

372053

P.- 42.914

Pos-19748  
Sumitomo

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C-07</u>	<u>A-01</u>
SUBCLASE <u>P</u>	<u>N</u>

15 NOV. 1969

Memoria descriptiva

372053



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.

entidad / de nacionalidad japonesa

con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka,  
Japón

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN DITIOBENZOATO  
GLORADO DE ZINC" (Clase Internacional A01n C07c)

10.11.69

- 1 -

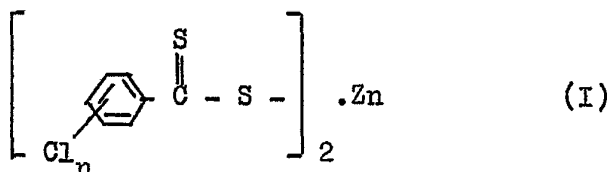
POOR  
QUALITY

15 N



Nuevos ditiobenzoatos clorados de cinc, y composiciones fungicidas que los contienen

La presente invención se refiere a nuevos ditiobenzoatos clorados de cinc, representados por la fórmula general (I):



donde n es un entero de 1 a 5, y a una composición fungicida que contiene dicho nuevo ditiobenzoato clorado de cinc.

A medida que se han consumido de año en año mayores cantidades de frutas, de acuerdo con el perfeccionamiento de la vida alimenticia nacional, las frutas han sido cultivadas mucho, hasta constituir la mayor parte de la producción agrícola. La evitación de diversas enfermedades de las plantas frutales ha sido una operación muy importante en el cultivo de frutas que produce productos de granja anulares y de entrega inmediata. Por ejemplo, el pulgón de las flores (*Sclerotinis mali*) y la mancha de hojas por *Alternaria* (*Alternaria mali*) son las principales enfermedades de la manzana. Especialmente, la enfermedad debida a *Alternaria mali* es muy difícil de curar completamente. Actualmente, para reprimir estas enfermedades se usan un caldo bordelés y compuestos orgánicos de azufre. Sin embargo, estos compuestos presentan ventajas y desventajas respecto a eficacia, fitotoxicidad y costes.

El cloroditiobenzoato de cinc de la presente

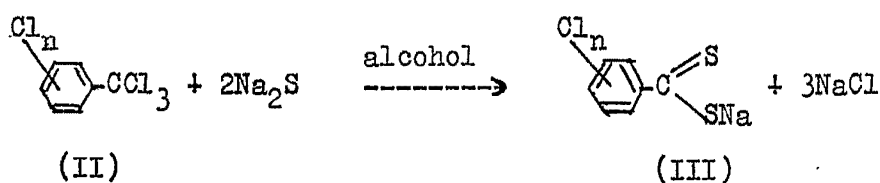
**372053**



invencción tiene una eficacia muy grande para evitar tales enfermedades causadas por *Alternaria mali*, y además los compuestos muestran fuerte acción microbicida contra *Alternaria kikuchiana*, *Pyricularia oryzae*, *Cochliobolus miyabeanus* y similares.

Además, dado que una fruta es casi dada a los consumidores generales como mercancía sin cocer, las aplicaciones de materiales venenosos para evitar tales enfermedades pueden causar serios problemas, en cuanto a residuos venenosos para el ser humano y los animales. Los compuestos de la presente invencción no contienen ningún metal pesado venenoso tal como mercurio, arsénico y similares, de manera que se manipulan con mucha seguridad. Así, tienen notables ventajas como agentes fungicidas agrícolas y hortícolas. Los autores de la presente invencción han descubierto, en primer lugar, que los nuevos compuestos de la presente invencción tienen propiedades superiores y útiles, para ser empleados como tales agentes.

El nuevo ditiobenzoato clorado de cinc de la presente invencción se produce según la siguiente reacción:

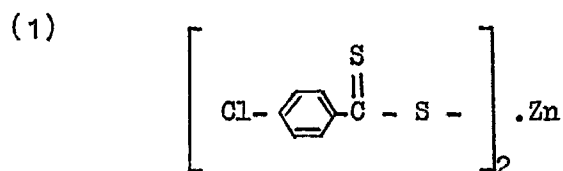


donde n es igual que se ha definido antes. Por tanto, se hace reaccionar el benzotricloruro clorado representado por la fórmula general (II) con sulfuro sódico, en un disolvente alcohólico, para producir ditiobenzoato clorado sódico, representado por la fórmula (III), y después de hacer

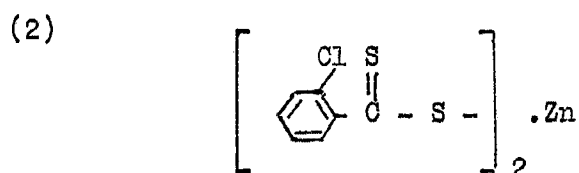
**372053**



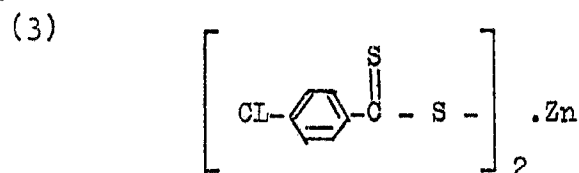
reaccionar el ditiobenzoato clorado sódico, así obtenido, con una sal de zinc apropiada, tal como sulfato de zinc, cloruro de zinc, acetato de zinc o similares, en solución en agua o alcohol. Por este procedimiento se puede obtener fácilmente un rendimiento alto del ditiobenzoato clorado de zinc buscado, que tiene la fórmula (I). Los compuestos típicos se presentarán a continuación. Sin embargo, no se pretende, naturalmente, limitar la presente invención a tales compuestos:.



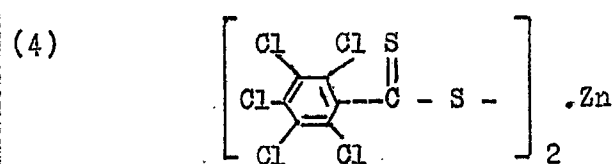
p-cloroditiobenzoato de zinc; p. f. de 160 a 162,5°C.



o-cloroditiobenzoato de zinc; p.f. de 135 a 136°C.



2,4-dicloroditiobenzoato de zinc; p.f. de 196 a 198°C.



2,3,4,5,6-pentacloroditiobenzoato de zinc; p.f. de 285 a 287°C.

372053



15

Los presentes compuestos se pueden emplear tal cual, sin adición de ningún otro material, o en forma de mezcla con un vehículo adecuado para ser manipulados fácilmente como fungicida agrícola y hortícola. Usualmente, estos compuestos se pueden usar en cualquiera de las formas de preparación tales como polvo, polvo humedecible, concentrado emulsificable, gránulos, pulverización con aceite y aerosol, y similares. Alternativamente, los presentes compuestos se pueden usar en mezcla con compuestos orgánicos de azufre, compuestos orgánicos de cloro, compuestos orgánicos de fósforo, compuestos de cobre y agentes fungicidas orgánicos de arsénico, tales como dimetilditiocarbamato de zinc, N-tetracloroetil-tiotetrahidroftalimida, alcohol pentaclorobenzílico, S,S-difenilfosforditiorato de O-etilo, N-(3,5-diclorofenil)-succinimida, N-(3,5-diclorofenil)-itaconimida y metilarsonato de hierro, así como con antibióticos. Además, se pueden usar en mezcla con insecticidas tales como compuestos orgánicos de cloro, compuestos orgánicos de fósforo, y compuestos de carbamato, por ejemplo BHC, DDT, paratión, maratión, dimetoato, EPN, NAC, sumithion (marca registrada de un producto manufacturado por Sumitomo Chemical Co.), y N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo, con o sin adición de los anteriores agentes fungicidas, o en mezcla con productos químicos agrícolas tales como herbicidas, nematocidas, acaricidas, o con abonos. Por combinación se puede esperar también un efecto sinérgico.

La presente invención se explicará también en detalle respecto a los siguientes ejemplos. Se debe observar que la presente invención no está restringida a tales ejem-

372053

15



plos, sino que se pueden hacer ampliamente modificaciones en cuanto a clases de aditivos y relaciones de mezcla.

Ejemplo 1

5 Se introdujeron 72,0 g (0,3 moles) de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 250 cc de etanol al 99% en un matraz de 500 cc, de cuatro bocas, y la mezcla fué agitada durante 20 minutos a una temperatura de 40 a 45°C. Al mismo nivel de temperatura, se añadieron gota a gota 34,5 g (0,15 moles) de p-clorobenzotricloruro, en 30 minutos.

10 La mezcla de reacción fué agitada durante 2 horas a una temperatura de 40 a 45°C, y después enfriada hasta temperatura ambiente para precipitar cloruro sódico, que fué separado por filtración.

15 El filtrado fué añadido a 800 cc de agua, formando una solución acuosa de p-cloroditiobenzoato sódico.

Una solución acuosa de sulfato de zinc, previamente preparada disolviendo 21,5 g (0,075 moles) de  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 100 cc de agua, fué añadida gota a gota a la solución acuosa de p-cloroditiobenzoato sódico, precipitando 20 cristales que fueron separados por filtración, lavados, con agua y secados.

Así se obtuvieron 54,2 g de p-cloroditiobenzoato de zinc, con rendimiento del 82,0%; p.f. de 160 a 162,5°C.

Análisis elemental:

25

	Cl, %	S, %	Zn, %
Calculado	8,05	14,5	14,8
Hallado	8,1	14,5	15,0

30 De la misma manera antes mencionada, salvo en que en vez de p-clorobenzotricloruro se emplearon o-clorobenzotricloruro, 2,4-diclorobenzotricloruro y 2,3,4,5,6-penta-

372053



clorobenzotricloruro, se obtuvieron respectivamente los correspondientes cloroditiobenzoatos de zinc.

Ejemplo 2

Composición de polvo:

5           3 partes de p-cloroditiobenzoato de zinc fueron mezcladas y pulverizadas con 97 partes de arcilla-talco, para preparar una composición de polvo que contenía 3% de componente activo principal. La composición así obtenida puede ser espolvoreada tal cual, en su aplicación.

Ejemplo 3

Composición de polvo:

10           3 partes de o-cloroditiobenzoato de zinc y 2 partes de p-cloro-ditiobenzoato de zinc fueron mezcladas completamente y pulverizadas con 95 partes de arcilla, para  
15           preparar una composición de polvo que contenía 5% de componente activo principal. La composición así obtenida puede ser espolvoreada tal cual, en su aplicación.

Ejemplo 4

Polvo humectable:

20           50% de 2,3,4,5,6-pentacloroditiobenzoato de zinc fué mezclado completamente y pulverizado con 5 partes de compuesto de ácido alcohilbencenosulfónico como agente humectante, y 45 partes de tierra de diatomeas, para preparar una composición de polvo humectable que contenía 50%  
25           de componente activo principal. La composición así obtenida puede ser pulverizada tras dilución con agua, en su aplicación.

Ejemplo 5

Polvo humectable:

30           40 partes de 2,4-dicloroditiobenzoato de zinc

15 NOV 1969



fueron mezcladas a fondo y pulverizadas con 5 partes de un compuesto de alcohol superior y ácido sulfónico, como agente humectante, y 55 partes de tierra de diatomeas, para preparar una composición de polvo humectable que contenía 40% de componentes activos principales. La composición así obtenida puede ser pulverizada tras ser diluída con agua, en la aplicación.

La presente invención se explicará respecto a resultados de ensayos típicos, para probar sus extraordinarios efectos preventivos y exterminativos sobre las enfermedades.

#### Ejemplo de ensayo 1

Se preparó una solución diluída de cada compuesto de muestra, que tenía una concentración predeterminada. Se determinó una concentración efectiva requerida para evitar no menos del 95% de la germinación de las esporas ensayadas (valor  $IC_{95}$ : ppm), según con el método de ensayo de la inhibición de la germinación de esporas en una placa. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Hongos ensados	<u>Alternaria mali</u>	<u>Alternaria kikuchiana</u>	<u>Cochliobolus miyabeanus</u>	<u>Pyricularia oryzae</u>
<u>Compuesto</u>				
p-cloroditio benzoato de zinc	20	20	2	2
o-cloroditio benzoato de zinc y p-cloroditio benzoato de zinc (mezcla equimolar)	20	20	2	2
2,4-dicloroditio benzoato de zinc	20	20	20	8

372053



Ejemplo de ensayo 2

5 Se cortó de un manzano (variedad: India) una punta de rama, y fué insertado en una botella. Se pulverizó sobre el brote una solución de cada composición de muestra de polvo humectable, que tenía una concentración pre-

10 determinada. Después, al cabo de 1 día, se pulverizó una suspensión de esporas de Alternaria mali, para inocular el brote, que fué examinado para determinar el grado de ataque por la enfermedad tras mantenerlo durante 2 días más a temperatura ambiente de 27 a 30°C, en invernadero. Los resultados se muestran en la tabla 2, donde el grado de daño se expresa por el índice de 0 a 4, correspondientes a las siguientes condiciones de ataque:

	Indice	Grado del daño
15	4	extremadamente fuerte
	3	mucho
	2	moderado
	1	poco
	0	nada

Tabla 2

<u>Concentración de ingredientes eficaz, ppm</u>		<u>250</u>	<u>125</u>	<u>62,5</u>
<u>Productos químicos</u>				
20	p-cloroditiobenzoato de zinc	0	0	1
	o-cloroditiobenzoato de zinc	0	0	1
	2,4-dicloroditiobenzoato de zinc	0	0	1
	pentacloroditiobenzoato de zinc	0	1	2
25	Comparación: ditiobenzoato de zinc	0	2	4
	" : Daibordeaux (marca registrada)	0	1	3
	" : Monox (marca registrada)	0	1	3

30 Daibordeaux: contiene ziram, 50%, y DITMT, 30%

Monox: contiene ziram, 50%, y EMSO, 30%

10.11.69

- 9 - 372053



Nota:

Ziram: dimetilditiocarbamato de zinc

DTMT : disulfuro de tetrametiltiuram

EMSC : bis-(dimetilditiocarbamoil)-etiléndiamina

Ejemplo de ensayo 3

Una solución de cada composición de muestra del tipo de polvo humectable, que tenía una concentración pre-determinada, fué preparada y ensayada en una granja, respecto a la prevención de mancha de hojas por Alternaria, según el método siguiente:

Variedad: India, árbol joven de 5 años de edad

Escala: tres grupos repetidos, con 5 árboles por grupo

Pulverización de composiciones: la pulverización se efectuó mediante un pulverizador de polvo, en cantidad de 10 litros/grupo, con un total de 6 tiempos de pulverización. es decir, 18 de mayo, 28 de mayo, 7 de junio, 18 de junio, 1 de julio y 9 de julio.

Exámen: se contó en número de manchas de la enfermedad en 10 hojas superiores, perfectamente desarrolladas, de 10 puntas de rama de cada árbol. Los resultados se muestran en la tabla 3.

372053



Tabla 3

	<u>Productos químicos</u>	<u>Concentra- ción de in- grediente eficaz, ppm</u>	<u>Relación de hojas infec- tadas, %</u>	<u>Número de manchas de enfer- medad por 10 hojas</u>	<u>Pitoto- xicidad</u>
5	p-cloroditio- benzoato de zinc	1000	51,2	9,7	-
	2,4-dicloroditio- benzoato de zinc	1000	63,4	11,0	-
	Pentacloroditio- benzoato de zinc	1000	62,7	10,8	-
10	Ditiobenzoato de zinc	1000	86,9	43,5	-
	Deran (marca re- gistrada)	1000	72,8	24,7	-
	Sin tratar	--	93,2	64,9	-

Nota: El Deran contiene 75% de 2,3-dinitro-1,4-ditiazantra-quinona.

Como se ve claramente por lo que antecede, los pre-  
sentes compuestos tienen efectos extremadamente superiores  
sobre la evitación de la enfermedad, en comparación con  
los productos químicos de que se dispone en el comercio  
y los compuestos conocidos.

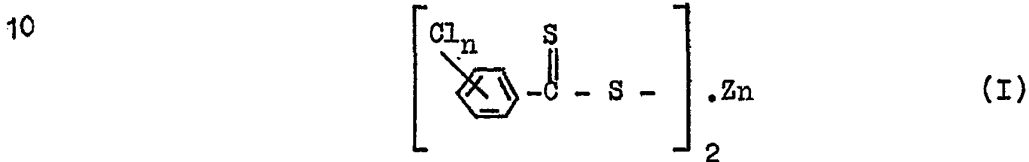
372053



REIVINDICACIONES

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

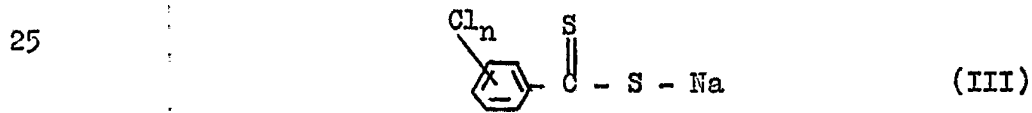
1.- Un procedimiento para producir un ditiobenzoato clorado de zinc, representado por la fórmula:



15 en la que n es un entero de 1 a 5, caracterizado por hacer reaccionar benzotricloruro clorado, representado por la fórmula general:



20 en la que n es como se ha definido anteriormente, con sulfuro de sodio en un disolvente alcohólico, para producir ditiobenzoato clorado de sodio, representado por la fórmula general:



30 en la que n es como se define anteriormente, y luego hacer reaccionar el ditiobenzoato clorado de sodio obtenido, con una sal de zinc apropiada en una solución de agua o alcohol.

372053



2.-Un procedimiento para producir un ditiobenzoa-  
to clorado de zinc.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a -  
máquina por una sola cara.

Madrid, 16 SEP. 1971  
P.A.

10

-13-

372053

MJ/ 9.9.71