



Cas 5a-3252

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

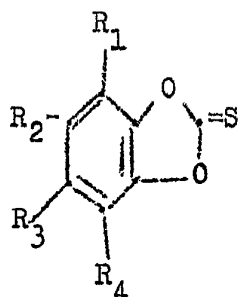
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1,3-BENZODIOXOL-2-TIONAS", a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevas 1,3-benzodioxol-2-tionas, a un procedimiento para su preparación, a su empleo para la lucha contra nemátodos parásitos, contra hongos fitopatógenos y representantes del orden de la sacarina, así como agentes que contienen estos compuestos como materias activas.

Las nuevas 1,3-benzodioxol-2-tionas corresponden a la fórmula I:



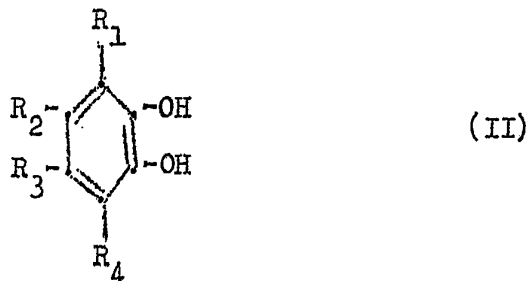
(I)

5. En esta fórmula
- $R_1$  y  $R_2$  significan cada uno, hidrógeno o halógeno,  
 $R_3$  significa hidrógeno, halógeno, isotiociano, alquilo inferior, el grupo -COR en el R es alquilo inferior, fenoxilo o anilino,
10. y  
 $R_4$  significa hidrógeno, halógeno o alcóxilo inferior,
- con la condición de que por lo menos uno de los símbolos  $R_1$  hasta  $R_4$  tiene un significado diferente del de hidrógeno.
15. En la fórmula I han de comprenderse por alquilo inferior y alcóxilo inferior radicales con de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, así como radicales butílicos ramificados y no ramificados, metoxi, etoxi, isopropoxi y los radicales de butoxi. Si  $R_3$
20. está como grupo COR, R puede representar uno de los citados radicales alcoxi. Además si R es un radical halógeno-alquílico, se trata de un radical alquílico inferior clorado o bromado de forma sencilla o múltiple, en especial metilo o etilo. Por halógeno se comprende cloro, bromo, y yodo, pero
25. son preferibles el cloro y el bromo.

Las nuevas 1,3-benzodioxol-2-tionas de la fórmula I



se preparan según la invención haciendo reaccionar una pirocatequina de la fórmula II:



10. o con tiofosgeno en presencia de una base o con un haluro del ácido tiocarbámico disustituido en N,N. En la fórmula II los símbolos de R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> tienen los significados señalados en la fórmula I.

15. Para la transformación con tiofosgeno se utilizan preferentemente bases inorgánicas, de las que ha de darse preferencia a los hidróxidos de los metales alcalinos. En la reacción pueden también utilizarse aminas terciarias, como trialquilamina, piridina y bases piridínicas. Como haluros del ácido tiocarbámico disustituidos en N,N entran en consideración en primer lugar el haluro del ácido N,N-dialquiltiocarbámico, además también derivados N-halógenotiocarbámicos de heterocíclicos con nitrógeno hidrogenados parcial o completamente. Es interesante el realizar las reacciones en disolventes o diluentes inertes respecto a los participantes en la reacción, por ejemplo en hidrocarburos halogenados, como cloroformo, tricloroetileno, tetracloruro de carbono, etc., en hidrocarburos como benceno, tolueno, xilenos, etc.

20.

25.

Los derivados de la fórmula II de la pirocatequina que sirven como material de partida para el procedimiento

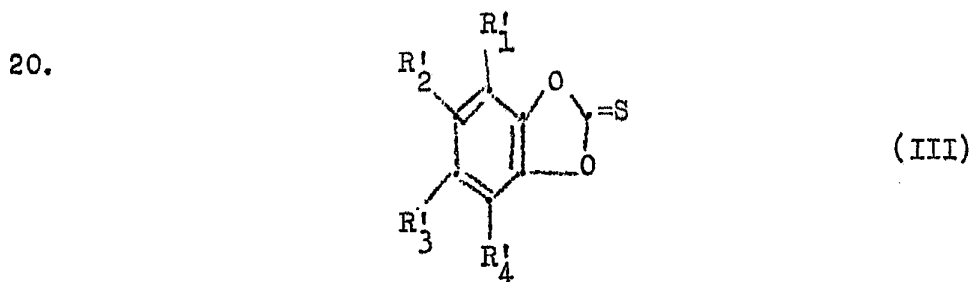


según la invención son compuestos conocidos o pueden prepararse por medios ya conocidos.

Las 1,3-benzodioxol-2-tionas de la fórmula I hasta ahora no se ha descrito. Por la patente americana N<sup>o</sup>

5. 3.152.146 se conocen las benzodioxilonas halogenadas y la patente alemana N<sup>o</sup> 1.114.507 da a conocer las 1,3-benzoxatíol-2-onas. Los compuestos poseen propiedades microbicidas y pueden emplearse como agentes para desinfectar la piel. 1,3-benzoxatíol-2-ona (J.Chem.Soc., 1953, 1514 y sig), benzodioxolona (Patente de la República Democrática Alemana N<sup>o</sup> 57.856) y 1,3-benzodioxol-2-tiona (Ber. 58.2154 (1925) son compuestos ya conocidos.

15. Las 1,3-benzodioxol-2-tionas de la fórmula I se caracteriza según la invención por sus propiedades acaricidas y antihelmínticas, así como por su efecto contra hongos fitopatógenos y ni son tóxicas para los animales de sangre caliente ni para los vegetales. Merecen especial mención las 1,3-benzodioxol-2-tionas de la fórmula III:



en la que

$R'_1$ ,  $R'_2$  y  $R'_4$  representan, cada una, hidrógeno o halógeno, y

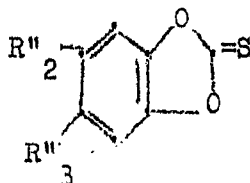
25.  $R'_4$  representa halógeno o un radical inferior



halógeno alcanofílico o un radical alquifí-  
lico inferior.

De los compuestos de la fórmula III son los más impor-  
tantes las 1,3-benzodioxol-2-tionas de la fórmula

5.



(IV)

en la que

R''<sub>2</sub> significa hidrógeno, cloro o bromo y

10. R''<sub>3</sub> significa bromo, metilo o cloroacetilo.

Las nuevas materias activas son especialmente adecua-  
das para la lucha contra nematodos parásitos: por ejemplo as-  
cáridos, tricostrongilidos, estrongilidos, ancilostomátidos,  
céstodos, por ejemplo ténidos, anoplocefálidos en animales  
15. útiles y caseros, como ganado, ovejas cabras, caballos, cer-  
dos, gatos, perros, aves de corral. Pueden suministrarse a  
los animales o en dosis única o de forma repetida, en lo  
que las dosis particulares ascienden según el tipo de ani-  
mal preferentemente entre 25 y 1000 mg por Kg peso del cuer-  
20. po. Por un suministro prolongado se logra en muchos casos  
un efecto mejor o puede ser suficiente con dosis totales  
más reducidas. Las materias activas o las mezclas que las  
contienen pueden agregarse también a las comidas o a las  
bebidas. La comida preparada contiene la substancia de la  
25. fórmula I preferentemente en una concentración de aproxima-  
damente 0,05 hasta 1% en peso.



- Las nuevas materias activas pueden administrarse en forma de soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, tabletas, o cápsulas de forma peroral o abomasal a los animales. Para la preparación de las formas de aplicación arriba
5. señaladas sirven por ejemplo vehículos sólidos corrientes, como caolín, talco, bentonita, sal común, fosfato cálcico, hidratos de carbono, polvo de celulosa, harina de simiente de algodón, carbowaxes, gelatina o líquidos como agua, en caso deseado con adición de materias activas, como agentes
  10. de dispersión ionicos o anionicos, así como aceites y otros agentes diluentes y disolventes no dañinos para el organismo animal. Si se presentan los agentes antihelmínticos en forma de concentrados para la comida, sirven como vehículos por ejemplo comida activada, comida de cereales o concen-
  15. trados de proteínas. Tales concentrados alimenticios pueden contener además de las materias activas todavía materias adicionales, vitaminas, antibióticos, quimioterapéuticos, bacterioestáticos, fungistáticos, coxidostáticos, preparados hormonales, sustancias con efecto anabolar u otras que fa-
  20. vorecen el crecimiento, la calidad de la carne de los animales o sustancias que en otra forma son útiles para el organismo.

Las nuevas 1,3-benzodioxol-2-tionas de la fórmula I se caracterizan también por su acción fungicida contra nume-

25. rosos hongos fitopatógenos. Estos hongos que producen enfermedades en los vegetales empleando las nuevas materias activas se matan, o bien se reprimen en su crecimiento, por ejemplo hongos del oidio harináceo, como oidio del pepino (*Erysiphe cichoracearum*), oidio de las manzanas (*Podosphaera*



- leucotricha), oidio de las rosas (*Sphaerotheca pannosa*), oidio de los cereales (*Erysiphe graminis*), así como falsos hongos del oidio harináceo, como el productor de la podredumbre en las hierbas y en los tubérculos (*Phytophthora infestans*)
5. el falso oidio de la vid (*Plasmopora viticola*), además el producto de las manchas de las hojas, como el productor de la enfermedad de las manchas desecadas del tomate (*Alternaria solani*), de la enfermedad de las manchas de las hojas del apio (*Septoria apicola*) y hongo de la roya, como roya
10. de las habas (*Uromyces appendiculatus*), además el moho gris contra el que es muy difícil de luchar (*Botrytis cinera*), etc., Los compuestos poseen junto a un sobresaliente efecto permanente también un buen efecto curativo, por lo que después del empleo de los nuevos compuestos mueren los hongos infiltrados ya en los tejidos vegetales.
- 15.

- Las nuevas 1,3-benzodioxol-2-tionas de la fórmula I muestran además buenas propiedades acaricidas y son especialmente adecuadas para la lucha contra los representantes de la familia de la acarina, en especial contra ácaros
20. resistentes y normalmente sensibles. Con los nuevos compuestos se matan en el transcurso de pocos días los estados móviles (larvas, protonimfas, deutonimfas y adultos) y los estados en reposo (nimfocrisálidas, deutocrisálidas y teleiocrisálidas) así como también los huevos. Las nuevas 1,3-benzodioxol-2-tionas son especialmente adecuadas para la lucha
25. contra ácaros que pertenezcan a las siguientes familias: Tassonemidae, por ejemplo *Tassonomus fragoriae*, Tetranychidae, por ejemplo *Tetranychus urticae*, *Tetranychus telarius*,



*Panonychus ulmi*, Eriophyidae, por ejemplo *Eriophyesribi* *Aceria sheldoni*, *Phyllocoptrupa eleivorus*.

- Las materias activas de la fórmula I pueden emplearse solas o conjuntamente con vehículos adecuados y o materias suplementarias. La preparación de tales agentes para la lucha contra fenómenos nocivos para la protección de vegetales tiene lugar de forma en sí conocida por mezcla y molienda íntimas de las materias activas de la fórmula general I con vehículos adecuados, eventualmente con adición de disolventes o dispersantes inertes respecto a las materias activas. Las materias activas pueden emplearse para la preparación de agentes de espolvoreo, dispersantes, granulados, granulados de relleno, granulados de impregnación, granulados homogéneos, polvos para rociado (wetttable Powder), pastas, emulsiones, soluciones o aerosoles.
- 5.
- 10.
- 15.

- Para la preparación de las formas de elaboración sólidas (agentes para espolvoreo, dispersantes, granulados) se mezclan las materias activas con vehículos sólidos. La magnitud del grano del vehículo asciende para el agente de espolvoreo de forma adecuada hasta unos 0,1 mm, para dispersantes aproximadamente de 0,075 hasta 0,2 mm y para granulados a 0,2 mm o más. Las concentraciones de materia activa en las formas de laboración sólidas ascienden regularmente de 0,5 a 80%. A estas mezclas pueden agregarse además de la materia activa aditivos estabilizantes y/o materias no iónicas, anioactivas y activas catiódicamente, que por ejemplo mejoren la adherencia de las materias activas sobre los vegetales y las partes vegetales (adhesivos) y/o garanticen
- 20.
- 25.



una mejor humectabilidad (humectantes) así como dispersabilidad (dispersantes).

5. Concentrados de materia activa dispersables en agua, polvos para rociado (wetable powder), pastas y concentrados de emulsión representan agentes que con agua pueden diluirse en cualquier concentración deseada. Constan de materia activa, sustancias de actividad superficial y antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes asciende en general de 0,1 a 95, preferentemente 5-80%. Si la aplicación tiene lugar a través de un avión o con otros aparatos de aplicación adecuados pueden utilizarse preparados que contengan hasta 99,5% de sustancia activa, o incluso materia activa pura.
- 10.
15. Los polvos para rociado (wetable powder) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta lograr homogeneidad las materias activas con dispersantes y vehículos en forma de polvo en dispositivos adecuados. En muchos casos es ventajoso el utilizar mezclas de diferentes vehículos.
20. Como antiespumantes entran en consideración por ejemplos las siliconas. Las materias activas como los aditivos arriba señalados se mezclan, muelen y se tamizan de modo que en los polvos para rociado la parte sólida no sobrepase una magnitud de grano de 0,02-0,04 mm y en las pastas 0,003 mm.
25. Para la preparación de concentrados de emulsión y pastas se emplean dispersantes, disolventes orgánicos y agua. Los disolventes han de ser practicamente inodoros, no fitotóxicos inertes respecto a las materias activas y deben ser



difícilmente combustibles.

- Además los agentes según la invención pueden emplearse en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa o varias materias activas de la fórmula I en disolventes orgánicos adecuados, mezclas de disolventes o agua.
5. Las soluciones deben contener las materias activas en un margen de concentración de 1 - 20%. A los agentes según la invención descritos se les puede agregar otras materias activas o agentes biocidas. Así los nuevos agentes pueden con-
10. tener, además de los compuestos de la fórmula I y otros fungicidas, por ejemplo insecticidas, herbicidas, bactericidas, fungistáticos, bacterioestáticos o nematocidas para la ampliación del espectro activo. Los agentes según la invención pueden contener además todavía abonos vegetales, microelementos etc.
- 15.

#### Ejemplo 1

- A una solución de 186,6 g de 4-cloroacetilpirocatequina y 90 cc (138 g) de tiofosgeno en 1250 cc de cloroformo se introducen a gotas bajo agitación a 10 - 15° C en el
20. transcurso de 50 minutos, 830 cc de solución de hidrato sódico acuoso al 10%. Finalmente la mezcla reaccional se agita durante 3 horas a temperatura ambiente y el disolvente se destila al vacío a 40° C. La suspensión que permanece se diluye con agua, se separa del cuerpo sólido y se seca.
25. La 5-cloroacetil-1,3-benzodioxol-2-tiona, recristalizada en benceno/éter de petróleo, tiene el punto de fusión de 135 - 138° C (compuesto nº 1).



Ejemplo 2

A una solución de 268 g de 4,5-dibromopirocatequina (M.Kohn, Am. Soc., 73, 480 (1951); punto de fusión: 121° C) y 85 cc (128 g) de tiosfogeno en 900 cc de cloroformo se introducen a gotas bajo agitación a 10 - 15° C en el transcurso de 50 minutos, 830 cc de solución de hidrato sódico al 10%. Después de agitar durante 3 horas a temperatura ambiente se destila el disolvente al vacío a 40° C y la suspensión que permanece se diluye en 500 cc de agua. El cuerpo sólido cristalino se separa, se seca y recristaliza en benceno, ciclohexano. La 5,6-dibromo-1,3-benzodioxol-2-tiona tiene el punto de fusión de 159 - 161° C (Compuesto nº 2).

De la forma descrita en los ejemplos anteriores se obtuvieron las siguientes 1,3-benzodioxol-2-tionas:

Nº	Compuesto	Punto de fusión
15.	3 5-cloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	94 - 101°
	4 4-cloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	105 - 107°
	5 5-bromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	132 - 135°
	6 4,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	72 - 73°
	7 5,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	154 - 156°
20.	8 5-bromo-6-cloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	140 - 143°
	9 4,5,6-tricloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	127 - 130°
10	10 4,5,6-tribromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	163 - 166°
	11 4,5,6,7-tetracloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	210 - 213°
	12 4,5,6,7-tetrabromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	308 - 310°
25.	13 5-metil-1,3-benzodioxol-2-tiona	116 - 117°
	14 5-etil-1,3-benzodioxol-2-tiona	73 - 76°



Continuación

Nº	Compuesto	Punto de fusión
15	6-cloro-5-metil-1,3-benzodioxol-2-tiona	155 - 156 <sup>o</sup>
16	6-bromo-5-metil-1,3-benzodioxol-2-tiona	165 <sup>o</sup>
5.	17 5-isotiociano-1,3-benzodioxol-2-tiona	125 - 126 <sup>o</sup>
18	4-metoxi-1,3-benzodioxol-2-tiona	140 - 142 <sup>o</sup>
19	5-acetil-1,3-benzodioxol-2-tiona	153 - 155 <sup>o</sup>
20	5-propionoil-1,3-benzodioxol-2-tiona	107 - 110 <sup>o</sup>
21	5-metoxicarbonil-1,3-benzodioxol-2-tiona	113 - 115 <sup>o</sup>
10.	22 5-etoxicarbonil-1,3-benzodioxol-2-tiona	93 - 94 <sup>o</sup>
23	5-fenoxicarbonil-1,3-benzodioxol-2-tiona	110 - 113 <sup>o</sup>
24	5-(N-fenilcarbamil)-1,3-benzodioxol-2-tiona	214 - 217 <sup>o</sup>
25	5-cloroacetil-6-bromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	125 - 128 <sup>o</sup>
26	5-etil-6-bromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	113 <sup>o</sup>
15.	27 5-cloroacetil-6-metil-1,3-benzodioxol-2-tiona	136 <sup>o</sup>
28	5-cloroacetil-6-cloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	
29	5-n-butil-1,3-benzodioxol-2-tiona	62 - 64 <sup>o</sup>
30	5-bromoacetil-1,3-benzodioxol-2-tiona	134 - 136 <sup>o</sup>
31	5-dicloroacetil-1,3-benzodioxol-2-tiona	87 - 88 <sup>o</sup>

20

Ejemplo 3

A continuación las partes significan partes en peso.

I. Agente para espolvoreo (protección de vegetales)

Para la preparación de un agente para espolvoreo a) al 10% y b) al 2% se utilizan las siguientes partes consti-



tuyentes:

5. a) 10 partes de 5-cloroacetil-1,3-benzodioxol-  
-2-tiona,  
5 partes de ácido silícico fuertemente dis-  
perso  
85 partes de talco;
- b) 2 partes de 5,6-dibromo-1,3-benzodioxol-2-  
-tiona,  
1 parte de ácido silícico fuertemente dis-  
perso  
10. 97 partes de talco.

Las materias activas arriba citadas se mezclan y se muelen íntimamente con los vehículos. El agente para espolvoreo fungicida así obtenido sirve para el tratamiento de tierras de sembrado o para espolvorear vegetales.

## II Antiparasitario (protección de vegetales)

Para la preparación de un antiparasitario al 10% se utiliza:

20. 10 partes de 5-cloroacetil-1,3-benzodioxol-  
-2-tiona  
1 parte de parafina líquida  
89 partes de talco

Las citadas materias activas se mezclan íntimamente en una mezcladora con los vehículos arriba señalados y la parafina como agente de distribución y finalmente se muelen. El antiparasitario en forma de polvo obtenido sirve para tratar sembrados de cualquier tipo.

## III. Polvos para rociado (protección de vegetales)



Para la preparación de un polvo para rociado a) al 10% b) al 50% y c) al 80% se utilizan las siguientes partes constituyentes:

- |     |    |    |           |   |
|-----|----|----|-----------|---|
|     | a) | 10 | partes de | 5-cloroacetil-1,3-benzodioxol-2-tiona   |
| 5.  |    | 4  | partes de | ligninsulfonato sódico  |
|     |    | 2  | partes de | una mezcla finamente molida de creta de champagne y celulosa hidroxietilica,        |
|     |    | 10 | partes de | silicato sódico-alumínico.  |
| 10. |    | 50 | partes de | caolín  |
|     |    | 23 | partes de | creta de champagne  |
|     |    | 1  | parte de  | dibutilnaftalínsulfonato sódico   |
|     | b) | 50 | partes de | 5,6-dibromo-1,3-benzodioxol-2-tiona   |
| 15. |    | 5  | partes de | un condensado de ácido naftalínsulfónico/ácido fenolsulfónico/formaldehído (3:2:1), |
|     |    | 1  | parte de  | sal sódica del ácido dibutilnaftalínsulfónico                                       |
|     |    | 2  | partes de | una mezcla 1:1 de hidroxietilcelulosa y creta de Champagne                          |
| 20. |    | 20 | partes de | silicato sódico-alumínico   |
|     |    | 22 | partes de | caolín  |
|     | c) | 80 | partes de | 5-cloroacetil-1,3-benzodioxol-2-tiona   |
| 25. |    | 5  | partes de | un condensado de formaldehído/sal sódica del ácido naftalínsulfónico                |
|     |    | 2  | partes de | sulfato de alcohol grado saturado   |
|     |    | 2  | partes de | una mezcla 1:1 de celulosa hidroxietilica y creta de Champagne                      |



11 partes de silicato sódico aluminico

Las materias activas indicadas se mezclan con los vehiculos y los agentes de distribución y se muelen finamente. Se obtienen polvos para rociado con una buena humec-

5. tabilidad y suspensibilidad. De tales polvos para rociado pueden obtenerse con agua suspensiones de cualquier concentración deseada. Sirven para tratar vegetales de cualquier clase, como plantas vivaces, plantas de frutos con pepitas, arbustos y vegetales de adorno de todas las clases, legumbres etc.
- 10.

IV. Polvos dispersables (para adicionar a la comida)

Para la preparación de un polvo dispersable al 50% se utilizan:

- a)
15. 50 partes de 5-metoxi-1,3-benzodioxol-2-tiona,  
1 parte de un polietilenoxipropilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 2000 (pluronic L 61),  
5 partes de la sal amónica de un condensado de formaldehido/fenol/ácido naftalin-sulfónico sulfonato (Irgatan AG1)
20. 44 partes de caolín;
- b)
25. 50 partes de 5,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-tiona,  
1 parte de un polietilenoxipropilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 8000 (Pluronic F 68),  
0,5 partes de lignin sulfonato sódico  
48,5 partes de silicato sódico.

Las materias activas indicadas se mezclan con los



vehículos y los agentes de distribución y se muelen finamente. El polvo obtenido puede mezclarse con alimentos líquidos o pastosos y suministrarse a los animales útiles y caseros.

#### V. Pastas (Protección de vegetales)

5. Para la preparación de una pasta al 25% se utilizan los siguientes materiales:

	25	partes de	5-cloro-acetil-1,3-benzodioxol-2-tiona
	10	partes de	ligninsulfónico (solución acuosa al 50%)
10.	10	partes de	etilenglicol
	55	partes de	agua

- La materia activa y el agente de distribución se mezclan íntimamente. Se obtiene una pasta que con agua puede diluirse formando suspensiones de cualquier concentración deseada. Tales suspensiones se adaptan para el tratamiento de vegetales de cultivo, como por ejemplo rosas, árboles frutales, legumbres.

#### VI. Pastas (Agentes para el alimento)

- Para la preparación de una pasta al 40% se emplean los siguientes materiales:

	40	partes de	5-cloroacetil-1,3-benzodioxol-2-tiona
	2,5	partes de	ligninsulfonato sódico
	0,3	partes de	benzoato sódico
	10	partes de	glicerina
25.	47,2	partes de	agua destilada

La materia activa y los agentes de distribución se mezclan íntimamente. La pasta así obtenida se mezcla a los productos alimenticios líquidos y pastosos para la administra-



ción a los animales caseros y útiles.

VII. Concentrado de emulsión (Protección de vegetales)

Para la preparación de un concentrado de emulsión al 10% se utilizan las siguientes partes constituyentes:

5.        10    partes de 5,6-dibromo-1,3-benzodioxol-2-tiona  
          35    partes de dimetilformamida  
          50    partes de petróleo (zona de ebullición 230-270<sup>o</sup> C)  
          5    partes de un emulsionante de combinación constituído por la sal cálcica del ácido dodecibencensulfónico y el producto de condensación de óxido etilénico con aceite de ricino (por ejemplo "Emullat WK", fabricante Union Chimique Belge, S.A., Bruselas).
- 10.
15.        La correspondiente materia activa se disuelve en petróleo o en dimetilformamida y esta solución se agrega después al emulsionante de combinación. Se obtienen concentrados de emulsión que pueden diluirse con agua formando emulsiones de cualquier concentración deseada. Tales emulsiones se adaptan
20.        para el tratamiento de vegetales de cultivo, como por ejemplo rosas, árboles frutales, legumbres.

VIII. Concentrado emulsionable (para las bebidas)

Mezclando

25.        2    partes de 5,6-dibromo-1,3-benzodioxol-2-tiona,  
          2    partes de un polietilenoxipropilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 3000 (Pluronic L 64), y  
          96   partes de éter monoetilico de glicol



se obtiene un concentrado emulsionable que puede diluirse con agua formando emulsiones de cualquier concentración deseada que por ejemplo puede suministrarse en forma de bebida a los animales caseros y útiles.

5.

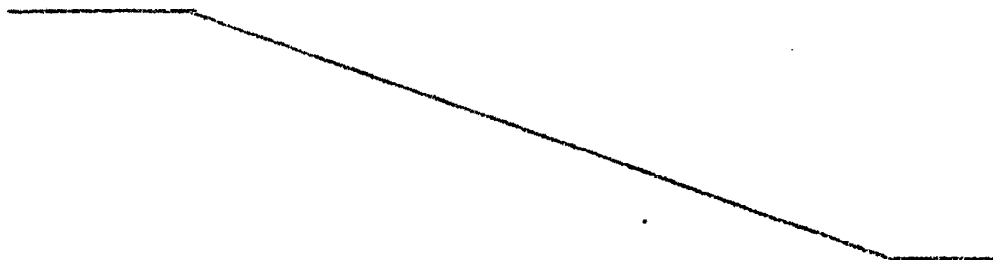
Ejemplo 4

1. Efecto antihelmíntico en las gallinas,  
que están infectadas con Ascaridia galli

Polluelos de una edad de 1 a 3 días se infectaron artificialmente con huevos de *Ascaridia galli*. En cada experimento se utilizaron cada vez grupos de 5 polluelos. 4-5 semanas después de la infección se administró a los animales la materia activa en cada vez una dosis diaria durante 3 días sucesivos. Como controles sirvieron gallinas infectadas que no se medicaron.

15. Observación

El número de *Ascaridia galli* eliminados por grupo experimental en el curso de 5 días después de la primera administración de la substancia activa se determinó diariamente e igualmente se contó el número que todavía se encontraba en el estómago mediante una autopsia en el 5º día experimental. Además se determinó el número de gallinas exentas de gusanos.





Ascaridia galli

TABLA I

Materia activa	Dosis diaria en mg/kg de peso del cuerpo	Número de <u>Ascaridia galli</u> Muertos por día y grupo experimental	Hallados en cada animal experimental en la autopsia	Número de gallinas extensas de gusanos
5. 4-metoxi-1,3-benzodioxol-2-tiona	500	142	20	4
5-isotiociano-1,3-benzodioxol-2-tiona	500	216	0	5
5-bromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	500	94	0	5
5-bromo-6-cloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	38	2	4
5-metil-6-cloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	60	0	5
10. 1,3-benzodioxol-2-tiona conocida por Ber.58, 2154, (1925)	200	47	101	3 animales muertos
5,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-ona-conocida por la patente USA N° 3.152.146	750	2	143	0

15. II. Efecto antihelmíntico en ratones, que se infectaron con Hymenolepis nana

Las materias activas se administraron en forma de una suspensión a través de una sonda estomacal a ratones blancos, que se infectaron con Hymenolepis nana. Por experimento se emplearon 5 animales. A cada animal se le administró



diariamente la materia activa durante 3 días consecutivos. Los animales se mataron el 8º día después del comienzo del tratamiento practicándoseles una autopsia.

La valoración tuvo lugar mediante la autopsia de los 5 animales experimentales contando los gusanos planos que se hallaban en el intestino. Como controles sirvieron ratones idénticos infectados al mismo tiempo no tratados.

Los agentes se toleraron por parte de los ratones sin ningún síntoma.

10.

Hymenolepis nana

TABLA II

Materia activa	Dosis diaria en mg/kg de peso del cuerpo	Infección de los 5 animales experimentales en la autopsia	Infección de los animales de control, en la autopsia
4-metoxi-1,3-benzodioxol-2-tiona	500	0-0-0-0-0	9-4-3-5-4
5,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	500	0-0-0-0-0	9-4-3-5-4
5-cloroacetil-1,3-benzodioxol-2-tiona	500	0-0-0-0-0	9-4-3-5-4
4,5,6-tribromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	7-9-8-11-12
5-bromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	300	0-0-0-0-0	11-8-7-8-13
4,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	3-3-1-3-1
4,5,6-tricloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	1000	0-0-0-0-0	11-8-7-8-13
5-isotiociano-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	1-7-5-5-6-9



Continuación TABLA II

Materia activa	Dosis diaria en mg/kg de peso del cuerpo	Infección de los 5 animales experimentales en la autopsia	Infección de los animales de control, en la autopsia
5-etil-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	0-1-1-2-3
5-bromo-6-cloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	0-1-1-2-3
5. 2-metil-6-cloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	0-1-1-2-3
5-cloroacetil-6-metil-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	1-1-2-3-3
5,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-ona-conocida por la patente USA nº 3.153.146	750	3-2-6-1-1/1 Muerto	11-16-12-20-10
1,3-benzodioxol-2-ona-conocida por la patente de la República Democrática Alemana nº 57856.	100	15-11-2-7-4	4-80-35-9-0

10. III. Efecto antihelmíntico en ratones que se infectaron con oxiuros de ratones

Las materias activas se administraron en forma de una suspensión mediante sonda estomacal a ratones blancos que estaban infectados con oxiuros de ratones. A cada animal se le administró una vez diaria la materia activa durante 3 días consecutivos. Los animales se mataron después en el 8º día después del inicio del tratamiento practicándoseles una autopsia.



La valoración tuvo lugar después de la autopsia de los animales experimentales contando los oxiuros de los ratones que se hallaron en el intestino. Como controles se utilizaron ratones infectados no tratados.

5. Los agentes se toleraron por parte de los ratones sin ningún síntoma.

Oxiuros de los ratones

TABLA III

	Materia activa	Dosis diaria en mg/kg de peso del cuerpo	Infección de los animales experimentales en la autopsia	Infección de los animales de control en la autopsia
10.	5,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	500	0-0-0-0-0	3-51-58-9-4
	4-metoxi-1,3-benzodioxol-2-tiona	500	0-0-0-0-0	1-9-8-50-23
	5,6-dibromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	500	0-0-0-0-5	12-5-18-0-12
	5-bromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	300	0-0-0-0-0	3-11-2-6-4
15.	4,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-2	4-24-25-6-11
	4,5,6-tricloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	1000	0-0-0-0-0	4-7-12-10-24
	4,5,6,7-tetracloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	3-11-2-6-4
	5-isotiociano-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	3-2-2-3-2
20.	5-propionil-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	14-21-8-14-9
	5-(N-fenilcarbamil)-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-2	10-12-8-13-11



Continuación TABLA III

Materia activa	Dosis diaria en mg/kg de peso del cuerpo	Infección de los animales experimentales en la autopsia	Infección de los animales de control en la autopsia
5-bromo-6-cloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	5-8-10-13-32
5-metil-6-cloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	750	0-0-0-0-0	5-8-10-13-32
5. 5,6-dibromo-1,3-benzodioxol-2-ona conocida por la patente USA n° 3.152.146	750	4-7-2-8-4	4-7-12-10-24
5,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-ona conocida por la patente USA n° 3.152.146	750	2-9-9-2-10/1 Muerto	14-21-6-14-9
1,3-benzoxatio-2-ona conocida por J. Chem. Soc., 1953, 1514 y siguientes. ----	500	15-15-27-14-20	3-51-58-9-4

Ejemplo 5

10.

1. Efecto contra la Botrytis cinera  
en la Vicia faba (habas)

15.

En cubetas petri, en las que se dispuso papel de filtro húmedo se colocaron cada vez 3 hojas de Vicia faba igual de grandes bien desarrolladas que se rociaron hasta quedar empapadas con un caldo (0,1% de contenido de sustancia activa) preparado a partir de la sustancia activa formulada en calidad de polvo para rociado. Cuando las hojas estuvieron de nuevo secas se las infectó con una suspensión fresca de esporas del hongo. Después de mantener

20.



las hojas 1-2 días en atmósfera húmeda a 18-20° C las hojas mostraron manchas negras, primero puntiformes, el número se propagó rápidamente y el grosor de los puntos de la infección sirvió como escala de valoración para efectividad de la substancia a examinar.

En la siguiente tabla significa:

- 10 = ineficaz, infección igual de fuerte que en los vegetales de control no tratados,
- 9-1 = disminución de la infección según una estimación lineal
- 0 = ninguna infección

Botrytis cinera

TABLA IV

15.	5,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	4
	5-cloroacetil-1,3-benzodioxol-2-tiona	5
	5,6-dibromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	5
	4,5,6-tricloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	3
	etoxicarbonil-1,3-benzodioxol-2-tiona	4
	5-(N-fenilcarbamil)-1,3-benzodioxol-2-tiona	2
20.	1,3-benzodioxol-2-tiona conocida por Ber.58, 2154 (1925)	10

II. Efecto sobre Erysiphe cichoracearum (oidio harináceo del pepino) en el Cucumis sativus (pepinos)

Vegetales jóvenes de pepinos después de rociarse hasta quedar empapados con una suspensión al 0,1% de la materia activa formulada como polvo para rociado y después de secar-



das se rociaron con una suspensión de esporas de oídio harináceo del pepino y después se colocaron en el invernadero a unos 23°. Después de 8 días se averiguó el grado de infección (parte de la superficie de la hoja recubierta por el micelo, en las hojas infectadas y tratadas, en comparación a los controles infectados no tratados.

En la siguiente tabla significan:

- 10 = ineficaz, infección igual de fuerte que en los vegetales de control no tratados,
- 10. 9-1 = disminución de la infección según una estimación lineal
- 0 = ninguna infección

Erysiphe cichoracearum

TABLA V

15.	4-metoxi-1,3-benzodioxol-2-tiona	5
	5-cloroacetil-1,3-benzodioxol-2-tiona	3
	5,6-dibromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	5
	4,5,6,7-tetracloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	0
	5-(N-fenilcarbamil)-1,3-benzodioxol-2-tiona	3
20.	1,3-benzodioxol-2-tiona conocida por Ber. 58, 2154, (1925)	10

III. Efecto sobre *Uromyces appendiculatus* (roya de las habas) en el *Phaseolus vulgaris* (habas)

Vegetales de habas en el estado de dos hojas se rociaron hasta quedar empapados con una suspensión de las sustancias formuladas como polvo para rociado (concentración:

25.



- 0,1% de substancia activa). Cuando los vegetales estuvieron secos se los infectó con una suspensión fresca de esporas de la roya de las habas (5 vegetales por producto) y finalmente se colocó durante 1 día en una cámara húmeda y luego en el invernadero a 20 - 22°C. La valoración experimental se basó en el número de las pústulas de roya existentes después de unos 8 - 12 días.

En la siguiente tabla significan:

- 10 = ineficaz, infección igual de fuerte que en los vegetales de control no tratados,  
9-1 disminución de la infección según una estimación lineal  
0 = ninguna infección

Uromyces appendiculatus

15. TABLA VI

5,6-dicloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	3
5,6-dibromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	5
4,5,6,7-tetracloro-1,3-benzodioxol-2-tiona	3
1,3-benzodioxol-2-tiona conocida por Ber 58, 2154, (1925)	10

20. IV. Efecto sobre hongos fitopatógenos en la tierra libre  
Como vegetales experimentales sirvieron:  
Vid, trigo, pepinos, apios, remolachas azucareras y tomates.  
Los vegetales se colocaron en parcelas experimentales de 1 a 3 m<sup>2</sup>. La vid y el trigo mostraron infecciones natu-



rales de falso oidio harináceo (*Plasmopora viticola*) y oidio harináceo genuino (*Erysiphe graminis*). Los otros vegetales debieron infectarse después de unas dos semanas artificialmente por una suspensión de esporas de los siguientes hongos:

5. El apio con la enfermedad de las manchas de las hojas (*Septaria apicola*)  
Los pepinos con oidio harináceo genuino (*Erysiphe polyphaga*)  
Remolachas azucareras con la enfermedad de las manchas de las hojas (*Cercospora beticola*)
10. Tomates con la enfermedad de las hojas desecadas (*Alternaria solani*)

Para ello se recubrieron las parcelas correspondientes con un toldo de plástico, los vegetales se infectaron con las correspondientes suspensiones de esporas y finalmente se las roció durante 48-72 horas con agua distribuida en forma de niebla.

15. Los tratamientos se realizaron con dispersiones de materia activa al 0,1% (obtenidas de los polvos para rociar do al 50%) con un sprayer de Knapsack. (2,5 at.).

20. Los tratamientos tuvieron lugar en la vid y en el trigo infectados de forma natural a intervalos de 1-2 semanas. Se realizaron de 8 a 10 tratamientos durante el tiempo de vegetación principal. Se realizaron lecturas cada 2
25. semanas.

Los pepinos, apios, remolachas azucareras y tomates se trataron en el intervalo de aproximadamente una semana de la forma siguiente:



Tratamientos:

	Pepinos	Apios	Remolacha azucarera	Tomates
Antes de la infección	2	2	2	1
Después de la infección	4	12	7	1
5. X lecturas en el intervalo de Y semanas (X/Y)	3/1	5/2-3	4/1-2	3/10 Días

La valoración tuvo lugar según el siguiente índice:

- 0 = Ningún crecimiento de hongos
- 1 = } Estapas intermedias del crecimiento de los hongos
- 2 = }
10. 3 = Crecimiento de los hongos = control

Los valores indicados en la siguiente tabla representan los promedios de la valoración visual realizada en las lecturas particulares.

15. Como productos de comparación se utilizaron en este experimento los siguientes productos comerciales:

1. hidróxido trifenil estánnico
2. 7-metil-1,3-ditiolo-4,5-b-quinoxalin-2-ona (Morestan)
3. 1,4-ditia-antraquinona-2,3-dicarbonitrilo (Delan)

20. Estos productos muestran aplicados en idénticas concentraciones un efecto insuficiente (3) respecto al oidio harináceo falso y al oidio harináceo genuino, así como respecto a la enfermedad de las manchas de las hojas o se muestran como fitotóxicos especialmente en el caso del hidróxido



trifenilestánnico.

TABLA VII

Materia activa	Plasmo- phora  (Vid)	Erysiphe graminis  (Trigo)	Erysiphe polyphaga  (Pepinos)	Sep- taria apico- la  (Apio)	Ceros- pora betico- la  (Remo- lacha azuca- rera)	Alterna- ria so- lani  (Toma- tes)
5. 5-cloroacetil- 1,3-benzodio- xol-2-tiona	0	-	-	1	-	0
5. 5,6-dibromo-1 -1,3-benzodio- xol-2-tiona	-	1	0	1	1	0

Ejemplo 6

Efecto acaricida

Para el examen del efecto acaricida se trataron  
 10. hojas de habas, que estaban infectadas por arañas rojas  
 adultas, sus estados de reposo y huevos (*Tetranychus urti-  
 cae*), con emulsiones acuosas al 0,1%, 0,05% y 0,01% de la  
 substancia que debía examinarse (preparadas de un concentra-  
 do emulsionable al 10%). Se determinó la concentración en  
 15. materia activa con la que se presentó después de 6 días  
 una mortalidad del 100%. Como animales experimentales sir-  
 vieron familias del ácaro rojo resistentes al éster del  
 ácido fosfórico.



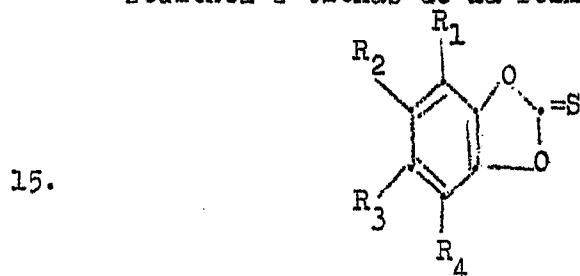
TABLA

Materia activa	100% de mortalidad en el transcurso de 6 días con concentraciones de materia activa de X%		
	Adultos	Estados de reposo	Huevos
5. 5,6-dibromo-1,3-benzodioxol-2-tiona	0,01%	0,1%	0,01%

REIVINDICACIONES

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 1387/70 del 30 de Enero de 1970.

1. Procedimiento para la preparación de 1,3-benzodioxol-2-tionas de la fórmula



en la que

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan, cada una, hidrógeno o halógeno,  
R<sub>3</sub> significa hidrógeno, halógeno, isotiociano,  
20. alquilo inferior, el grupo -COR,



en donde R representa alquilo inferior halogenoalquilo inferior, alcoxilo inferior, fenoxi o anilino, y

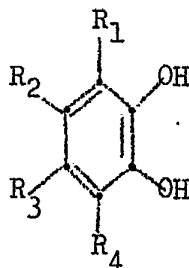
$R_4$  significa hidrógeno, halógeno o alcoxilo inferior,

5.

con la condición, de que por lo menos uno de los símbolos de  $R_1$  a  $R_4$  tienen la significación diferente de hidrógeno,

caracterizado porque se hace reaccionar una pirocatequina de la fórmula

10.



15.

en la que

$R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  tienen la significación indicada,

20.

con tiofosgeno, en presencia de una base inorgánica, de preferencia hidróxido de metal alcalino, o de aminas terciarias, preferentemente trialquilamina, piridina o bases pirídínicas; o bien se hace reaccionar con un haluro de ácido N,N-dialquiltiocarbámico; verificándose ambos tipos de

25.

reacciones en medio disolvente inerte respecto a los participantes de la reacción, preferentemente hidrocarburos o hidrocarburos halogenados.

2. Procedimiento para la preparación de 1,3-benzodioxol-2-tionas.



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 32 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 Enero 1971.

p.a.

~~JAIMESERN~~

Firmado: JOSE KUKIQUER