

443230

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 056-Sp.



ANULADO

PROHIBIDA LA CONSULTA
Y LA EXPEDICION DE COPIAS
Y CERTIFICACIONES.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 2,3-DIHALOGENO-ALCANOIL-TIO-
URETANOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-
dente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal
Alemana.

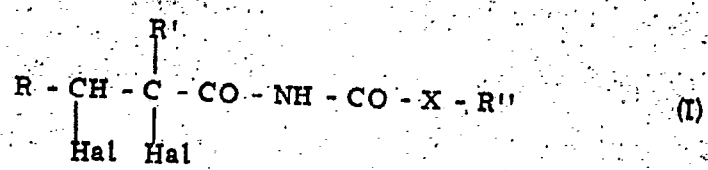
La presente invención se refiere a un procedi-
miento para preparar nuevos 2,3-dihalogeno-alcanoil-tio-
uretanos, útiles como fungicidas.



1
5
10
15

Ya es generalmente conocido que, como agentes fungicidas contra hongos fitopatógenos, se emplean generalmente etileno-1,2-bis-ditiocarbamatos de zinc y N-triclorometiltio-tetrahidroftalimida. Los citados compuestos encontraron una aplicación mundial como productos comerciales en el sector de la protección de plantas y pueden ser considerados preparados tipo estándar (detalles de esos compuestos se encuentran en "Chemie der Pflanzenschutz-und Schädlingbekämpfungsmittel" Tomo 2, páginas 65 y 108, Editor R. Wegler, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/ New York (1970)). El efecto de los compuestos indicados, particularmente en bajas cantidades de aplicación, no siempre es satisfactorio.

Ahora se ha encontrado que los nuevos 2,3-dihalógeno-alcanoll-[tio]-uretanos de la fórmula

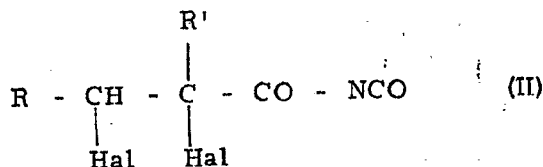


20

en la cual representan :
R y R' hidrógeno o alquilo
R'' arilo, bencilo o alquil, pudiendo estos radicales estar substituidos,
Hal cloro o bromo y
X oxígeno o azufre,
muestran fuertes propiedades fungicidas.



Además, se ha encontrado que se obtienen los 2,3-dihalogeno-alcanoil- [tio] -uretanos de la fórmula I, si isocianatos de 2,3-dihalogeno-alcanoilo de la fórmula



en la cual

R, R' y Hal tienen los significados arriba definidos, se hacen reaccionar con un compuesto de la fórmula

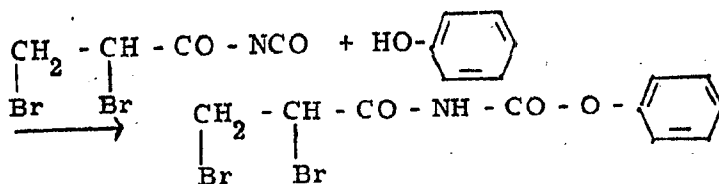


en la cual

R'' y X tienen los significados arriba definidos.

Sorprendentemente, los 2,3-dihalogeno-alcanoil- [tio] -uretanos muestran un efecto fungicida considerablemente superior a aquél de los productos comerciales conocidos arriba indicados. Por consiguiente, las sustancias según el invento constituyen un enriquecimiento de la técnica.

Si, como sustancias de partida, se emplean isocianato de 2,3-dibromopropionilo y fenol, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:





1 isocianato de 2,3-dicloro-butirilo,
isocianato de 2,3-dicloro-metil-butirilo,
isocianato de 2,3-dibromo-n-pentanoilo,
isocianato de 2,3-dicloro-n-octanoilo.

5 En cuanto a los compuestos de la fórmula III
además requeridos como productos de partida, se trata de alcoholes,
fenoles y naftoles y de sus correspondientes compuestos análogos de
azufre. Los compuestos están definidos en forma general por la fór-
mula III. En esta fórmula, R'' representa preferiblemente radicales aro-
máticos con hasta 10 átomos de carbono; como ejemplos sean mencionados
10 los radicales fenilo y naftilo. Como posibles substituyentes en el anillo
pueden citarse preferiblemente: alquilo y alcoxi con hasta 8 átomos de
carbono, tales como p. ej. ter-butilo y metoxi; fenilo (vale decir, R''
como un todo representa el radical bifenililo); halógeno, tal como p. ej.
15 fluor, cloro o bromo; el grupo metilmercapto y el grupo metilsulfonilo;
substituyentes ulteriores, son, de preferencia, los grupos nitro, metoxi-
carbonilo, etoxicarbonilo y el grupo fenoxicarbonilo, el grupo aldehido,
los grupos acetilo y benzoilo, después el grupo acetilamino; además en-
tra en consideración todavía el grupo halogenoalquilo con hasta 2 átomos
20 de carbono y hasta 5 átomos de halógeno, pudiendo mencionarse como
ejemplo el grupo trifluormetilo. Además, R'' puede representar todavía
benzoilo, así como alquilo y halogenoalquilo con preferiblemente has-
ta 4 átomos de carbono. X representa preferiblemente oxígeno.

25 Los alcoholes, tioalcoholes, fenoles, naftoles y
tiofenoles y sus derivados que caen bajo la fórmula III, son conocidos.



- 1 Como ejemplos sean mencionados: fenol, 4-cloro-fenol, 2-cloro-fenol,
2,4-dicloro-fenol, 2,4,5-tricloro-fenol, 4-bromo-fenol, 2,4,6-tribromo-
fenol, 4-fluor-fenol, 4-yodo-fenol, 4-ter-butyl-fenol, 2,4-dietil-fenol,
2,6-diisopropil-fenol, 4-cloro-2-metil-fenol, 4-nitro-fenol,
5 2-cloro-4-nitro-fenol, 2-metil-4-nitro-fenol, 2,4-dinitro-6-metil-fenol,
4-metilmercapto-3-metil-fenol, 4-metilsulfonil-fenol, 2-, 3- y 4-
acetilamino-fenoles, 3-metil-4-ter-butyl-fenol, 2-hidroxi- y 4-hidroxi-
bifenilos, éster metílico de ácido salicílico, éster fenílico de ácido
salicílico,
10 éster metílico de ácido 5-metil-2-hidroxi-benzóico,
éster metílico de ácido 5-cloro-2-hidroxi-benzoico,
salicilaldehído, 4-cloro-salicilaldehído, 2-hidroxi-acetofenona,
4-hidroxi-acetofenona, 4-hidroxi-benzofenona, 1-naftol, 2-naftol,
4-acetilamino-1-naftol, 5-metoxi-1-naftol, 1-cloro-2-naftol, óxido de
15 3-hidroxi-difenileno; después alcohol bencílico; además, metanol, etanol,
2-cloroetanol, 2-bromo-etanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol, ter-
butanol; además, los siguientes tio-compuestos: tiofenol, 2- y 4-
tiocresoles, 4-ter-butyl-tiofenol, 4-cloro-tiofenol,
4-acetilamino-tiofenol, 2-acetilamino-tiofenol, 4-bromo-tiofenol,
20 4-mercapto-bifenilo, 4-nitro-tiofenol, éster metílico de ácido 2-mercapto-
benzóico, 1-mercapto-naftaleno, 4-acetilamino-1-mercapto-naftaleno,
2-cloro-4-acetilamino-tiofenol, metilmercaptano, butilmercaptano,
bencilmercaptano.

Para la reacción de los compuestos de la fórmula
25 II con los compuestos de la fórmula III, como diluyentes entran en con-



1 sideración tales que son indiferentes para isocianatos de acilo. A éstos
pertenecen preferiblemente hidrocarburos, p. ej. éter de petróleo,
ligroina y bencina dentro del margen entre 40 y 150°C. además, benceno,
tolueno, clorobenceno; además, alcanos clorados, tales como dicloro-
5 metano, triclorometano, tetracloruro de carbono o 1,2-dicloroetano;
además, éteres, tales como éter dietílico; además, acetonitrilo, dimetil-
formamida, y cetonas, p. ej. acetona.

Las temperaturas de reacción pueden variar den-
tro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre -20 y +100°C,
10 preferiblemente entre 0 y 30°C.

En la realización del procedimiento según la in-
vención, por 1 mol del compuesto de hidroxilo o de mercapto según la
fórmula III, se aplica preferiblemente 1,0 a 1,1 mol de isocianato de
acilo de la fórmula II; sin embargo, es posible quedarse debajo o ex-
15 cederse de este margen hasta en un 20% sin empeoramiento substan-
cial del rendimiento. Indicaciones más detalladas referentes a la reac-
ción se encuentran en los ejemplos de preparación; la elaboración pro-
cede en forma sencilla por separación de los productos de reacción que,
elegiéndose apropiadamente el disolvente, se precipitan del mismo bajo
20 cristalización y, en la mayoría de los casos, son analíticamente puros.
En el otro caso, pueden lograrse el aislamiento y la recristalización
por medidas adecuadas, tales como concentración de la solución y re-
cristalización del residuo. En todos los casos, ha de observarse la
ausencia de humedad y de disolventes conteniendo grupos hidroxilo en
25 la mezcla de reacción a fin de evitar reacciones secundarias con el



1 radical isocianato de acilo.

Las sustancias activas de acuerdo con el invento muestran un fuerte efecto fungitóxico. Su baja toxicidad para animales de sangre caliente y su buena tolerabilidad por plantas altas permiten su aplicación como agentes protectores de plantas contra enfermedades provocadas por hongos. No dañan las plantas cultivadas en las concen-
5 traciones necesarias para combatir los hongos. Los agentes fungitóxicos en el sector de la protección de plantas son aplicadas para combatir hongos de las más diversas clases, tales como arquimicetos, hifomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y hongos imperfectos.
10

Las sustancias activas según el invento pueden ser empleadas contra hongos parasitarios sobre partes de plantas crecidas encima del suelo, hongos provocadores de traqueomicosis que atacan la planta desde el suelo, hongos transferibles por las semillas, así como hongos habitantes en el suelo. Son particularmente eficaces contra hifomicetos, ascomicetos y basidiomicetos. Como hongos importantes a combatir con las sustancias activas según el invento, en detalle, pueden mencionarse: *Phytophthora infestans*, *Fusicladium dentriticum* y *Puccinia recondita*.
15

Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma en si conocida por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras
20
25



1 sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, vale
decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso
de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolven-
tes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como disol-
5 ventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aro-
máticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidro-
carburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, ta-
les como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidro-
carburos alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo frac-
10 ciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus
éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metil-
isobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales com di-
metilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyen-
tes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que
15 son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo
gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados
por ejemplo, freon; como portadores sólidos entran en consideración
minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta,
cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales
20 sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido
de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/o espumantes
entran en consideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales
como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos
de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsul-
25 fonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por



1 ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, acaricidas e insecticidas.

5 Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95%, preferiblemente entre 0,5 y 90% en peso de sustancia activa.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de las últimas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en condición lista para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, p. ej. por rociada, pulverización, espolvoreo, esparcimiento y riego.

10 Por lo general, las sustancias activas según el invento son suficientemente eficaces a concentraciones entre 0,0001 y 0,05 %. En el empleo de preparaciones acuosas de las sustancias activas, las concentraciones de las últimas pueden variar dentro de márgenes amplios y entonces están entre aproximadamente 0,0005 y 2,0%. Si las sustancias activas son aplicadas según procedimientos especiales, p. ej. según el procedimiento de aplicación de volumen ultrabajo, las concentraciones de la sustancias activas son más altas, p. ej. de entre 20 y 80%.

15 Las sustancias activas según el invento muestran también un efecto microbicida.

20 Las posibilidades de aplicación surgen de los siguientes ejemplos de aplicación:

25



1

Ejemplo A

Ensayo de crecimiento de micelios

Medio de cultivo utilizado:

20 partes en peso de agar-agar

5

200 partes en peso de agua de cocimiento de papas (patatas)

5 partes en peso de malta

15 partes en peso de dextrosa

5 partes en peso de peptona

2 partes en peso de fosfato de disodio e hidrógeno

10

0,3 partes en peso de nitrato de calcio

Proporción de la mezcla de disolvente al medio de cultivo:

2 partes en peso de mezcla de disolvente

100 partes en peso de medio de cultivo de agar-agar

Composición de la mezcla de disolvente

15

0,19 partes en peso de acetona

0,01 partes en peso de emulsivo (éter alquilaril-poliglicólico)

1,80 partes en peso de agua

2,00 partes en peso de mezcla de disolvente.

20

Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el medio de cultivo con la cantidad indicada del disolvente. Se mezcla bien el concentrado, en la relación cuantitativa indicada, con el medio de cultivo líquido enfriado hasta 42°C, y se vierte la mezcla en placas de Petri de un diámetro de 9 cm. Además, se preparan placas testigos sin la adición de la sustancia activa.

25



1

Una vez enfriado y sólido el medio de cultivo, las placas son inoculadas con las especies de hongos indicados en la tabla y son sometidas a la incubación a aproximadamente 21 °C.

5

La evaluación es efectuada, según la velocidad del crecimiento de los hongos, al cabo de 4 a 10 días. En la evaluación se compara el crecimiento radial de los micelios sobre el medio de cultivo tratado con aquél sobre el medio de cultivo testigo. La clasificación del crecimiento de los hongos procede conforme a la siguiente escala:

10

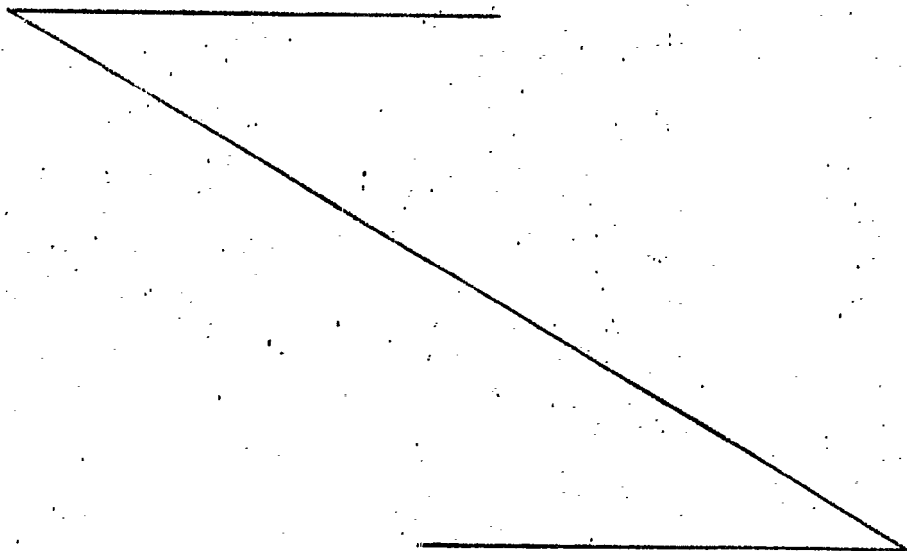
- 1 = ningún crecimiento de los hongos
- hasta 3 = inhibición muy fuerte del crecimiento
- hasta 5 = inhibición medio fuerte del crecimiento
- hasta 7 = inhibición débil del crecimiento
- 9 = crecimiento igual a aquél del testigo no tratado.

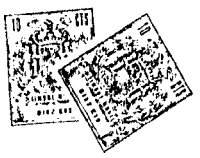
15

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla A:

20

25





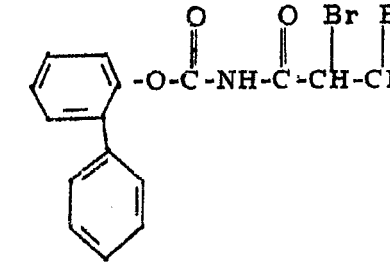
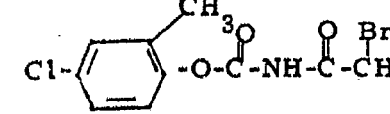
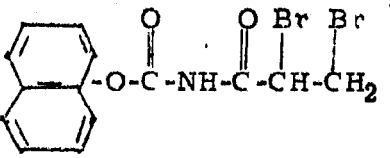
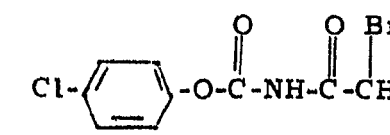
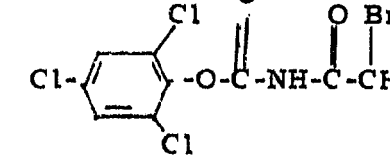
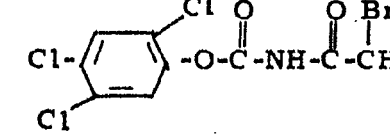
T A B L A A.

(ensayo de crecimiento de micelios)

Substancias activas	concentración de la substancia activa en ppm	Hongos y una bacteria														
		Fusarium culmorum	Sclerotium sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletoctium coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Coehlobolus myabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium albostrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinerescens	Helminthosporium graminum	Mycosphaerella musicola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \\ \\ \text{Zn} \end{array}$ (conocida)	10	9	9	9	9	9	5	9	9	9	5	9	9	9	5	9
	25	5	9	5	9	5	1	5	9	9	1	9	9	9	1	9
	10	5	5	-	5	1	1	-	-	-	1	5	1	-	1	1
	10	-	1	-	3	1	1	5	-	-	1	3	1	3	1	1
	10	1	3	-	5	1	1	-	-	-	1	5	1	5	1	-
	10	3	3	3	5	1	1	-	-	-	1	2	-	-	1	1
	10	3	1	3	5	1	1	5	3	5	2	3	1	-	1	1
	10	3	1	3	5	1	1	5	3	5	2	3	1	-	1	1
	10	3	1	3	5	1	1	5	3	5	2	3	1	-	1	1
	10	3	1	3	5	1	1	5	3	5	2	3	1	-	1	1

TA B L A A.

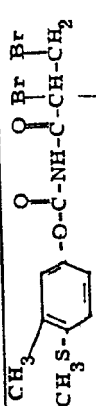
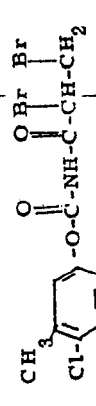
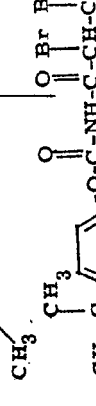
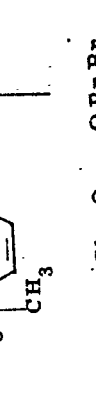
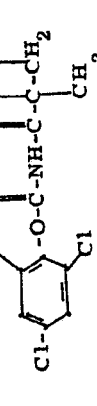
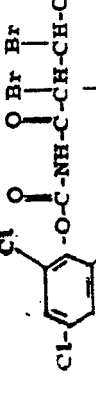
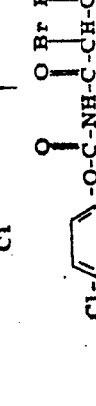
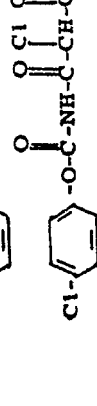
(ensayo de crecimiento de micelios)

Substancias activas	concentración de la substancia activa en ppm	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus
$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \text{Zn}$ <p>(conocida)</p>	<p>10</p> <p>25</p>	<p>9</p> <p>5</p>	<p>9</p> <p>9</p>	<p>9</p> <p>5</p>	<p>9</p> <p>9</p>	<p>9</p> <p>5</p>	<p>5</p> <p>1</p>	<p>9</p> <p>5</p>
	<p>10</p>	<p>5</p>	<p>5</p>	<p>-</p>	<p>5</p>	<p>1</p>	<p>1</p>	<p>-</p>
	<p>10</p>	<p>-</p>	<p>1</p>	<p>-</p>	<p>3</p>	<p>1</p>	<p>1</p>	<p>5</p>
	<p>10</p>	<p>1</p>	<p>3</p>	<p>-</p>	<p>5</p>	<p>1</p>	<p>1</p>	<p>-</p>
	<p>10</p>	<p>3</p>	<p>3</p>	<p>3</p>	<p>5</p>	<p>1</p>	<p>1</p>	<p>-</p>
	<p>10</p>	<p>3</p>	<p>1</p>	<p>3</p>	<p>5</p>	<p>1</p>	<p>1</p>	<p>5</p>
	<p>10</p>	<p>3</p>	<p>1</p>	<p>3</p>	<p>5</p>	<p>1</p>	<p>1</p>	<p>5</p>



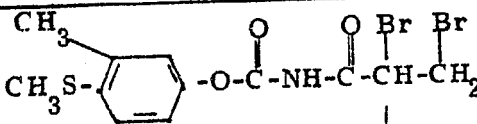
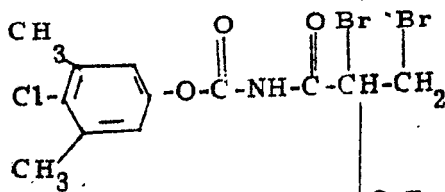
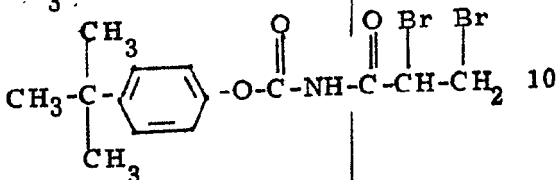
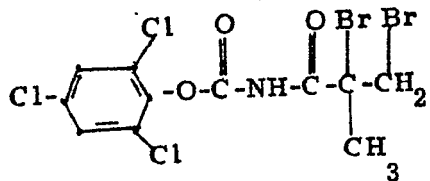
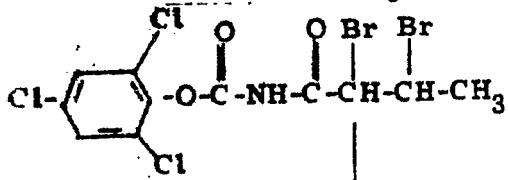
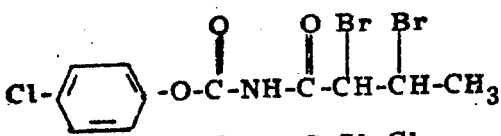
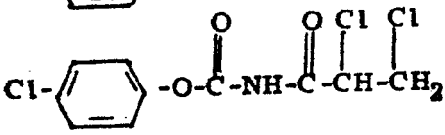
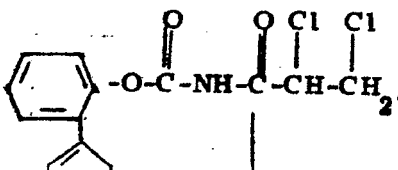
		Hongos y una bacteria									
SIEMPRE	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium albostrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinerescens	Helminthosporium gramineum	Mycosphaerella musicola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae
5	9	9	9	5	9	9	9	9	9	5	9
1	5	9	9	1	9	5	2	5	1	9	9
1	-	-	-	1	5	1	-	1	1	-	-
1	5	-	-	1	3	1	3	1	1	1	1
1	-	-	-	1	5	1	5	1	1	-	-
1	-	-	-	1	-	2	-	-	1	1	1
1	5	3	5	2	-	3	1	-	1	1	1
1	5	3	1	1	-	2	1	-	1	1	1

T A B L A A. (Continuación)
(ensayo de crecimiento de micelios)

Substancias activas	concentración de la substancia activa en ppm.	Hongos y						una bacteria									
		Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium albo-atrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinerescens	Helmintosporium gramineum	Mycosphaerella muscola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae
		1	1	1	1	1	1	-	-	2	-	2	1	1	1	1	1
		5	3	-	5	1	1	-	-	1	-	2	3	5	1	1	1
		1	1	3	5	1	2	-	-	2	-	2	5	1	1	-	-
		3	1	5	5	1	2	-	-	2	-	5	5	-	1	1	1
		5	-	5	-	2	5	-	-	1	-	2	4	5	1	3	3
		5	-	5	-	2	-	-	-	1	-	2	1	5	1	-	-
	10	-	-	1	-	3	1	-	-	3	-	2	-	1	1	-	-
		2	3	1	1	1	1	1	1	1	-	1	-	1	1	1	1



T A B L A A. (Continuación)
(ensayo de crecimiento de micelios)

Substancias activas	concentración de la sustancia activa en ppm.	Hongos y						Cochliobolus miyabeanus
		Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	
		1	1	1	1	1	1	-
		5	3	-	5	1	1	5
	10	1	1	3	5	1	2	-
		3	1	5	5	1	2	5
		5	-	5	-	2	5	5
		5	-	5	-	2	-	-
	10	-	-	1	-	3	1	-
		2	3	1	1	1	1	5



gos y		una bacteria									
Pythium ultimum		Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium alboatrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinerecens	Helmintosporium gramineum	Mycosphaerella musicola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae
1		-	-	-	2	-	2	1	1	1	1
1		5	-	-	1	-	2	3	5	1	1
2		-	-	-	2	-	2	5	1	1	-
2		5	5	-	2	-	5	5	-	1	1
5		5	-	5	1	-	2	5	5	1	3
-		-	5	5	1	-	2	1	5	1	-
1		-	-	-	3	-	2	-	1	1	-
1		5	3	5	1	-	1	-	1	1	1



1

Ejemplo B.

Ensayo con *Fusicladium* (manzano)/efecto protectorio

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5

Agua: 95,0 partes en peso.

Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la deseada concentración de la substancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

10

La preparación líquida es rociada sobre manzanos jóvenes nacidos de semillas que se encuentran en su estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Las plantas permanecen durante 14 horas en un invernáculo a 20°C y a una humedad relativa del aire de 70%. Subsiguientemente son inoculadas con una suspensión acuosa de conidias del hongo provocador de la costra de manzano (*Fusicladium dentriticum* Fuck.) y son sometidas a la incubación durante 18 horas en una cámara húmeda a 18-20°C y a una humedad relativa de aire de 100%.

15

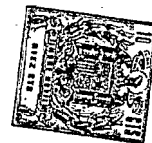
20

Las plantas vuelven a ser colocadas en un invernáculo por 14 días.

Al cabo de 15 días a contar de la inoculación, se determina el ataque en los manzanos nacidos de semillas en % de aquél en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas.

25

0% significa ningún ataque, 100% significa que el

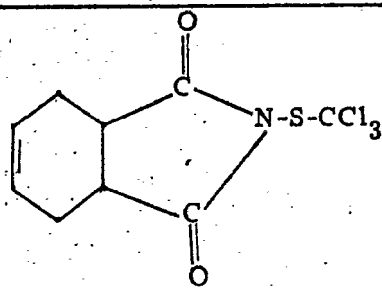
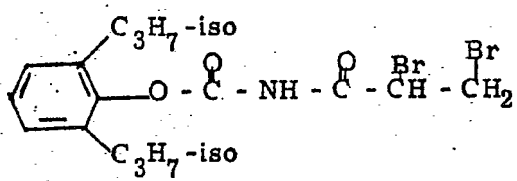


1 ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla B:

T A B L A B.

5 Ensayo con Fusicladium (manzano) / efecto protectorio.

Substancia activa	ataque en % a una concentración de la substancia activa de	
	0,01	0,0025%
<p>10</p>  <p>(conocida)</p>	7	24
<p>15</p> 	0	2
<p>20</p>		
<p>25</p>		



1

Ejemplo C.

Ensayo con Phytophthora (tomates) / efecto protectorio.

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5

Agua: 95,0 partes en peso.

Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la deseada concentración de la substancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

10

Se rocía el líquido de rociada sobre plantas jóvenes de tomate en su estado de desarrollo de 2 a 4 hojas, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Las plantas permanecen durante 14 horas en un invernáculo a 20°C y a una humedad relativa del aire de 70%. Subsiguientemente se inoculan las plantas de tomate con una suspensión acuosa de esporos de Phytophthora infestans. Entonces se colocan las plantas en una cámara húmeda con una humedad relativa del aire de 100% y una temperatura de 18 a 20°C.

15

Al cabo de 5 días, se determina el ataque en las plantas de tomate en % de aquél en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas. 0% significa ningún ataque; 100% significa que el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

20

Las substancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla C:

25



1 T A B L A C. (Continuación)

Ensayo con *Phytophthora* (manzano) / efecto protectorio.

5

Substancia activa	ataque en % a una concentración de la substancia activa de	
	0,0031 %	0,00156 %
 <chem>Clc1ccc(cc1Cl)C(=O)NCC(Br)Br</chem>	25	47

Ejemplo D.

10 Ensayo de tratamiento de brotes / herrumbre de cereales / efecto protectorio (micosis destructora de hojas).

Para la producción de una preparación apropiada de substancia activa, se incorporan 0,25 partes en peso de substancia activa en 25 partes en peso de dimetilformamida y 0,06 partes en peso de emulsivo del éter alquilarilpoliglicólico y se agregan 975 partes en peso de agua. Se diluye el concentrado con agua hasta la deseada concentración final del líquido de rociada.

15 Para ensayar la eficacia protectoria, se inoculan plantas jóvenes de trigo del tipo Michigan Amber en el estado de desarrollo de una hoja, con una suspensión de uredosporos de *Puccinia recondita* en un medio de cultivo acuoso de agar-agar al 0,1%. Después del secamiento de la suspensión de esporos, sobre las plantas de trigo se pulveriza la preparación de substancia activa hasta su mojadura al grado de formación de rocío y, para la incubación, se las colocan para 24 horas en un invernáculo a una temperatura de aproxima-



1 damente 20°C y a una humedad del aire al 100%.

Al cabo de 10 días de tiempo de espera de las plantas a una temperatura de 20°C y a una humedad del aire de 80-90%, se evalúa la existencia de pústulas de herrumbre en las plantas. El grado de ataque es expresado en % del ataque en las plantas testigos no tratadas, significando 0% ningún ataque y 100 % el mismo grado de ataque que en las plantas testigos no tratadas. La sustancia activa es tanto más eficaz, cuanto menos sea el ataque de herrumbre.

Las sustancias activas, sus concentraciones en el líquido de rociada y los grados de ataque surgen de la siguiente tabla:

D:

T A B L A D.

Ensayo de tratamiento de brotes / herrumbre de cereales / efecto protectorio (miosis destructora de hojas)

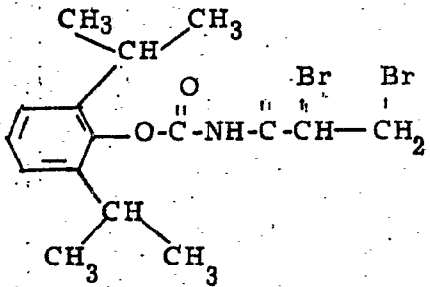
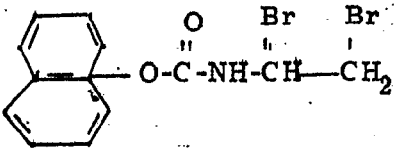
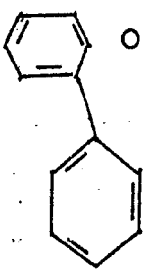
Sustancias activas	Concentración de la sustancia activa en el líquido de rociada en % en peso	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas
sin tratamiento	-	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \end{array} \text{Zn}$	0,025 0,01	93,4 100
<p>(conocido)</p> 	0,025	30,0



TABLA D. (Continuación)

Ensayo de tratamiento de brotes / herrumbre de cereales /
efecto protectorio (miosis destructora de hojas)

Substancias activas	concentración de la substancia activa en el líquido de rociada en % en peso	ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas
	<p>0,025 0,01</p>	<p>15,0 25,0</p>
<p style="text-align: center;">O O O Br Br " " " C₄H₉O-C-NH-C-NH-C-CH-CH₂</p>	<p>0,025 0,01</p>	<p>16,3 28,8</p>
<p style="text-align: center;">O O Br Br " " Cl-CH₂-CH₂-O-C-NH-C-CH-CH₂</p>	<p>0,025 0,01</p>	<p>21,3 33,8</p>
<p style="text-align: center;">O O Cl Cl " " Cl-C₆H₄-O-C-NH-C-CH-CH₂</p>	<p>0,025 0,01</p>	<p>16,3 28,8</p>
<p style="text-align: center;">O O Cl Cl " " C₆H₅-O-C-NH-C-CH-CH₂</p> 	<p>0,025</p>	<p>33,8</p>



1

Ejemplo E.

Ensayo con desinfectante de semillas / enfermedad de estrias de la cebada (micosis nacida en las semillas)

5

Para la producción de un desinfectante seco adecuado, se diluye la sustancia activa con una mezcla consistente en talco y tierra de infusorios por partes en peso iguales, a formar una mezcla finamente pulverulenta con la deseada concentración de la sustancia activa.

10

Para la desinfección, se agitan las semillas de cebada naturalmente infectadas por "Drechslera graminea", con el desinfectante en una botella cerrada de vidrio. Sobre discos húmedos para filtrar en placas de Petri cerradas, se exponen las semillas en una refrigeradora eléctrica durante 10 días a una temperatura de 4°C, iniciándose así la germinación de la cebada y eventualmente también de los esporos del hongo. Subsiguientemente se siembra la cebada pregerminada, en 2 lotes de 50 granos cada uno, a 2 cm de profundidad en tierra normalizada de Fruhstorfer y se la cultiva en el invernáculo a temperaturas alrededor de 18°C en cajas de sembradura que se exponen diariamente a la luz durante 16 horas. Dentro de 3 a 4 semanas se muestran los síntomas típicos de la enfermedad de estrias.

15

20

25

Al cabo de este tiempo, se determina el número de las plantas enfermas en % del total de plantas brotadas. La sustancia activa es tanto más eficaz, cuanto menor sea el número de las plantas enfermas.



Las sustancias activas, sus concentraciones en el desinfectante, las cantidades de aplicación del desinfectante y el número de plantas enfermas se encuentran indicados en la siguiente tabla E:

T A B L A E.

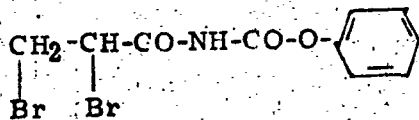
Ensayo con desinfectante de semillas / enfermedad de estrías de la cebada (micosis nacida en las semillas)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en el desinfectante en % en peso	cantidad de aplicación del desinfectante en g/kg de semillas	número de plantas que sufren de la enfermedad de estrías en % del total de plantas brotadas
<p>sin desinfección</p> $ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH-C-S} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-NH-C-S} \quad \quad \text{Zn} \\ \\ \text{S} \end{array} $ <p>(conocido)</p> $ \begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} $	<p>25</p>	<p>2</p>	<p>57,6</p> <p>50,0</p> <p>3,0</p>



Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1.



10 51 g (0,2 moles) de isocianato de 2,3-dibromo-propionilo, bajo agitación a 10-30°C en el transcurso de 15 a 30 minutos, son instilados en una solución de 20 g (0,21 moles) de fenol en 300 ml de benceno; se agita todavía durante 15, se agrega aproximadamente igual volumen de éter de petróleo; se recoge por succión el producto de reacción precipitado y se lo lava con éter de petróleo. Se obtienen 60 g (85 % de la teoría) de O-fenil-N-(2,3-dibromo-propionil)-uretano del P. f. = 172-173°C.

15 Preparación del producto previo:

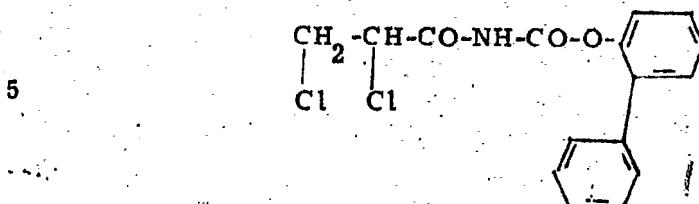
20 Se disuelven 100 g (1,41 moles) de amida de ácido acrílico en 1200 ml de cloroformo y bajo agitación a una temperatura de 0-5°C se instilan bajo agitación 224 g (1,41 moles) de bromo disueltos en 250 ml de cloroformo. Se agita la suspensión que se forma durante otras 5 horas a 20°C. Subsiguientemente, bajo agitación ulterior se instilan 270 g (2,13 moles) de cloruro de oxalilo y entonces se calienta la mezcla de reacción hasta la ebullición y se la mantiene en ebullición con reflujo hasta que se haya terminado el desarrollo de gas. Subsiguientemente la mezcla de reacción es sometida a la destilación fraccionada; así se obtienen 220 g (61 % de la teoría) de isocianato de

25



1 2,3-dibromo-propionilo del P. e. = 73-75°C / 2,5 mm Hg.

Ejemplo 2.



10 En una solución de 17,0 g (0,1 mol) de 2-hidroxi-bifenilo en 200 ml de nafta de lavar, se instila a 10-15°C una solución de 17,0 g (0,1 mol) de isocianato de 2,3 -dicloro-propionilo en 20 ml de nafta de lavar, con lo que se precipita el producto de reacción. Se agita todavía durante una hora a 20°C, se diluye con éter de petróleo, se filtra y se seca. Rendimiento: 28,0 g de O-(2-bifenil)-N-(2,3-dicloro-propionil)-uretano (83% de la teoría). Después de la recristalización en tolueno / éter de petróleo, el compuesto funde a 125-128°C.

15

Preparación del producto previo:

20 En una solución de 100 g (1,41 moles) de amida de ácido acrílico en 1000 ml de cloroformo se introducen, bajo agitación a aproximadamente 0 a 5°C, 99 g (1,40 moles) de cloro. Subsiguientemente se agita todavía durante 3 horas a aproximadamente 20°C y entonces bajo agitación ulterior se agregan gota a gota 270 g (2,13 moles) de cloruro de oxalilo. Subsiguientemente se calienta la solución a la temperatura de ebullición con reflujo hasta que se haya terminado el desarrollo de gas. Por destilación fraccionada de la solución de reacción, se obtienen 172 g (72 % de la teoría) de isocianato de 2,3-dicloro-propio-

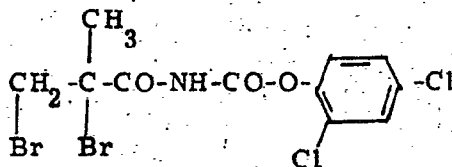
25



1 nilo del P. e. = 38-41°C/1,0 mm Hg.

Ejemplo 3.

5



10

15

En una solución de 16,0 g (0,1 mol) de 2,4-dicloro-fenol en 250 ml de benceno seco a 10-15°C se instila una solución de 27,0 g (0,105 moles) de isocianato de 2,3-dibromo-2-metilpropionil en 20 ml de benceno. Se agita todavía durante 12 horas a 20°C, se concentra la solución del producto de reacción en vacío y, por agitación con éter de petróleo, se lleva el residuo aceitoso a la cristalización. Entonces se recoge por succión, se lava con éter de petróleo y se seca. Rendimiento: 35,0 g (81 % de la teoría) de O-(2,4-dicloro-fenil)-N-(2,3-dibromo-2-metilpropionil)-uretano del P. f. = 93-97°C. Preparación del producto previo:

20

25

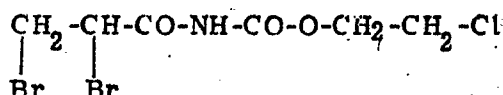
En una solución de 100 g (1,17 moles) de amida de ácido metacrílico en 1000 ml de cloroformo a una temperatura de aproximadamente 0 a 5°C bajo agitación se instilan 189 g (1,2 moles) de bromo en 200 ml de cloroformo. La mezcla de reacción es agitada durante otras 3 horas a aproximadamente 20°C y subsiguientemente son agregados gota a gota 228 g (1,8 moles) de cloro de oxalilo. Entonces se calienta a la temperatura de ebullición con reflujo hasta que haya terminado el desarrollo de gas. Por destilación fraccionada de la mezcla de reacción se obtienen 248 g (65 % de la teoría) de iso-



1 cianato de 2,3-dibromo-2-metil-propionilo del P. e. = 66-70°C/2,5 mm Hg.

Ejemplo 4.

5

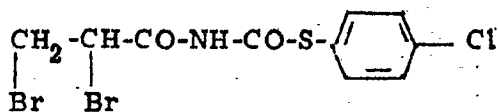


10

En una solución de 8,0 g (0,1 mol) de 2-cloro-etanol en 100 ml de benceno a 10°C bajo refrigeración se instilan 26,0 g (0,1 mol) de isocianato de 2,3-dibromo-propionilo disueltos en 100 ml de nafta de lavar (P. e. = 60-80°C). Al cabo de poco tiempo, el producto de reacción se cristaliza. Se agita todavía durante 3 horas a 20°C, se diluye la preparación con 200 ml de éter de petróleo (P. e. = 40-60°C), se filtra, se lava con éter de petróleo y se seca. Así se obtienen 29 g de O-(2-cloro-etil)-N-(2,3-dibromo-propionil)-uretano (86 % de la teoría) del P. f. = 129-131°C.

15

Ejemplo 5.



20

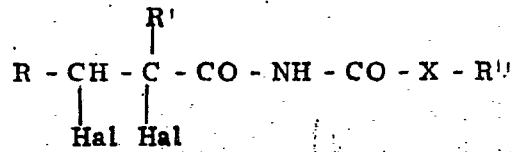
En una solución de 20,0 g (0,14 moles) de 4-cloro-tiofenol en 200 ml de benceno seco se instilan a 0-5°C 36 g (0,14 moles) de isocianato de 2,3-dibromo-propionilo disueltos en 50 ml de benceno, Al cabo de 2 horas a 20°C, el producto de reacción empieza a cristalizarse. Al cabo de 4 horas se diluye con igual volumen de éter de petróleo, se filtra, se lava con éter de petróleo y se seca. El rendimiento asciende a 39 g (70 % de la teoría) de S-(4-cloro-fenil)-

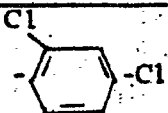
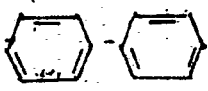
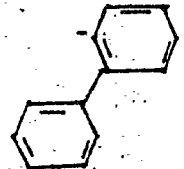
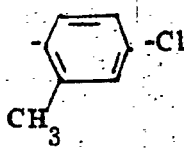
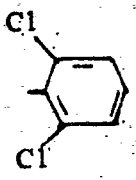
25



1 N-(2,3-dibromo-propionil)-uretano del P.f. = 182-183°C bajo descomposición.

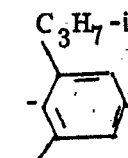
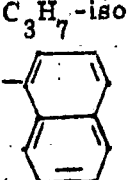
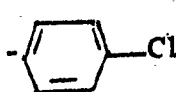
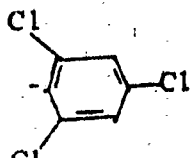
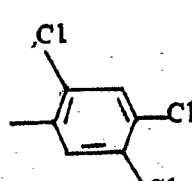
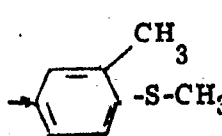
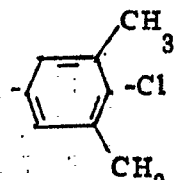
En forma correspondiente a las indicaciones en los Ejemplos de preparación 1 a 5, pueden obtenerse los siguientes compuestos de la fórmula general



Ejemplo No.	Hal	R	R'	X	R''	punto de fusión °C
10 6	Br	H	H	O		194-195
7	Br	H	H	O		177-180
15 8	Br	H	H	O		137-138
20 9	Br	H	H	O		198-200 (punto de desc)
10 10	Br	H	H	O		160-161

25



	Ejemplo No.	Hal	R	R'	X	R''	punto de fusión °C
1	11	Br	H	H	O		149-151
5	12	Br	H	H	O		189-190 (punto de desc.)
10	13	Br	H	H	O		198-199
	14	Br	H	H	O		216-217
15	15	Br	H	H	O		191-192
20	16	Br	H	H	O		159-161
25	17	Br	H	H	O		205-207



1

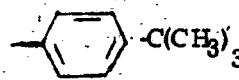
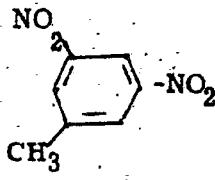
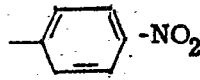

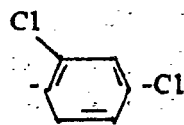
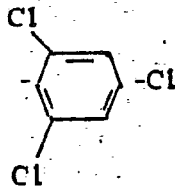
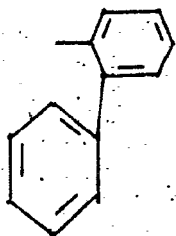
5

10


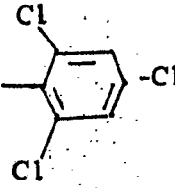
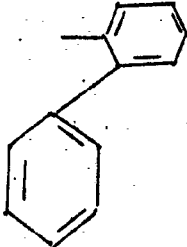

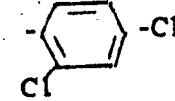
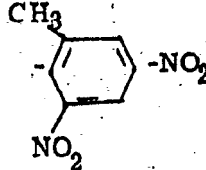
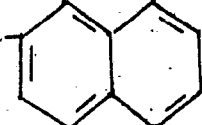
15

20

25

Ejemplo No.	Hal	R	R'	X	R''	punto de fusión °C
18	Br	H	H	O		120-121
19	Br	H	H	O		164-165
20	Br	H	H	O		170-172
21	Br	H	H	O	C ₄ H ₉ -n	100-101
22	Br	CH ₃	H	O		184-185 (punto de desc.)
23	Br	CH ₃	H	O		165-167 (punto de desc.)
24	Br	CH ₃	H	O		194-195
25	Br	CH ₃	H	O		147-151



1	Ejemplo No.	Hal	R	R'	X	R''	punto de fusión °C
	26	Br	H	CH ₃	O		138-140
5	27	Br	H	CH ₃	O		143-145
10	28	Br	H	CH ₃	O		144-146
15	29	Cl	H	H	O		139-142
	30	Cl	H	H	O		126-128 (con desc.)
20	31	Cl	H	H	O		124-126
25	32	Br	H	H	O		166-168 (con desc.)

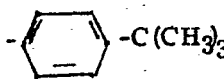
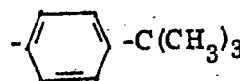
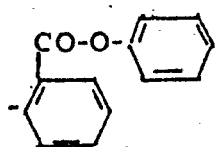
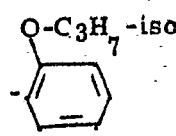
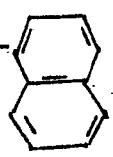
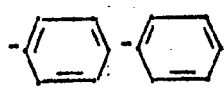


1	Ejemplo No.	Hal	R	R'	X	R''	punto de fusión °C
5	33	Cl	H	H	O		143-145
10	34	Br	H	H	O		136-137
15	35	Cl	H	H	O		116-117
20	36	Br	H	H	O		119-121
25	37	Cl	H	H	O		112-114
	38	Br	H	H	O		135-138
	39	Cl	H	H	O		112-114



1	Ejemplo No.	Hal	R	R'	X	R''	punto de fusión °C
	40	Br	H	H	O		152-154
5	41	Cl	H	H	O		121-123
	42	Br	H	H	O		112-115
10	43	Cl	H	H	O		98-100
15	44	Br	H	H	O		168-170 (con desc.)
	45	Cl	H	H	O		132-135
20	46	Br	H	H	O		180-182
	47	Cl	H	H	O		124-126
25							



1	Ejemplo No.	Hal	R	R'	X	R''	punto de fusión °C
	48	Cl	H	H	O		100-102
5	49	Br	H	H	S		137-138
	50	Cl	H	H	O	C ₄ H ₉ -n	56-58
10	51	Cl	H	H	O		113-115
15	52	Br	H	H	O		100-102
	53	Cl	H	H	O		130-131
20	54	Cl	H	H	O		166-167
	55	Cl	H	H	O	CH ₂ -CH ₂ -Cl	68
25							



	Ejemplo No.	Hal	R	R'	X	R''	punto de fusión °C
1	56	Br	H	H	O	CH ₂ -CCl ₃	135-136
	57	Cl	H	H	O	CH ₂ -CCl ₃	93-94
5	58	Cl	H	H	O	CH(-CH ₂ Cl) ₂	108-109
	59	Br	H	H	O	CH(-CH ₂ Cl) ₂	129-130
	60	Cl	H	H	O	C ₄ H ₉ -tert.	112-113
10	61	Br	H	H	O	C ₄ H ₉ -tert.	139-140 (con desc.)
	62	Cl	H	H	O	CH ₂ -CHBr-CH ₂ Br mezcla de isómeros (forma eritro + treo)	pasta semi-sólida
	63	Br	H	H	O	CH ₂ -CHBr-CH ₂ Br mezcla de isómeros (forma eritro + treo)	pasta semi-sólida
15	64	Br	H	H	O	CH ₃	132-134
	65	Cl	H	H	O	CH ₃	105-107
	66	Cl	H	H	O	C ₂ H ₅	102-104
20	67	Br	H	H	O	C ₂ H ₅	138-140
	68	Cl	H	H	O	C ₃ H ₇ -n	94-98
	69	Br	H	H	O	C ₃ H ₇ -n	128-130
25	70	Cl	H	H	O	C ₃ H ₇ -iso	93-95

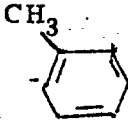
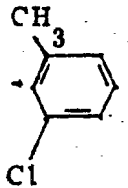

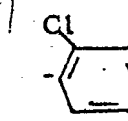
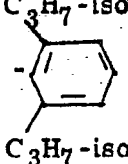


1

5

10

15

Ejemplo No.	Hal	R	R'	X	R''	punto de fusión °C
71	Br	H	H	O	C ₃ H ₇ -iso	122-123
72	Cl	H	H	O		127-129
73	Br	H	H	O		189-190
74	Cl	H	H	O		132-136
75	Br	H	H	O		168-169
76	Cl	H	H	O		124-126

N O T A

20

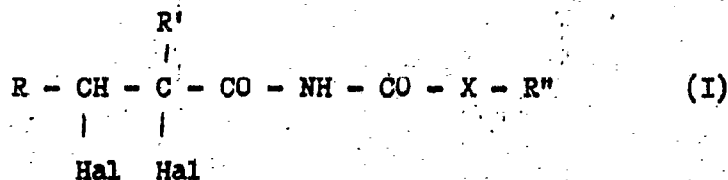
25

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 Alemania con el nº P 24 57 728.4 de 6 de diciembre de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que

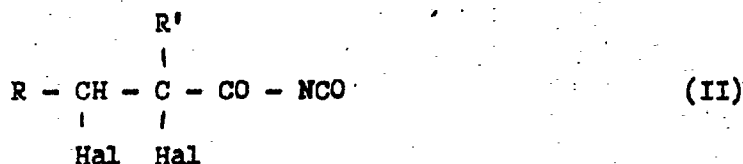


1 conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo
que constituye la esencia del referido invento por lo que
se solicita Patente de Invención por 20 años en España,
sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 2,3-DIHALOGENO-ALCANOÍL-
5 /TIO/URETANOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar 2,3-dihalogeno-
alcanoil-/tio/-uretanos, de fórmula:



10 en la que R y R' son hidrógeno o alquilo, R'' es arilo, ben-
cilo o alquilo, pudiendo estos radicales estar sustituidos,
Hal es cloro o bromo y X es oxígeno o azufre; caracterizado
porque se hacen reaccionar isocianatos de 2,3-dihalogeno-
alcanoilo de fórmula:



15 en la cual R, R' y Hal tienen los significados arriba defi-
nidos, con un compuesto de fórmula:



20 en la cual R'' y X tienen los significados arriba definidos,
en presencia de un diluyente inerte a los isocianatos de aci-
lo, a temperaturas entre -20 y +100°C, preferentemente entre
0 y 30°C.



2.- Procedimiento para preparar 2,3-dihalógeno-
alcanoil-~~tic~~-uretanos, tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 38 hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBS Y MUDET

p. p. Firmador: L. Gaeta Fernández