402988

PATENTE DE INVENCION

SB.mad.4981/BB.19478.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____ _____
SUBCLASE _____ _____

19 NOV 1972

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DEL ACIDO DITIOCARBAMICO.

Solicitante SHIONOGI & CO., LTD., entidad japonesa, residente en 12, 3-chome, Dosho-machi, Higashi-ku, Osaka, Japón.

Int. Cl.²: C07C 149/10

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar una nueva clase de derivados del ácido ditiocarbámico, que son útiles para fines agrícolas.

Más particularmente, esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar ditiocarbamato de ci-

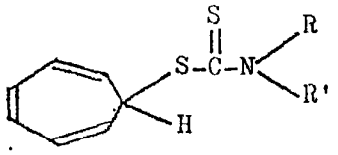
M-2

BEST AVAILABLE COPY

19 MAYO 1972

cloheptatrienilo que poseen una acción fungicida agrícolamente valiosa.

Los ditiocarbamatos de cicloheptatrienilo obtenidos mediante el procedimiento de la invención, tienen la fórmula general:



(I)

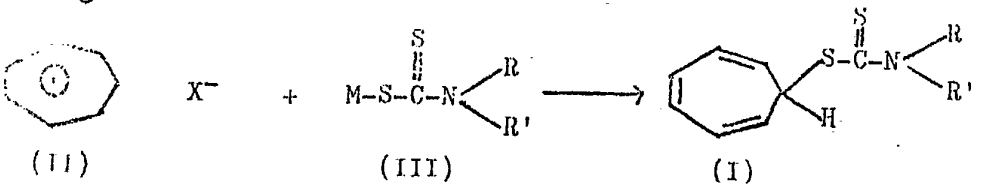
en la que R y R', que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno un miembro seleccionado del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior y un grupo arilo, o, junto con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que contiene como máximo otro átomo de oxígeno o de azufre.

Por el término "alquilo inferior" se quiere dar a entender un grupo alquilo que tiene hasta 6 átomos de carbono, incluyendo, por lo tanto, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, n-heptilo n-hexilo y similares. Por el término "arilo" se quiere dar a entender un grupo fenilo sustituido o insustituido, incluyendo por lo tanto fenilo, o-, m- ó p-metoxifenilo, o-, m- ó p-tolilo, o- m- ó p-clorofenilo, o-, m- ó p-nitrofenilo y similares. El anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros puede ser pirrolidino, piperidino, morfolino, tiomorfolino o similares.

El procedimiento para preparar los derivados del ácido ditiocarbámico de fórmula general (I) comprende la reacción de una sal de tropilio de fórmula general

MAYO 1972

(II) con un ácido ditiocarbámico o con una sal del mismo, de fórmula general (III), tal como se ilustra en la siguiente ecuación:

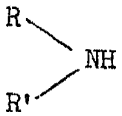


(II) (III) (I)

en donde M es un miembro seleccionado del grupo consistente en grupos de amonio cuaternario y un átomo de metal alcalino; X es un resíduo ácido; R y R' se definen como anteriormente.

Las sales de tropilio de partida, de fórmula (II) son compuestos conocidos y pueden prepararse fácilmente a partir de cicloheptatrieno [J. Am. Chem. Soc., 79, 4557 (1959)]. El resíduo ácido definido por el símbolo X^- puede ser un ión halógeno, tal como un ión cloro (Cl^-), ión bromo (Br^-), ión yodo (I^-), etc., un ión de tetrafluoruro de boro (BF_4^-), un ión de tetrabromuro de boro (BBr_4^-), un resíduo de ácido perclórico (ClO_4^-), un resíduo de ácido sulfúrico (HSO_4^-), un resíduo de ácido crómico ($HCrO_4^-$) y similares.

Las sales del ácido ditiocarbámico (III) de partida son compuestos conocidos y pueden prepararse mediante la reacción de aminas primarias o secundarias o amoniaco, de fórmula general:



en la que R y R' se definen como anteriormente, con disulfuro de carbono.

El grupo de amonio cuaternario definido por el

19 MAYO 1972

símbolo M puede ser un grupo de amina primaria, secundaria o terciaria, tal como metilamina, etilamina, n-propilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, pirrolidina, piperidina, morfolina, tiomorfolina, N-metil-N-fenilamina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, trietilendiamina, piridina, picolina, colidina y similares.

El átomo de metal alcalino definido por el símbolo M puede ser litio, sodio o potasio.

La reacción de la invención se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente adecuado, más particularmente en un disolvente aprótico, a temperatura ambiente o bajo calentamiento (a una temperatura de hasta 200ºC) con agitación. Los disolventes preferidos son los hidrocarburos tales como benceno, tolueno, xileno y similares, cetonas tales como acetona, metiletilcetona y similares, éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, glima y similares y otros disolventes orgánicos apróticos tales como piridina, picolina, colidina, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida y similares.

Los derivados del ácido ditiocarbámico (I) resultantes pueden recuperarse facilmente a partir de la mezcla de reacción y purificarse por medios convencionales, tales como evaporación, extracción, recristalización, cromatografia y similares.

Ejemplos representativos de los derivados del ácido ditiocarbámico (I) son los siguientes:

(1) N,N-dimetilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo,

(2) N,N-dietilditiocarbamato de 2,4,6-ciclo-

heptatrien-1-ilo,

(3) N,N-di-n-propilditiocarbamato de 2,4,6--cicloheptatrien-1-ilo,

(4) N,N-di-isopropilditiocarbamato de 2,4,6--cicloheptatrien-1-ilo,

(5) N,N-di-n-hexilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo,

(6) N-metil-N-isopropilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo,

(7) ditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien--1-ilo,

(8) N,N-difenilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo,

(9) N-metil-N-fenilditiocarbamato de 2,4,6--cicloheptatrien-1-ilo,

(10) N-metil-N-p-metoxifenilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo,

(11) N-etil-N-m-clorofenilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo,

(12) morfolinocarboditioato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo,

(13) tiomorfolinocarboditioato de 2,4,6--cicloheptatrien-1-ilo,

(14) piperidinocarboditioato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo; y

(15) pirrolidinocarboditioato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo.

Los derivados del ácido ditiocarbámico (I) obtenidos mediante esta invención, tienen una potente acción fungicida contra varios tipos de hongos patogéni-

cos, tales como hongos de antracnosa de cucurbitaceas, hongos del mildeu pulverulento de cucurbitáceas, hongos del añublo de la vaina del arroz, hongos por exceso de humedad en las cucurbitáceas y similares.

Ensayo 1

Ensayo con respecto al control de la antracnosa de vegetales cucurbitáceos.

Vegetal ensayado: Variedad Suyo del pepino.

Método de ensayo

Semillas del pepino Suyo se lavan con agua, se mantienen a 28ºC, durante 24 horas, para acelerar la germinación, y, a continuación, se siembra en macetas de cloruro de vinilo de 9 cm de diámetro, una semilla por maceta. Transcurridos 18 días, y una vez desarrollada la hoja principal, se aplican soluciones de los compuestos del ensayo a una concentración predeterminada, 5 ml por maceta, y las macetas se mantienen en un invernadero a una humedad relativa del 80 % durante 24 horas.

Se cultiva un hongo patogénico de antracnosa del pepino (Collectorichum lagenarium) en una placa de patata-dextrosa-agar, durante 7 días, y las esporas formadas se diluyen a una concentración predeterminada, bajo condiciones estériles, para dar una suspensión de esporas. Esta suspensión se inocula en las mencionadas hojas principales del pepino, cinco manchas por hoja, 24 horas después del tratamiento con los compuestos del ensayo. Las macetas se mantienen a 25ºC y una humedad relativa del 95 % durante 24 horas, tras lo cual se dejan reposar durante 6 días en un invernadero a 25ºC y una humedad del 75-80 %.

19 MAYO 1972

Entonces, se observa la proporción y frecuencia de la afección fungal. Los resultados se indican en la Tabla I en términos de la proporción (%) de control de formación de manchas afectadas (% de control de la enfermedad).

Tabla I

Compuesto	Conc. ppm	Proporción (%) de Afección	Frec. de Afección	Control de la enfermedad
Compuesto (1)	100	20	22	78
	250	0	0	100
	500	0	0	100
Daisen	1625	0	0	100
Sin tratamiento	——	100	100	0

Nota: Proporción de Afección = porcentaje de hojas afectadas

Frec. de Afección = número de manchas afectadas

$$\text{Control de enfermedad (\%)} = \frac{\text{Frec. de Afección en las macetas sin tratar} - \text{Frec. de Afección en las macetas tratadas}}{\text{Frecuencia de afección en las macetas sin tratar}} \times 100$$

Como se indica en la Tabla I, los derivados del ácido ditiocarbámico (I) de esta invención son muy eficaces para controlar la antracnosa del pepino; en adición, dichos derivados son más eficaces en una pequeña concentración que el compuesto químico, agrícola, Daisen, comercialmente disponible.

Ensayo 2

Ensayo con respecto al control del mildeu pulverulento de vegetales cucurbitáceos.

Vegetal ensayado: Variedad Suyo del pepino.

19 MAYO 1972

Método de ensayo

Ensayo protectivo: Semillas del pepino Suyo se mantienen a 28ºC durante 24 horas para acelerar la germinación y, a continuación, se siembran en macetas de cloruro de vinilo de 9 cm de diámetro, dos semillas por maceta. Transcurridos 10 días de la siembra, se aplica una solución del compuesto del ensayo, en una concentración predeterminada (10 ml por maceta) a las cotiledóneas y las macetas se mantienen en un invernadero a 25-26ºC durante 24 horas.

Se toman las hojas del pepino afectadas por el hongo patogénico del mildeu pulverulento Sphaerotheca fuliginea y se cortan áreas cubiertas con oidio en piezas de 1 cm^2. Se inoculan las cotiledóneas de las macetas con el hongo, mediante la aplicación de las piezas cubiertas con oidio sobre las mismas, una pieza por maceta. Las macetas se mantienen entonces en un invernadero a 25-26ºC durante 7 días. El oidio formado por las cotiledóneas se mide mediante un microscopio.

Ensayo terapéutico: Semillas del pepino Suyo se tratan y se siembran en macetas en la misma forma indicada en el ensayo protectivo.

Las hojas primarias de las plantas que habian sido infectadas por el hongo patogénico en la etapa cotiledónea 10 días después de la siembra, se cortan en piezas de 1 cm^2. Las cotiledóneas de las macetas se inoculan con el hongo mediante la aplicación de estas piezas de hoja, una pieza por maceta. Las macetas se mantienen entonces en un invernadero a 25-26ºC durante 7 días. A las manchas afectadas patógenas, se aplica una solución

19 MAO 1972

del compuesto del ensayo en una concentración predeterminada (10 ml por maceta) y las macetas se mantienen en un invernadero bajo las mismas condiciones descritas anteriormente, durante 7 días. La formación de oidio se observa mediante un microscopio.

Tabla II

Compuesto	Conc. ppm	Aparición de oidio sobre las hojas inoculadas	
		Ensayo protectivo	Ensayo terapéutico
Compuesto (1)	500	-	-
Euparen	625	-	±
Sin tratar	—	+++	+++

Nota: + = Manchas afectadas y formación de gran cantidad de oidio observado sobre las porciones inoculadas.

± = No se observan manchas afectadas, se detecta algo de oidio.

- = No se observan manchas afectadas ni formación de oidio.

Euparen = N,N-Dimetil-N'-fenil-N'-diclorofluormetiltiosulfonildiamida.

Como se indica en la Tabla II, los derivados del ácido ditiocarbámico (I) de esta invención muestran aproximadamente la misma actividad contra el mildeu pulverulento del pepino y el compuesto químico Eurapen agrícola comercialmente disponible.

Ensayo 3

Ensayo con respecto al control del añublo de la vaina de plantas de arroz.

Variedad de la planta de arroz ensayada: Planta de arroz Aichi-Asahi.

19 MAR 1972

Método de ensayo

Semillas de plantas de arroz se lavan con agua y se mantienen a 28ºC para acelerar la germinación. Transcurridos 10 días de la germinación, las semillas se plantan en macetas Wagner de 20 cm de diámetro, 5 plantas por maceta, y se transplantan más tarde. Las plantas se utilizan para su ensayo 50 días después del trasplante. Se cultiva un hongo patogénico del añublo de la vaina, empleado para la inoculación (Pellicularia sasaki) sobre una placa de patata-dextrosa-agar, durante 2 días.

Ensayo protectivo: Se aplican a cada maceta 40 ml de solución del compuesto del ensayo a una concentración predeterminada. Transcurridas 24 horas, se inoculan 5 vainas de hoja de cada planta con el hongo del añublo de la vaina y, a continuación, se mantienen las plantas a 28-30ºC y a una humedad superior al 95 % durante 4 días, y a continuación a 28ºC durante 5 días. Entonces, se observan las longitudes de las regiones afectadas.

Ensayo terapéutico: Se inocula el hongo patogénico del añublo de la vaina sobre vainas de hojas de arroz, en la forma descrita en el ensayo protectivo, y las plantas se mantienen a 28-30ºC y a una humedad superior al 95 % durante 24 horas. A continuación, se aplica una solución del compuesto del ensayo, a una concentración predeterminada (40 ml por maceta) a las porciones inoculadas de cada vaina de hoja y las macetas se mantienen bajo las condiciones antes mencionadas durante 3 días y luego a 28ºC durante 5 días. Se observan las longitudes de las regiones afectadas.

19 AGO 1972

Los resultados se indican en la Tabla III en términos de la proporción (%) de control de formación de manchas (factor de control).

Tabla III

Compuesto	Conc. ppm	Ensayo protectivo		Ensayo terapéutico	
		Longitud de regiones afectadas (mm)	Factor de control (%)	Longitud de regiones afectadas (mm)	Factor de control (%)
Compuesto(1)	500	96	93,1	43	97,1
Neoasozin	42	50	96,4	65	96,9
Sin tratar	—	1400	0	2067	0

Nota:

$$\text{Factor de control (Control de enfermedad, \%)} = \frac{\text{Longitud de regiones afectadas en las macetas sin tratar} - \text{Longitud de regiones afectadas en las macetas tratadas}}{\text{Longitud de regiones afectadas en las macetas sin tratar}} \times 100$$

Neoasozin = metilarsonato amonio-férrico.

Como se indica en la Tabla III, los derivados del ácido ditiocarbámico (I) de esta invención muestran aproximadamente la misma actividad contra el añublo de la vaina de arroz que el compuesto químico agrícola Neoasozin comercialmente disponible.

Ensayo 4

Ensayo con respecto al control del exceso de humedad del pepino.

Variedad del pepino ensayado: Pepino Suyo.

Método de ensayo

Se cultiva un hongo patogénico del exceso de

humedad del pepino (Fusarium oxysporum f. cucumerinum) en un medio de maiz-harina-arena. El medio infectado (1 parte) se mezcla con tierra esteril (9 partes) y se coloca esta tierra en macetas no esmaltadas de 6 cm de diámetro. Las macetas se mantienen entonces en un invernadero a 28ºC. Se aplican 10 ml de una solución del compuesto del ensayo, a una concentración predeterminada, a cada maceta, dos veces cada dos días. Después de 24 horas del último tratamiento, se siembran en cada maceta 20 semillas de pepino que previamente habian sido tratadas para acelerar la germinación (dos semillas por maceta). Las macetas se mantienen en un invernadero a 28ºC durante 10 días y se observa la aparición de germinaciones. La Tabla IV indica los resultados en términos de aparición (%) de germinación y exceso de humedad en las germinaciones o semillas.

Tabla IV

Compuesto	Conc. ppm	Aparición de germinación (%)	Aparición de exceso de humedad (%)
Compuesto(1)	500	100,0	0
Carbamizol	600	95,0	5,0
Sin tratar	—	7,5	92,5

Nota:

Carbamizol = N,N-dimetilditiocarbamato de amonio

Como se indica en la Tabla IV, los derivados del ácido ditiocarbámico (I) de esta invención muestran aproximadamente la misma actividad contra el exceso de

humedad en el pepino que el compuesto químico Carbamizol agrícola, comercialmente disponible. Sin embargo, aunque en la maceta tratada con Carbamizol se observa una inhibición del crecimiento, no se observa ninguna inhibición del crecimiento en la maceta tratada con los compuestos (I) de esta invención.

En el empleo de los derivados del ácido ditiocarbámico (I) de esta invención como fungicidas, es conveniente aplicarlos en forma de composiciones que contienen 5-95 % en peso de los derivados (I) en mezcla con vehículos o diluyentes apropiados. Estos últimos pueden ser sólidos o líquidos y pueden incluir materiales tales como polvos vegetales (por ejemplo, polvo de soja, polvo de tabaco, serrín, polvo de nueces, harina de trigo), polvos minerales (por ejemplo, azufre, tierra de diatomeas, caliza de calcio, caliza amarga, apartita, calcita, dolomita, yeso, mica, talco, pirofilita, arcilla, caolin, caolinita, nacrita, diquita, anauxita, bentonita, saponita, nontronita, beidelita, montmorillonita, atapulgita, sepiolita, piedra pomez, vermiculita) y disolventes (por ejemplo, agua, metanol, etanol, n-hexanol, etilenglicol, acetona, metiletilcetona, cellosolve, acetato de cellosolve, tetrahidrofurano, glima, dioxano, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido). Con el fin de incrementar el efecto de las composiciones, es también conveniente emplear agentes suplementarios tales como agentes emulsionantes, dispersantes, espesantes, fijadores, agentes humectantes y esparcidores, agentes estabilizantes, sinergísticos y similares. Ejemplos de dichos agentes suplementarios son los agentes de superficie activa no

iónicos, aniónicos o catiónicos, tales como polioxietilen-alquilariléteres, alquilalilpolietilenglicoleteres, monolaurato de alquilalilsorbitan, sulfonatos de alquilalilo, sulfatos de alcoholes superiores, haluros de alquildimetilbencilamonio y similares, ligninsulfonatos, condensados de dinaftilmetano disulfonato - formalina, estearatos, alcoholes polivinílicos, carboximetilcelulosa sódica (CMC), goma arábiga y similares. En adición, los compuestos (I) de esta invención pueden emplearse en combinación con otros productos químicos agrícolas tales como otros fungicidas, insecticidas, herbicidas, repelentes, nitidas, nematocidas, reguladores del crecimiento de las plantas y similares.

Adicionalmente, los compuestos (I) pueden aplicarse en una forma adecuada para los productos químicos agrícolas, tales como en solución, polvos, en emulsión, en suspensión, polvos humectantes, gránulos, aerosoles, aceites, humos, pastas y similares.

En la aplicación de las composiciones que contienen los derivados de ácido ditiocarbámico (I) como ingredientes activos, pueden diluirse en adición con los diluyentes adecuados mencionados anteriormente, de forma que la concentración del ingrediente activo sea del orden de 50 a 2.000 ppm, más particularmente de 100 a 1.000 ppm.

A continuación se explica más detalladamente con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales no intentan limitar el alcance de la invención.

EJEMPLO 1

Una mezcla de 1,8 g de tetrafluorborato de

1972

tropilio, 2 g de N,N-dimetilditiocarbamato de sodio y 100 ml de acetona, se agita a temperatura ambiente durante 20 minutos y se evapora entonces a sequedad. Se añade agua y la mezcla se extracta con cloroformo. El extracto se seca, se evapora hasta sequedad y se recristaliza en éter para dar 1,95 g de N,N-dimetilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo, que tiene un p.f. de 121 - 123ºC. Rendimiento, 92,5 %. Análisis calculado para $C_{10}H_{13}NS_2$: C, 56,83 %; H, 6,20 %; N, 6,63 %; S, 30,34 %. Encontrado: C, 56,74 %; H, 6,25 %; N, 6,42 %; S, 30,58 %.

EJEMPLO 2

Una mezcla de 0,96 g de perclorato de tropilio, 1,45 g de la sal de morfolinio del ácido morfolinocarboditioico y 8 ml de acetonitrilo, se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos y se evapora entonces a sequedad bajo presión reducida. El resíduo resultante se extracta con éter y el extracto se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora hasta sequedad. El resíduo se cristaliza en etanol para dar 0,89 g de morfolinocarboditioato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo, que tiene un p.f. de 85-88ºC (descomposición). Rendimiento 72 %. Análisis calculado para $C_{12}H_{15}NOS_2$: C, 56,92 %; H, 5,93 %; N, 5,53 %; S, 25,30 %. Encontrado C, 57,94 %; H, 6,15 %; N, 5,00 %; S, 25,26 %.

EJEMPLO 3

Una mezcla de 0,96 g de perclorato de tropilio, 1,4 g de N,N-dietilditiocarbamato de sodio y 6 ml de acetonitrilo, se trata en la forma descrita en el ejemplo 2. El producto se recristaliza en etanol para dar 0,59 g de N,N-dietilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-

-ilo que tiene un punto de fusión de 75 - 80ºC (descomposición). Rendimiento 54 %. Análisis calculado para $C_{12}H_{17}NS_2$: C, 60,25 %; H, 7,11 %; N, 5,86 %; S, 26,78 %. Encontrado: C, 59,91 %; H, 7,20 %; N, 6,09 %; S, 25,55 %.

EJEMPLO 4

Una mezcla de 0,80 g de perclorato de tropilio, 1,58 g de la sal de di-n-propilamonio del ácido N,N-di-n-propilditiocarbámico y 10 ml de acetonitrilo, se trata en la forma descrita en el ejemplo 2. El producto se recristaliza en etanol para dar 1,1 g de N,N-di-n-propilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo que tiene un p.f. de 46,5 - 47,0ºC. Rendimiento, 97 %. Análisis calculado para $C_{14}H_{20}NS_2$: C, 62,90 %; H, 7,92 %; N, 5,24 %; S, 23,94 %. Encontrado: C, 62,68 %; H, 7,90 %; N, 5,48 %; S, 23,90 %.

EJEMPLO 5

Una mezcla de 0,90 g de perclorato de tropilio, 0,60 g de la sal amónica del ácido ditiocarbámico y 7 ml de acetonitrilo, se trata en la forma descrita en el ejemplo 2. El producto se recristaliza en etanol para dar 0,29 g de ditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo que tiene un p.f. de 122 - 124ºC (descomposición). Rendimiento, 33 %. Análisis calculado para $C_8H_9NS_2$: C, 52,46 %; H, 4,92 %; N, 7,65 %; S, 34,97 %. Encontrado: C, 52,92 %; H, 5,04 %; N, 7,17 %; S, 35,01 %.

EJEMPLO 6

Una mezcla de 0,80 g de perclorato de tropilio, 1,1 g de N-metil-N-fenilditiocarbamato de sodio y 6 ml de acetonitrilo, se trata en la forma descrita en el ejemplo 2. El producto se recristaliza en metanol, para

dar 0,28 g de N-metil-N-fenilditiocarbamato de 2,4,6--cicloheptatrien-1-ilo que tiene un p.f. de 94 - 95ºC. Rendimiento, 40 %. Análisis calculado para $C_{15}H_{15}NS_2$: C, 65,92 %; H, 5,53 %; N, 5,13 %; S, 23,43 %. Encontrado: C, 66,33 %; H, 5,60 %;; N, 4,70 %; S, 23,03 %.

EJEMPLO 7

Una mezcla de 0,85 g de perclorato de tropilio y 0,51 g de N-metil-N-p-metoxifenilditiocarbamato de sodio, se trata en la forma descrita en el ejemplo 2. El producto se recristaliza en metanol para dar 0,44 g de N-metil-N-p-metoxifenilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo que tiene un p.f. de 147,5 - 148,5ºC. Rendimiento 56 %. Análisis calculado para $C_{16}H_{17}NOS_2$: C, 63,37 %; H, 5,61 %; N, 4,62 %; S, 21,12 %; Encontrado: C, 63,40 %; H, 5,87 %; N, 4,62 %; S, 21,18 %.

EJEMPLO 8

	Partes en peso
N,N-dimetilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo (Compuesto 1)	5
Etilenglicol	10
Metanol	30
Polioxietilenalquilariléter	5
Agua	50

Esta solución se prepara mezclando cada componente hasta que practicamente el material sólido está disuelto de forma transparente.

Para su aplicación, esta solución se diluye con agua de forma que el contenido en ingrediente activo sea del orden de 50 - 1.000 ppm.

EJEMPLO 9

	Partes en peso
N,N-dimetilditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo (Compuesto 1)	49
Talco	49
Alquilbencenosulfonato sódico	1

Se prepara un polvo humectable mezclando el componente seco y molturando hasta que practicamente todas las partículas son inferiores a 50 micras.

Para su aplicación, este polvo humectable se dispersa en agua de forma que el contenido en ingrediente activo sea de 50 a 1.000 ppm.

En el ejemplo anterior, se preparan formulaciones similares que contienen 10 - 80 partes en peso de los compuestos (2), (3), (4), (5), (6), (8), (9), (10) y (11).

EJEMPLO 10

	Partes en peso
Ditiocarbamato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo (Compuesto 7)	10
Talco	80
Alcohol polivinílico	8
Alquilalilpolietilenglicoléter.....	2

Se prepara un polvo molturando primeramente entre sí el compuesto (7) alcohol polivinílico y alquilalilpolietilenglicoléter y mezclando a continuación el talco y mezclando completamente.

EJEMPLO 11

	Partes en peso
Morfolinocarboditioato de 2,4,6-cicloheptatrien-1-ilo (Compuesto 12)	50
Bentonita	49
Alquilbencenosulfonato sódico	1

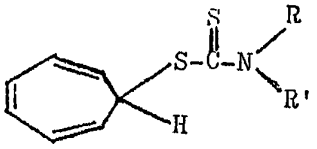
19 MAYO 1972

Se prepara un polvo humectable en la forma descrita en el ejemplo 9. Para su aplicación, este polvo humectable se dispersa en agua de modo que el contenido en ingrediente activo sea de 50 a 1.000 ppm. En el ejemplo anterior, se preparan formulaciones similares que contienen 10 - 90 partes en peso de los compuestos (13), (14) y (15).

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Japón con el nº 34293/1971 de 20 de mayo de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DEL ACIDO DITIOCARBAMICO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar derivados del ácido ditiocarbámico, de fórmula general:

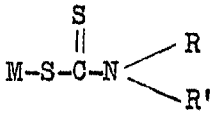


en la que R y R', que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno un miembro seleccionado del grupo consistente en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo

19 MAYO 1972

inferior y un grupo arilo, o, junto con el átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que contiene como máximo otro átomo de oxígeno o de azufre, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una sal de tropilio de fórmula general:

en la que X es un resíduo ácido, con un ácido ditiocarbámico, o una sal del mismo, de fórmula general:



en la que M es un miembro seleccionado del grupo consistente en grupos amonio cuaternario y átomos de metal alcalino, R y R' se definen como anteriormente.

2.- Procedimiento para preparar derivados del ácido ditiocarbámico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 MAYO 1972

SHIONOGI & CO., LTD.

L. GOMEZ ACEBO Y MODET

p/p Firmado: L. Gaeta Fernández