario, como aditamento o como adyuvante. Entre los compuestos pesticidas o agentes conservadores representativos se incluyen los fenoles substituídos, cresoles, cresoles substituidos y sus sales metálicas, los bifenoles y tiobifenoles, las salicilanilidas halogenadas, los compuestos orgánicos de azufre, los compuestos carbámicos, los compuestos de amonio cuaternario, los compuestos organometálicos, las sales inorgánicas y otros compuestos diversos tales como: el fenol, cresol, triclorofenoles, tetraclorofenoles, pentaclorofenol, p-cloro-m-cresol, pentaclorofenolato sódico y otras sales sódicas, potásicas etc. de los fenoles, fenoles substituidos, cresoles y cresoles substituidos, salicilanilidas, di- y tribromadas, 2,2'-metileno bi(3,4,6-triclorofenol), 2,2'-

20

25

30



tiobi(4,6-diclorofenoxido), trifluorometil salicilanilida halogenada, etilenobitiocarbamato disódico, N-metil-ditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato de zinc, 2-mercaptobenzotiazol, 3,5-dimetiltetrahidro-1,3,5-2H-tiadiacina-2-tiona, 2,3-dinitro-1,4-ditio-antraquinona, cloruro de dodecil piridina, cloruro de alquil dimetil bencil amonio, cloruro de alcohol dimetilamonio, acetato fenilmercúrico, oleato fenilmercúrico, propionato fenilmercúrico clorometoxi acetoxi mercuripropano, óxido de bitributil y estaño, óxido de bitripropil y estaño, pentaclorofenato de cobre, 8-hidroxi-quinolato de cobre, cloruro mercúrico, borato sódico, cloruro etil-mercúrico, acido 9-undecilénico y 10,10' oxibis-fenoxarsina.

Los compuestos de este descubrimiento son también útiles como alguicidas y bactericidas. Como alguicidas pueden aplicarse los compuestos de este descubrimiento a las algas añadiendo el compuesto al agua en una cantidad suficiente para obtener la concentración deseada que mate la proporción deseada de algas que existan en el agua.

Para ilustrar su amplio espectro de actividad biológica fueron ensayados biológicamente los compuestos de este descubrimiento mediante pruebas normalizadas fungicidas, bactericidas y alguicidas. Específicamente se determinó la actividad fungicida en pruebas de germinación de esporas en portaobjetos contra Alternaria solani (Alt.), Sclerotinia fructícola (Scl.) y Botrytis cinerea (Botr.). La actividad bactericida se determinó en pruebas de dilución en serie contra el Staphylococcus aureus (Staph.) y la Escherichia coli (Esch.), y la actividad alguicida se determinó en pruebas de dilución en serie contra Chlorella pyrenoidosa



(Chlor.) y Phormidium inundatum (Phor.). Los compuestos se ensayaron también biológicamente con respecto a su capacidad para reprimir el moho suave en las uvas y la roña temprana en el apio. Los resultados de estas pruebas y el procedimiento se comentan más plenamente aquí a continuación.

Las pruebas de germinación de esporas se llevaron a cabo de acuerdo con el método descrito por la Sociedad Americana Fitopatológica, Comité de Normalización de Pruebas Fugicidas en Phytopathology 33, 627-632 (1943). Se prepararon suspensiones acuosas de los compuestos de este descubrimiento y de esporas de hongos para dar una serie de dosis que variasen en progresión geométrica. Se situaron 4 gotas de cada una de las suspensiones del compuesto activo además de esporas en portaobjetos de vidrio. Los porta-objetos de vidrio se incubaron en una cámara húmeda a unos 24°C durante unas 24 horas. El porcentaje de esporas inhibidas de germinar basado en una partida específica se trazó en papel probabilístico logarítmico y se obtuvieron las ED<sub>50</sub> en partes por millón (ppm) para los diferentes compuestos probados.

La actividad microbiológica de los compuestos de este descubrimiento se evaluó mediante una prueba de dilución en serie, que es una prueba normalizada conocida para aquellos versados en la técnica. La disolución en serie doble del compuesto en el campo de 1.000 ppm a 0,5 ppm se preparó en triticasa estéril en caldo de soja y se inoculó separadamente con Esch. y Staph. Después de 48 horas de incubación a 37°C se hicieron observaciones de la mínima concentración del compuesto que mostraba un efecto bacterios-



tático.

En forma similar se evaluó la actividad alguici-  
da mediante la prueba de dilución en serie. Se preparó una  
dilución en serie doble del compuesto en el campo de 10 ppm  
a 0,03 ppm en medio estéril de Allen y se inoculó separada-  
mente con Chlor. y Phor. Después de un periodo de incuba-  
ción de 7 días en un agitador de cultivos se hicieron ob-  
servaciones de la concentración mínima de los compuestos  
que mostraban efecto algastático.

La tabla I de la ED<sub>50</sub> en partes por millón (ppm)  
para las pruebas de esporas en portaobjeto para microscópio  
y las mínimas concentraciones en ppm. necesarias para el  
efecto algastático y bacteriostático.

8  
2  
4  
6  
8  
10



TABLE I

Structure	Algae (ppm - conc. algaestát- tica mir.)		Bacterias (ppm - conc. bacteriostát- tica mir.)		Ecol.	Intr.	Ecol.	Ecol.
	Alt.	10-50	10-50	1-10				
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \quad \text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$	>1000	10-50	10-50	1-10	>	10-50	10-50	1-10
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \quad \text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$	>1000	10-50	10-50	1-10	>	10-50	10-50	1-10
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO} \quad \text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$	<1	200	200	10-50	<	200	200	10-50
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \quad \text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$	>1000	>1000	>1000	>1000	>	>1000	>1000	>1000
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \quad \text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$	>1000	50-200	50-200	10-50	>	50-200	50-200	10-50
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO} \quad \text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$	50-200	10-50	10-50	10-50	>	10-50	10-50	10-50



5 En las pruebas usadas para evaluar el control del Plasmopara viticola, agente causante del moho suave de las uvas se cultivaron plantas semilleras de uvas o cortes vegetativos de la variedad Sylvaner Riesling a la etapa de 4-5 hojas. Se formaron dos composiciones de prueba con dosis de 0,12 % y 0,24 % de ingrediente activo (I.A.) y se pulverizaron en el follaje de las uvas. El ingrediente activo usado en las composiciones de prueba fue el cis-1,2-dicloro-bi-(p-tolilsulfinil)etileno. Las plantas tratadas se sometieron a lluvia. Después de que las plantas se hubieran secado fueron inoculadas con una suspensión de esporas del Plasmopara viticola. Se incubaron las plantas inoculadas a unos 70°C en una cámara húmeda durante unas 24 horas al objeto de que se desarrollasen los hongos. Se situaron entonces las plantas en una cámara iluminada en la que se producía niebla consistentemente a unos 22°C durante unos 5-7 días. Se hicieron entonces lecturas para el porcentaje de área de hoja infectada. La composición de prueba que contenía 0,12 % de I.A. produjo 97% de control del moho suave y la composición que contenía el 0,24 % de I.A. produjo el 99% del control del moho suave.

10  
15  
20  
25  
30 En las pruebas de roña temprana en el apio se inocularon transplantes de apio de un mes con hojas secas que estaban infectadas con el Cercospora apii. Al cabo de unos 10 días aparecieron lesiones en las hojas. Antes de ser infectados con el Cercospora apii dos de los transplantes fueron rociados por separado con composiciones de prueba que contenían 0,09 % de I.A. y 0,18% de I.A. cis-1,2-dicloro-1-(p-tolilsulfinil)-2-(p-tolil-sulfonyl)etileno pa-



31

ra determinar si se evitarían los hongos rociando al follaje nueve. Después de haber transcurrido 10 días se separó una hoja del tallo y se contaron las lesiones del tallo. El número medio de lesiones encontradas en los tallos infectados fueron contadas y comparadas con el número medio de lesiones encontradas en los tallos rociados para determinar el tanto por ciento de control. La composición de prueba que contenía 0,09 % de I.A. demostró un control del 44 % de la roña temprana y la composición que contenía el 0,18 % de I.A. demostró un 58% de control de la roña temprana.

Para ayudar a aquellos diestros en la técnica a practicar el presente descubrimiento se sugieren los siguientes procedimientos a modo de ilustración siendo las partes y porcentajes en peso a menos que se haya notado específicamente de otra forma.

1) Preparación del cis-1,2-dicloro-bi-(p-tolil-sulfinil)etileno.

A 10,0 g. (0,0293 moles) de cis-1,2-bi(p-tolil-mercapto)-1,2-dicloro-etileno disueltos en 200 ml. de cloroformo se añaden lentamente en porciones 12,5 g. (0,060 moles) de ácido m-cloro-perbenzoico al 85% durante un periodo de 30 minutos manteniéndose la temperatura a -40°C. Una vez que se ha complementado la adición se agita la lechada resultante durante unos 30 minutos más a -40°C y luego se calienta lentamente a -10°C durante un periodo de 60 minutos. Se separa el ácido m-clorobenzoico sólido por filtración y se añade el filtrado a 150 ml de benceno. Esta solución se lava con una solución diluída de NaOH y con agua. Se seca entonces sobre sulfato anhidro de magnesio



y se concentra. Se recrystaliza el concentrado en etanol para obtenerse 3,5 g (32 %) de un sólido incoloro, p.f. 185-7°C.

5 Análisis calculado:  $C_{16}H_{14}Cl_2O_2S_2$ : C, 51.48; H, 3.78; Cl, 19.00; S, 17.18. Encontrado: C, 51.57, H, 4.10, Cl, 18.86; S, 16.92.

2) Preparación del cis-1,2-dicloro-1(p-tolilsulfinil)-2-(p-tolilsulfonil)etileno

10 A 10,0 g (0,0293 moles) de cis-1,2-bi(p-tolilmercapto)-1,2-dicloroetileno disueltos en 200 ml de cloroformo se añaden lentamente en porciones 17,75 g (0,0918 moles) de ácido m-cloroperbenzoico al 85 % durante un periodo de 45 minutos manteniéndose la temperatura a -15°C mediante control de la proporción de adición y usando un baño de acetona y hielo seco. Una vez que la adición se ha terminado se agita la lechada resultante y se permite que se caliente lentamente hasta la temperatura ambiente durante la noche (16 horas). Se enfria la mezcla de reacción a unos 5°C en un baño de hielo y se separa por filtración el ácido m-clorobenzoico. Después de ser lavado con una solución diluida de NaOH y con agua se seca el filtrado con sulfato anhidro de magnesio y se concentra a un sólido incoloro. Se recrystaliza el sólido con etanol para obtener 5,5 g (48 %) de sólido incoloro p.f. 134-7°C. (de aprox. 25 95 % de pureza).

Análisis calculado:  $C_{16}H_{14}Cl_2O_3S_2$ : C, 49.36; H, 3.64; Cl, 18.21; S, 16.47; Encontrado: C, 50.34; H, 3.76; Cl, 17.97; S, 16.40.

30 3) Preparación del trans-1,2-dicloro-bi(p-tolilsulfinil) etileno.

A 12,0 g. (0,0352 moles) de trans-1,2-bi(p-tolil-



mercapto)-1,2-dicloro-etileno disueltos en 200 ml. de cloroformo se añaden lentamente en forma de porciones 15,7 g (0,77 moles) de ácido m-cloroperbenzoico al 85 % durante un periodo de 30 minutos manteniendo la temperatura a -40°C.

5 Cuando se ha finalizado la adición se agita la lechada resultante durante un periodo adicional de 30 minutos a -40°C y se calienta entonces lentamente hasta -10°C durante un periodo de 60 minutos. Se separa el ácido m-clorobenzoico sólido por filtración y se añade el filtrado a 150 ml. de

10 benceno. Esta solución se lava con solución diluida de NaOH y con agua. Se seca entonces sobre sulfato anhidro de magnesio y se concentra para obtener un sólido amarillo suave. El sólido así obtenido se recrystaliza en etanol para obtener 8,3 g. (63 %) de un sólido, p.f. 225-6°C.

15 Análisis calculado:  $C_{16}H_{14}Cl_2O_2S_2$ : C, 51.48, H, 3.78; Cl, 19.00; S, 17.18; Encontrado: C, 51.58; H, 3.86; Cl, 19.14; S, 17.09.

4) Preparación del trans-1,2-dicloro-1-(p-tolil-sulfinil)-2-(p-tolilsulfonil) etileno

20 A 10,0 g. (0,0293 moles) de trans-1,2-bi(p-tolil-mercapto)-1,2-dicloroetileno disueltos en 200 ml de cloroformo se añaden lentamente en forma de porciones 23,0 g (0,1125 moles) de ácido m-cloroperbenzoico al 85% durante un periodo de 45 minutos mientras que se mantiene la temperatura a -15°C mediante control de la proporción de adición y uso de un baño de acetona y hielo seco. Una vez finalizada la adición se agita la lechada resultante y se la permite que se caliente lentamente hasta la temperatura ambiente durante la noche (16 horas). Se enfría la mezcla de reacción a unos 0°C en un baño de hielo y se separa el ácido

30



m-clorobenzoico por filtración. El filtrado después de ser lavado con disolución de NaOH diluido y con agua se seca con sulfato anhidro de magnesio y se encuentra en un sólido incoloro. El sólido se recrystaliza con etanol para obtener un rendimiento del 46% de sólido incoloro p.f. 138-9°C. Análisis calculado: C H Cl O S : C,49.36; H, 3.64; Cl, 18.21; S, 16.47; Encontrado : C, 49.43; H, 3.54; Cl, 17.52; S, 16.20.

Debe entenderse que pueden hacerse cambios y variaciones sin salirse del espíritu y campo de este descubrimiento tal como se define por las reivindicaciones del apéndice.

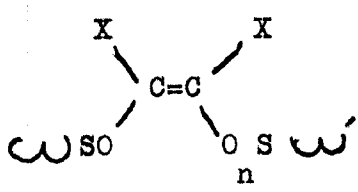
La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 13 de Julio de 1967, bajo el número 653.034, se acoge a los beneficios del Artículo 51, del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

=====

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

1.- Un método de preparar un composición biocida a base de un sulfinil etileno, mediante la combinación de un portador y un biocida, caracterizado porque un biocida que es un sulfinil etileno de fórmula



5 en donde n es 1 ó 2, y X es hidrógeno o un halógeno siempre que como mínimo una X sea un halógeno, y  $\omega$  y  $\omega'$  son cada una fenil, fenil metilado, fenil clorado, bencil, bencil clorado o naftil en forma cis o trans, es disuelto y dispersado en un vehículo líquido o es entremezclado con partículas de un vehículo sólido, añadiéndose dicho sulfenil etileno en la cantidad necesaria para formar una composición activa.

10 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque  $\omega$  y  $\omega'$  son cada una toliil.

15 3.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque n es 1.

20 4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el producto es cis-1,2-dicloro-1(p-tolilsulfinil)-2-(p-tolilsulfonil)etileno, trans-1,2-dicloro-1(p-tolil-sulfinil)-2-(p-tolilsulfonil)etileno, cis-1,2-dicloro-bi-(tolilsulfinil)etileno o trans-1,2-dicloro bi(tolilsulfinil)etileno.

25 5.- Un método de preparar una composición biocida a base de un sulfinil etileno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado



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

Madrid, 26.8.69  
P.A.

*[Handwritten signature]*

26  
8  
69

27.8.69

A.A.B.