

12 DI



359314

A-01-N

Núm. 359.314

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: NIPPON SODA COMPANY, LIMITED

Residencia: No. 4, 2-chome, Ohte-machi, Chiyoda-ku,
TOKYO - Japón

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE BIS-TIOUREIDO-BENCENOS"

Prioridades: de las solicitudes de patentes japonesas
No. 83295/1967 del 27 de Diciembre de 1967;
y No. 24528/1968 del 13 de Abril de 1.968.



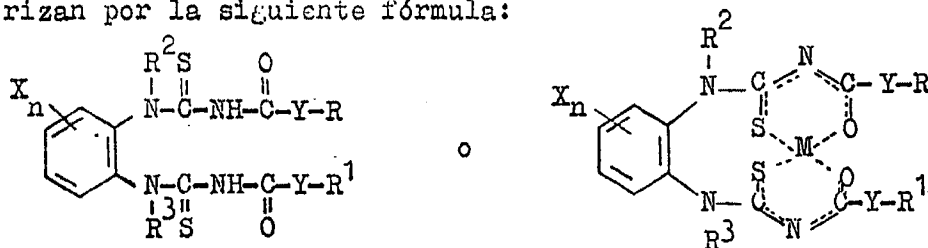
1

Esto invento se refiere a nuevos bis-tioureido-bencenos con enorme actividad fungicida y a un procedimiento para la preparaci3n de los mismos. M1s espec1ficamente, el invento se refiere a composiciones fungicidas que contienen uno o m1s de los nuevos compuestos y adem1s incluye los m1todos de combatir los hongos con las mismas composiciones.

5

Los nuevos compuestos del presente invento se caracterizan por la siguiente f3rmula:

10



15

(donde cada uno de los radicales R y R¹ representa alquilo de 1 a 12 1tomos de carbono sin ning1n sustituyente, alquilo de 1 a 2 1tomos de carbono sustituidos con hal3geno, metoxi o fenilo , alquenilo de 2 a 3 1tomos de carbono, alquinilo de 2 a 3 1tomos de carbono o arilo sin sustituir o sustituido con hal3geno, nitro o metilo; cada uno de los radicales R² y R³ representan hidr3geno o metilo; X representa hal3geno, nitro o metilo; n representa un n1mero entero de 0 a 3; Y representa ox1geno o azufre y M representa un 1tomo met1lico). Los compuestos presentan una enorme actividad fungicida contra varias enfermedades de las plantas, tales como enfermedad del a1mulo del arroz, antracnosis del pepino, manchas de las hojas de cercospora de la remolacha azucarera y enfermedad del tiz3n de la vaina del arroz. Una ventaja del invento es que estos compuestos presentan una toxicidad muy baja para los mam1feros.

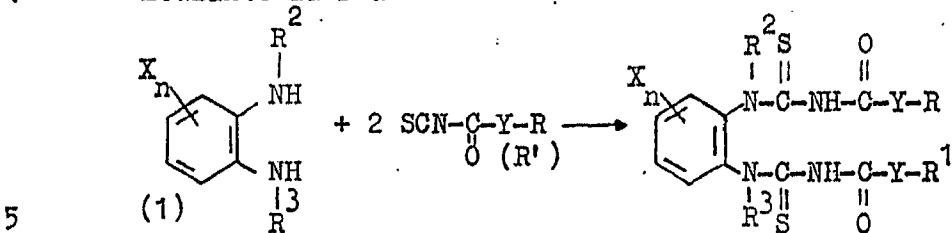
25

30

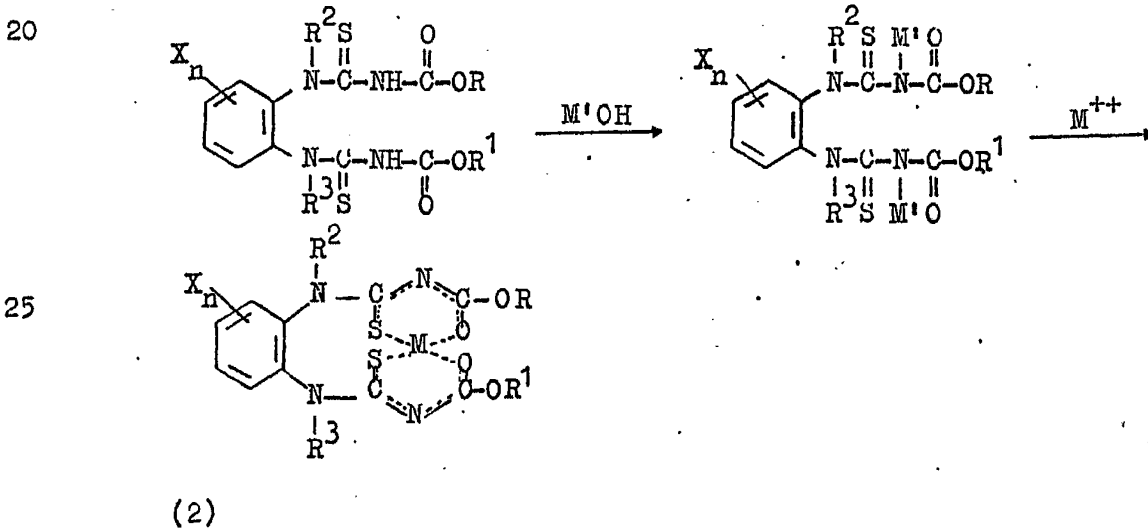
Los compuestos de este invento pueden ser preparados



1 mediante la reacción ilustrada a continuación:



La reacción de la ecuación (1) se lleva a cabo en un disolvente orgánico inerte tal como acetona, metil-etil-cetona, metanol, etanol, dioxano, acetonitrilo, benceno y tolueno, a una temperatura comprendida entre 0° y 150°C, preferiblemente entre 10° y 60°C, en general durante un período comprendido entre 10 minutos y una hora, pero ocasionalmente durante varias horas. Una vez completada la reacción, el compuesto se aísla de la mezcla de reacción empleando procedimientos conocidos, por ejemplo se enfría la mezcla de reacción o se añade sobre agua y el material precipitado se separa de la solución por filtración. También se puede separar el disolvente de la mezcla de reacción por destilación. Si es necesario, el compuesto preparado se purifica lavándolo con agua y recristalizándolo en un disolvente como acetona, metanol, etanol y dioxano.



30



1 La reacción de la ecuación (2) se lleva a cabo suavemente en
solución acuosa a la temperatura normal. Después de la reac-
ción, el material precipitado se separa de la solución por
5 procedimientos conocidos, tales como filtración, y el produc-
to puede obtenerse por lavado con agua y acetona caliente. La
reacción de la ecuación (2) se lleva a cabo preferiblemente
empleando sulfato o cloruro de cobre, calcio o bario.

Para facilitar la clara comprensión del invento, se
describen las siguientes realizaciones específicas preferidas:

10

EJEMPLO 1

1,2-Bis-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)-benceno (Compuesto 2)

15

Se agregan 59,0 g (0,54 moles) de éster etílico cloro-
fórmico sobre 54,4 g (0,50 moles) de tiocianato potásico en
300 ml de acetona, a la temperatura ambiente, con agitación y
la mezcla se calienta y se mantiene a una temperatura de 35-
45°C en un baño de agua durante una hora. A continuación, la
mezcla que contiene el isotiocianato de etoxicarbonilo obte-
nido se enfría y se mantiene a una temperatura de 10-20°C en
un baño de hielo, con agitación. Se dejan caer gota a gota
20 15,5 g (0,143 moles) de o-fenilendiamina sobre la mezcla, man-
teniendo una temperatura de 10-20°C, en baño de hielo y agua,
con agitación. A continuación, la mezcla de reacción se man-
tiene a la temperatura ambiente durante una hora y después se
deja en reposo para que precipite una gran cantidad de cristales.
25 Se filtra la mezcla de reacción y los cristales obteni-
dos se lavan con agua y se secan.

25

Se obtienen 47 g de cristales. Los cristales son de co-
lor amarillo pálido y tienen un punto de descomposición de
190-191°C. Por recristalización en acetona se obtienen unas
30 placas incoloras con un punto de descomposición de 194°C.

30



EJEMPLO 2

4-Nitro-1,2-bis-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)-benceno (Com-
puesto 7)

Se agregan 19,0 g (0,175 moles) de éster etílico clo-
rotórmico sobre 18,0 g (0,185 moles) de tiocianato potásico
en 150 ml de acetonitrilo, a la temperatura ambiente, con agi-
tación y la mezcla se calienta y mantiene a una temperatura
de 35-45°C en un baño de agua. Se añaden gota a gota 12,3 g
(0,08 moles) de 4-nitro-o-fenilendiamina a la mezcla que con-
tiene el isotiocianato de etoxicarbonilo obtenido, a una tem-
peratura de 20-30°C. La mezcla de reacción se calienta a re-
flujo durante una hora en baño de vapor. A continuación se en-
fría la mezcla de reacción y se agregan alrededor de 500 ml
de agua fría.

Se obtienen 33,0 g de cristales siguiendo un tratamien-
to similar al del Ejemplo 1. Por recristalización en acetona
se obtienen unas agujas de color amarillo claro con un punto
de descomposición de 205-206°C.

EJEMPLO 3

1,2-Bis-(3-(2-metoxi)-etoxicarbonil-2-tioureido)-benceno (Com-
puesto 11)

Se agregan 13,8 g (0,1 moles) de cloroformiato de 2-me-
toxietilo a 10,8 g (0,11 moles) de tiocianato potásico en 80
ml de acetona, a la temperatura ambiente, con agitación y la
mezcla se calienta y se mantiene a una temperatura de 40-45°C
durante una hora, en un baño de agua. Se dejan caer gota a go-
ta 4,0 g (0,037 moles) de o-fenilendiamina sobre la mezcla
que contiene el isotiocianato de 2-(metoxi)-etoxicarbonilo a
una temperatura de 10-20°C, en un baño de hielo y agua. Se
calienta a reflujo la mezcla de reacción durante una hora, en



1 baño de vapor. A continuación se enfría la mezcla de reacción
a la temperatura ambiente y se agregan alrededor de 300 ml de
agua.

5 Los 14,0 g del material obtenido se recristalizan en
acetona para obtener unas agujas incoloras con un punto de fu-
sión de 170-171°C.

EJEMPLO 4

1,2-Bis-(3-etiltiocarbonil-2-tioureido)-benceno (Compuesto 13)

10 Se agregan 8,7 g (0,07 moles) de éster etílico cloro-
fórmico sobre 7,8 g (0,08 moles) de tiocianato potásico en 60
ml de dioxano, a la temperatura ambiente, con agitación y la
mezcla se calienta y mantiene a una temperatura de 35-40°C du-
rante 30 minutos. Se dejan caer gota a gota 3,3 g (0,03 moles)
15 de o-fenilendiamina sobre la mezcla, a una temperatura de 10-
20°C. La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura am-
biente durante una hora, con agitación. A continuación se des-
tila el dioxano de la mezcla y se añaden al residuo alrededor
de 200 ml de agua.

20 Los 8 g de cristales de color amarillo claro obtenidos
se recristalizan en dioxano para obtener unos prismas incolo-
ros con un punto de descomposición de 191-192°C.

EJEMPLO 5

Sal de cobre de 1,2-bis-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)-benceno
(Compuesto 28)

25 Se añaden 59 g (0,16 moles) de 1,2-bis-(3-etoxicarbonil
-2-tioureido)-benceno a 13 g (0,32 moles) de sosa cáustica en
700 ml de agua, a unos 20°C, con agitación. La mezcla se agi-
ta durante 15 minutos y después se filtra. Sobre la mezcla
filtrada anterior se dejan caer, con agitación, 40 g (0,16 mo-
30 les) de sulfato cúprico cristalizado (CuSO₄·5H₂O) en 300 ml

354314

1 de agua. La mezcla de reacción se agita a la temperatura ambiente durante una hora y se filtra. El material obtenido se lava con agua y se seca a 50°C.

5 Se obtienen 67,5 g de polvo. El polvo es de color verde oscuro y tiene un punto de descomposición de 138-139°C. Se obtienen 44,5 g del polvo verde oscuro, con un punto de descomposición de 141-142°C, lavando tres veces con 200 ml de acetona caliente.

EJEMPLO 6

10 Sal cálcica de 1,2-bis-(3-ctoxicarbonil-2-tioureido)-benceno
(Compuesto 26)

15 Se obtienen 67,5 g de polvo siguiendo un procedimiento similar al del Ejemplo 5, a excepción de que se emplean 20,5 g (0,18 moles) de cloruro cálcico cristalizado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 200 ml de agua en lugar de 40 g (0,16 moles) de sulfato cáprico cristalizado en 300 ml de agua. El polvo es incoloro y tiene un punto de descomposición de 176-177°C. Lavando tres veces con 200 ml de acetona caliente se obtienen 60 g del polvo incoloro con un punto de descomposición de 169-171°C.

20 En la Tabla I se encuentran algunos compuestos típicos del presente invento.

25 Estos compuestos típicos de la Tabla I incluyen simplemente algunos de los compuestos del presente invento, de forma que el alcance del mismo no se limita solamente a dichos compuestos.

TABLA I

Núm. del compuesto	Fórmula estructural	Aspecto	Punto de fusión o descomposición (d) (°C)
5		prismas incoloros	181,5-182,5(d)
2		placas incoloras	195 (d)
10		polvo incoloro	205-206 (d)
15		tabletas amarillo pálido	197-198 (a)
20		polvo ama- rillo pálido	175-176 (a)
6		polvo ama- rillo pálido	170,5-171,5(a)
25		placas ama- rillo cla- ro	205-205,5(a)
20		escamas cas- taño claro	206-207(a)



1 TABLA I (cont.)

Núm. del compuesto	Fórmula estructural	Aspecto	Punto de fusión o descomposición (d) (°C)
5	<chem>CCOC(=O)NC(=S)Nc1c(Cl)c(Cl)cc1NC(=O)NC(=S)N</chem>	polvo cas- taño claro	180-181
10	<chem>COC(=O)NC(=S)Nc1ccccc1NC(=O)NC(=S)NCOc2ccccc2</chem>	prismas incoloros	171-172
10	<chem>CCOC(=O)NC(=S)Nc1ccccc1NC(=O)NC(=S)NCOCCOC</chem>	agujas incoloras	170,5-171,5
15	<chem>ClCC(=O)NC(=S)Nc1ccccc1NC(=O)NC(=S)NCCCl</chem>	placas incoloras	181-182(d)
20	<chem>CCSC(=O)NC(=S)Nc1ccccc1NC(=O)NC(=S)NCCS</chem>	prismas incoloros	191-192(d)
14	<chem>CCCCCCCCCCCC(=O)NC(=S)Nc1ccccc1NC(=O)NC(=S)NCCCCCCCCCCC</chem>	agujas incoloras	122-123,5(d)
25	<chem>C=CC(=O)NC(=S)Nc1ccccc1NC(=O)NC(=S)NCC=C</chem>	hojuelas incoloras	166-167
30	<chem>C#CC(=O)NC(=S)Nc1ccccc1NC(=O)NC(=S)NCC#C</chem>	placas cas- taño claro	172-173(d)



1

TABLA I (cont.)

Núm. del compuesto	Fórmula estructural	Aspecto	Punto de fusión o descomposición (d) (°C)
5 17		polvo blanco	193 (d)
10 18		polvo amarillo	186 (d)
19		cristales incoloros	191-192(d)
15 20		cristales incoloros	199-200(d)
20 21		polvo amarillo	191-192(d)
22		polvo amarillo	180 (d)
25 23		placas amarillo pálido	176-177(d)
30 24		aceite	



TABLA I (cont.)

Núm. del compuesto	Fórmula estructural	Aspecto	Punto de fusión o descomposición (d) (°C)
5		placas incoloras	177-178(d)
10		polvo incoloro	178-180(a)
27		polvo ama- rillo cla- ro	>310
15		polvo ver- de oscuro	138-139(d)
20		polvo ver- de oscuro	158 (d)
30		polvo ver- de oscuro	300 (d)
25		polvo ver- de oscuro	



TABLA I (cont.)

Núm. del compuesto	Fórmula molecular	Análisis para			
		C(%)	H(%)	N(%)	
1	$C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$	42,35 (42,10)	4,46 (4,09)	16,70 (16,35)	
5	2	$C_{14}H_{18}N_4O_4S_2$	45,35 (45,41)	5,08 (4,85)	14,90 (15,19)
	3	$C_{16}H_{22}N_4O_4S_2$	48,40 (48,24)	5,72 (5,53)	13,87 (14,07)
	4	$C_{18}H_{26}N_4O_4S_2$	50,70 (50,70)	6,35 (6,10)	13,35 (13,15)
10	5	$C_{15}H_{20}N_4O_4S_2$	46,70 (46,88)	5,32 (5,22)	14,30 (14,58)
	6	$C_{14}H_{17}ClN_4O_4S_2$	41,70 (41,53)	4,57 (4,20)	13,75 (13,84)
	7	$C_{14}H_{17}N_5O_6S_2$	40,20 (40,48)	4,16 (4,10)	16,70 (16,87)
15	8	$C_{14}H_{16}Cl_2N_4O_4S_2$	38,31 (38,27)	3,71 (3,67)	12,68 (12,75)
	9	$C_{14}H_{15}Cl_3N_4O_4S_2$	35,53 (35,49)	3,11 (3,19)	11,91 (11,83)
	10	$C_{24}H_{22}N_4O_4S_2$	58,45 (58,30)	4,50 (4,45)	11,40 (11,33)
	11	$C_{16}H_{22}N_4O_6S_2$	44,58 (44,70)	5,23 (5,12)	12,90 (13,02)
20	12	$C_{14}H_{16}Cl_2N_4O_4S_2$	38,40 (38,25)	3,45 (3,64)	12,63 (12,75)
	13	$C_{14}H_{18}N_4O_2S_4$	41,68 (41,80)	4,38 (4,48)	13,80 (13,94)
	14	$C_{34}H_{58}N_4O_2S_4$	59,50 (59,82)	8,43 (8,50)	8,02 (8,21)
25	15	$C_{16}H_{18}N_4O_4S_2$	48,82 (48,77)	4,59 (4,61)	14,29 (14,22)
	16	$C_{16}H_{14}N_4O_4S_2$	49,36 (49,27)	3,58 (3,62)	14,42 (14,37)
	17	$C_{22}H_{16}Cl_2N_4O_4S_2$	49,42 (49,35)	2,99 (3,01)	10,51 (10,46)
30	18	$C_{22}H_{16}N_6O_8S_2$	47,61 (47,48)	3,02 (2,90)	15,28 (15,10)



TABLA I (cont.)

Núm. del compuesto	Fórmula molecular	Análisis para		
		C(%)	H(%)	N(%)
19	$C_{24}H_{21}ClN_4O_4S_2$	54,51 (54,48)	3,92 (4,00)	10,60 (10,59)
20	$C_{23}H_{18}Cl_2N_4O_4S_2$	50,41 (50,27)	3,19 (3,30)	10,35 (10,20)
21	$C_{30}H_{22}N_4O_4S_2$	63,60 (63,59)	4,05 (3,91)	10,06 (9,89)
22	$C_{30}H_{21}N_5O_6S_2$	59,03 (58,91)	3,51 (3,46)	11,39 (11,45)
23	$C_{15}H_{20}N_4O_4S_2$	46,91 (46,87)	5,19 (5,25)	14,53 (14,58)
24	$C_{16}H_{22}N_4O_4S_2$	48,02 (48,24)	5,39 (5,57)	14,09 (14,06)
25	$C_{13}H_{16}N_4O_4S_2$	43,65 (43,81)	4,61 (4,52)	15,58 (15,72)
26	$C_{14}H_{16}CaN_4O_4S_2$	41,25 (41,21)	4,05 (3,95)	13,67 (13,73)
27	$C_{14}H_{16}BaN_4O_4S_2$	33,35 (33,27)	3,02 (3,19)	11,21 (11,09)
28	$C_{14}H_{16}CuN_4O_4S_2$	39,02 (38,97)	3,64 (3,74)	13,04 (12,99)
29	$C_{15}H_{18}CuN_4O_4S_2$	40,52 (40,39)	3,99 (4,07)	12,73 (12,56)
30	$C_{14}H_{15}CuN_5O_6S_2$	35,29 (35,25)	3,08 (3,17)	14,72 (14,68)
31	$C_{14}H_{15}ClCuN_4O_4S_2$	36,12 (36,05)	3,31 (3,24)	12,16 (12,01)

Los compuestos dados en la Tabla I poseen una actividad fungicida muy superior a la de los compuestos conocidos.

En este invento, generalmente se aplica una cantidad pequeña pero efectiva de los compuestos a la superficie de las plantas por pulverización, inundación y espolvoreo, para proteger o controlar los microbios y enfermedades. Las concentraciones de los ingredientes activos de las composiciones



1 fungicidas de este invento varían con el tipo de formulación
y, por ejemplo, se utilizan en un intervalo de 10 a 80 % en
20 peso, preferiblemente de 20 a 60 % en peso, en los polvos mo-
jables; de 10 a 70 % en peso, preferiblemente de 10 a 50 % en
5 peso, en los concentrados emulsionables; y de 0,5 a 10 % en
peso, preferiblemente de 1 a 5 % en peso, en las formulacio-
nes en polvo fino. En las formulaciones citadas de la composi-
ción pueden emplearse adecuadamente agentes o materiales auxi-
10 liares, por ejemplo polvos minerales inertes como arcilla,
talco y tierra de diatomáceas, agentes dispersantes como lig-
ninsulfonato sódico y caseína y agentes humectantes como al-
quilarilsulfonato y polioxietilen-alquifenol, de acuerdo con
el tipo de formulación, para combatir los hongos y bacterias.
Además, la composición puede ser aplicada como mezcla con
15 otros fungicidas, insecticidas, acaricidas, reguladores del
crecimiento de las plantas y fertilizantes.

A continuación se ilustran algunos ejemplos no limita-
tivos de composiciones fungicidas:

EJEMPLO 7

Polvo mojable

	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 2	30
Alquilsulfonato sódico	5
Tierra de diatomáceas	65

25 Estos ingredientes se mezclan y se micronizan en un
pulverizador de chorro hasta un tamaño de partícula de 10-20
micras. En la práctica, la mezcla micronizada se diluye has-
ta una concentración de 0,01 a 0,05 % de ingrediente activo,
con agua. La suspensión se aplica por pulverización o por
30 riego por inundación.



EJEMPLO 8

Concentrado emulsionable

1

5

	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 23	10
Xileno	45
Ciclohexanona	39
Fenilpolioxietileno	6

10

Estos ingredientes se mezclan y disuelven. En la práctica, la solución se diluye con agua hasta una concentración de 0,01 a 0,05 % de ingrediente activo y esta suspensión se pulveriza o se utiliza para regar por inundación.

EJEMPLO 9

Formulación en polvo fino

15

	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 5	2
Talco	98

20

Estos ingredientes se mezclan y se trituran hasta formar un polvo fino. La formulación en polvo se aplica generalmente como polvo de espolvoreo a razón de 3 a 5 kg por cada 10 áreas.

En los Ejemplos 7-9 no se pretende limitar los agentes emulsionantes, humectantes o dispersantes, vehículos y disolventes a los descritos a título de ilustración.

25

Con respecto a la toxicidad para los mamíferos de un compuesto típico, por ejemplo la del compuesto 2 de la Tabla I es de 15.000 mg/kg y la del compuesto 1 es de hasta 3.000 mg/kg, como valor DL₅₀ de orden agudo en ratones.

30

Los efectos fungicidas superiores de los nuevos compuestos de este invento están claramente ilustrados en las pruebas siguientes.



1 Prueba 1. Ensayo para el control de la enfermedad del añublo en el arroz

5 El compuesto a ensayar fue aplicado en forma de solución diluída en agua del polvo mojable preparado de acuerdo con el método del Ejemplo 7. Unas plantas de arroz cultivadas en macetas hasta la fase de tres hojitas fueron pulverizadas a razón de 25 cc/maceta con soluciones de los productos de prueba. Un día más tarde, las plantas fueron inoculadas con una suspensión de esporas del hongo del añublo del arroz, Piricularia oryzae, y se mantuvieron en condiciones de incubación (a 26°C y alrededor de 100 % de humedad relativa) en una cabina húmeda, durante 24 horas. Después las plantas se trasladaron al banco de un invernadero. Diez días después de la incubación se examinaron el número de lesiones por maceta y la evaluación del porcentaje de control de la enfermedad se basó en el porcentaje de lesiones producidas sobre el patrón sin tratar. Los resultados están indicados en la Tabla II.

TABLA II

20	Compuesto nº	Concentración de ingrediente activo (γ/ml)	Número medio de lesiones por maceta	Valor del control %	Fitotoxicidad
	2	500	2,5	97,5	nula
	5	300	1,0	99	"
	8	500	3,5	96,5	"
	9	"	0,0	100	"
25	11	"	12,5	87,4	"
	12	"	3,0	97	"
	13	"	16,0	83,8	"
	14	"	1,0	99	"
	15	"	4,0	96	"
30	16	"	0,5	99,5	"



Compuesto nº	Concentración de ingrediente activo (/ml)	Número medio de lesiones por maceta	Valor del control %	Fitotoxicidad
26	500	0	100	nula
27	"	0	100	"
28	"	0	100	"
Alcohol pentaclorobencílico	"	4,0	96,0	"
Patrón	-	99,5	0	-

10 Prueba 2. Ensayo para el control de la antracnosis del pepino

15 Unas plantas de pepino en macetas, cultivadas hasta la fase de tres hojitas, se pulverizaron a razón de 50 ml por cada 3 plantas con una solución diluida con agua del polvo mo-
 20 jable preparado por el método del ejemplo 7. Un día más tarde, las plantas se inocularon con una suspensión de esporas del hongo de la antracnosis del pepino, Colletotrichum lagenarium, y se mantuvieron en condiciones de incubación (a 26°C y alrededor del 100 % de humedad relativa) en una cámara húme-
 25 da, durante 20 horas. A continuación las plantas se trasladaron a un banco de invernadero. Siete días después de la incubación se contaron el número medio de lesiones por hoja y la evaluación del porcentaje de control de la enfermedad se basó en el porcentaje de lesiones producidas en el patrón sin tratar. Los resultados están indicados en la Tabla III.



TABLA III

<u>Compues</u> <u>to nº</u>	<u>Concentración</u> <u>de ingrediente</u> <u>activo (γ/ml)</u>	<u>Número medio</u> <u>de lesiones</u> <u>por meceta</u>	<u>Valor del</u> <u>control %</u>	<u>Fitotoxici</u> <u>dad</u>
1	300	8,2	97,3	nula
5	2	0,0	100	"
	3	10,5	96,7	"
	26	0,0	100	"
	27	0,0	100	"
	28	0,0	100	"

10 Prueba 3. Ensayo en el campo para el control de las manchas de las hojas de cercospora en la remolacha azucarera

15 Esta prueba se llevó a cabo en un intento de determinar el efecto de inhibición del desarrollo de las manchas causadas por Cercospora en las hojas de la remolacha azucarera, por pulverización del follaje. El campo se distribuyó en forma de bloques al azar, con cuatro parcelas repetidas de cada tratamiento, de 25 m² cada parcela. Las pulverizaciones diluidas se aplicaron a razón de 100 litros por cada 10 áreas, como aplicación única después de aparecer en las hojas una infección incipiente. Un mes después de la pulverización, se tomaron datos sobre la enfermedad contando las hojas infectadas en 50-60 remolachas azucareras elegidas al azar en cada parcela y la gravedad de las manchas de las hojas se clasificó siguiendo una escala de 0 a 5 en la que 0 significaba ninguna mancha y 5 que la mayoría de las hojas estaban muertas a causa de la enfermedad. Los resultados están indicados en la Tabla IV.

25



1968

TABLA IV

Composiciones	Relación de dilución con agua para pulverizaciones	Clasificación de la enfermedad	
		En el momento de la pulverización	Un mes después de pulverizar
Polvo mojable conteniendo 25 % de compuesto 2	1 a 250	0,65	0,97
Polvo mojable ATFE (actividad 20 %)	1 a 1000	0,77	2,71
Patrón	-	0,70	4,61

10

Nota: ATFE = Acetato de trifenilostañio

Prueba 4. Ensayo para el control de la enfermedad del tizón de la vaina del arroz

15

Los compuestos de prueba se aplicaron en forma de solución diluída con agua del polvo mojable preparado por el método del Ejemplo 7. Unas plantas de arroz en macetas (24-25 plantas por cada maceta), cultivadas hasta la fase de 5 hojitas, se pulverizaron a razón de 25 cc/maceta con solución del material de prueba. Dos días más tarde se inocularon las plantas con micelio del hongo del tizón de la vaina del

20

arroz, Corticium sasaki, desarrollado en un medio de cultivo. Las plantas se trasladaron a una cabina húmeda y se mantuvieron en condiciones de incubación (a 25-30°C y 100 % de humedad relativa) durante dos días. Transcurrido este tiempo, las plantas se pasaron a un banco de invernadero. Ocho días después de la incubación se examinó el número de plantas infectadas en cada maceta de prueba y los datos se registraron como grado de infección en una escala de 0 = no infectadas;

25

1 = hasta 5 plantas infectadas por maceta; 2 = 6-15 plantas infectadas por maceta; 3 = 16 o más plantas infectadas por maceta. Los resultados están indicados en la Tabla V.

30



1

TABLA V

<u>Compues</u> <u>to n°</u>	<u>Concentración de ingre</u> <u>diente activo (γ/ml)</u>	<u>Grado de infec</u> <u>ción</u>	<u>Fitotoxici</u> <u>dad</u>	
	1	500	0,00	nula
	2	"	0,00	"
5	3	"	0,00	"
	4	"	0,50	"
	5	"	0,30	"
	6	"	0,30	"
10	10	"	0,50	"
	19	"	1,00	"
	23	"	0,80	"
	24	"	0,50	"
	26	"	0,50	"
	27	"	0,25	"
15	28	"	0,25	"
	Neo-asozina	43,3	1,00	"
	Patrón	-	3,00	-

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
recaerá sobre las siguientes:

20

25

30

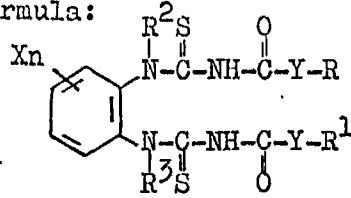


REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la producción de bis-tiourei
do-bencenos de fórmula:

5

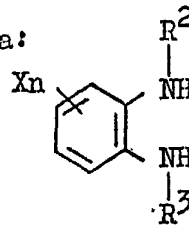


10

donde cada uno de los radicales R y R¹ representan alquilo de
 1 a 12 átomos de carbono sin ningún sustituyente, alquilo de
 1 a 2 átomos de carbono sustituido con halógeno, metoxi o feni
 lo, alqueniilo de 2 a 3 átomos de carbono, alquinilo de 2 a 3
 átomos de carbono o arilo sin sustituir o sustituido con haló-
 geno, nitro o metilo; cada uno de los radicales R² y R³ repro-
 senta hidrógeno o metilo; X representa halógeno, nitro o meti-
 lo; n representa un número entero de 0 a 3; Y representa oxígeno
 o azufre; cuyo procedimiento consiste en hacer reaccio-

15

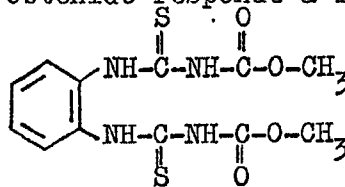
nar un compuesto de fórmula:



20

con $\text{SCN}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{R}(\text{R}^1)$

25

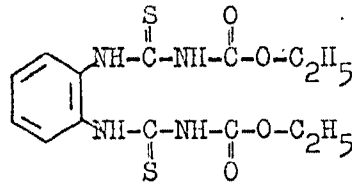


30

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el
 que el compuesto obtenido responde a la fórmula:

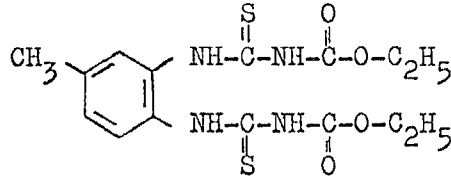


1



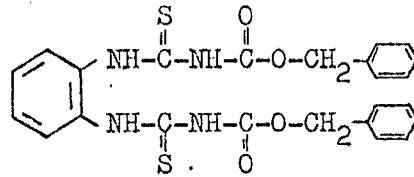
5

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:



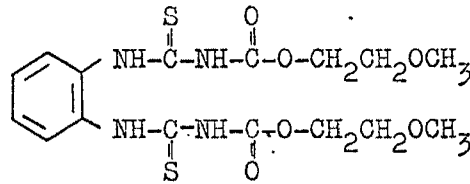
10

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:



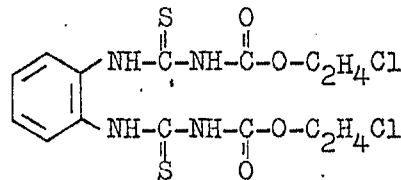
15

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:



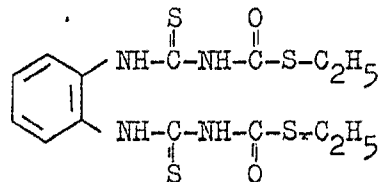
20

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:



25

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:

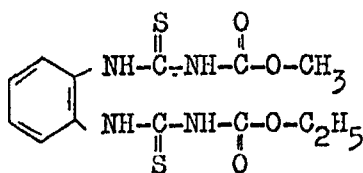


30

9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:

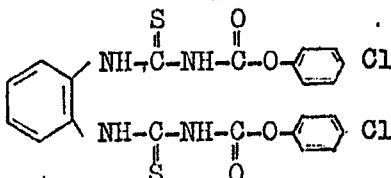


1



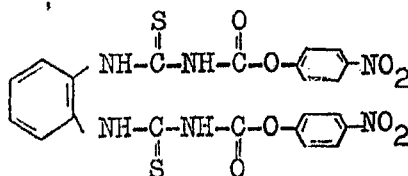
5

10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:



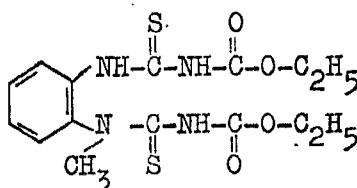
10

11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:



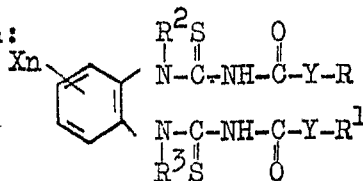
15

12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:



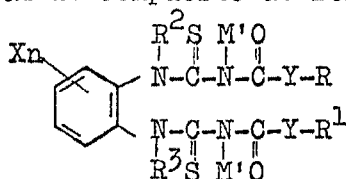
20

13. Un procedimiento para la producción de bis-tio-ureido-bencenos de acuerdo con la Reivindicación 1, que comprende además las etapas adicionales de convertir el compuesto de fórmula:



25

donde R, R¹, R², R³, X, n e Y tienen el significado dado anteriormente, en un compuesto de fórmula:



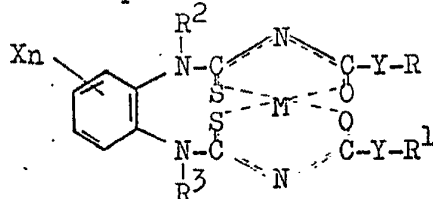
30



1

donde R, R¹, R², R³, X, n e Y tienen el significado dado anteriormente y M' representa un metal alcalino y después hacer reaccionar este último compuesto con una sal metálica para obtener un compuesto de fórmula:

5



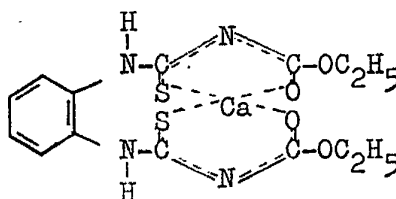
10

donde R, R¹, R², R³, X, n e Y tienen el significado dado anteriormente y M representa un átomo metálico.

14. Un procedimiento según la Reivindicación 13, en el que M representa cobre, calcio o bario.

15. Un procedimiento según la Reivindicación 13, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:

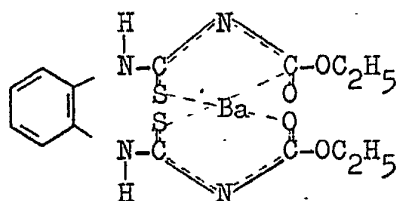
15



20

16. Un procedimiento según la Reivindicación 13, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:

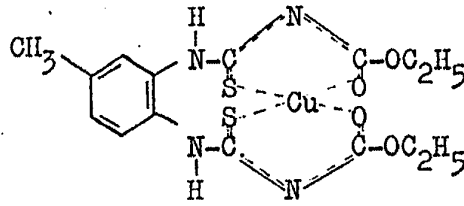
25



17. Un procedimiento según la Reivindicación 13, en el que el compuesto obtenido responde a la fórmula:

30

18



18. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE BIS-TIOUREIDO-BENCENOS"
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticinco páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 octubre 1.968

BERNARDO UNGRIA
P.P.

1

5

10

15

20

25

30