

450373

Int. Cl.: C07C//A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: MIDLAND, Michigan, Estados Unidos.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN COMPUES

TO TRIHALO (TIOCIANATOMETILTIO)BENCENO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 460.841 del 15-4-74

l.a.

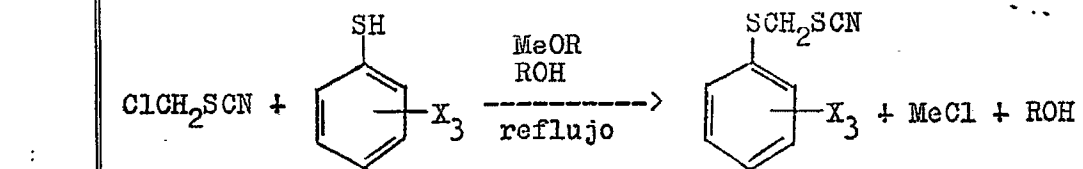
1 La presente invención se refiere a trihalo-(tiociana-
tometiltio)bencenos que se adaptan a la fórmula



En esta fórmula y en las que siguen, X representa cloro o
bromo con la condición de que cualquier combinación de los
tres átomos de cloro o bromo esté en otra posición del ani-
10 llo que la 2, 4 y 5 simultaneamente.

Los compuestos de la presente invención son sólidos
cristalinos de baja solubilidad en disolventes orgánicos
comunes. Estos compuestos tienen baja fitotoxicidad y son
adecuados para utilizar como bactericidas y fungicidas en
15 el control de organismos tales como, por ejemplo, Staphylo-
coccus aureus, Candida albicans, Mycobacterium phlei, Tri-
chophyton mentagrophytes, Bacillus subtilis, Candida pelli-
colosa, Pullularia pullulans, Ceratocystis ips, Trichoder-
ma sp. Madison P-42, Aspergillus terreus, o Rhizopus nigri-
20 cans.

Los compuestos de la presente invención se pueden ob-
tener por la reacción del trihalobencenotiol adecuado con
clorometiltiocianato en presencia de un alcohol inferior
y un alcoxi inferior de metal alcalino. Esta reacción se
25 puede representar como sigue:



1 en la que X es como se definió anteriormente; Me representa sodio, litio o potasio y R representa alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono tal como, metilo, etilo, propilo o butilo.

5 Para llevar a cabo esta reacción, el trihalobencenotiol se añade a una disolución del alcohol y alcóxido de metal alcalino y después de ésto la mezcla se somete a reflujo durante 30 minutos a una hora. Después que termina la reacción, se separa el alcohol por evaporación a presión
10 reducida y el residuo se amasa con agua para disolver cualquier sal cloruro de metal alcalino. El producto deseado se recupera por filtración y se puede purificar, mediante procedimientos convencionales tales como por recristalización a partir de etanol o hexano.

15 Se ha encontrado que los compuestos de esta invención se pueden emplear para el control de muchos organismos bacterianos y de hongos. Los compuestos de la presente invención o las composiciones que los contienen como constituyentes tóxicos se pueden incluir en y sobre yeso, tinta,
20 tablero, textiles, papel, adhesivos, jabones, detergentes sintéticos, aceites de corte, materiales de polímeros, fluidos de conservación, pinturas al aceite, o pinturas al látex para impedir el ataque de varias plagas de hongos y la subsiguiente pérdida económica debida a la degradación de
25 tales productos por micro-organismos. Además, los compuestos se pueden distribuir en materiales textiles o celulósicos para preservar y proteger tales productos del ataque de los organismos de la podredumbre, moho y descomposición.

30 La concentración exacta del tóxico que se utiliza en las composiciones de tratamiento no es crítica y puede va-

1 riar considerablemente previendo que la dosis requerida del
agente eficaz se suministre en la tinta, adhesivo, jabón,
aceite de corte, material de polímero, pintura, textil, pa-
pel, o medio de crecimiento. La concentración del tóxico
5 en las composiciones líquidas generalmente es desde 0,0001
a 50 por cien en peso. A menudo se emplean convenientemente
concentraciones de hasta 95 por cien en peso, particular-
mente en composiciones de concentrados. En polvos, las con-
centraciones del tóxico pueden ser desde 0,1 a 95 por cien
10 en peso. En composiciones que se emplean como concentrados,
los tóxicos pueden encontrarse en una concentración desde
5 a 98 por cien en peso. Para utilizar como pulverizado,
a menudo es ventajoso preparar los compuestos como polvos
humectables.

15 En una operación representativa, el 2,3,6-tricloro-
1-(tiocianatometil)tiobenceno, cuando se emplea como tóxico
único en un agar nutritivo a una concentración de 100 par-
tes en peso del compuesto por millón de partes en peso de
agar se encuentra que produce 100 por cien de muerte de los
20 organismos *Staphylococcus aureus*, *Pullularia pullulans*, *Pseu-*
domonas aeruginosa, *Cephalosporium fragans*, *Ceratocystis ips*,
y *Rhizopus nigricans*. En otras operaciones que emplean el
compuesto a una concentración de 10 partes en peso del com-
puesto por millón de partes de agar, se obtiene 100 por cien
25 de muerte de los organismos *Mycobacterium phlei*, *Bacillus*
subtilis, y *Aspergillus terreus*. En otra operación que em-
plea el compuesto a una concentración de 1 parte en peso del
compuesto por millón de partes de agar se obtiene el 100
por cien de muerte del organismo *Trichophyton mentagrophytes*.

30 En otra operación representativa, el 2,4,6-tricloro-

1 1-(tiocianatometiltio)benceno, cuando se utiliza como tóxi-
co único en un agar nutritivo a una concentración de 10 par-
tes en peso del compuesto por millón de partes de agar se
encuentra que produce el 100 por cien de muerte de los or-
5 organismos *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Bacillus*
subtilis y *Candida pelliculosa*. En otras operaciones que
emplean el compuesto a una concentración de 1 parte en peso
del compuesto por millón de partes de agar, se obtiene el
100 por cien de muerte de los organismos *Trichophyton men-*
10 *tagrophytes*, *Pullularia pullulans*, *Mycobacterium phlei*, *Ce-*
ratocystis ips, *Trichoderma sp* Madison P-42, *Rhizopus nigri-*
cans, y *Aspergillus terreus*.

En otra operación representativa, el 2,4,6-tribromo-1-
(tiocianatometiltio)benceno, cuando se emplea como tóxico
15 único en un agar nutritivo a una concentración de 100 par-
tes en peso del compuesto por millón de partes de agar se
encuentra que produce 100 por cien de muerte de los organis-
mos *Trichoderma sp.* Madison P-42, y *Rhizopus nigricans*. En
otras operaciones que emplean el compuesto a una concentra-
20 ción de 10 partes en peso del compuesto por millón de par-
tes de agar, se obtiene 100 por cien de muerte de los orga-
nismos *Pullularia pullulans*, *Bacillus subtilis*, y *Ceratocys-*
tis ips. En otras operaciones que utilizan el compuesto a
una concentración de 1 parte en peso del compuesto por mi-
25 llón de partes de agar, se obtiene 100 por cien de muerte
de los organismos *Trichophyton mentagrophytes*, *Mycobacte-*
rium phlei, y *Aspergillus terreus*.

En otra operación representativa, el 2,3,4-tricloro-
1-(tiocianatometiltio)benceno, cuando se utiliza como tóxi-
30 co único en un agar nutritivo a una concentración de 10 par-

1 tes en peso del compuesto por millón de partes de agar se
encuentra que produce 100 por cien de muerte de los orga-
nismos *Rhizopus nigricans*, *Aspergillus terreus*, *Staphylo-*
coccus aureus y *Candida albicans*. En otras operaciones que
5 utilizan el compuesto a una concentración de 1 parte en pe-
so del compuesto por millón de partes de agar, se obtiene
100 por cien de muerte de los organismos *Mycobacterium phlei*,
Trichophyton mentagrophytes, *Bacillus subtilis*, *Candida pel-*
liculosa, *Pullularis pullulans*, *Ceratocystis ips*, y *Tricho-*
10 *derma sp. Madison P-42*.

En otra operación representativa, el 3,4,5-tricloro-
1-(tiocianatometil)benzeno, cuando se utiliza como tóxi-
co único en un agar nutritivo a una concentración de 100
partes en peso del compuesto por millón de partes de agar
15 se encuentra que produce 100 por cien de muerte del orga-
nismo *Mycobacterium phlei*. En otras operaciones que utili-
zan el compuesto a una concentración de 10 partes en peso
del compuesto por millón de partes de agar, se obtiene 100
por cien de muerte de los organismos *Staphylococcus aureus*,
20 *Candida albicans*, *Pullularia pullulans*, *Aspergillus terreus*,
y *Trichoderma sp. Madison P-42*. En otras operaciones que
utilizan el compuesto a una concentración de 1 parte en pe-
so del compuesto por millón de partes de agar, se obtiene
100 por cien de muerte de los organismos *Trichophyton men-*
25 *tagrophytes*, *Bacillus subtilis*, *Candida pelliculosa*, y *Ce-*
ratocystis ips.

La invención se ilustra mediante el ejemplo siguiente.

EJEMPLO 1

30 A una disolución de 10,6 gramos (0,05 moles) de 2,3,
6-triclorobencenotiol en 100 mililitros de etanol absoluto

1 se añaden 3 gramos (0,055 moles) de metóxido sódico a tem-
peratura ambiente. A esta mezcla se añaden 6,0 gramos (0,055
moles) de clorometil tiocianato. La mezcla se somete a re-
flujo a 80°C durante una hora. Se filtra la mezcla y se se-
5 para el etanol por evaporación a presión reducida. El resi-
duo, un aceite denso, se extrae con una mezcla de cloroformo
y hexano. El producto 2,3,6-tricloro-1-(tiocianatometil-
tio)benceno se recupera con un rendimiento de 9,0 gramos
(63,5 %) y funde a 50-52°C. Se encuentra que el compuesto
10 tiene contenidos en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre
de 33,9, 1,5, 4,8 y 22,6 por cien respectivamente, en compa-
ración con los contenidos teóricos de 33,8, 1,4, 4,9 y 22,5
por cien, respectivamente.

15 Siguiendo el procedimiento tal y como se expone ante-
riormente en el Ejemplo 1, se obtienen los siguientes com-
puestos.

2,4,6-tricloro-1-(tiocianatometiltio)benceno, que fun-
de a 71-73°C. Este compuesto se encuentra que tiene conteni-
dos en carbono, hidrógeno, cloro, nitrógeno y azufre de 33,9,
20 1,5, 37,1, 4,5 y 22,3 por cien, respectivamente, en compara-
ción con los contenidos teóricos de 33,8, 1,4, 37,4, 4,9 y
22,5 por cien, respectivamente.

2,3,4-tricloro-1-(tiocianatometiltio)benceno, que fun-
de a 84-86°C. Este compuesto se encuentra que tiene conteni-
dos en carbono, hidrógeno, cloro, nitrógeno y azufre de 33,8,
25 1,5, 37,1, 4,6 y 22,6 por cien, respectivamente, en compara-
ción con los contenidos teóricos de 33,8, 1,4, 37,4, 4,9 y
22,5 por cien, respectivamente.

3,4,5-tricloro-1-(tiocianatometiltio)benceno, que fun-
30 de a 75-77°C. Este compuesto se encuentra que tiene conteni-

1 dos en carbono, hidrógeno, cloro, nitrógeno y azufre de 34,4,
1,6, 37,5, 4,9 y 22,8 por cien, respectivamente, en compara-
ción con los contenidos teóricos de 33,8, 1,4, 37,4, 4,9 y
22,5 por cien, respectivamente.

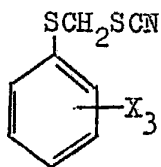
5 2,3,5-tricloro-1-(tiocianatometiltio)benceno, que fun-
de a 80-82°C. Este compuesto se encuentra que tiene conteni-
dos en carbono, hidrógeno, cloro, nitrógeno y azufre de 34,0,
1,6, 37,3, 4,9 y 22,6 por cien, respectivamente, en compara-
ción con los contenidos teóricos de 33,8, 1,4, 37,4, 4,9 y
10 22,5 por cien, respectivamente.

2,4,6-tribromo-1-(tiocianatometiltio)benceno, que fun-
de a 108-110°C. Este compuesto se encuentra que tiene conte-
nidos en carbono, hidrógeno, bromo, nitrógeno y azufre de
23,7, 1,1, 56,8, 3,3 y 15,9 por cien, respectivamente, en
15 comparación con los contenidos teóricos de 23,0, 1,0, 57,4,
3,4 y 15,3 por cien, respectivamente.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

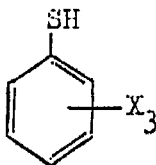
20 1. Un procedimiento para obtener un compuesto trihalo-
(tiocianatometiltio)benceno que se adapta a la fórmula



25 en la que X representa cloro o bromo y los tres átomos de
cloro o bromo están en distintas posiciones del anillo que
las 2, 4 y 5 simultaneamente, caracterizado por la reacción
de clorometil tiocianato con un trihalobencenotiol que res-
ponde a la fórmula

30

1



5

en la que X es como se definió anteriormente, en presencia de un alcohol inferior y un alcóxido inferior de metal alcalino.

10

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN COMPUESTO TRIHALO (TIOCIANATOMETILTIO) BENCENO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de nueve páginas mecanografiadas.

15

Madrid, 7 de Abril de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30