



Nº 368.462

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. C	
C-07	A-01
SUBCLASE C	N

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un.a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NIPPON SODA COMPANY LIMITED

RESIDENCIA: Nº 4,2-chome, Ohtemasi, Chiyoda-ku

TOKYO - JAPON.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE TIOUREIDO-BENCENOS.

Prioridad: Patente japonesas	n.º	41588/1968	del	18.6.68
parcial		73914/1968		12.10.68
		79655/1968		2.11.68
		80379/1968		5.11.68
		83999/1968		18.11.68
		89523/1968		9.12.68

MGS.-

**POOR
QUALITY**



1

Este invento se refiere a nuevos tioureidobencenos sustituidos y a un procedimiento para la preparación de los mismos. Además, el invento se refiere a composiciones fungicidas y acaricidas que contienen uno o más

5

de dichos nuevos compuestos y también incluye métodos para combatir los hongos y ácaros con los mismos compuestos.

10

Especialmente en los últimos años, se han desarrollado notablemente los productos químicos agrícolas y existe gran número de fungicidas. Con ello, un número de enfermedades que hasta ahora se consideraban incontrolables han sido reducidas gradualmente. Pero debido a la ausencia de fungicidas adecuados, continúan existiendo algunas enfermedades que causan graves daños a las plantas un año tras otro, de forma que el desarrollo de fungicidas eficaces es muy conveniente. Además, los ácaros causan grandes daños a las plantas y algunos de ellos resisten a los acaricidas cuando se emplea el mismo en forma continua. Con objeto de controlar estos ácaros es necesaria la puesta a punto de acaricidas eficaces.

15

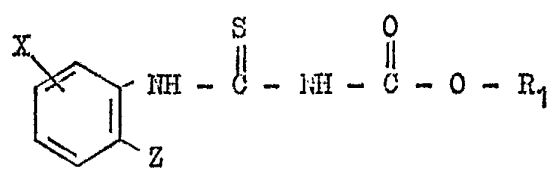
20

Los inventores han descubierto que, sorprendentemente, mediante la aplicación de los compuestos de este invento se protege totalmente o se reducen los daños causados a las plantas debido a los hongos y ácaros, con una pequeña cantidad.

25

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

30





1 donde

X es hidrógeno, cloro, nitro o metilo;

Z es $-N \begin{matrix} \diagup R_2 \\ \diagdown R_3 \end{matrix}$, $-N \begin{matrix} \diagup R_2 \\ \diagdown R_3 \end{matrix} .A$ o $-N=R_4$;

5 R_1 es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R_2 es hidrógeno o metilo;

10 R_3 es hidrógeno, metilo, formilo, alquilcarbonilo de 2 ó 3 átomos de carbono, ciclopropilcarbonilo, benzoilo, alquiloxicarbonilo de 2 ó 3 átomos de carbono, alquilaminocarbonilo de 4 ó 5 átomos de carbono, tioformilo, aminotiocarbonilo, aminotiocarbonilo sustituido con un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, 3,3-dimetilureidocarbonilo o 3,3-dimetiltioureidocarbonilo;

15 R_4 es bensal o benzal sustituido con cloro, nitro o metoxi;

A es un ácido inorgánico o un ácido orgánico.

Los compuestos de este invento tienen una gran actividad fungicida y acaricida.

20 Los numerosos hongos contra los que son activos los compuestos de este invento pueden ser representados, aunque no de manera exclusiva, por los siguientes:
Botrytis cinerea, Cercospora beticola, Cladosporium fulvum,
Colletotrichum lagenarium, Corynespora melongenae, Elsinoe
25 fawcetti, Glomerella cingulata, Helminthosporium signoidium, Mycosphaerella pomii, Pellicularia sasaki, Penicillium sp., Phaeoisariopsis vitis, Piricularia oryzae,
Podosphaera leucotricha, Pseudoperonospora humuli, Sclerotinia cinerea, Sclerotinia sclerotiorum, Sphaerotheca
30 fuliginea, Sphaerotheca humuli, Venturia inaequalis.



1

Los compuestos de este invento presentan una gran actividad acarovicida contra ácaros como Panonychus citri, Panonychus ulmi, Tetranychus desertorum, Tetranychus urticae.

5

Una ventaja del invento es que los compuestos del mismo tienen una toxicidad muy baja para los mamíferos. Por ejemplo, la toxicidad aguda oral DL-50 en ratones de la 2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)anilina (Compuesto 1), hidrocloreuro de 2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)anilina, oxalato de 2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)anilina (Compuesto 8), ácido 2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)anilino-*p*-toluensulfónico (Compuesto 12), 1-acetamido-2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benceno (Compuesto 18) y 1-etoxicarbonamido-2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benceno (Compuesto 22) es superior a 500 mg/kg, mayor de 500 mg/kg, 297 mg/kg, igual o mayor de 500 mg/kg, 500 mg/kg y más de 500 mg/kg, respectivamente.

10

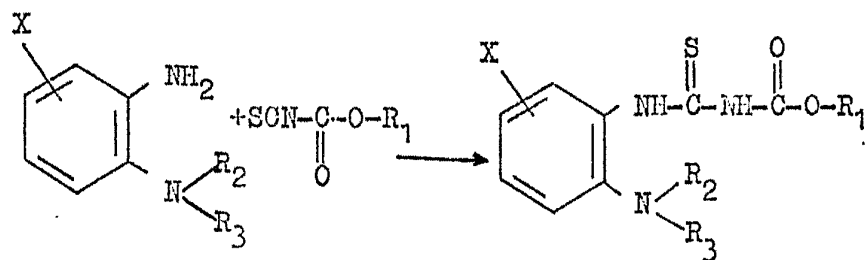
15

20

Los compuestos de este invento pueden ser preparados mediante las reacciones ilustradas a continuación, donde X, Z, R₁, R₂, R₃, R₄ y A son los definidos anteriormente:

(1)

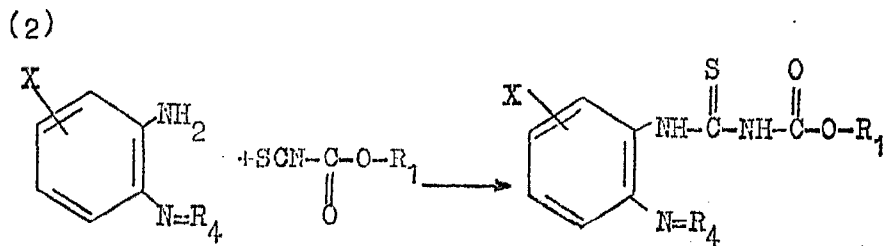
25



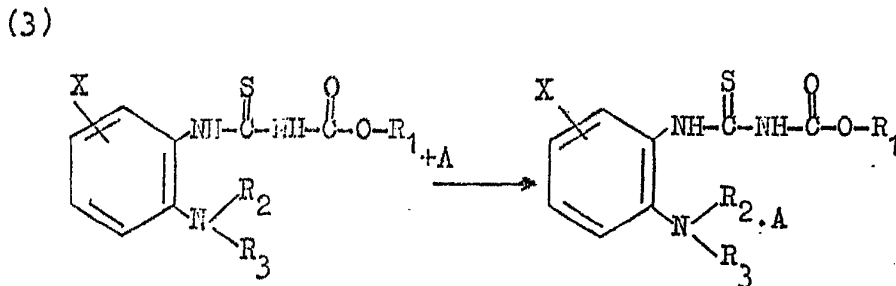
30



1



5



10

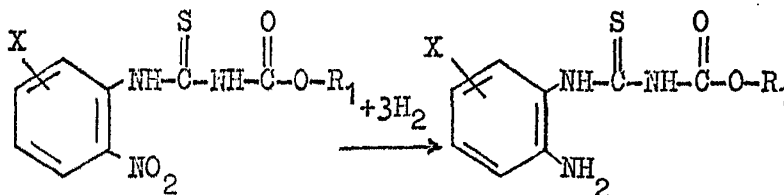
15

Las reacciones descritas en (1) y (2) pueden llevarse a cabo en un disolvente orgánico inerte como acetona, acetato de etilo, metilacetona, metanol, etanol, dioxano, benceno o tolueno, a una temperatura comprendida entre -20° y 50°C , preferiblemente entre -10° y 30°C , en general durante un periodo de 10 minutos a 1 hora, pero ocasionalmente durante varias horas.

20

La reacción descrita en (3) puede llevarse a cabo en un disolvente orgánico inerte como acetona, dioxano, metanol o etanol. En general, la temperatura de reacción no es crítica. Se prefiere la temperatura ambiente.

25



(4)

30



1

5

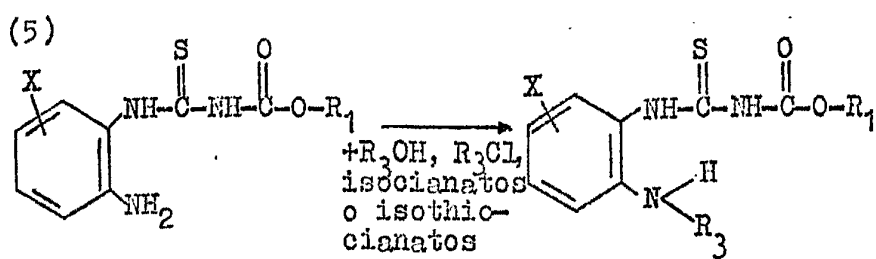
10

15

20

25

30



La reacción descrita en (4) puede llevarse a cabo por reducción de o-nitro-tioureidobencenos con hierro y un ácido acuoso en un disolvente inerte como metanol.

La reacción descrita en (5) puede llevarse a cabo haciendo reaccionar una de las 2-(3-alcoxicarbonil-2-tioureido)anilinas con uno de los ácidos, cloruros de acilo, cloroformatos de alquilo, isocianatos de alquilo, isotiocianatos de alquilo, isotiocianato de dimetil-tiocarbamoilo, tionoformatos de alquilo, sin disolvente o en un disolvente orgánico inerte como acetona, metil-etil-cetona, metanol, etanol, dioxano, benceno o tolueno.

Para facilitar la clara comprensión del invento, se describen las siguientes realizaciones específicas preferidas como ilustrativas pero no como limitativas del invento.

EJEMPLO 1

2-(3-Metoxicarbonil-2-tioureido)anilina o 1-(2-aminofenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea (Compuesto 1)

Se añaden lentamente 47 g (0,5 moles) de cloroformiato de metilo a 50 g (0,51 moles) de tiocianato potásico en 150 ml de acetona, a la temperatura ambiente y con agitación y la mezcla se mantiene a reflujo durante 30 minutos. La mezcla que contiene el isotiocianato de



1909

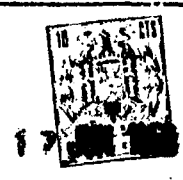
1 metoxicarbonilo resultante se enfría y se mantiene a una
temperatura de -10°C dentro de una mezcla refrigerante.
Después se deja caer la mezcla sobre 52 g (0,48 moles) de
o-fenilendianina en 100 ml de acetona, que se enfrían a
5 una temperatura de -10°C sobre una mezcla refrigerante,
durante 30 minutos, mientras que la mezcla de reacción
se mantiene por debajo de -5°C sobre una mezcla refrige-
rante, con agitación. Después la mezcla de reacción se
mantiene a la temperatura ambiente durante 30 minutos con
10 agitación. Por adición de unos 1000 ml de agua a la mez-
cla, precipitan unos cristales de color amarillo claro.
Se filtra la mezcla y los cristales recuperados se la-
van con agua y se secan.

15 Se obtienen 43,5 g (0,19 moles) de cristales
crudos de 1-(2-aminofenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea con
un punto de descomposición de 177°C .

20 Los cristales crudos se disuelven en 600 ml de
ácido clorhídrico al 10 % por calefacción y la solución
se filtra y se enfría a la temperatura ambiente. Por neu-
tralización de la solución con agua amoniacal, se obtienen
unos cristales con un punto de descomposición de 182°C .

25 Después, por recristalización de los cristales
en metanol o dioxano, se obtienen cristales con un punto
de descomposición de $184-185^{\circ}\text{C}$. El análisis elemental de
los cristales (fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$) da los
siguientes valores:

30



Elemento	Valor observado (%)	Valor calculado (%)
C	47,80	48,00
H	4,96	4,89
N	18,45	18,67

EJEMPLO 2

2-(3-Metoxicarbonil-2-tioureido)anilina o 1-(2-aminofenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea (Compuesto 1)

Se mezclan 255 g (1,0 moles) de 1-(2-nitrofenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea, 1500 ml de metanol, 300 ml de agua y 40 g (0,32 moles) de cloruro ferroso cristalizado y se calienta a una temperatura de 70°C. Se deja caer poco a poco sobre la mezcla, a lo largo de unos 30 minutos y a una temperatura de 70°C y con intensa agitación, 190 g (3,41 moles) de hierro electrolítico con un tamaño de partícula de unas 250 mallas y la mezcla se agita durante 30 minutos a reflujo. Se enfría la mezcla a la temperatura ambiente y se filtra con succión para obtener una torta de color marrón oscuro que contiene la 1-(2-aminofenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea resultante. La torta del filtro se extrae tres veces con 600 ml de solución acuosa al 10 % de sosa cáustica, enfriando a una temperatura de -5°C. Por neutralización de la solución extraída con ácido clorhídrico, se obtienen 187 g (0,83 moles) de cristales incoloros con un punto de descomposición de 177°C. Después, por recristalización en metanol o dioxano, se obtienen cristales con un punto de descomposición de 185°C. Los cristales y el producto del Ejemplo 1, con un punto de descomposición de 184-185°C, se identifican por su espectro de ab-



1 sorción en infrarrojo, espectro de absorción en ultravioleta y examen de las mezclas.

La 1-(2-nitrofenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea antes descrita es sintetizada por el método siguiente:

5 Se mezclan 56,0 g (0,64 moles) de acetato de etilo, 20,4 g (0,21 moles) de tiocianato potásico y 18,9 g (0,2 moles) de cloroformiato de etilo y la mezcla se agita durante 1 hora a reflujo. A continuación se añaden a la mezcla 12,8 g (0,1 moles) de o-nitroanilina y la mezcla de reacción se agita durante 1 hora a reflujo. Se enfría la mezcla a la temperatura ambiente y se añaden a la misma alrededor de 200 ml de agua. A continuación la mezcla se agita durante 5 minutos y se filtra con succión. Los cristales amarillos recuperados se lavan con agua y después con metanol y se secan.

10

15

Se obtienen 28,6 g (0,11 moles) de cristales crudos de 1-(2-nitrofenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea con un punto de descomposición de 180,5-181,5°C. Después, por recristalización de los cristales crudos en dioxano, se obtienen cristales con un punto de descomposición de 183,0-183,5°C.

20

EJEMPLO 3

1-Formanido-2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benzeno (Compuesto 16)

25 Se agita durante 40 minutos a reflujo una mezcla de 9 g (0,04 moles) de 1-(2-aminofenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea y 9 g (0,19 moles) de ácido fórmico al 99 %. Después de enfriar a la temperatura ambiente, la mezcla se vierte sobre agua y se filtran los cristales precipitados. Los cristales se lavan con agua y se secan. Se

30



1 obtienen 9 g (0,04 moles) de cristales crudos de 1-formamido-2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benceno, con un punto de descomposición de 174°C.

5 Por recristalización en una mezcla de acetona con dioxano, el punto de descomposición de los cristales se eleva a 185°C. El análisis elemental de los cristales (fórmula molecular $C_{10}H_{11}N_3O_3S$) da los siguientes valores:

Elemento	Valor observado (%)	Valor calculado (%)
10 C	47,40	47,43
H	4,53	4,35
N	16,60	16,60

EJEMPLO 4

15 1-Acetamido-2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benceno (Compuesto 17)

20 Se añaden lentamente, con agitación, 2,6 g (0,03 moles) de cloruro de acetilo sobre 5,6 g (0,02 moles de 1-(2-aminofenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea en 50 ml de tolueno a la temperatura ambiente y la mezcla se mantiene a reflujo durante 1½ horas. Se enfría la mezcla de reacción a la temperatura ambiente y se filtra con succión. Los cristales incoloros recuperados se lavan con metanol y después con agua y se secan. Se obtienen 6 g (0,02 moles) de cristales crudos de 1-acetamido-2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benceno, con un punto de descomposición de 191°C.

25 Por recristalización en una mezcla de acetona con metanol, el punto de descomposición de los cristales asciende de 191°C a 192,5-193,5°C. El análisis elemental

30



1 de los cristales (fórmula molecular $C_{11}H_{13}N_3O_3S$) da los siguientes valores:

<u>Elemento</u>	<u>Valor observado (%)</u>	<u>Valor calculado (%)</u>
C	49,38	49,44
H	4,97	4,87
N	15,70	15,73

EJEMPLO 5

1-Benzamido-2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)benzeno

10 Se añaden lentamente 3,5 g (0,02 moles) de cloruro de acetilo a 5,3 g (0,02 moles) de 1-(2-aminofenil)-3-etoxicarbonil-2-tiourea en 50 ml de tolueno a la temperatura ambiente, con agitación y la mezcla se mantiene a reflujo durante 3 horas. Se obtienen 6 g (0,02 moles) de cristales crudos de 1-benzamido-2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)benzeno, con un punto de descomposición de 190°C, siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4.

15 Por recristalización en una mezcla de acetona con metanol, el punto de descomposición de los cristales se eleva de 190°C a 193°C. El análisis elemental de los cristales (fórmula molecular $C_{17}H_{17}N_3H_3S$) da los siguientes resultados:

<u>Elemento</u>	<u>Valor observado (%)</u>	<u>Valor calculado (%)</u>
C	59,60	59,48
H	4,92	4,96
N	12,18	12,24

EJEMPLO 6

1-Etoxicarbonamido-2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benzeno

(Compuesto 22)

30 Se añaden lentamente 3,3 g (0,03 moles) de cloro-



1 formiato de etilo a 5,6 g (0,02 moles) de 1-(2-aminofe-
nil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea en 50 ml. de tolueno, a la
temperatura ambiente y con agitación y la mezcla se man-
tiene a reflujo durante 1 hora. Se obtienen 4 g (0,01 mo-
5 les) de cristales incoloros crudos de 1-etoxicarbonamido-
2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benceno con un punto de
descomposición de 147-149°C, siguiendo el procedimiento
del Ejemplo 4. El análisis elemental de los cristales
(fórmula molecular $C_{12}H_{15}N_3O_4S$) da los siguientes resul-
tados:

10

<u>Elemento</u>	<u>Valor observado (%)</u>	<u>Valor calculado (%)</u>
C	48,61	48,48
H	5,12	5,04
N	14,10	14,14

15

EJEMPLO 7

1-(3-n-Butilureido)-2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)bence-
no (Compuesto 25)

20

Se añaden lentamente 4,5 g (0,05 moles) de iso-
cianato de n-butilo a 7,2 g (0,03 moles) de 1-(2-aminofe-
nil)-3-etoxicarbonil-2-tiourea en 60 ml de benceno seco
a la temperatura ambiente, con agitación y la mezcla se
mantiene a reflujo durante 1½ horas. La mezcla de reac-
ción se enfría a la temperatura ambiente y se filtra con
succión. Los cristales incoloros recuperados se lavan con
25 etanol y se secan.

25

Se obtienen 9 g de cristales crudos de 1-(3-n-
butilureido)-2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)benceno con
un punto de descomposición de 162°C. El punto de descompo-
sición de los cristales recristalizados en etanol se man-
30

30



17

1 tiene en 182°C. El análisis elemental de los cristales (fórmula molecular $C_{15}H_{22}N_4O_3S$) da los siguientes resultados:

5

<u>Elemento</u>	<u>Valor observado (%)</u>	<u>Valor calculado (%)</u>
C	53,00	53,20
H	6,25	6,51
N	16,40	16,57
S	9,25	9,47

10 EJEMPLO 8

1-(3-n-Propil-2-tioureido)-2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)benzeno (Compuesto 29)

15 Se añaden lentamente 2,4 g (0,02 moles) de isotiocianato de n-propilo a 5,7 g (0,02 moles) de 1-(2-aminofenil)-3-etoxicarbonil-2-tiourea en 30 ml de acetona a la temperatura ambiente, con agitación y la mezcla se mantiene a reflujo durante 4 horas. Se enfría la mezcla de reacción a la temperatura ambiente y se vierte sobre agua. Se obtiene un aceite que cuando se deja en reposo durante la noche forma cristales. Los cristales se lavan con ácido clorhídrico al 10 % y después con agua y se secan.

20 Se obtienen unos cristales de color amarillo pálido con un punto de descomposición de 132,5-133,5°C por recristalización en etanol acuoso. El análisis elemental de los cristales (fórmula molecular $C_{14}H_{20}N_4O_2S_2$) da los siguientes resultados:

25

30



1
5
10
15
20
25
30

<u>Elemento</u>	<u>Valor observado (%)</u>	<u>Valor calculado (%)</u>
C	49,55	49,41
H	5,98	5,88
N	16,50	16,47

EJEMPLO 9

2-(3-Etoxicarbonil-2-tioureido)-N,N-dimetilanilina o
1-(N,N-dimetilamina)-2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)-
benceno (Compuesto 14)

Se añaden lentamente 8,2 g (0,08 moles) de cloroformiato de etilo a 7,5 g (0,08 moles) de tiocianato potásico en 35 g de acetato de etilo a la temperatura ambiente, con agitación y la mezcla se calienta y mantiene a reflujo durante 1 hora. Después la mezcla que contiene el isotiocianato de etoxicarbonilo resultante se enfría a la temperatura ambiente y se añaden 6,8 g (0,04 moles) de N,N-dimetil-o-fenilendiamina a la mezcla enfriada con agitación. A continuación se agita la mezcla de reacción a la temperatura ambiente durante 30 minutos y se vierte sobre agua. Se filtra la mezcla y los cristales recuperados se lavan con agua y se secan. Se obtienen 11,3 g (0,04 moles) de cristales crudos de 1-(N,N-dimetilamino)-2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)benceno. Los cristales tienen un punto de fusión de 110°C.

Por recristalización en metanol acuoso se obtienen cristales amarillo claro con un punto de fusión de 111-113°C.

El análisis elemental de los cristales (fórmula molecular $C_{12}H_{17}N_3O_2S$) da los siguientes resultados:



1

<u>Elemento</u>	<u>Valor observado (%)</u>	<u>Valor calculado (%)</u>
C	53,75	53,93
H	6,42	6,37
N	15,85	15,73

5

EJEMPLO 10

Hidrocioruro de 2-(3-Etoxicarbonil-2-tioureido)anilina

(Compuesto 9)

10

Se añaden lentamente 1 ml de ácido clorhídrico concentrado sobre 2,4 g (0,01 moles) de 2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)anilina en 25 ml de dioxano a la temperatura ambiente, con agitación y la mezcla se mantiene a dicha temperatura durante 30 minutos. Después la mezcla se destila a presión reducida para separar el dioxano disolvente.

15

Lavando el residuo con acetona, se obtienen 2,5 g de cristales con un punto de descomposición de 188°C. El análisis elemental de los cristales (fórmula molecular $C_{10}H_{14}ClN_3O_2S$) da los siguientes resultados:

20

<u>Elemento</u>	<u>Valor observado (%)</u>	<u>Valor calculado (%)</u>
C	43,60	43,56
H	5,12	5,08
N	15,20	15,25
S	11,45	11,62

25

EJEMPLO 11

1-Bencilidenamino-2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)ben-

ceno (Compuesto 32)

30

Se añaden lentamente 10,4 g (0,11 moles) de cloroformiato de metilo a 11 g (0,11 moles) de tiocianato potásico seco en 30 ml de acetona a la temperatura am-



1 biente, con agitación y la mezcla se mantiene a reflujo
durante 30 minutos. La mezcla que contiene el isotiocia-
nato de metoxicarbonilo resultante se enfría y se mantie-
5 ne por debajo de -5°C sobre una mezcla refrigerante. Se
añaden a la mezcla 19,6 g (0,10 moles) de 2-benciliden-
aminoanilina disueltos en 30 ml de acetona, mientras se
mantiene la mezcla de reacción por debajo de -5°C sobre
una mezcla refrigerante, con agitación. Después la mez-
cla de reacción se mantiene a la temperatura ambiente
10 durante 30 minutos, con agitación. Por adición de unos
200 ml de agua a la mezcla, precipitan unos cristales de
color amarillo pálido. La mezcla se filtra con succión
y los cristales recuperados se lavan con agua y se se-
can.

15 Por recristalización de los cristales en etanol,
se obtienen 25 g de cristales con un punto de descompo-
sición de $145-146^{\circ}\text{C}$. El análisis elemental de los cris-
tales (fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$) da los siguientes
resultados:

20

<u>Elemento</u>	<u>Valor observado</u> <u>(%)</u>	<u>Valor calculado</u> <u>(%)</u>
C	61,37	61,34
H	4,75	4,79
N	13,37	13,42
25 S	10,25	10,22

EJEMPLO 12

1-(3-N,N-Dimetiltiocarbamoil-2-tioureido)-2-(3-metoxi-
carbonil-2-tioureido)benzeno (Compuesto 30)

30 Se añaden 20 ml de solución acetónica conteniendo
7,3 g (0,05 moles) de isocianato de dimetiltiocarbamoilo



1 rección preparado sobre 11,3 g (0,05 moles) de 2-(3-metoxycarbonil-2-tioureido)anilina en 50 ml de acetona, mientras se mantiene la mezcla de reacción por debajo de 0°C sobre una mezcla refrigerante con agitación y después
 5 la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura ambiente durante 1 hora con agitación. A continuación la mezcla se evapora a presión reducida para separar la acetona y el residuo se lava con agua.

10 Por cristalización del residuo en etanol, se obtienen 12 g de cristales con un punto de descomposición de 148-149°C. El análisis elemental de los cristales (fórmula molecular $C_{13}H_{17}N_5O_2S_3$) da los siguientes resultados:

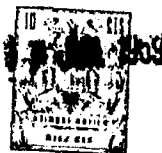
15 Elemento	Valor observado (%)	Valor calculado (%)
C	41,85	41,94
H	4,60	4,58
N	18,85	18,87
S	25,80	25,88

20 EJEMPLO 13

1-Tioformamido-2-(3-etoxycarbonil-2-tioureido)benzoceno

(Compuesto 26)

25 Se añaden lentamente 30 ml de solución etanólica conteniendo 10,8 g (0,12 moles) de tionoformiato de etilo sobre 30,8 g (0,11 moles) de 2-(3-etoxycarbonil-2-tioureido)anilina en 100 ml de etanol, mientras la mezcla de reacción se mantiene por debajo de 0°C sobre una mezcla refrigerante, con agitación y después la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura ambiente durante 1 hora, con
 30 agitación. Se evapora a presión reducida para separar el



1 disolvente hasta que la mezcla se reduce a 40 ml. Después
se enfría la mezcla y se seca.

Se obtienen unos cristales con un punto de des-
composición de 172°C. El análisis elemental de los cris-
tales (fórmula molecular $C_{11}H_{13}N_3O_2S_2$) da los siguientes
5 resultados:

<u>Elemento</u>	<u>Valor observado (%)</u>	<u>Valor calculado (%)</u>
C	46,65	46,64
10 H	4,40	4,59
N	14,78	14,84
S	22,71	22,61

Algunos compuestos típicos de este invento se
encuentran en la Tabla I, junto con sus propiedades.

15 Estos compuestos típicos de la Tabla I son sim-
plemente algunos de los compuestos de este invento, de
forma que el alcance del mismo no debe limitarse solamen-
te a estos compuestos de la citada Tabla I.

20 ---

25 ---

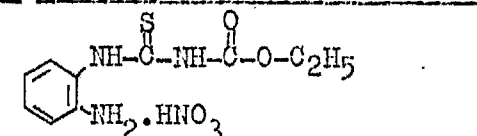
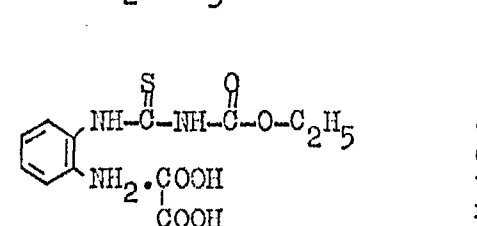
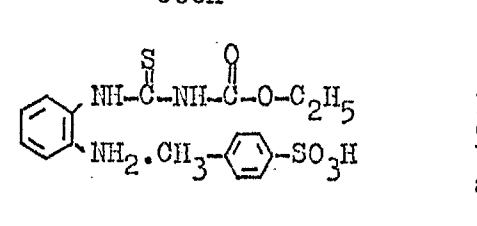
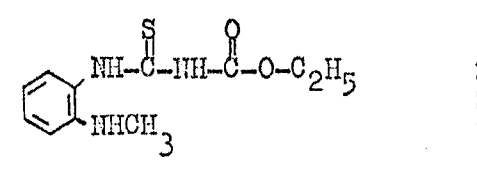
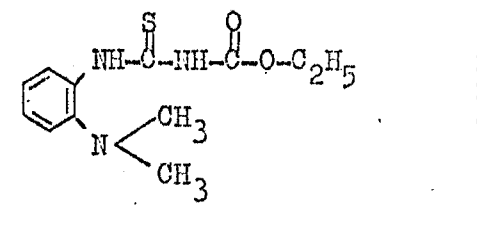
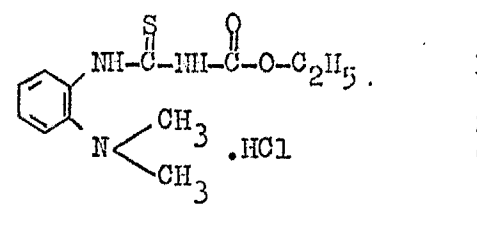
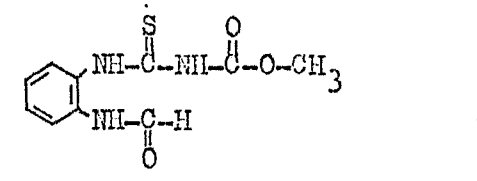
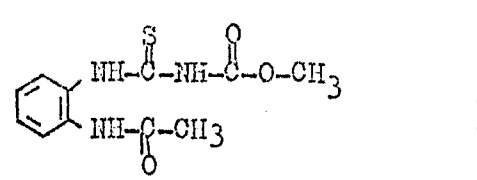
30



TABLA I

1	Nº del compuesto	Fórmula estructural	Denominación química	Punto de fusión o punto de descomposición (d) (°C)
5	1		2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)anilina	184-185(d)
10	2		2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)anilina	162-162,5(d)
15	3		2-(3-iso-propoxicarbonil-2-tioureido)anilina	137-138
20	4		1-(2-amino-4-metilfenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea	167,5-168,5(d)
25	5		1-(2-amino-5-clorofenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea	182-182,5(d)
30	6		1-(2-amino-5-nitrofenil)-3-metoxicarbonil-2-tiourea	202-203(d)
35	7		nitrato de 2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)anilina	153(d)
40	8		oxalato de 2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)anilina	151,5-152(d)
45	9		hidrocloruro de 2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)anilina	188(d)



Nº del compuesto	Fórmula estructural	Denominación química	Punto de fusión o punto de descomposición (d) (°C)
5		nitrato de 2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)anilina	140,2-140,3(d)
10		oxalato de 2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)anilina	140(d)
15		p-toluensulfonato de 2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)anilina	174(d)
20		2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)-N-metilanilina	171
25		2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)-N,N-dimetilanilina	111-113
30		hidrocloruro de 2-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)-N,N-dimetilanilina	167-168(d)
35		1-formamido-2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benzeno	135(d)
40		1-acetamido-2-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benzeno	192,5-193,5



1	Nº del com- puesto	Fórmula estructural	Denominación química	Punto de fu- sión o pun- to de des- composición (d) (°C)
5	18		1-propionamido- 2-(3-etoxicarbo- nil-2-tioureido)- benceno	170-171,5
10	19		1-ciclopropan- carbonamido-2- (3-metoxicarbo- nil-2-tiourei- do)benceno	191-192(d)
15	20		1-benzamido-2- (3- etoxicarbo- nil-2-tiourei- do)benceno	192-193
20	21		1-metoxicarbona- mido-2-(3-etoxi- carbonil-2-tio- ureido)benceno	168-170(d)
25	22		1-etoxicarbona- mido-2-(3-meto- xicarbonil-2-tio- ureido)benceno	147-149(d)
30	23		1-(3-n-propil- ureido)-2-(3-ne- toxicarbonil-2- tioureido)benceno	132,5-133,5
	24		1-(3-n-butilurei- do)-2-(3-metoxi- carbonil-2-tio- ureido)benceno	182-183



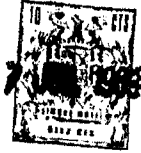
1	Nº del com - pues- to	Fórmula estructural	Denominación química	Punto de fu- sión o pun- to de des- composición (d) (°C)
5	25		1-(3-n-butylurei- do)-2-(3-etoxi- carbonil-2-tio- ureido)benzene	182
10	26		1-thioformamido-2- (3-etoxycarbonyl)- 2-thioureido)benzene	172
15	27		1-(2-thiocarbamoyl- aminofenil)-3-eto- xicarbonylurea	157(d)
20	28		1-(3-ethoxycarbonyl- 2-thioureido)-2-(3- metil-2-thioureido)- benzene	160-161
25	29		1-(3-n-propyl-2- thioureido)-2-(3- etoxycarbonyl-2-tio- ureido)benzene	132,5- 133,5(d)
30	30		1-(3-N,N-metilcar- bonil-2-thioureido)- 2-(3-ethoxycarbonyl- 2-thioureido)benzene	148-149(d)
30	31		1-(3-N,N-dimetilami- nocarbonyl-2-thiourei- do)-2-(3-metoxicar- bonil-2-thioureido)- benzene	159-160(d)
	32		1-bencilidenamino-2- (3-metoxycarbonyl-2- thioureido)benzene	145-146



1	Nº del com- puesto	Fórmula estructural	Denominación química	Punto de fusión o pun- to de des- composición (d) (°C)
5	33		1-(4-clorobenci- lidenamino)-2- (3-metoxicarbo- nil-2-tiourei- do) benceno	183-183,5(d)
10	34		1-(4-metoxiben- cilidenamino)-2- (3-metoxicarbo- nil-2-tioureido)- benceno	159-159,5(d)
15	35		1-(3-nitrobenci- lidenamino)-2-(3- etoxicarbonil-2- tioureido) benceno	185(d)

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

En este invento, habitualmente se aplica una cantidad pequeña pero efectiva de los compuestos a la superficie de las plantas por pulverización, inundación o espolvoreo para proteger o controlar los hongos, las enfermedades, los ácaros o los huevos de los ácaros. Las concentraciones de ingredientes activos en las composiciones fungicidas o acaricidas de este invento varían con el tipo de formulación y están comprendidas, por ejemplo, entre 5 y 80 % en peso, preferiblemente entre 10 y 60 % en peso en un polvo mojable, entre 5 y 70 % en peso, preferiblemente entre 10 y 50 % en peso en concentrados emulsionables y entre 0,5 y 10 % en peso, preferiblemente entre 1 y 5 % en peso en las formulaciones en polvo fino.



1 En la formulación anterior de la composición, pue-
den emplearse agentes o materiales auxiliares, por ejemplo,
2 polvos minerales inertes como arcilla, talco y tierra de
3 diatomeas, agentes dispersantes como ligninsulfonato sódico
5 y caseína y agentes humectantes como alquilarilsulfona-
to y polioxietilenalquilfenol, de acuerdo con el tipo de
6 formulación para combatir hongos, bacterias y ácaros. Ade-
7 más, la composición puede ser aplicada como mezcla con
8 otros fungicidas, insecticidas, acaricidas, reguladores del
9 crecimiento de las plantas y fertilizantes.
10 A continuación se incluyen ejemplos no limitativos

de composiciones fungicidas o acaricidas:

EJEMPLO 14

Polvo mojable

	<u>Partes en peso</u>
15 Compuesto 1	20
Alquilsulfonato sódico	5
Tierra de diatomeas	75

20 Estos ingredientes se mezclan y se micronizan en
un pulverizador a chorro hasta un tamaño de partícula de
10-30 micras. En la práctica, la mezcla micronizada se di-
luye hasta una concentración de 0,01-0,05 % de ingrediente
activo con agua. La suspensión se aplica como pulveriza-
ción o inundación.

EJEMPLO 15

Concentrado emulsionable

	<u>Partes en peso</u>
25 Compuesto 2	10
Alquilarilpolioxietileno	5
Dimetilformamida	50
30 Xileno	35



1 Los ingredientes se mezclan y se 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 por inundación.

5

EJEMPLO 16

Formulación en polvo fino

	<u>Partes en peso</u>
Compuesto	5
Talco	94,9
Alquilarilpolioxietileno	0,1

10

Estos ingredientes se mezclan y se machacan hasta formar un polvo fino. La formulación en polvo fino se aplica generalmente por espolvoreo a razón de 3 a 4 kg/área.

15

EJEMPLO 17

Polvo mojable mixto

	<u>Partes en peso</u>
Compuesto 4	15
Bis-(4-clorofenil)metilcarbinol	15
Alquilsulfonato sódico	4
Alquilnaftalensulfonato sódico	2
Ligninsulfonato sódico	1
Tierra de diatomeas	63

20

25

Estos ingredientes se mezclan, se micronizan y se aplican siguiendo el procedimiento del Ejemplo 14.

30

En los Ejemplos 14-17, no se pretende limitar los agentes emulsionantes, humectantes o dispersantes, los vehículos y los disolventes a los descritos a título de ilustración.



1 Los superiores efectos fungicidas y acaricidas de
los nuevos compuestos de este invento son claramente ilus-
trados mediante las siguientes pruebas.

Prueba 1. Ensayo del control de la antracnosis del pepino

5 Unas plantas de pepino colocadas en macetas, de-
sarrolladas hasta el estadio de 3 hojas, se pulverizan
a razón de 50 ml por cada 3 plantas con una solución acuo-
sa diluída del polvo mojable preparado por el método del
Ejemplo 14. Un día más tarde, las plantas son inoculadas
10 con una suspensión de esporas del hongo de la antracnosis
del pepino, Colletotrichum lagenarium y se mantienen en
estado de incubación (aproximadamente a 100 % de humedad
relativa y 26°C) en una cabina húmeda durante 20 horas.
Después las plantas se trasladan a un bancal de un inver-
nadero. Siete días después de la incubación, se cuenta el
15 número medio de lesiones por hoja y la evaluación del por-
centaje de control de la enfermedad se basa en el porcen-
taje de lesiones producidas en las plantas no tratadas.

Los resultados están indicados en la Tabla II.

20 TABLA II

Com- pues- to n°	Conc. de in- grediente ac- tivo (v/ml)	Número medio de lesiones por hoja	Valor del control(%)	Fitoto- xicidad
2	300	0	100	nula
	500	0	100	"
4	300	0	100	"
25 13	"	12,2	92	"
30	"	10,1	93,4	"
31	"	13,3	90,8	"
Control*	"	0	100	"
Comparación -		153	0	-

30



1 Nota: El control es un fungicida que contiene 2,4-dicloro-
6-(2-cloroanilino)-s-triazina como componente efec-
tivo.

5 Prueba 2. Ensayo del control del mildiu pulverulento del
pepino

Al principio del ensayo, se distribuyen al azar
unas plantas gravemente enfermas (pepinos infectados con
mildiu pulverulento, Sphaerotheca fuliginea) entre las
plantas de pepino en macetas desarrolladas hasta el es-
tadio de 3 hojas para conseguir una infección natural.
10 Cuando las plantas están infectadas por el mildiu pulveru-
lento, se pulverizan a razón de 50 ml por cada maceta con
una solución acuosa diluída del polvo mojable preparado
por el método del Ejemplo 14 y después se traslada al ban-
cal de un invernadero. Siete días después de la pulveri-
15 zación, se cuenta el número medio de lesiones por hoja y
la evaluación del porcentaje de enfermedad se basa en el
porcentaje de lesiones producidas en el material de com-
paración no tratado. Los resultados están indicados en la
20 Tabla III.

TABLA III

Compuesto nº	Conc. de in- grediente ac- tivo (g/ml)	Porcentaje de enfermedad (%)	Fitoto- xicidad
2	300	0	nula
5	300	0	"
13	300	0	"
30	300	0	"
31	300	0	"
Control*	150	3,5	"
30 Comparación	-	100	-



1 Nota: El control es un fungicida que contiene carbonato de
6-metil-2,3-quinoxalinditiol cíclico como componente
efectivo.

5 Prueba 3. Ensayo del control de la enfermedad del añublo
del arroz

Este ensayo se realiza en un intento para evaluar
la eficacia del compuesto del invento para controlar el
añublo del arroz (Piricularia oryzae) en el bancal del te-
rreno. Se utiliza un diseño de 4 bloques idénticos dis-
tribuidos al azar, ocupando cada parcela 1,1 m². Las pul-
verizaciones diluidas se aplican a razón de 250 ml por cada
11 m². La primera aplicación se realiza al día siguiente
de haber aparecido una infección incipiente en las hojas
y la segunda aplicación se realiza 4 días después de la
primera. Las clasificaciones de la enfermedad de las plan-
tas se realizaron 3, 7 y 11 días después de la primera pul-
verización, respectivamente. La gravedad de la enfermedad
fue clasificada en una escala de 0 a 5 en la que 0 signifi-
ca ninguna planta infectada y 5 significa que la mayoría de
las plantas mueren a causa de la enfermedad.

Los resultados están indicados en la Tabla IV.

25

30

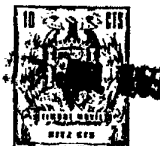


TABLA IV

Com- pues ton ²	Conc. de in- grediente ac- tivo (g/mL)	Indice medio de enfermedad			Fitoto- xicidad	
		3 días	7 días	11 días		
16	500	0,5	1,0	2,0	nula	
5	17	"	0,75	1,0	1,5	"
	18	"	0,5	1,0	1,5	"
	19	"	0,5	1,0	2,0	"
	20	"	0,25	1,5	1,0	"
	21	"	0,25	1,5	2,0	"
10	22	"	0,5	1,0	2,0	"
	24	"	0,5	0,5	1,5	"
	25	"	0,0	0,5	1,5	"
	27	"	0,2	1,0	1,25	"
	28	"	0,0	0,5	1,75	"
15	Control*	"	0,5	1,0	2,0	"
	Comparación -		1,0	2,5	4,5	-

Nota: El control es fungicida para el añublo del arroz que contiene alcohol pentaclorobencílico como componente efectivo.

Prueba 4. Ensayo del control de la enfermedad del añublo en el arroz

Las plantas de arroz en macetas, desarrolladas hasta el estadio de 3 hojas, se inoculan con una suspensión de esporas del hongo del añublo del arroz, Pericurlaria oryzae, por pulverización y se mantienen en condiciones de incubación (aproximadamente a 100 % de humedad relativa y 26°C) en una cabina húmeda durante 24 horas. Después las plantas se trasladan a un bancal de un invernadero. Un día más tarde, se aplica el compuesto a ensa-



1 yar a las plantas en forma de solución acuosa diluída del
 polvo mojable preparado de acuerdo con el método del Ejem-
 plo 14. Diez días después de la incubación, se examina el
 número de lesiones por maceta y la evaluación del porcen-
 5 taje de control de la enfermedad se basa en el porcentaje
 de lesiones producidas en el material de comparación no
 tratado. Los resultados están indicados en la Tabla V.

TABLA V

Com- pues to nº	Conc. de in- grediente ac- tivo (γ/ml)	Número medio de lesiones por maceta	Valor del control (%)	Pitoto- xicidad
7	300	0	100	nula
8	"	4	95	"
9	"	6	93	"
10	"	2	98	"
15 11	"	2	98	"
12	"	0	100	"
Kasugamycin* (2% activa) (control)	20 (agua)	5	94	"
Comparación	-	84	0	-

20 * Nota: El control es un fungicida de la enfermedad del
 añublo del arroz que contiene antibióticos.

Prueba 5. Ensayo del control del tizón de la vaina del
 arroz (1)

25 Se cortan unas plantitas jóvenes de arroz a una
 longitud de 5-7 cm y estas partes de las plantas de arroz
 se sumergen durante algunos minutos en una solución acuo-
 sa diluída del polvo mojable preparado por el método del
 Ejemplo 14. Después de secas, estas plantas son inoculadas
 con una colonia del hongo del tizón de la vaina del arroz
 30 en los retoños y se introducen en una cámara húmeda a



1 25°C durante 5 días. Tres días y cinco días después de la inoculación, respectivamente, se examinan las longitudes medias de las lesiones sobre las hojas y se clasifica la enfermedad entre 0 y 4, basándose en la gravedad de la misma según la siguiente escala: 0 = infección nula, 1 = muy ligeramente infectada, 2 = longitud de la lesión inferior a 11 m, 3 = longitud de la lesión de 1-2 cm y 4 = longitud de la lesión mayor de 2 cm.

Los resultados están indicados en la Tabla VI.

10

TABLA VI

Compu- es- to n ^o	Conc. de in- grediente ac- tivo (γ/ml)	Indice medio de enfermedad		Fitoto- xicidad
		3 días	5 días	
7	500	0	0	nula
8	"	0	0,2	"
15 9	"	0	0	"
10	"	0,5	1,0	"
11	"	0	0,2	"
12	"	0	0	"
24	"	0,2	0,5	"
20 25	"	0	0	"
27	"	0	0	"
28	"	0	0,2	"
32	"	0,2	0,5	"
33	"	0	0	"
25 34	"	0	0	"
35	"	0,5	1,0	"
Control*	43,3	0,5	1,0	"
Comparación	-	3,0	4,0	-

30

Nota: El control es un fungicida que contiene metilarsonato férrico como componente efectivo.



Euy

1 Prueba 6. Ensayo de control del tizón de la vaina del
5 arroz (2)

Los compuestos a ensayar se aplican en forma
de solución acuosa diluída del polvo mojable preparado
por el método del Ejemplo 14. Las plantas de arroz en
macetas, desarrolladas hasta 30 cm de altura, se pulve-
rizan a razón de 25 ml de líquido por maceta con la solu-
ción del material de ensayo. Las plantas de arroz trata-
das se recogen 2 horas, 3 días, 5 días y 14 días después
de la pulverización y se introducen en una cámara húmeda,
donde se inoculan con una colonia del hongo del tizón de
la vaina del arroz en los vástagos. Tres días y cuatro
días después de la incubación, respectivamente, se exa-
mina la longitud media de las lesiones sobre las hojas pa-
ra cada aplicación y se clasifica la enfermedad basándose
en la gravedad de la misma según la siguiente escala:
0 = infección nula, 1 = infectadas muy ligeramente,
2 = longitud de la lesión menor de 1 cm, 3 = longitud de
la lesión de 1-2 cm y 4 = longitud de la lesión mayor de
20 2 cm.

Los resultados están indicados en la Tabla VII.

25

30



1

TABLA VII

Com- pues- ton ^o	Conc. de in- grediente ac- tivo (ppm)	Clasificación media de infec- ción				Fitoto- xicidad	
		1 ^o día	3 ^o día	7 ^o día	14 ^o día		
	16	500	0,0	1,0	1,5	2,0	nula
5	17	"	0,0	0,5	1,0	1,5	"
	18	"	0,5	1,0	1,0	1,2	"
	19	"	1,0	1,0	1,5	2,0	"
	20	"	0,5	0,5	1,0	1,2	"
	21	"	0,0	1,0	1,5	2,0	"
10	22	"	0,5	0,5	1,0	1,2	"
	26	"	0,0	0,5	1,0	1,2	"
	Polioxima (Control 1)	100	0,5	1,0	1,5	2,0	"
	Control 2 ^{da}	25	3,0	3,5	4,0	4,0	"

15

Nota: El control 1 es un fungicida para la enfermedad del añublo del arroz que contiene antibióticos.

El control 2 es un fungicida agrícola que contiene sulfuro de metilarsina como componente efectivo.

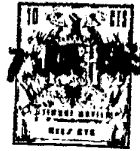
Prueba 7. Ensayo del control del ácaro Tetranychus

20

Se depositan alrededor de 30 ácaros adultos hembra de la variedad Tetranychus (Tetranychus desertorum) sobre las hojas principales de unas plantas de judías de riñón en macetas, desarrolladas durante 7 a 10 días después de la germinación. Un día más tarde, los ácaros heridos son retirados de las plantas. Los compuestos sometidos a prueba se pulverizan sobre las plantas en forma de suspensión acuosa que contiene 0,05 % del compuesto preparado por el método del Ejemplo 15. Tres días después de la pulverización, se cuenta la mortalidad de los adultos y después se retiran los ácaros adultos supervi-

25

30



1 vientes. La viabilidad de los huevos depositados durante
 este periodo se examina 14 días después de la pulveriza-
 ción. La mortalidad de adultos y la actividad ovicida se
 calculan mediante la siguiente fórmula:

5 Mortalidad de adultos (%): $\frac{(a-b)}{a} \times 100$

a: número de ácaros vivos en las parcelas no tratadas

b: número de ácaros supervivientes en las parcelas tra-
 tadas

Actividad ovicida (%): $\frac{(a'-b')}{a'} \times 100$

10 a': número de huevos depositados

b': número de huevos incubados.

La clasificación de la mortalidad de adultos y de
 la actividad ovicida se registra de la siguiente forma:

15

<u>Mortalidad de adultos o actividad ovicida</u>	<u>Clasificación</u>
100 %	+++
80 - 99 %	++
50 - 79 %	+
0 - 49 %	-

20 Los resultados están indicados en la Tabla VIII.

25

30



87

TABLA VIII

1

5

10

15

20

25

30

Compuesto nº	Clasificación	
	mortalidad de adultos	actividad ovicida
1	+	+++
2	+	+++
3	+	+++
7	+	++
8	+	++
9	+	++
10	+	++
11	+	+++
12	+	++
13	+	++
14	+	++
15	+	++
16	+	+++
17	-	++
18	+	++
19	+	++
20	+	++
22	+	++
23	+	+++
24	-	+++
25	+	+++
26	+	+++
27	-	+++
28	+	+++
29	+	+++
30	+	+++
31	+	++
32	+	++
33	+	++
34	+	+++
35	-	+++
2,4,5,4'-tetracloro difenilsulfona (control*)	-	+++

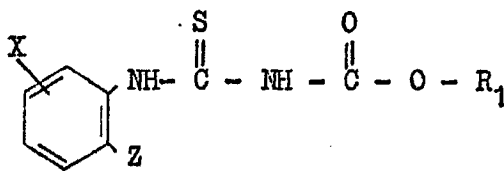


REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la producción de tioureido-
bencenos de fórmula:

5



donde X es hidrógeno, cloro, nitro o metilo; Z es $-\text{N} \begin{array}{l} \swarrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{array}$

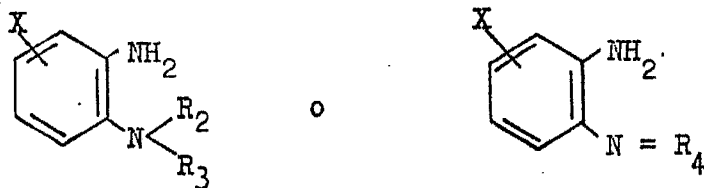
10

$-\text{N} \begin{array}{l} \swarrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{array} \cdot \text{A}$ ó $-\text{N}=\text{R}_4$; R_1 es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R_2 es hidrógeno o metilo; R_3 es hidrógeno, metilo, formilo, alquilcarbonilo de 2 ó 3 átomos de carbono, ciclopropilcarbonilo, benzoilo, alquilocarbonilo de 2 ó 3 átomos de carbono, alquilaminocarbonilo de 4 ó 5 átomos de carbono, tioformilo, aminotiocarbonilo, aminotiocarbonilo sustituido con alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, 3,3-dimetilureido-carbonilo ó 3,3-dimetiltioureidocarbonilo; R_4 es

15

benzal o benzal sustituido con cloro, nitro o metoxi; A es un ácido inorgánico o un ácido orgánico, en cuyo procedimiento se hace reaccionar un compuesto de fórmula:

20

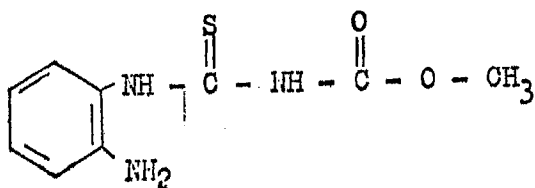


25

con $\text{SCN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_1$, y si se desea, se trata el producto resultante con un ácido orgánico ó inorgánico A.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

30

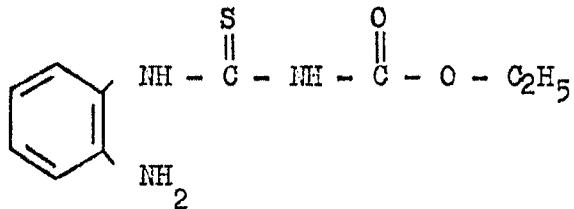




1

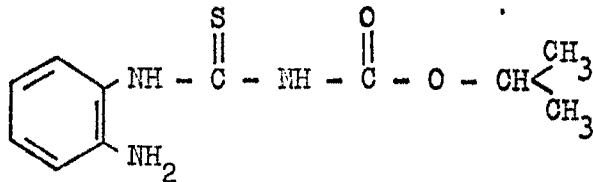
3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

5



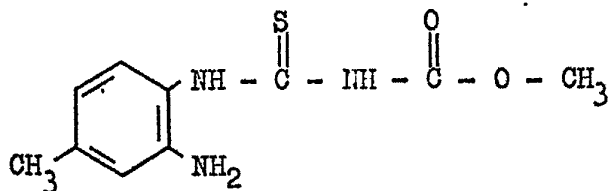
10

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula



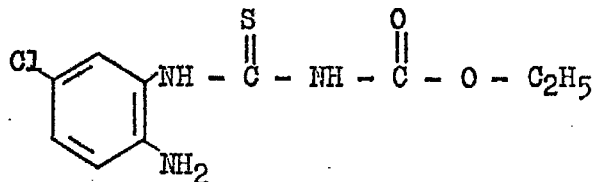
15

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:



20

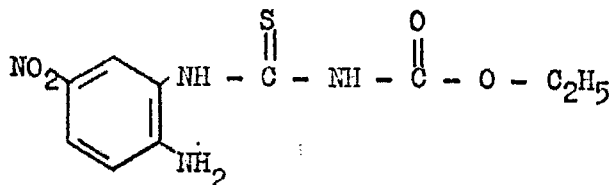
6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:



25

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

30

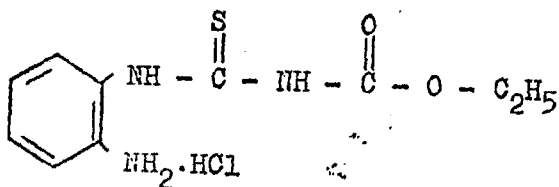




1

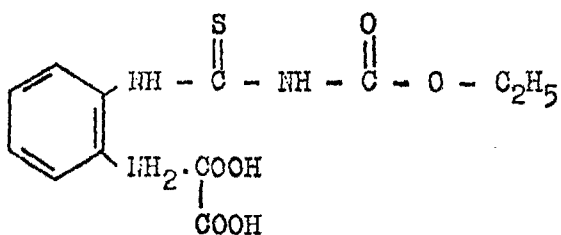
8. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

5



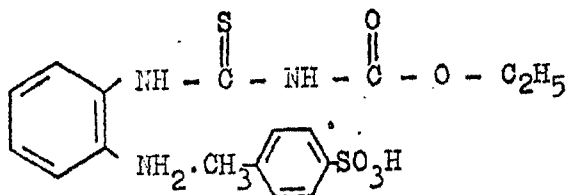
9. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

10



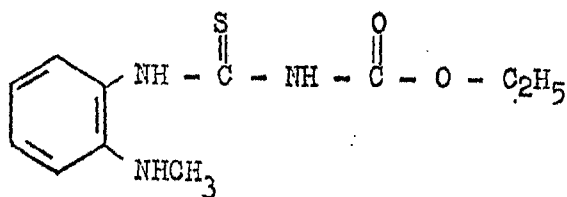
10. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

15



11. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

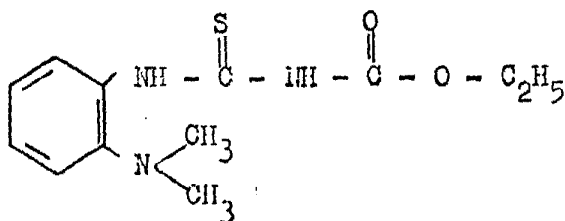
20



25

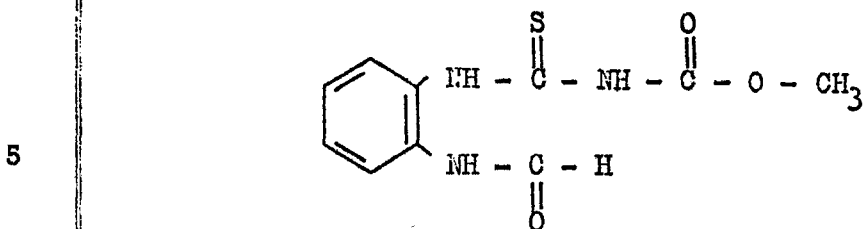
12. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

30

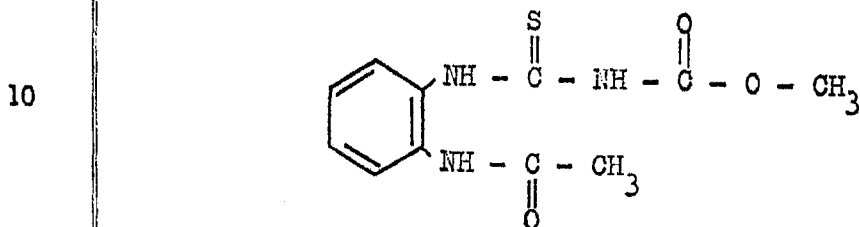




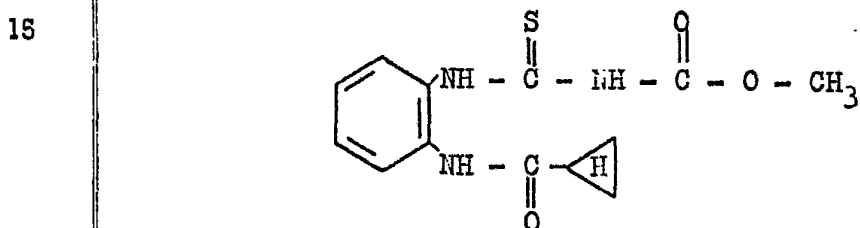
1 13. Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que se obtiene un compuesto de fórmula:



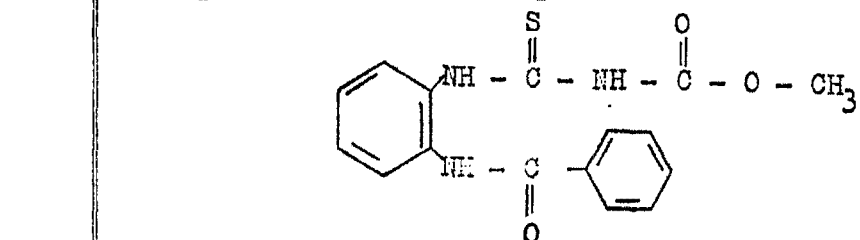
10 14. Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que se obtiene un compuesto de fórmula:



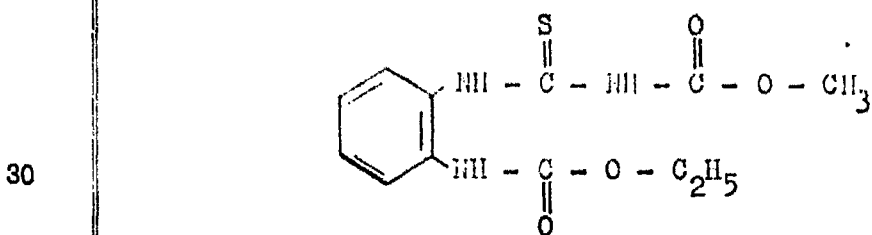
15 15. Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que se obtiene un compuesto de fórmula:



20 16. Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que se obtiene un compuesto de fórmula:



25 17. Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que se obtiene un compuesto de fórmula:

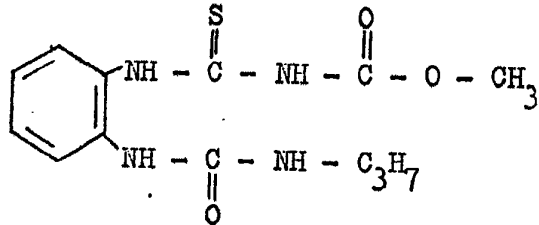




1

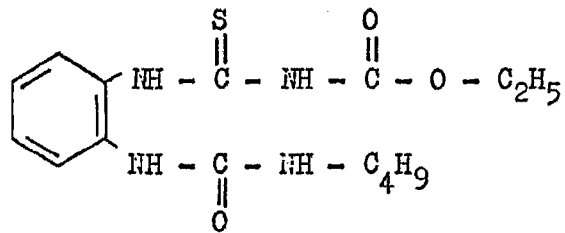
18. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

5



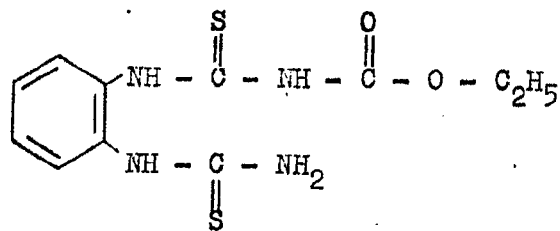
19. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

10



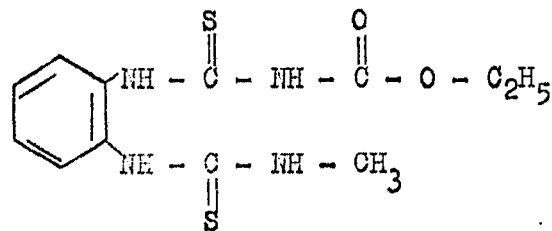
20. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

15



21. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:

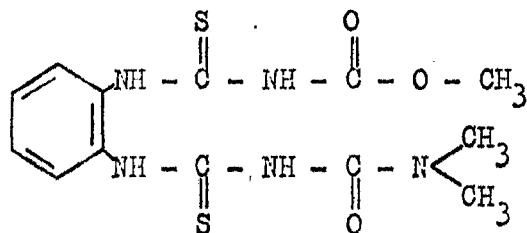
20



22. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula :

25

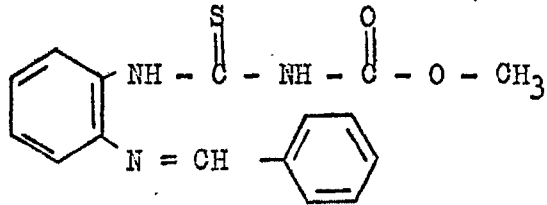
30



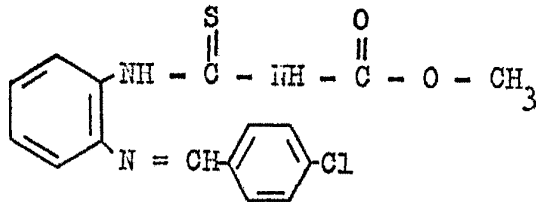


1
5
10
15
20
25
30

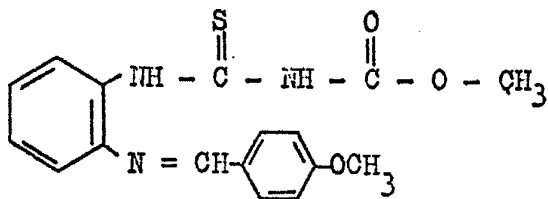
23. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:



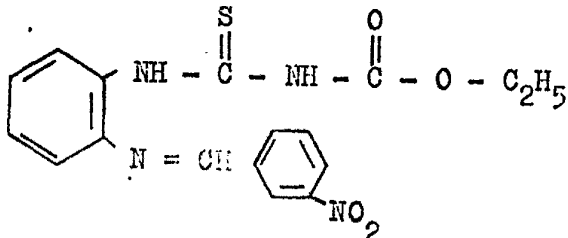
24. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:



25. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:



26. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se obtiene un compuesto de fórmula:



27. 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 TIOUREIDO-BENCENOS.

