

AÑO 1957

Expediente núm. _____



237163

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

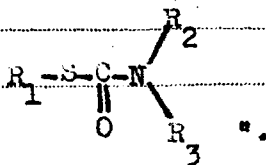
STAUFFER CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad

norteamericana domiciliado en San Francisco (California)
Estados Unidos

calle de 636 California Street ~~XXXXXX~~

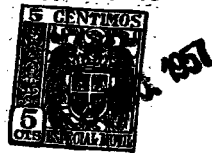
por:

EL METODO DE PREPARACION DE UN COMPUESTO DE LA FORMULA



Nº 3076

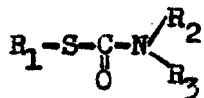
Agente Sr. UNGREA



237163

237163

MEMORIA DESCRIPTIVA
que se acompaña a
la solicitud de
una PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA
a favor de
STAUFFER CHEMICAL COMPANY, de nacionalidad nortea-
mericana, residente en 636 California Street, San
Francisco, (California), Estados Unidos,
p o r
EL METODO DE REPARACION DE UN COMPUESTO DE LA FOR-
MULA



Inventores:

Harry Tilles y Joe Antognini, ambos de
nacionalidad norteamericana.



237163

Esta invención se relaciona con ciertas composiciones materiales nuevas, el método de fabricación y el uso de ellas como herbicidas. Más concretamente, se ha observado que ciertos N,N-dialquiltiolcarbamatos de alquilo poseen valiosas propiedades herbicidas y son particularmente útiles como herbicidas utilizables antes de la aparición de las hierbas.

En la siguiente lista se enumeran compuestos de comprobada utilidad para los fines señalados (para mayor comodidad, a cada compuesto se le asigna un número clave, que será utilizado en adelante):

5

10

15

20

25

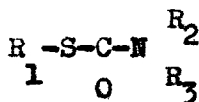
30

<u>Nº clave</u>	<u>nombre</u>
R-1608	N, N-di-n-propiltiolcarbamato de etilo
R-1606	N, N-di-n-propiltiolcarbamato de metilo
R-1607	N, N-di-n-propiltiolcarbamato de n-propilo
R-1854	N, N-di-n-propiltiolcarbamato de isobutilo
R-1857	N, N-di-n-propiltiolcarbamato de n-butilo
R-1862	N, N-di-n-propiltiolcarbamato de alilo
R-1866	N, N-di-n-putiltiolcarbamato de metilo
R-1870	N, N-di-n-butiltiolcarbamato de etilo
R-1891	N, N-di-n-propiltiolcarbamato de sec-butilo
R-1899	N, N-di-n-propiltiolcarbamato de n-amilo
R-1903	N, N-di-isopropiltiolcarbamato de n-propilo
R-1906	N, N-di-isopropiltiolcarbamato de n-butilo
R-1893	N, N-di-isopropiltiolcarbamato de sec-butilo
R-1905	N, N-di-isopropiltiolcarbamato de n-amilo
R-1880	N, N-di-n-butiltiolcarbamato de n-propilo
R-1908	N, N-di-isobutiltiolcarbamato de metilo
R-1910	N, N-di-isobutiltiolcarbamato de etilo
R-1912	N, N-di-isobutiltiolcarbamato de n-propilo
R-1913	N, N-di-isobutiltiolcarbamato de isopropilo

237163



Así pues, los compuestos de la presente invención pueden representarse por la fórmula



en la que R₁ es un radical alquenoilo o alquilo inferior y R₂ y R₃ son grupos alquilos que presentan como mínimo tres átomos de carbono.

Los siguientes ejemplos ilustrativos ofrecen los métodos utilizables para la preparación de los compuestos típicos de la presente invención. En los ejemplos, todas las partes están expresadas en peso.

Ejemplo I (R-1608)

Se disgrega sodio en xileno empleando ácido oleico como agente estabilizador hasta que se obtiene un tamaño en las partículas de 5 a 200 micras de diámetro. La disgregación, equivalente a una cantidad de 16,9 partes (0,733 molécula gramo) de sodio, se transfiere luego a un reactor que ha sido previamente regado con argon (u otro gas inerte, nitrógeno por ejemplo). Luego se añade gradualmente a la disgregación de sodio una solución de 50 partes (0,806 molécula gramo) de etanotiol disueltas en 86 partes de xileno, con un intervalo de 30 minutos. Mediante enfriamiento se mantiene la temperatura a 25°-36° C. Las formas etilmercáptidas de sodio son cristales finamente divididos que constituyen una lechada fácilmente agitable. Se calienta esta suspensión hasta el reflujo, se interrumpe el calor y se añaden 120 partes (0,733 molécula gramo) de cloruro de di-n-propilcarbamillo, con un intervalo de 17 minutos, a la lechada refluente. El calor de reacción es suficiente para mantener refluendo al xileno. Una vez añadido todo el cloruro de di-n-propilcarbamillo, se refluje la mezcla durante 3 horas más. Entonces se enfría,



237163

se le filtra el cloruro sódico formado durante la reacción y se separa el disolvente a reducida presión. Luego se destila el líquido residual al vacío, dando 125,5 partes (un 90,6%) de N, N-di-n-propiltiolcarbamato de etilo (P.E. (31,5 mm) 135,5°C.-137,0°C., n_D^{27} 1,4770). Se obtiene el siguiente análisis:

5

10

	Calculado para $C_9H_{19}NO_2S$	Observado
Porcentaje de C	57,1	57,41
" " H	10,1	10,26
" " N	7,4	7,17
" " S	16,9	16,71
Peso molecular	189	185

Ejemplo II. (R-1607)

15

Cuando se repite el procedimiento general del Ejemplo I, con la salvedad de emplearse 38 partes (0,50 molécula gramo) de l-propanotiol, una dispersión de sodio equivalente a 9,2 partes (0,40 molécula gramo), de sodio, y 65,5 partes (0,40 molécula gramo) de cloruro de di-n-propilcarbamilo, se obtienen 70,3 partes (un 86,5%) de N, N-di-n-propiltiolcarbamato de n-propilo (P.E.(30 mm) 149-150°C., n_D^{29} 1,4750). Se obtiene el siguiente análisis:

20

25

	Calculado para $C_{10}H_{21}NO_2S$	Observado
Porcentaje de C	59,1	59,22
" " H	10,3	10,41
" " N	6,9	7,01
" " S	15,8	15,77

30

Ejemplo III (R-1880)

Cuando se repite el procedimiento general del Ejemplo I, con la salvedad de emplearse 9,12 partes (0,12 molécula gramo) de l-propanotiol, una dispersión de sodio equivalente



AGU. 1957

207163

te a 2,3 partes (0,10 molécula gramo) de sodio, y 19,2 partes (0,10 molécula gramo) de cloruro de di-n-butilcarbamilo, se obtienen 20,4 partes (88,3%) de N, N-di-n-butiltiolcarbamato de n-propilo (P.E (15 mm) 156,5-159°C., n_D^{27} 1,4742).

5

Ejemplo IV (R-1854).

Cuando el procedimiento general del Ejemplo I se repite, a excepción del empleo de 16,9 partes (0,188 molécula gramo) de 2-metil-1-propanotiol, una dispersión de sodio equivalente a 3,45 partes (0,15 molécula gramo) de sodio, y 24,5 partes (0,15 molécula gramo) de cloruro de di-n-propilcarbamilo, se obtienen 25,2 partes (un 77%) de N, N-di-n-propiltiolcarbamato de isobutilo (P.E. (18 mm) 143-145°C., n_D^{24} 1,4744).

10

Ejemplo V (R-1857).

Cuando se repite el procedimiento general del Ejemplo I, con la salvedad de emplear 16,9 partes (0,188 molécula gramo) de 1-butanotiol, una dispersión de sodio equivalente a 3,45 partes (0,15 molécula gramo) de sodio y 24,5 partes (0,15 molécula gramo) de cloruro de di-n-propilcarbamilo, se obtienen 24,8 partes (un 76%) de N, N-di-n-propiltiolcarbamato de n-butilo (P.E. (19 mm) 151,0-151,5°C., $n_D^{24,5}$ 1,4766).

15

20

Ejemplo VI (R-1862).

Se sigue el procedimiento general del Ejemplo I, con la excepción del empleo de 13,3 partes (0,18 molécula gramo) de mercaptan alilo, una dispersión de sodio equivalente a 3,45 partes (0,15 molécula gramo) de sodio, y 24,5 partes (0,15 molécula gramo) de cloruro de di-n-propilcarbamilo, El cloruro de carbamilo se añade al mercáptido alilo de sodio a 60-70°C. y la mezcla reactiva se calienta a 80°C du-

25

30



1957

237163

rare tres horas antes de amasarla. Se obtienen 16 partes (un 53%) de N, N-di-n-propiltiolcarbamato de alilo (P.E. (19 mm) 139-140°C., n_D^{26} 1,4908).

Ejemplo VII (R-1866).

5 Se siguió el procedimiento general del Ejemplo I, a excepción del empleo de 25 partes (0,52 molécula gramo) de metanotiol añadidas en pequeñas porciones, a 50-60°C, a la dispersión de sodio equivalente a 2,3 partes (0,10 molécula gramo) de sodio. Es necesario asegurarse de que
10 no se forme mercaptan sin reaccionar en la mezcla reactiva, pues pudiera dar lugar a una violenta reacción el que un exceso de mercaptan sin reaccionar se halle presente con la dispersión sin reaccionar. Una vez que toda la dispersión de sodio ha reaccionado, lo que se manifiesta por
15 un cambio de tonalidad purpúrea a un color blanco de la mezcla reactiva, se calienta hasta el reflujo y se añaden 19,2 partes (0,10 molécula gramo) de cloruro de di-n-butilcarbamilo. Después de amasarla en la forma ordinaria, se obtienen 13,9 partes (un 68,5%) de N. N-di-n-butiltiolcarbamato de metilo (P.E. (20 mm) 144-146°C, $n_D^{30,5}$ 1,4760).

Ejemplo VIII (R-1870).

25 Se sigue el ejemplo general del Ejemplo I, a excepción de la adición que se efectúa de 6,2 partes (0,10 molécula gramo) de etanotiol a la dispersión de sodio, equivalente a 2,3 partes (0,10 molécula gramo) de sodio, a una temperatura inicial de 27°C, dejando ascender la temperatura hasta 65°C, durante la adición de mercaptan. Luego se calienta la mezcla hasta el reflujo, añadiéndose 19,2 partes (0,10 molécula gramo) de cloruro de di-n-butilcarbamilo. Se obtienen
30 16,7 partes (un 76,8%) de N, N-di-n-butiltiolcarbamato de



237163

etilo (P.E (22 mm) 154,0-154,5°, n²⁹_D 1,4740).

Ejemplo IX (R-1606).

5 Se añaden 273 partes de isopropanol anhidro a un reactor de vidrio o acero, a lo que se agregan 3,5 partes (0,153 molécula gramo) de sodio. Se calienta la mezcla hasta el reflujo y se disuelve gradualmente el sodio. Luego se enfría la mezcla rápidamente en agua helada. A los 50°C, se desprende de la solución un sólido espeso de isopropóxido de sodio. Se enfría la mezcla a 30° y luego se añaden rápidamente 9,17 partes (0,191 molécula gramo) de metanotiol. El sólido se disuelve inmediatamente, calentándose la solución libre hasta la ebullición de la misma y destilándose 198 partes de isopropanol. Entonces se agregan 89 partes de xileno anhidro y se destilan 77 partes de una mezcla de isopropanol-xileno. Se añaden 89 partes más de xileno y se destilan 89 partes de mezcla de isopropanol-xileno. Se añaden 89 partes más de xileno y se destilan 89 partes de disolvente, probablemente xileno puro ya. Se agregan 49 partes más de xileno, se calienta la mezcla hasta el reflujo y se añaden durante 4 minutos 25 partes de cloruro de di-n-propilcarbamilo. La reacción no es muy exotérmica. Luego se refluja la mezcla durante 14 horas, se enfría, se le filtran las sales, se lava el aglutinado con un poco de xileno y se separa el disolvente a poca presión. Entonces se destila el residuo al vacío, obteniéndose 16,7 partes (un 62,5%) de N, N-di-n-propiltiolcarbamato de metilo (P.E. (30 mm) 128,5-129,5°, n²⁶_D 1,4808).

Ejemplo X (R-1905).

30 Cuando se repite el procedimiento general del Ejemplo IX, con la excepción del empleo de 13,0 partes (0,125 molé-

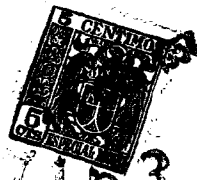


237163

5 5
cula gramo) de l-pentanotiol, 2,3 partes (0,10 molécula gramo) de sodio y 16,4 partes de cloruro de di-isopropil-carbamilo, se obtienen 15,8 partes (un 68,3%) de N, N-di-isopropiltiolcarbamato de n-amilo (P.E. (22 mm) 145-149°C, n_D³⁰ 1,4721).

10 Los compuestos de la presente invención han sido intensamente probados como herbicidas, habiendo sido particularmente evaluados como herbicidas previamente aplicables, es decir, antes de la aparición de las hierbas. Los herbicidas de aplicación previa se usan de ordinario disponiendo una estrecha faja del herbicida sobre el centro de un surco con semillas en el momento de la siembra o antes de que brote la cosecha. Si el herbicida es inofensivo para la deseada cosecha, las semillas o los brotes, pero fitotóxico para las hierbas más frecuentemente halladas, la cosecha se desarrolla en un ambiente casi exento de cizaña; el herbicida de uso previo, por supuesto, puede emplearse sobre todo el terreno, pero normalmente se usa en una estrecha faja que abarca el surco, combatiéndose los demás yerbajos por diversos métodos de cultivo. Los herbicidas de la presente invención son seleccionables para hierbas anuales de pequeña semilla y plantas de hoja ancha, siendo así eficaces contra las malezas más comunes pero presentando escaso poder nocivo para cosechas tan valiosas como son las de maíz y judías. La composición fitocida puede aplicarse al terreno en cualquier forma conveniente. Por ejemplo, puede disolverse en un disolvente tal como acetona, e emulsionarse y pulverizarse sobre el suelo, o bien puede combinarse con un portador inerte seco y aplicarse como polvo o gránulos; aunque puede aplicarse la composición a una parcela es generalmente pre-

15
20
25
30



237103

ferible hacerlo en una estrecha faja, 15 cm. por ejemplo, sobre el surco de una cosecha recién plantada. Generalmente, lo indicado será un grado de aplicación de media libra a veinte libras por acre de tierra realmente tratada.

5 El siguiente ejemplo muestra el efecto del R-1608 al emplearse para proteger el maíz contra las hierbas:

Ejemplo XI.

10 Una prueba sobre el terreno consistió en la aplicación de los compuestos con una intensidad de 1, 2, 4, 8 y 10 libras por 80 galones por acre, como tratamientos previos aplicados al maíz. Se disolvió el compuesto en una pequeña cantidad de acetona emulsionada en agua y se aplicó en la intensidad deseada montando un pulverizador detrás de la rueda de la plantadora. Se administró en una faja de 15 cm. basándose las intensidades de aplicación sobre el área realmente tratada y no sobre el área total de la parcela. El tiempo era soleado, la temperatura del aire de 21,1°C, la del suelo de 25,6°C, y el lecho de la semilla era de buena labranza y muy seco. Inmediatamente después de la prueba, se regaron las parcelas. Cada tratamiento se repitió por tres veces. Antes de la prueba todo el área había sido sembrado con centeno y avena. Se hallaban presentes en el terreno se millas de ortigas muertas. En cada caso el desarrollo del grano fué normal en comparación con las parcelas verificadas, obteniéndose los siguientes resultados:

15

20

25



TABLA 1.

227163

Resultados a los 16 días de la aplicación:

	<u>Maíz</u> (.)					<u>Centeno</u> (..)				
	<u>Intensidad</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>Prom.</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>Prom.</u>	
5	R-1608	1 libra	10	8	10	9,3	100	100	100	100
		2 "	9	15	8	10,6	100	100	100	100
		4 "	11	10	12	11,0	100	100	100	100
		8 "	12	12	3	9,3	100	100	100	100
		10 "	11	12	8	10,3	100	100	100	100
10	Verifi- cación	0	9	6	11	8,6	0	0	0	0
15		<u>avena</u> (..)								
		1 lib.	100	100	100	100	100	100	100	100
		2 "	100	100	100	100	100	100	100	100
		4 "	100	100	100	100	100	100	100	100
		8 "	100	100	100	100	100	100	100	100
		10 "	100	100	100	100	100	100	100	100
	Verifi- cación	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(.) - Maíz - número de plantas/10 pies de surco

(..) - % de control de hierbas.

Ejemplo XII

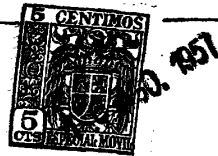
Se comprobó una serie de compuestos con grados de aplicación de 80 y 20 libras por acre. El método de prueba consistió en plantar las semillas en recipientes de papel de 3 pulgadas (7,5 cm) de diámetro y empapar con el material a razón de 30 ml. recipiente. Las semillas probadas fueron de guisante, maíz, rábano, pepino y centeno o avena, obteniéndose los datos presentados en la Tabla 2.

TABLA 2.

<u>Compuesto</u>	<u>Intens./acre</u>	<u>Guis. Maíz</u>		<u>Rábano</u>		<u>Centeno</u>		<u>Pepino</u>		<u>Avena</u>	
		<u>Ge</u>	<u>Ds</u>	<u>Ge</u>	<u>Ds</u>	<u>Ge</u>	<u>Ds</u>	<u>Ge</u>	<u>Ds</u>	<u>Ge</u>	<u>Ds</u>
R-1606	80	10	1	80	10	10	70		50	2	0
	20	100	4	100	10	100	10		100	8	50
R-1607	80	20	1	100	3	100	10		0	-	0
	20	40	2	100	4	100	7		100	4	0

(.) Ge - Germinación; Ds. Desarrollo

semillas %



237163

Ejemplo XIII

Se probó una serie de compuestos en el invernadero, a razón de 2-1/2 y 10 libras/80 galones de solución/acre. La aplicación se hizo con un pulverizador tipo ventilador a 25 libras de presión. Las semillas probadas fueron de guisante, maíz, calabaza, judía, centeno y avena, obteniéndose los datos ofrecidos en la Tabla 3:

TABLA 3

<u>Compuesto</u>	<u>Intens/A</u>	<u>Guisante</u>		<u>Maíz</u>		<u>Calabaza</u>		<u>Judía</u>		<u>Centeno</u>		<u>Avena</u>	
		<u>Ge</u>	<u>Ds</u>	<u>Ge</u>	<u>Ds</u>	<u>Ge</u>	<u>Ds</u>	<u>Ge</u>	<u>Ds</u>	<u>Ge</u>	<u>Ds</u>	<u>Ge</u>	<u>Ds</u>
R-1606	2-1/2	lib.100	10	100	10	100	10	100	10	100	10	100	10
	10	"	100	10	100	10	100	10	100	10	100	8,5	50 2,5
R-1607	2-1/2	"	100	8,5	100	8,5	100	10	100	9	20	1	100 8
	10	"	90	6	100	8,5	100	9,5	85	10,5	10	1	100 1
R-1854	2-1/2	"	75	6,5	100	10	100	9,5	100	10	0	-	100 0 +
	10	"	100	4,5	100	10	100	9	100	9,5	0	-	100 0 +
R-1857	2-1/2	"	100	6,5	100	10	100	10	100	10	12,5	0,5	100 1
	10	"	65	5	100	10	100	10	100	10	2,5	0+	2,5 0 +
R-1862	2-1/2	"	100	7,5	100	10	100	10	100	10	85	0+	85 0 +
	10	"	35	3	100	10	100	8,5	100	9	5	0+	0 -
R-1866	2-1/2	"	100	10	100	10	100	10	100	10	100	1	100 1
	10	"	100	7,5	100	10	100	10	100	10	100	1	100 1
R-1870	2-1/2	"	100	8,5	100	10	100	10	100	10	100	1,5	100 1,5
	10	"	100	8,5	100	10	100	10	100	10	75	1	75 1
R-1891	2-1/2	"	55	5	100	8,5	100	8	100	8,5	5	0+	100 0 +
	10	"	70	5,5	100	9,5	100	10	100	10	5	0+	100 0 +
R-1899	2-1/2	"	100	9	100	10	100	8,5	100	10	75	0+	100 0 +
	10	"	100	5,5	100	10	100	9,5	100	10	10	0+	100 0 +
R-1903	2-1/2	"									30	0,5	40 -2
	10	"									0	-	30 0,5
R-1906	2-1/2	"									25	1,5	75 1
	10	"									0	-	20 0 +
R-1893	2-1/2	"	100	8	100	10	100	10	100	10	100	6,5	100 0,5
	10	"	87,5	6	100	10	100	8,5	75	9,5	50	5	100 0
R-1905	2-1/2	"									70	2	50 0+
	10	"									65	1,5	45 0,5
R-1880	2-1/2	"	100	6	90	10	100	9	100	10	100	5	100 1
	10	"	100	6	100	10	100	9,5	100	10	50	5	100 0+



237163

237103

Compuesto	Intens.A	Centeno		Avena	
R-1908	2-1/2 lib.	80	6	80	9
	10 "	10	0+	30	0+
R-1910	2-1/2 "	55	4	50	1
	10 "	30	1	30	1
R-1912	2-1/2 "	95	3	25	2
	10 "	20	0,5	20	1
R-1913	2-1/2 "	90	3,5	95	7
	10 "	80	3	20	6,5

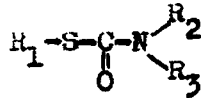
Ge.: Porcentaje de semillas germinadas

DS.: Desarrollo, en el que 10 es igual a un desarrollo normal y 0 indica falta de desarrollo.

NOTA

En resumen: La patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones que siguen:

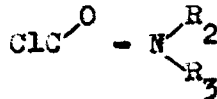
1ª.- "El método de preparación de un compuesto de la fórmula



en la que R₁ se selecciona entre radicales alquénilos y alquiles inferiores y R₂ y R₃ son radicales alquiles inferiores que comprenden la reacción de un mercáptido que presente la fórmula

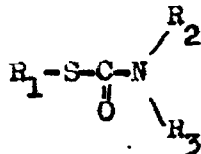


en la que R₁ se define como anteriormente, con un cloruro de carbamilo que tiene la fórmula



en la que R₂ y R₃ se definen como anteriormente.

2ª.- El método de preparación de un compuesto de la fórmula

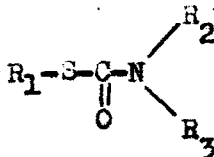


según la reivindicación 1ª, en el que se hace reaccionar al



237163

7º.- Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: EL METODO DE PREPARACION DE UN COMPUESTO DE LA FORMULA



10

Todo conforme se describe en la presente memoria, que consta de catorcer páginas escritas a máquina.

Madrid, 16 de agosto de 1957

ALONSO UNGRIA

