

Cass 5a-2843 B



368150

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE	A-01
SUBCLASE	N

P A T E N T E
D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES PARA COMBATIR HONGOS FITOPATOGENOS", a favor de la firma suiza, AGRIPAT, S.A., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

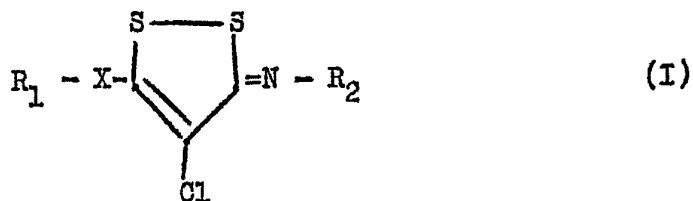
La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos agentes para combatir hongos fitopatógenos, que contienen como materia activa 3-amilamino-1,2-ditioles.

5. Se ha encontrado que estos nuevos 3-amilamino-1,2-ditioles frente a los sulfuros 1,2-ditiole-3-on-5-ílicos conocidos por la patente belga 698.869, poseen una actividad fungicida superior y pueden utilizarse en calidad de fungicidas sistémicos.
10. Los nuevos 3-amilamino-1,2-ditioles corresponden



a la fórmula I:

368150



5.

En esta fórmula

- R_1 significa alquilo inferior o halogenoalquilo inferior con hasta 5 átomos de carbono,
 R_2 significa un fenilo insustituido o sustituido una o varias veces por cloro o bromo, alquilo inferior o alcoxi inferior con hasta 5 átomos de carbono, y
 X significa azufre o sulfonilo.

15.

- En la fórmula I son de comprender bajo alquilo inferior R_1 , radicales rectilíneos o ramificados con 1 a 5 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, tercibutilo, así como radicales pentílicos. Como halogenoalquilo inferior pueden entrar en consideración radicales alquílicos sustituidos una o varias veces por fluor, cloro y/o bromo, con 1 a 5 átomos de carbono, como se ha indicado anteriormente. Un radical R_2 sustituido muestra de preferencia de 1 a 3 substituyentes, en especial cloro, bromo, alquilo o alcoxi inferior, con lo que varios substituyentes pueden ser iguales o diferentes. Para substituyentes alquílicos inferiores pueden entrar en consideración los arriba

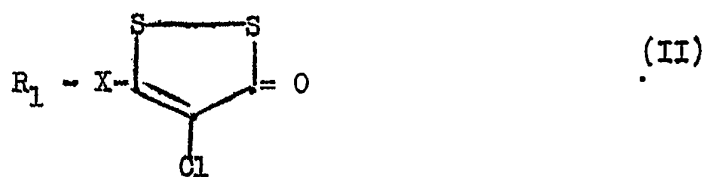
20.

25.



citados; los mismos radicales forman asimismo la parte al-
química de los sustituyentes alcoxi.

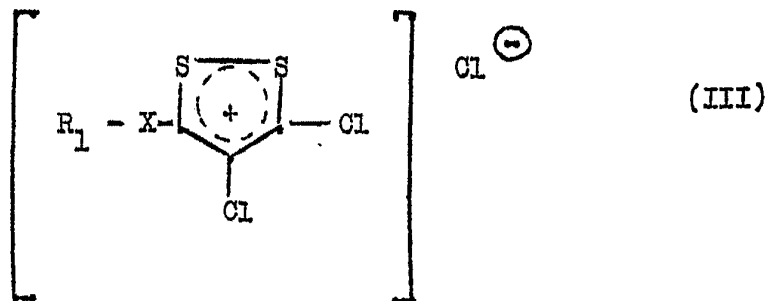
Los nuevos 3-arilamino-1,2-ditioles de la fórmula
I pueden prepararse al transformar una 1,2-ditio-3-ona,
5. conocida por la patente belga, de la fórmula II:



10.

con un cloruro de ácido orgánico o inorgánico para formar
un cloruro dicloro-1,2-ditioico de la fórmula III:

15.



20.

y al hacer reaccionar con una amina de la fórmula IV:



25.

En las fórmulas II, III y IV, los símbolos R_1 , R_2
y X tienen las significaciones indicadas en la fórmula I.
Las reacciones se realizan en presencia de disolventes o
diluentes inertes frente a los participantes en la reac-



368150

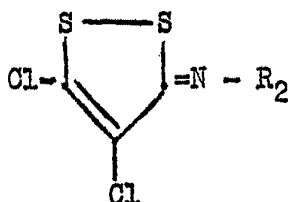
ción. Como tales son apropiados por ejemplo los siguientes: hidrocarburos, como benceno, hidrocarburos halogenados, como cloroformo, tricloroetano, clorobenceno, amidas de ácido carboxílico N,N-disustituidas, nitrilos, éteres y compuestos estéreos, etc.

5.

Para la reacción del cloruro ditiólico de la fórmula III con una amina de la fórmula IV es aconsejable la adición de una base, es especial de una amina terciaria.

Según otro procedimiento, los nuevos 3-aryl-imino-1,2-ditioles de la fórmula I pueden prepararse al hacer reaccionar una 3-aryl-imino-4,5-dicloro-1,2-ditiole de la fórmula V:

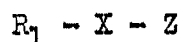
15.



(V)

con un compuesto de la fórmula VI:

20.



(VI)

25.

En las fórmulas V y VI, R_1 , R_2 y X tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I, Z significa hidrógeno o un átomo de metal alcalino, en especial sodio o potasio. Esta reacción se realiza asimismo en presencia de disolventes o diluentes; como tales pueden utilizarse por ejemplo los citados previamente.



- Como compuestos de la fórmula VI pueden entrar en consideración para la preparación de 1,2-ditioles de la fórmula I, en la que X significa azufre, tioles o tiones transformables en tioles. Estos pueden utilizarse no solo como
5. tales, sino también como sales de metal alcalino para este procedimiento. En muchos casos es ventajoso realizar la reacción en presencia de un agente ligador de ácido, como por ejemplo en presencia de sales de ácidos débiles, óxidos metálicos, aminas terciarias, etc. Para la preparación de com-
10. puestos de la fórmula I, en la que X significa el grupo SO_2 , se utilizan en calidad de materias de partida de la fórmula VI, sales de ácidos sulfínicos ($\text{R}_1\text{-SO}_2\text{H}$), en especial las sales sódica y potásica de ácidos sulfínicos correspondientes.
15. Los nuevos 3-amilamino-1,2-ditioles de la fórmula I poseen una acción característica frente numerosos hongos fitopatógenos. Las nuevas materias activas son activos frente a hongos que producen enfermedades en los vegetales, por ejemplo contra el hongo genuino del rocío harinaceo el rocío harinaceo de los pepinos (*Erysiphe cicharacearum*) y rocío harinaceo de las rosas (*Sphaerotheca pannosa*); contra falsos hongos del rocío harinaceo, como el productor de la putrefacción de las hortalizas y tubérculos (*Phytophthora infestans*); contra el producto de las manchas de las hojas, como
20. *alternaria solani*; contra royas como roya de las judías (*Uromyces app.*), además contra el moho gris muy difícil de eliminar (*Botrytis cinerea*) etc. Como que los 1,2-ditioles
25. de la fórmula I poseen asimismo propiedades fungicidas sis-



témicas, mediante su aplicación pueden protegerse vegetales y sus partes que se desarrollan por primera vez asimismo después del tratamiento de otras infecciones por hongos.

5. Las nuevas materias activas pueden además servir para tratar sembrados, sin perjudicar su germinación. Las materias activas se utilizan en forma de elaboraciones sólidas o líquidas, como agentes de rociado o de pulverizado o granulados, dispersiones (suspensiones o emulsiones) en la protección de plantas. Las concentraciones en materia activa necesarias para la protección de vegetales se encuentran en la zona de 0,01 a 2%, la dosis de utilización oscila entre 0,1 y 7 kg/ha, de todas formas se determina según la clase de planta a proteger.

15. Algunas de las nuevas materias activas pueden servir contra la lucha de hongos y bacterias que atacan otros materiales orgánicos, en especial materiales sintéticos, que contienen celulosa, queratínicos y materiales para pinturas. Además las materias activas pueden emplearse asimismo para desinfectar suelos. Su toxicidad para animales de sangre caliente es reducida.

20. La actividad fungicida de los 3-amilamino-1,2-ditioles utilizables según la invención se fijó a la vista del ensayo siguiente y su actividad se comparó con dos ditiolonas conocidas por la patente belga 698.969:

25. Acción contra Botrytis cinerea sobre Vicia faba (habas)

En cubetas Petri que tienen dispuestas papel de filtro húmedo se colocan en cada una, tres hojas de Vicia faba bien desarrolladas y de igual tamaño y se rocían a gotas con



368150

- un caldo (0,1% de materia activa), preparado a partir de una materia activa formulada como polvo para rociado. Después de secar la cubierta rociada se las infecta con una suspensión de esporas recién preparadas del hongo. Después que las hojas se han mantenido durante 1-2 días en atmósfera a 18-20°C se muestra sobre las hojas en el caso de una infección, manchas negras, primero puntiformes que se propagan rápidamente. El número y magnitud de los puntos de infección sirven como escala de evaluación para la actividad de la materia en examen.
- 5.
- 10.

Dictamen

La actividad se dictamina según la escala siguiente:

- 10 = ataque ineficaz e igual que con las plantas de control no tratadas,
- 9-1 = disminución del ataque,
- 0 = ningún ataque,
- +++ = calcinación, hojas destruidas.
- 15.

Botrytis cinerea

20.	Compuesto	Indice de acción
	3-fenilimino-4-cloro-5-etiltio-1,2-ditio1	4
	3-(4'-clorofenilimino)-4-cloro-5-(2'-cloroetil- tio)-1,2-ditio1	2
	4-cloro-5-etiltio-1,2-ditio-3-ona ⁺	10
25.	4-cloro-5-(2'-cloroetiltio)-1,2-ditio1-3-ona ⁺	+++

+ conocido por la patente belga nº 698.869.



368150

Los compuestos siguientes son en especial apropiados como materias activas para la preparaci3n de agentes seg3n la invenci3n.

	Compuesto	Punto de fusi3n
5.	3-fenilimino-4-cloro-5-metiltio-1,2-ditio1	94-96°
	3-(4'-clorofenilimino)-4-cloro-5-metil-tio-1,2-ditio1	102-103°
	3-(3',4'-diclorofenilimino)-4-5-metiltio-1,2-ditio1	109-112°
10.	3-(4'-clorofenilimino)-4-cloro-5-etiltio-1,2-ditio1	76-78°
	3-(4'-clorofenilimino)-4-cloro-5-(2'-cloro etiltio)-1,2-ditio1	99,101°
	3-fenilimino-4-cloro-5-etiltio-1,2-ditio1	38-39°
15.	3-(4'-clorofenilimino)-4-cloro-5-etilsulfo nil-1,2-ditio1	117-120°

- La preparaci3n de agentes fungicidas seg3n la invenci3n se efect3a en forma de por s3 conocida por mezcla íntima y molienda de las materias activas de la f3rmula I con veh3culos apropiados, eventualmente bajo adici3n de disolventes o dispersantes inertes frente a las materias activas.
- Las materias activas pueden presentarse y utilizarse en las siguientes formas de elaboraci3n:
- formas de elaboraci3n s3lidas; agentes de espolvoreo, agentes de dispersi3n, granulados, granulados de rolleno, granulados de impregnaci3n y granulados homog3neos; concentrados de materia activa dispersables en agua: polvos de rociado, (wetttable powder), pastas, emulsiones;

368150



formas de elaboración líquidas: soluciones, aerosoles.

Para la preparación de las formas de elaboración sólidas (agentes de espolvoreo, dispersantes, granulados) se mezcla las materias activas con sustancias de vehículo sólidas.

5. La dimensión de los granos de los vehículos asciende para los agentes de espolvoreo hasta aproximadamente 0,1 mm, para agentes de dispersión de aproximadamente 0,075 a 0,2 mm y para granulado a 0,2 mm o más. Las concentraciones de materia activa en las formas de elaboración sólidas asciende en general de 0,5 a 80%. A estas mezclas se puede además añadir aditivos estabilizantes y/o materias no ionógenas, anionactivas y cationactivas, que por ejemplo mejoran la adherabilidad de las materias activas sobre las plantas y partes de plantas (adherentes y adhesivos) y/o garantizan una mejor humectabilidad (humectantes) así como dispersabilidad (dispersantes).
- 10.
- 15.

Los concentrados de materias activas dispersables en agua, polvos de rociado (wetable powder) pastas y concentrados de emulsión representan agentes que pueden diluirse con agua a cualquier concentración deseada. Constan de materia activa, vehículo, eventualmente aditivos estabilizantes de la materia activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración en materia activa en estos agentes asciende a 5-80%. Los polvos de rociado (wetable powder) y la pasta se obtienen al mezclar y moler hasta la homogeneidad, las materias activas con dispersantes y sustancias de vehículo en forma de polvo, en dispositivos apropiados. En muchos casos es ventajosa la utilización de mezclas de materias de vehículo diferentes. Como an-

20.

25.

368 150



- ticspumantes entran en consideración por ejemplo siliconas, etc. Las materias activas se mezclan, se muelen, tamizan y pasan con los aditivos arriba relacionados de forma que en los polvos de rociado la parte sólida no rebase una dimensión de grano de 0,02 - 0,04 mm y en las pastas 0,003 mm.
5. Para la preparación de concentrados de emulsión y pastas se utilizan dispersantes, disolventes orgánicos y agua. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes con respecto a las materias activas y no deben ser fácilmente combustibles.
10. Además los agentes según la invención pueden utilizarse en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa o bien varias materias activas de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. Las soluciones han de contener las materias activas en una zona de concentración de 1-20%. A los agentes descritos, según la invención, se pueden mezclar otras materias activas biocidas o agentes biocidas. Así los nuevos agentes pueden contener además de los compuestos citados de la fórmula general I, otros fungicidas, por ejemplo, insecticidas, herbicidas, bactericidas, fungistáticos, bacterios-táticos o nematocidas para ampliar el espectro de acción. Los agentes según la invención pueden además contener todavía abonos vegetales, elementos de espasa, etc.
15. 20. 25. A continuación se describen formas de elaboración de las materias activas para la protección de plantas. Si no se indica lo contrario, las partes significan partes en peso.



368 150

Agentes de espolvoreo

Para la preparación de un agente de espolvoreo a) al 10% y b) al 2% se utiliza los siguientes componentes:

5. a) 10 partes de 3-fenilimino-4-cloro-5-etiltio-1,2-ditioi,
5 " de ácido silícico altamente disperso,
85 " de talco;
10. b) 2 partes de 3-(4'-clorofenilimino)-4-cloro-5-etilsul-
fonil-1,2-ditioi,
1 " de ácido silícico altamente disperso,
97 " de talco.

15. Las materias activas arriba citadas se mezclan y muelen continuamente con los vehículos. Los agentes de espolvoreo fungicidas así obtenidos se utilizan para el tratamiento de cuadros preparados para la siembra o para espolvorear plantas.

Agente antiparasitario

Para la preparación de un agente antiparasitario a) al 10% y b) al 60% se utilizan:

20. a) 10 partes de 3-fenilimino-4-cloro-5-metiltio-1,2-ditioi
5 " de tierra de diatomeas,
1 " de parafina líquida,
84 " de talco;
25. b) 60 partes de 3-(4'-clorofenilimino)-4-cloro-5-metiltio-
-1,2-ditioi,
15 " de tierra de diatomeas,
1 " de parafina líquida,
24 " de talco.

Las materias activas citadas se mezclan íntimamente



368 150

Polvo de rociado

Para la preparación de un polvo de rociado a) al 25% b) y c) al 40% y d) al 10% se utilizan los componentes siguientes:

5. a) 25 partes de 3-(4'-clorofenilimino)-4-cloro-5-(2'-cloroetiltilio)-1,2-ditioi,
25 " de tierra de diatomeas,
2 " de sulfato de éter hexadecilglicólico,
1 " de sulfato sódico-laurílico,
10. 7 " de ligninsulfonato sódico,
40 " de caolín;
b) 40 partes de 3-fenilimino-4-cloro-5-etiltio-1,2-ditioi,
5 " de sal sódica de sulfonato dibutilnaftílico
6 " de condensado de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehido (3:2:1),
15. 5 " de creta de champaña,
3 " de mezcla de caolín y alcohol polivinílico (1:1)
30 " de ácido silícico (precipitado),
11 " de caolín;
20. c) 40 partes de 3-(4'-clorofenilimino)-4-cloro-5-etilsulfonil-1,2-ditioi,
2 " de sal sódica de taururo oleimético,
6 " de condensado de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehido (3:2:1),
25. 2 " de mezcla de caolín-alcohol polivinílico (1:1)
20 " de caolín,
30 " de ácido silícico (precipitado);

368150



- d) 10 partes de 3-fenilimino-4-cloro-5-metiltio-1,2-ditio-
10 " de ligninsulfonato sódico,
2 " de una mezcla finamente molida de caolín-alco-
hol polivinílico (1:1),
- 5. 10 " de tierra de diatomeas,
38 " de caolín,
30 " de creta de vhampaña.

Las materias activas indicadas se mezclan y muelen finamente con los vehículos y agentes de distribución. Se obtiene un polvo de rociado con excelente humectabilidad y buenas propiedades de suspensión. A partir de tales polvos de rociado pueden obtenerse con agua suspensiones de cualquier concentración deseada. Se utilizan para el tratamiento de plantas de cultivo, como árboles frutales de drupas y árboles de frutas con pepitas, arbustos de adorno y plantas de adorno de todas clases.

Concentrados de emulsión

Para la preparación de un concentrado de emulsión a) al 5%, b) al 10% y c) al 15% se utilizan los componentes siguientes:

- a) 5 partes de 3-(4'-clorofenilimino)-4-cloro-5-metiltio-
-1,2-ditio-
40 " de dimetilformamida,
50 " de petróleo (zona de ebullición 230-270°),
- 25. 5 " de emulgente de combinación, que consta de la sal cálcica del ácido dodecibencensulfónico y un producto de condensación de óxido etilénico con aceite de ricino (por ejemplo



368150

"Emullat WK", fabricante Unión Chimique Bol-
ge S.A., Bruselas);

- b) 10 partes de 3-(3',4'-diclorofenilimino)-4-cloro-5-
-metiltio-1,2-ditio1,
5. 35 " de dimetilformamida,
50 " de petróleo (zona de ebullición 230-270°),
5 " de emulgente de combinación como bajo a);
c) 15 partes de 3-(1'-clorofenilimino)-4-cloro-5-ctiltio-
-1,2-ditio1,
10. 27 " de dimetilformamida
53 " de petróleo (zona de ebullición 230-270°),
5 " de emulgente de combinación como bajo a).

La materia activa correspondiente se disuelve en pe-
tróleo o bien dimetilformamida y a esta solución se adiciona
15. luego el emulgente de combinación. Se obtienen concentrados
de emulsión, que pueden diluirse con agua para formar emul-
siones de cualquier concentración deseada. Tales emulsiones
son apropiadas para el tratamiento de plantas de cultivo,
como por ejemplo rosas, árboles frutales, legumbres.

20. = . =

N O T A

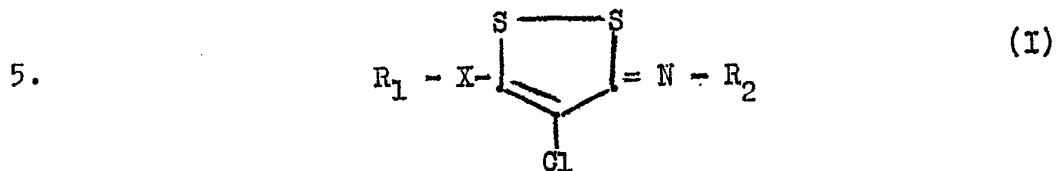
25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran
nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones,
con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 8595/68 del
10 de junio de 1.968.

1.- Procedimiento para la preparación de agentes para
combatir hongos fitopatogenos, caracterizado porque en cali-

368150



dad de materia activa se mezcla por lo menos un 3-amilamino-
-1,2-ditio de la fórmula I



en la que

10. R_1 significa alquilo inferior o halogenoalquilo inferior con hasta 5 átomos de carbono,
- R_2 significa fonilo insustituido o sustituido una o varias veces mediante cloro o bromo, alquilo o alcoxi inferior con hasta 5 átomos de carbono y
- X significa azufre o sulfonilo,
15. con vehículos y/o agentes de distribución apropiados para la protección de las plantas.

2.- Procedimiento para la preparación de agentes para combatir hongos fitopatógenos.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de junio de 1969.

p. a.

JAIMESERN

nt.