

361650

19 D



INDUSTRIAL	
REGISTRACION S.R.L.	
CLASE C	07
CLASE C	

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en l Berlin
65 Müllerstrasse 170-172 y 4619 Bergkamen
Waldstrasse 14 (Alemania); por: "PROCEDI-
MIENTO DE PREPARACION DE UN NUEVO MEDIO
FUNGICIDA Y FUNGISTATICO".

El presente invento se refiere a un procedimiento de
preparación de un nuevo medio fungicida y fungistático conteniendo
sustancias activas a base de ácidos N-(dialquilaminoalquil)-ditio-
carbámicos.

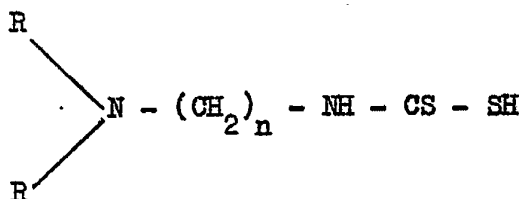
5. Las sustancias activas fungicidas a base de ácidos N-
(dialquil-aminoalquil)-ditiocarbámicos son ya conocidas (cfr. pa-
tente portuguesa núm. 33.866).

10. En la bibliografía ya conocida ni se mencionan para nada
las sustancias activas que se describen en el presente invento,
ni se hace referencia a que estas sustancias activas ocupan un
puesto destacado en cuanto a su efecto fungicida o a sus propieda-
des toxicológicas.



El presente invento se propuso la tarea de crear un medio, cuyas sustancias activas tuviesen frente a los hongos perjudiciales para las plantas mejor actividad y al mismo tiempo que fuese menos tóxicas para los animales de sangre caliente, que las sustancias activas de constitución análoga que se conocen hasta ahora para el mismo fin.

Esta tarea se soluciona utilizando un medio a base de ácidos N-(dialquilaminoalquil)-ditiocarbámicos, el cual está caracterizado por un contenido de por lo menos un compuesto de la fórmula general



en la que los restos R son iguales y, siempre que n represente 2, significan metilo o etilo y, siempre que n = 3, metilo.

Los compuestos que se utilizan según el invento son, por ejemplo

- Acido N-(β-dimetilaminoetil)-ditiocarbámico
- Acido N-(β-dietilaminoetil)-ditiocarbámico
- Acido N-(γ-dimetilaminopropil)-ditiocarbámico.

Si se quiere, las sustancias activas se pueden emplear también en forma de sus sales con cualquier base inorgánica, aunque son posibles disminuciones del efecto en comparación con la aplicación de los ácidos libres.



Los medios que contienen estas sustancias activas se distinguen sorprendentemente por un efecto fungicida mejor que el de las sustancias activas conocidas, como demuestran los resultados de ensayo que se citan más abajo. En cuanto al efecto fungicida no sólo superan a las sustancias activas de constitución análoga, sino también a los compuestos organomercúricos así como a medios a base de cinc-etilen-bis-ditiocarbamato (ZINEB), N-triclorometiltiotetrahidroftalimida (CAPTAN) y tetrametiltiuramida sulfuro (TMED). Por lo tanto, con los medios sugeridos por el invento, aplicados en cantidades más pequeñas que hasta ahora, es posible combatir principalmente hongos fitopatógenos y hongos parásitos de las semillas.

Así se combate, por ejemplo, el moho blanco del centeno, la helmintosporiosis gramínea de la cebada, el tizón del trigo, el mildiu de la calabaza y el moho gris, etc., para citar sólo unos cuantos campos de aplicación.

Por lo tanto, los medios en cuestión pueden aplicarse tanto a la agricultura como en jardinería, de preferencia para el tratamiento de simientos, tratamiento de hileras sembradas, para el tratamiento corriente del suelo o para riego de las plantas.

Las sustancias activas tienen además la ventaja de su muy reducida toxicidad para los animales de sangre caliente, la cual es muy inferior que la toxicidad de las sustancias activas análogas conocidas y de los compuestos organo-mercúricos. En la tabla siguiente se indican los valores LD₅₀ per os que fueron determinados según Litchfield y Wilcoxon.



Preparado	LD ₅₀ rata
Acido N-(β -dietilaminoetil)-ditiocarbámico	>4000 mg/kg
Acido N-(β -dimetilaminoetil)-ditiocarbámico	1500 mg/kg
Acido N-(γ -dimetilaminopropil)-ditiocarbámico	875 mg/kg
5. Acido N-(γ -dietilaminopropil)-ditiocarbámico (conforme a la patente portuguesa num. 33.866)	1000 mg/kg
Compuesto organo-mercúrico (silicato metoxietil-mercúrico)	20-100 mg/kg

La toxicidad de los medios es por tanto muy pequeña, lo cual representa un extraordinario avance técnico.

10. Los medios a utilizar según la idea del invento pueden contener las sustancias activas solas o mezcladas entre sí, y si interesa pueden emplearse juntamente con otros productos antiparasitarios o fungicidas agrícolas, por ejemplo, con insecticidas o nematocidas cuando interesa combatir al mismo tiempo estos u otros parásitos, o con fungicidas con el fin de ampliar el espectro de acción. La aplicación se hace convenientemente en polvo, producto para esparcir, granulado, solución, emulsión o suspensión, etc., añadiendo sustancias de soporte o agentes diluyentes sólidos y/o líquidos y, en caso dado, agentes adherentes, humectantes, emulsionantes y/o dispersantes. Asimismo es posible el empleo en forma de sus soluciones acuosas.

15. Sustancias de soporte líquidas apropiadas son agua, aceites minerales u otros disolventes orgánicos, como por ejemplo, xilol, clorobenzol, ciclohexanol, ciclohexanona, dioxano, acetoni-
25. trilo, acetato de etilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etc.

Como sustancias de soporte apropiadas puede emplearse cal, arcilla rojiza y otras arcillas, caolín, greda, talco así como ácido silícico natural o sintético.



Entre las sustancias surfactivas pueden citarse: por ejemplo, sales de ácidos lignisulfónicos, sales de ácidos benzol-sulfónicos alcoholados, amidas de ácido sulfonadas y sus sales, aminas polietóxiladas y alcoholes.

5. Si las sustancias activas han de ser empleadas para el tratamiento de simiente se pueden mezclar también materias colorantes, por ejemplo, neofuchsina, etc. para dar a la simiente desinfectada una tonalidad por la que sea claramente visible.

10. La parte de sustancia(s) activa(s) en el producto puede variar dentro de amplios límites, dependiendo aquí la exacta concentración de la sustancia activa empleada para los medios en cuestión principalmente de la cantidad en la que hay que utilizar estos últimos para el tratamiento del suelo o de la simiente, etc. Los medios contienen por ejemplo entre 1 y 80 por ciento en peso aproximadamente, de preferencia entre 20 y 50 por ciento en peso aproximadamente de sustancia activa y como un 99 a 20 por ciento en peso de sustancias de soporte líquidas o sólidas así como, en caso dado, hasta el 20 por ciento en peso de sustancias surfactivas. La elaboración de las distintas formas de preparados se hace como de costumbre, por ejemplo, por el procedimiento de molienda o de mezcla.

20. Para favorecer el crecimiento de la semilla, los medios se echan como de costumbre, antes de la siembra, directamente sobre la semilla o, durante la siembra, en el surco de siembra (denominado sembrado en hilera). En este tratamiento del suelo, es conveniente echar los medios en las capas superiores de la tierra hasta una profundidad de unos 20 cm, por ejemplo, por fresado.

25. Los compuestos contenidos en el medio como sustancias activas son ya conocidos - menos uno - y se les puede preparar



por métodos también conocidos. La nueva sustancia activa, el ácido N-(β-dimetilaminoetil)-ditiocarbámico, se puede preparar, lo mismo que las que ya se conocen, por el método siguiente:

5. A una solución de 0,2 moles de una dialquilaminoalquilamina en 100 ml de éter se añaden lentamente a gotas, agitando simultáneamente a temperatura ambiente 0,2 moles de sulfuro de carbono en 100 ml de éter. Se continúa removiendo durante 60 minutos, se aspira, se lava con éter y se seca. Los rendimientos oscilan entre 90 y 100 % del teórico.

10. El ácido N-(β-dimetilaminoetil)-ditiocarbámico preparado por este método tiene un punto de fusión de 158°C bajo descomposición. Las constantes de los otros compuestos son las siguientes:

Acido N-(γ-dimetilaminopropil)-ditiocarbámico p. f. 161°C descomp.

15. Acido N-(β-dietilaminoetil)-ditiocarbámico p.f. 149°C descomp.

Los siguientes ejemplos explican el efecto y empleo de los medios de la presente solicitud. Como mediodo comparación se emplearon preparados a base de ácido N-(γ-dietilaminopropil)-ditiocarbámico (conforme a la patente portuguesa núm. 33.866) así como silicato metoxietil-mercúrico, azufre, Zineb, Captan y TMTD.

20.

EJEMPLO 1

Fusarium nivale - Moho blanco del centeno

25. Una simiente contaminada naturalmente se mezcló con los preparados que se querían probar, se metió en la tierra y se la expuso a temperaturas de 5 a 10°C. La valoración se hizo después de 3 a 6 semanas, de acuerdo con la intensidad del ataque de la simiente existente. Los preparados ensayados contenían 50 % de sustan-



cia activa y, el medio de comparación 6,4 % de sustancia activa. El resto se componía de aditivos, como los que se emplean corrientemente para los agentes de desinfección, por ejemplo, caolín, talco, greda, colorante y aceite.

5.	Preparado	% ataque después de la desinfección con 100 g de sustancia activa /100 kg
	Acido N-(β -dietilaminoetil)-ditiocarbámico	4
	Acido N-(γ -dietilaminopropil)-ditiocarbámico	20
10.	Silicato metoxietil-mercúrico	58
	C o n t r o l	84

EJEMPLO 2

Tilletia caries - Tizón del trigo

- En un ensayo de laboratorio, las simientes de trigo sano
15. fueron contaminadas con 2 g de esporas de tilletia por 1 kg de trigo. Después de mezclar bien las semillas con los preparados que se iban a ensayar, se metieron los granos en cápsulas de Petri con la barba hacia abajo en barro en suspensión, secado, pero todavía blando y se conservaron a 10 - 12°C. Después de 6 días
20. se sacaron los granos, se examinaron los agujeros para comprobar la germinación de las esporas de tilletia y se determinó la germinación porcentual. La composición del preparado correspondía a la del ejemplo 1.



Crecimiento de esporas en
% con 20 g de sustancia
activa/ 100 kg

Preparado	
5. Acido N-(β -dietilamino-etil)-ditiocarbámico	5,0
Acido N-(γ -dietilaminopropil)-ditiocarbámico	7,5
Silicato metoxietil-mercúrico	7,5
C o n t r o l	14,0

EJEMPLO 3

Helminthosporium gramineum - Helminthosporiosis

10. gramínea
de la cebada

Una simiente contaminada naturalmente se mezcló bien con los preparados que se querían probar, luego se la puso en tierra y se la conservó a una temperatura de 5 a 10°C. Después de 3 a 4 semanas se pudo comprobar el ataque porcentual a base de las primeras hojas enfermas. La composición de los preparados correspondían a la del ejemplo 1.

20. Preparado	% ataque con ... g de sus- tancia activa /100 kg
	25 10
Acido N-(β -dietilaminoetil)-ditiocarbámico	0 0
Acido N-(γ -dietilaminopropil)-ditiocarbámico	0,2 2,3
Silicato metoxietil-mercúrico	0,8 1,5
C o n t r o l	17 17

19 DIC.



EJEMPLO 4

Erysiphe cichoracearum - Mildiu de la calabaza
(Cucurbita pepo var. giromontina)

5. Los preparados habían sido elaborados como de costumbre en forma de polvo en suspensión con ayuda de diluyentes, humectantes y adherentes.

10. El riego de las plantas se hizo sobre un plato giratorio tanto por encima como por debajo de las hojas, de forma que estas quedaron provistas de una capa uniforme de líquido. Cuando ésta se había secado se espolvorearon las plantas uniformemente con esporas del hongo del mildiu. Después de 1 semana se determinó el ataque porcental de las hojas y se calculó para cada preparado el promedio de este ataque.

15.	Preparado	% ataque después del riego con 1000 ppm
	Acido N-(β -dietilaminoetil)-ditiocarbámico	6
	Acido N-(γ -dietilaminopropil)-ditiocarbámico	12
	Azufre humectante (al 95 %)	50
20.	C o n t r o l	100

EJEMPLO 5

Test agar; Botrytis cinerea - Moho gris

25. La investigación se hizo con substrato nutritivo artificial en cápsulas de Petri (test agar). El método de investigación era el siguiente: Los medios que había que comparar se agregaron a un substrato nutritivo esterilizado, que contenía 2 %



de extracto de malta y 1,5 % de polvo de agar-agar y que todavía estaba líquido, se mezclaron bien y se vertieron en cápsulas esterilizadas de Petri. Después de haberse secado el substrato, éste fué inoculado con una orejeta de platino que contenía 100 esporas de los hongos correspondientes. Después de 5 días de incubación de las cápsulas de Petri a 22°C se midió el diámetro de las colonias crecidas.

Preparado	Diámetro relativo de la colonia en mm a 10 ppm
10. Acido N-(β-dietilaminoetil)-ditiocarbámico	43
Acido N-(β-dimetilaminoetil)-ditiocarbámico	46
Acido N-(γ-dietilaminopropil)-ditiocarbámico	69
ZINEB (etileno de cinc-bis-ditiocarbamato)	83
C o n t r o l	100

15. EJEMPLO 6

Experimento de desinfección en el campo

De acuerdo con el preparado y la concentración se procedió a la siembra de 3 x 100 guisantes de la especie "Sperling's Salout". La desinfección de la simiente se hizo con formulaciones de preparados en polvo al 50%, y los productos comparables tenían un contenido de sustancia activa del 83% de N-triclorometiltiotetrahidroftalimida (CAPTAN) y 80% de tetrametiltiuramida sulfuro (TMTD). El recuento de los guisantes que brotaron sanos se hizo después de acabar el ensayo al cabo de 4 semanas. El experimento fué realizado a altas temperaturas



del suelo (20 a 25°C a 10 cm de profundidad). Cuando hacía falta se procedió a un riego artificial. La siguiente tabla contiene los valores medios de cada 3 ensayos con 100 guisantes cada uno.

5.	Preparado	Número de guisantes brotados sanos en % 1,5 g/kg
	Acido N-(γ -dimetilaminopropil)-ditiocarbámico	74
	Acido N-(β -dietilaminoetil)-ditiocarbámico	71
	Acido N-(γ -dietilaminopropil)-ditiocarbámico	43
	TMED	52
10.	CAPTAN	64
	Sin tratamiento	6

EJEMPLO 7

Preparación de un desinfectante seco

- 50,0 por ciento en peso de ácido N-(γ -dimetilaminopropil)-ditiocarbámico
 - 25,0 por ciento en peso de caolín
 - 25,0 por ciento en peso de talco
- Los constituyentes fueron molidos a polvo finamente disperso en un molino de púas.

20. EJEMPLO 8

Como se explica en el ejemplo 7 se molieron juntos los siguientes constituyentes

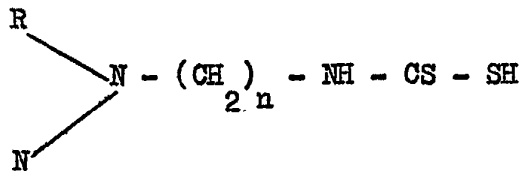
- 20,0 por ciento en peso de ácido N-(γ -dietilaminopropil)-ditiocarbámico
- 30,0 por ciento en peso de greda
- 49,0 por ciento en peso de caolín
- 1,0 por ciento en peso de parafina líquida



N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

- 1.- Procedimiento de preparación de un nuevo fungicida y fungistático, caracterizado porque por lo menos un compuesto de la fórmula general
- 5.



- en la que los restos R son iguales y, siempre que n = 2 significan metilo o etilo, o siempre que n = 3, metilo, se mezcla en cantidades del 1 al 80 por ciento en peso con sustancia de soporte líquidas
10. o sólidas en cantidades del 99 al 20 por ciento en peso y, en caso dado hasta con 20 por ciento en peso de sustancias surfactivas.

2.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN NUEVO MEDIO FUNGICIDA Y FUNGISTATICO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 DIC 1968

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS
P.P.