



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(12) A 1
(21)	456313	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	

Case "K.2219"

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
20615 A/76	26 Febrero 1976	Italia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7D;A61K	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA SAL DE ZINC Y ALCALI (O AMONIO) DEL ACIDO BIS-N,N'-(DI-TIOCARBOXI)-TIAZOLIDIN-4-CARBOXILICO"

(71) SOLICITANTE (S)
MONTEISON S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia)

(72) INVENTOR (ES)
Mario BORNENGO

(73) TITULAR (ES)
MONTEISON S.p.A.

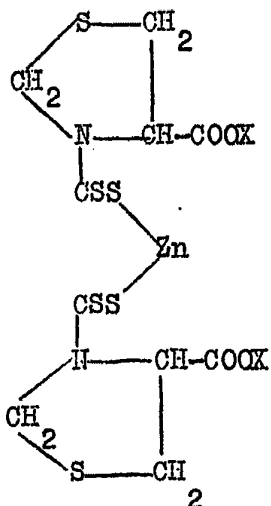
(74) REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a un derivado del ácido tiazolidin-4-carboxílico; mas concretamente se refiere a las sales alcalinas o sales amónicas de ditiocarbamato de zinc del ácido bis-(tiazolidin-4-carboxílico), al método de preparación y a su empleo para prevenir las infecciones producidas por hongos, en particular el mildew, y para estimular el crecimiento de las plantas.
10. El empleo de ácido tiazolin-4-carboxílico para estimular el crecimiento de las plantas ha sido descrito por Oeriu y col. (véase la patente italiana Nº 804.816, expedida por el Ministerio de Industria Química Romano).
15. Por otra parte, se sabe que el etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de zinc (Zincb) u otros carbamatos de zinc (dimetilditiocarbamato de zinc, Ziram) que tienen grupos alifáticos de bajo peso molecular enlazados al grupo ditiocarbámico, ejercen una actividad fungicida.
20. Se ha descubierto ahora que las sales alcalinas o amónicas de ditiocarbamato de zinc del ácido bis-(tiazolidin-4-carboxílico), que constituyen el objeto del presente invento, ejercen actividad fungicida y estimulante del crecimiento de las plantas.
25. Estas sales tienen la fórmula general:
-

5.



10.

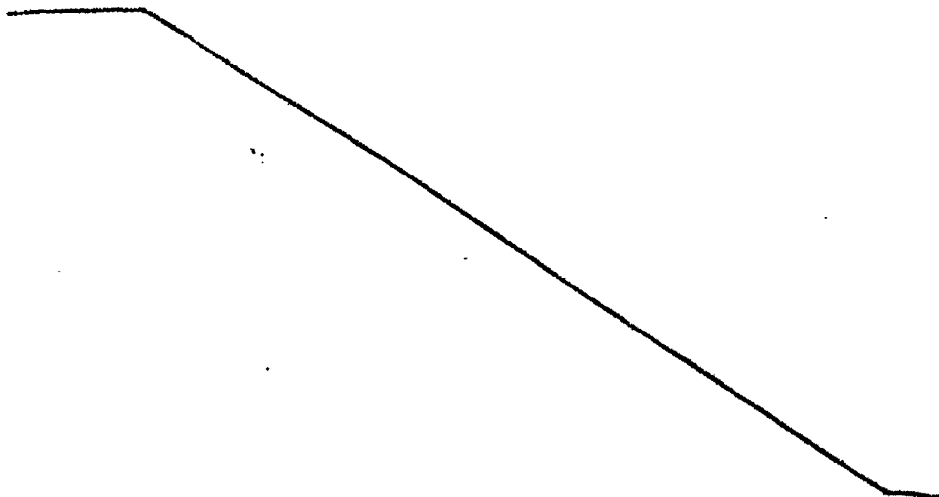
en donde X = K, Na, NH₄.

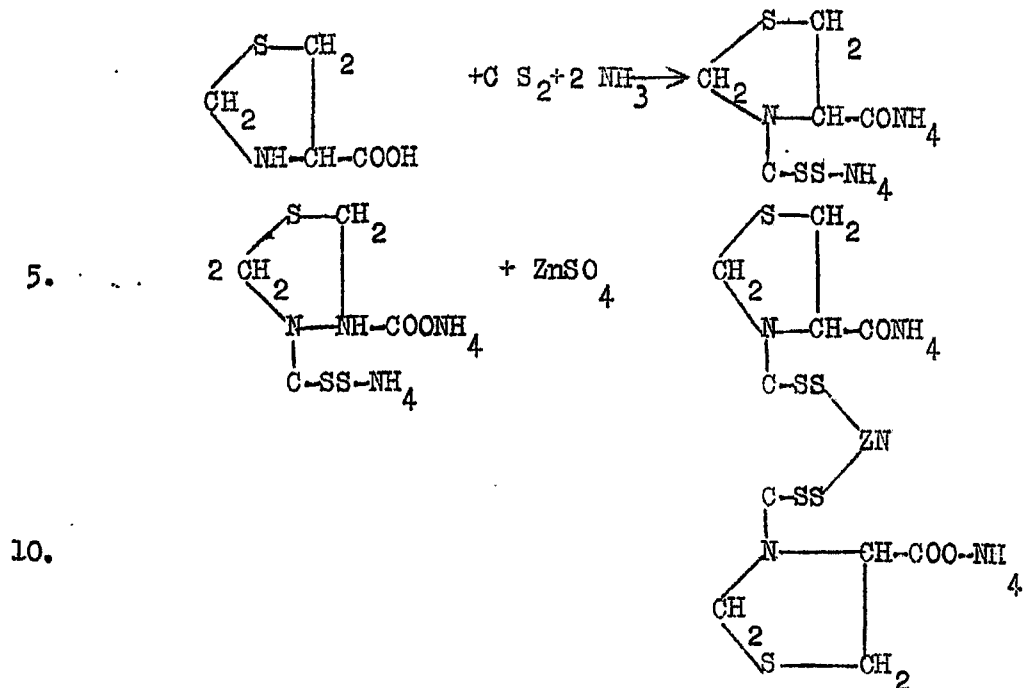
15.

Otro objeto de este invento es un método para la preparación de las sales anteriormente descritas, que consiste en tratar el ácido tiazolidin-4-carboxílico, en un medio alcalino, con CS₂ para obtener el ditiocarbamato alcalino del ácido tiazolidin-4-carboxílico. Este último ácido se hace reaccionar con una sal de zinc apropiada para proporcionar la sal alcalina o amónica de ditiocarbamato de zinc del ácido bis-(tiazolidin-4-carboxílico).

20.

La reacción es como sigue:





15. Los reactivos pueden adicionarse a temperaturas comprendidas entre la temperatura del ambiente y 100°C, adicionándose, de preferencia, disulfuro de carbono a 38° - 40°C cuando la reacción se lleva a cabo en alcali acuoso. No es necesario aislar el ditiocarbamato alcalino del ácido tiazolidin-4-carboxílico, por cuanto el ditiocarbamato de zinc del ácido tiazolidin-4-dicarboxílico es insoluble en agua y en la mayor parte de los disolventes orgánicos.

20.

El producto acabado pueden secarse en una estufa bajo vacío a 80°-90°C.

25. La sales alcalinas o amónicas de ditiocarbamato de zinc del ácido bis-(tiazolidin-4-carboxílico) no tienen la misma propiedad de combatir las infecciones fungicidas como los mejores ditiocarbamatos y de estimular el crecimiento de las plantas como las sales de áci-

do tiazolidin-4-carboxílico; este hecho es bastante sorprendente si se considera que la última propiedad no es mantenida por las mezclas de etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de zinc y las sales de ácido tiazolidin-4-carboxílico (véase el ejemplo 3), y que los mejores ditiocarbamatos de zinc son los mas simples, o sea aquellos que tienen el grupo o grupos ditiocarbámicos enlazados a una molécula alifática que contiene solo unos pocos átomos de carbono.

Además, los compuestos de este invento permiten llevar a cabo durante el tratamiento, por ejemplo, solo tratamientos para combatir los hongos con tratamientos fungicidas y estimulantes, para obtener, por medio de un tratamiento único, ambos efectos deseados, o mezclar apropiadamente, los agentes para obtener el estímulo del crecimiento simultáneamente con la acción fungicida.

Las pruebas relativas a la actividad fungicida de los compuestos de conformidad con este invento en comparación con Zineb, y las pruebas relativas a la actividad estimulante en vides ya tratadas con Zineb (alternando los tratamientos con etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de zinc con un tratamiento mixto) se exponen en los ejemplos 2 y 3.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor el presente invento industrial.

EJEMPLO 1

Preparación de la sal amónica de ditiocarbamato de zinc del ácido bis-(tiazolidin-4-carboxílico).

Un matraz equipado con termómetro, agitador,

embudo de goteo y refrigerador de reflujo, se cargó, siguiendo el orden expuesto, con:

- agua 550 g
- solución de NH_4OH al 28% 290 g (4,8 moles)
- 5. - Ácido tiazolidin-4-carboxílico (99%) 270 g (2,0 moles)

Se llevó la solución a $38^\circ\text{--}40^\circ\text{C}$ y se instilaron, durante 1 hora, 160 g (2,1 moles) de CS_2 .

Una vez concluida la instilación se hizo reaccionar durante 1 hora mas a la misma temperatura.

10. La solución homogénea y de color amarilla claro estuvo constituida por una solución acuosa de ditiocarbamato amónico de ácido tiazolidin-4-carboxílico y a esta solución se adicionó, con agitación, una solución al 10% de ZnSO_4 (1.750 g; 1,1 moles).

15. Se obtuvo un precipitado de color mostaza; se mantuvo la suspensión bajo agitación durante 1 hora a 30°C , luego se filtró, se lavó con agua y se secó en una estufa bajo vacío durante 6 horas a $80^\circ\text{--}90^\circ\text{C}$.

20. El producto acabado adoptó la forma de un polvo pardo-castaño que, con el análisis, dió los resultados siguientes:

C	teórico	= 23,0%	hallado	= 22,1%
H	"	= 3,5%	"	= 3,59%
N	"	= 10,8%	"	= 9,47%
25. S	"	= 37,0%	"	= 36,16%
Zn	"	= 12,7%	"	= 12,6%
CS valorable (Clarke)		= 29,4%	"	= 29,0%

EJEMPLO 2.

Comparación entre la actividad protectora

contra las infecciones producidas por Plasmopora viticola (Bert O) Bert et de Tomi ejercida por el producto de este invento y etilen-1, 2-bis-ditiocarbamato de zinc.

5. Se rociaron uniformemente ambas caras de hojas de vides cultivadas en tiestos con una suspensión acuosa del producto de este invento, según las dosis indicadas (expresadas como equivalente de Zineb). Otras vides se rociaron con una suspensión acuosa de Zineb y otras vides se conservaron como testigos.
10. Después de 4, 7, 10 días del tratamiento se efectuó la infección utilizando una suspensión de conidios de Plasmopora viticola (200.000 conidios/cm³). Al cabo de un período de incubación de 7 días en un ambiente saturado de humedad, se invadió toda la superficie de las hojas de las plantas testigo por la infección (0% de superficie exenta de infección), mientras que el porcentaje de superficie exenta de infección de las plantas tratadas fué el que se indica en la Tabla. El
15. porcentaje de la superficie de la hoja exenta de infección, las dosis de suspensión acuosa rociada de producto activo y los días en que se efectuó la infección se exponen en la Tabla I que sigue:
- 20.

TABLA I.

25. Comparación entre la actividad protectora del producto de conformidad con el presente invento y la de Zineb contra la infección producida por Plasmopora viticola.

	Dosis %	Infección después de días	% de superficie de hoja exenta de infección en las plantas tratadas	
			Producto del invento	Zineb
5.	2	4	100	100
	1	4	100	100
	0,5	4	95	95
	2	7	100	100
	1	7	93	100
	0,5	7	94	97
10.	2	10	70	100
	1	10	60	100
	0,5	10	55	94

EJEMPLO 3.

15. Vides de 5 años, que se habían protegido contra el mildew (Plasmopora Viticola) mediante tratamiento con Zineb al 2º aplicado con los intervalos usualmente prescritos, se rociaron por dos veces (con un intervalo de 10 días : al inicio y al final de la floración, respectivamente) con la mezcla siguiente, utilizada en vez de dos aplicaciones correspondientes de Zineb:

20.

Compuesto del invento	0,6 g
Zineb	200,0 g
Agua	100 l.

25. Además de una completa protección frente al mildew se obtuvo un aumento en la producción de uva del 7,5% con respecto a las vides testigo tratadas solo con

Zineb.

5. Cuando en la mezcla antes indicada se utilizó el ácido tiazolidin-4-carboxílico mezclado con Zineb no se apreció aumento alguno en la producción de uva con respecto a la vides tratadas solo con Zineb; por el contrario, alternando el tratamiento con Zineb con un tratamiento con ácido tiazolidin-4-carboxílico sin ningún otro aditivo se apreció un aumento del 5-6% en la producción de uva.

10.

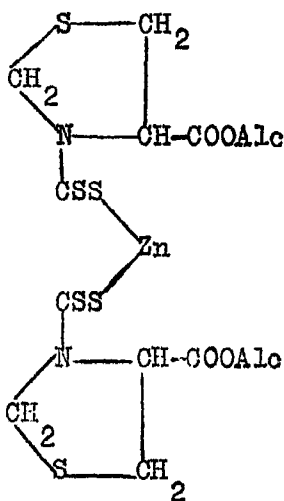
= . =

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de la patente italiana nº 20615 A/76 del 26 Febrero de 1976.

1. Un procedimiento para la obtención de una sal de zinc y álcali (o amonio) del ácido bis-N,N'-(di-tiocarboxi)-tiazolidin-4-carboxílico que tiene la fórmula general

20.



en donde Alc = NH_4 , Na, K,

que constituye la materia activa para la formulación de agentes preventores de infecciones producidas por hongos y/o estimulantes del crecimiento de plantas útiles,

5. caracterizado porque consiste en tratar, entre 0° y 100°C , el ácido tiazolidin-4-carboxílico con CS_2 en un medio alcalino y hacer reaccionar la sal alcalina o amónica del ácido N(ditiocarboxi)-tiazolidin-4-carboxílico así obtenida con una sal de zinc.

10. 2. Un procedimiento para la obtención de una sal de zinc y álcali (o amonio) del ácido bis-N,N'-(ditiocarboxi)-tiazolidin-4-carboxílico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 10 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15.

Madrid, a 25 Febrero 1976

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORAN