



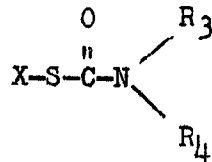
Stauffer Chemical Co.
Case 1371(3)

Spain

252685

Este invento trata de ciertos nuevos ésteres de ácidos tiolcarbámicos, por ejemplo, los tiolcarbamatos, y de su empleo como fitocidos. El invento se refiere más concretamente a tiolcarbamatos de la fórmula:

5.-



en la que X representa un radical orgánico, escogido de entre:

(a) el radical R_1SR_2 ;

10.- (b) el radical R_1OR_2 ;

252685

- (c) un radical cianoalcoholo;
- (d) un radical bromoalcoholo; o
- (e) un radical cicloalcoholo.



5.-

En el caso de los radicales (a) y (b), arriba indicados, R_1 representa un radical alcoholo inferior y R_2 un radical alcoholeno inferior, y por lo menos uno de los radicales R_1 , R_2 contiene, por lo menos, dos átomos de carbono. R_3 y R_4 corresponden a radicales alcoholo iguales o diferentes, radicales cicloalifáticos, radicales alcoholeno,

10.-

radicales alilo sustituidos y radicales alcoholo sustituidos o bien pueden juntos comprender un radical hidrocarburo lineal, cuyos átomos de carbono terminales están ligados al átomo de nitrógeno, de modo que forman un anillo heterocíclico.

15.-

Los siguientes compuestos son típicos de los diversos grupos. Se ha asignado a cada compuesto un número de clave y estas designaciones se emplearan en el resto de esta memoria descriptiva.

252685



(a)

	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>Clave</u>
	C ₂ H ₅	CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(R-2816)
	C ₂ H ₅	CH ₂	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	(R-2821)
	C ₂ H ₅	CH ₂	n-C ₄ H ₉	CH ₃	(R-2838)
5.-	C ₂ H ₅	CH ₂	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	(R-2823)
	C ₂ H ₅	CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2824)
	C ₂ H ₅	CH ₂	n-C ₃ H ₇	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2826)
	C ₂ H ₅	CH ₂	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	C ₂ H ₅	(R-2829)
	C ₂ H ₅	CH ₂	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2832)
10.-	C ₂ H ₅	CH ₂	ClCH=CHCH ₂	C ₂ H ₅	(R-2837)
	C ₂ H ₅	CH ₂	$\begin{array}{c} \text{-CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		(R-2843)
	C ₂ H ₅	CH ₂	Ciclohexilo	C ₂ H ₅	(R-2844)
	CH ₃	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(R-2850)
15.-	CH ₃	CH ₂ CH ₂	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	(R-2854)
	CH ₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2855)
	CH ₃	CH ₂ CH ₂	n-C ₃ H ₇	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2857)

252685



(b)

	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>Clave</u>
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(R-2686)
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	(R-2687)
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	CH ₃	n-C ₄ H ₉	(R-2862)
5.-	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	(R-2703)
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2858)
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	n-C ₃ H ₇	(R-2863)
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	C ₂ H ₅	(R-2866)
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	CH ₂ =C(CH ₃)CH	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2869)
10.-	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	CH ₂ =C(Cl)CH ₂	n-C ₃ H ₇	(R-2870)
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	CH ₂ =C(Cl)CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2871)
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	ClCH=CHCH ₂	n-C ₃ H ₇	(R-2872)
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂	ciclohexilo	etilo	(R-2873)
	C ₂ H ₅	CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(R-2879)
15.-	C ₂ H ₅	CH ₂	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	(R-2883)
	C ₂ H ₅	CH ₂	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	(R-2884)
	C ₂ H ₅	CH ₂	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	(R-2898)
	C ₂ H ₅	CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2894)
	C ₂ H ₅	CH ₂	1-C ₄ H ₉	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2896)

252685



(c)

<u>X</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>Clave</u>
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2$	C_2H_5	C_2H_5	(R-2566)
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	(R-2289)
9.- $\text{N}\equiv\text{CCH}_2$	C_2H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	(R-2567)
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	(R-2571)
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	(R-2606)
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	(R-2658)
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	(R-2661)
10.- $\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$	C_2H_5	C_2H_5	(R-2683)
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	(R-2682)
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	(R-2930)
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	(R-2931)

252.685

<u>(d)</u>				
<u>X</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>Clave</u>	
	BrCH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(R-2939)
	BrCH ₂ CH ₂	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	(R-2941)
5.-	BrCH ₂ CH ₂	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	(R-2946)
	BrCH ₂ CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2948)
	BrCH ₂ CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	n-C ₃ H ₇	(R-2949)
	BrCH ₂ CH ₂	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	C ₂ H ₅	(R-2952)
	BrCH ₂ CH ₂	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2958)
10.-	BrCH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(R-2962)
	BrCH ₂ CH ₂ CH ₂	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	(R-2969)
	BrCH ₂ CH ₂ CH ₂	n-C ₄ H ₉	CH ₃	(R-2978)
	BrCH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	(R-2984)
	BrCH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	n-C ₃ H ₇	(R-2987)
15.-	BrCH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	C ₂ H ₅	(R-2990)



252685

(e)

<u>X</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>Clave</u>
ciclohexilo	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(R-2985)
ciclohexilo	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	(R-3075)
5.- ciclohexilo	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	(R-3078)
ciclohexilo	CH ₂ =CHCH ₂	n-C ₃ H ₇	(R-3073)
ciclohexilo	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	(R-3072)
ciclohexilo	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	C ₂ H ₅	(R-3079)
ciclopentilo	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(R-2808)
10.- ciclopentilo	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	(R-2809)
ciclopentilo	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	(R-3091)
ciclopentilo	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	(R-3083)
ciclopentilo	CH ₂ =CHCH ₂	n-C ₃ H ₇	(R-3084)
ciclopentilo	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	C ₂ H ₅	(R-3092)

15.- Los compuestos numerados bajo el grupo (a) de las listas preinsertas pueden prepararse de acuerdo con el siguiente procedimiento típico:

20.- Ejemplo I (R-2816) Un matraz de 500 centímetros cúbicos, de 4 cuellos, se proveyó de un agitador, termómetro, condensador y tubo de engrada de gas. Se echó en el matraz una solución de 20,5 g. (0,28 mol) de dietilamina y 28,3 g. (0,28 mol) de trietilamina en 200 centímetros cúbicos de alcohol butílico terciario y se hicieron pasar luego por la solución 22,8 g. (0,38 mol) de sulfuro de carbonilo, manteniéndose la temperatura entre 20 y 30° C.,

25.-

252685



- mediante enfriamiento con hielo. Se agregaron después, gota a gota, 30,8 g. (0,28 mol) de sulfuro de clorometiletilo a una temperatura de 30 a 37° C. Se calentó luego la mezcla lentamente hasta el reflujo, por espacio de una hora. Cuando se llegó al reflujo, se destilaron 125 centímetros cúbicos de disolvente; la masa semilíquida residual se enfrió a la temperatura ambiente, se diluyó con 200 centímetros cúbicos de éter de petróleo (punto de ebullición, 30 a 60° C.) y luego se lavó sucesivamente con dos porciones de agua de 50 centímetros cúbicos, dos porciones de 50 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico al 5 % y dos porciones de 50 centímetros cúbicos de agua. Luego se desecó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y el filtrado se concentró en baño de vapor. El líquido residual se sometió a destilación fraccionada y se obtuvieron 43,8 g. (un rendimiento de 75,5 %) de N,N-dietilthiolcarbamato de etilmercaptometilo, con punto de ebullición (a la presión de 10 mm) de 149,5 a 150° C., n_D^{30} 1,5193.
- 20.- Análisis: Calculado para $C_8H_{17}NOS_2$: N, 6,76 %
Se encontró: N, 6,52 %
- Se prepararon otros compuestos de una manera virtualmente igual, sólo que en el caso de R-2850, R-2854, R-2855 y R-2857, la temperatura se elevó a 50° C. después de agregarse el sulfuro de carbonilo y se mantuvo esta temperatura.

252685



ra por un período de veinte horas después de la adición del sulfuro de 2-bromoetilmetilo.

Los compuestos enumerados bajo el grupo (b) pueden prepararse con arreglo al siguiente procedimiento típico:

- 5.- Ejemplo II (Re-2686) Un matraz de 500 centímetros cúbicos se proveyó de un agitador, termómetro, condensador y tubo de entrada de gas. Se echó en el matraz una solución de 7,3 g. (0,10 mol) de dietilamina y 10,1 g. (0,10 mol) de trietilamina en 150 centímetros cúbicos de alcohol
- 10.- butílico terciario y se hizo burbujear luego en la solución de amina una cantidad de 10 g. (0,17 mol) de sulfuro de carbonilo, agitándose rápidamente y manteniéndose la temperatura entre 15 y 20° C. por medio de enfriamiento con hielo. La solución se calentó después a la temperatura
- 15.- de 50° C., a la vez que se agitó lentamente y se agregaron 15,3 g. (0,10 mol) de éter 2-bromoetilético a la temperatura de 48 a 51° C. durante 19 horas, sin agitación. Se calentó luego la mezcla de reacción hasta la temperatura de reflujo y se destilaron 125 centímetros cúbicos de
- 20.- disolvente. La masa semilíquida residual se enfrió a la temperatura ambiente, se diluyó con 200 centímetros cúbicos de éter de petróleo, con punto de ebullición de 30 a 60° C., y se lavó sucesivamente con dos porciones de agua, de 50 centímetros cúbicos, dos porciones de ácido clorhídrico al 5 %, de 50 centímetros cúbicos y dos porciones de
- 25.-

252685



agua, de 50 centímetros cúbicos. Luego se desecó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró el filtrado en baño de vapor. El líquido residual se sometió a destilación fraccionada en una Columna de

5.- Destilación Fraccionada Podbielniak Heli-Grid, de 18 pulgadas (45,7 centímetros). Se obtuvieron 9,0 g. (un rendimiento de 43,8 %) de N,N-dietiltiolcarbamado de 2-extoxi-etilo, con punto de ebullición (a una presión de 10 mm) de 132,5 a 133,0° C., n_D^{30} , 1,4773.

10.- Análisis: Calculado para $C_9H_{19}NO_2S$: N, 6,82 %

Se encontró: N, 6,68 %

Los compuestos enumerados bajo el grupo (c) pueden prepararse con arreglo al siguiente procedimiento típico:

Ejemplo III (R-2289) Un matraz de 4 cuellos, de

15.- 500 centímetros cúbicos, se proveyó de agitador, termómetro, condensador y tubo de entrada de gas. Se echó en el matraz una solución de 20,2 g. (0,20 mol) de di-n-propilamina y 20,2 g. (0,20 mol) de trietilamina en 150 centímetros cúbicos de alcohol butílico terciario y se hicieron burbujear en la solución de amina 16 g. (0,27 mol) de sulfuro de carbonilo, a la vez que se agitó rápidamente, manteniéndose la temperatura entre 15 y 19° C., por medio de enfriamiento con hielo. Se agregó luego, gota a gota, una cantidad de 15,1 g. (0,20 mol) de cloroacetnitrilo a la temperatura de 20 a 30° C., enfriándose por medio de hielo.

25.-

252685



- Luego se calentó la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo por espacio de 20 minutos. Después de llegarse al reflujo, se destilaron 125 centímetros cúbicos de disolvente, se enfrió la masa semilíquida a la temperatura ambiente, se diluyó con 200 centímetros cúbicos de éter de petróleo, con punto de ebullición de 30 a 60° C. y se lavó sucesivamente con dos porciones de agua de 50 centímetros cúbicos, dos porciones de 50 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico diluido, (5 centímetros cúbicos de HCl concentrado se diluyeron con agua hasta formar un volumen de 50 centímetros cúbicos) y dos porciones de agua, de 50 centímetros cúbicos. Luego se desecó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y el filtrado se concentró en baño de vapor. El líquido residual se sometió a destilación fraccionada en una Columna de Destilación Fraccionada Podbielniak Heli-Grid, de 18 pulgadas (45,7 centímetros). Se obtuvieron 22,6 g. (un rendimiento de 56,5 %) de N,N-di-n-propiltiolcarbamato de cianometilo, con punto de ebullición (a 5,0 mm) de 155 a 157° C.,
- 5.-
10.-
15.-
20.-
- n_D^{30} , 1,4920.
Análisis: Calculado para $C_9H_{16}N_2OS$: N, 12,98 %
Se encontró: N, 13,73 %

Los compuestos enumerados bajo el grupo (d) pueden prepararse de acuerdo con el siguiente procedimiento típico:

25.-

252685



Ejemplo IV (R-2939) Un matraz de 4 cuellos, de 500 centímetros cúbicos, se proveyó de agitador, termómetro, condensador y tubo de entrada de gas. Se echó en el matraz una solución de 7,3 g. (0,10 mol) de dietilamina y

5.- 10,1 g. (0,10 mol) de trietilamina en 150 centímetros cúbicos de alcohol butílico terciario y se hizo burbujear luego en la solución de amina una cantidad de 10 g. (0,17 mol) de sulfuro de carbonilo, a la vez que se agitó rápidamente, manteniéndose la temperatura entre 15 y 20° C., por medio

10.- de enfriamiento con hielo. Luego se agregaron rápidamente a esta solución, a la temperatura de 15° C., 56,4 g. (0,30 mol) de 1,2-dibromoetano. Se calentó luego lentamente la mezcla a la temperatura de 45° C. y la temperatura se mantuvo entre 45 y 50° C., durante 1 1/2 horas. La masa semi-

15.- líquida poco densa se calentó luego a reflujo, y se destilaron 125 centímetros cúbicos de disolvente, la masa semi-líquida residual se enfrió a la temperatura ambiente, se diluyó con 200 centímetros cúbicos de éter de petróleo, con punto de ebullición de 30 a 60° C., y se lavó sucesivamente

20.- con dos porciones de 50 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico al 5 % y dos porciones de agua, de 50 centímetros cúbicos cada una. Luego se desecó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y el filtrado se condensó en baño de vapor. El líquido residual se sometió

25.- después a destilación fraccionada, en una Columna de

252685



Destilación Fraccionada Podbielniak Heli-Grid, de 18 pulgadas (45,7 centímetros). Se obtuvieron 12,6 g. (un rendimiento de 52,5 %) de N,N-dietiltiolcarbamato de 2-bromo-etilo, con punto de ebullición (a 10 mm), de 139 a 140° C.,
5.- n_D^{30} , 1,5229.

Análisis: Calculado para $C_7H_{14}BrNOS$: N, 5,83 %

Se encontró: N, 5,97 %

Los compuestos enumerados bajo el grupo (e) pueden prepararse de acuerdo con el siguiente procedimiento típico:

10.-

Ejemplo V (R-2985) Se agregaron gota a gota 6 g.

(0,034 mol) de clorotioformato de ciclohexilo a una solución de 5,4 g. (0,074 mol) de dietilamina en 100 centímetros cúbicos de éter etílico. Después de dejarse en reposo

15.-

durante 5 minutos, se agregaron 50 centímetros cúbicos de agua y se separaron las fases. La fase al éter se lavó luego con dos porciones de 50 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico al 5 % y dos porciones de 50 centímetros cúbicos de agua. Luego se desecó la fase orgánica sobre sulfato

20.-

de magnesio anhidro, se filtró y el filtrado se concentró en baño de vapor. El líquido residual se sometió luego a destilación fraccionada en una Columna de Destilación Fraccionada Podbielniak Heli-Grid de 18 pulgadas (45,7 centímetros). Se obtuvieron 4,6 g. (un rendimiento de 63,2 %)

25.-

de N,N-dietiltiolcarbamato de ciclohexilo, con punto de

252685



ebullición (a 10 mm) de 147,0 a 147,1° C., n_D^{30} , 1,5019.

Análisis: Calculado para $C_{11}H_{21}NOS$: N, 6,50 %

Se encontró: N, 6,50 %

5.- Los tiolcarbamatos del presente invento pueden emplearse como fitocidas, para tratamiento del suelo antes de que broten las plantas y como fitocidas para después del brote, y pueden aplicarse al suelo en forma de composiciones de diversas clases, tales como polvos, líquidos de rociadura y líquidos para empapar, etc.

10.- Por ejemplo puede confeccionarse una composición en polvo o para espolvorear, incorporando como 50 % del tiolcarbamato con 50 % de tierra de diatómeas. La proporción del tiolcarbamato puede variar de como 5 % a como 60 % y pueden emplearse otros vehículos finamente divididos, como, 15.- por ejemplo, tierra de batán, arcilla, talco, sílice sintética, harina de cáscaras de nuez o caliza molida.

Puede prepararse una composición de producto granular, rociando el tiolcarbamato o una solución concentrada del mismo en un vehículo granular adecuado mientras se 20.- efectúa la mezcla. La proporción del carbamato puede variar de como 1 % a 50 %, según las limitaciones del vehículo o las necesidades del aplicador. Los vehículos pueden consistir en gránulos de arcilla, vermiculita, tierra de diatómeas, serrín o un material que sea absorbente y tenga 25.- un tamaño basto de partícula. Se ha visto que es adecuada

252685



una arcilla granular, el 95 % de cuyas partículas atraviese un tamiz de cuarenta mallas, pero no un tamiz de setenta mallas.

- El tiolcarbamato puede utilizarse en solución disol-
- 5.- viendo como una a ocho libras (454 gramos a 3,63 kilogramos) en una cantidad suficiente de disolvente para formar un galón (3,80 litros). Entre los disolventes adecuados figuran fracciones de petróleo, como el kerosén, la nafta, aceite mineral, fracciones de destilación de petróleos
- 10.- aromáticos, o petróleos aromáticos sometidos a cracking, acetona, benceno, xileno, tolueno y otros disolventes por el estilo, como isopropanol y metanol.

- Pueden prepararse concentrados emulsionables agregando un emulsificador adecuado, al tiolcarbamato o a soluciones del tiolcarbamato. Por ejemplo, pueden agregarse a
- 15.- seis libras (2,72 kilogramos) de tiolcarbamato una libra (454 gramos) de un emulsificador no iónico, por ejemplo, un éter de alcohol polihídrico, y suficiente kerosén para formar un galón (3,8 litros), que puede dispersarse fácilmente en agua mediante un poco de agitación. La concentración del tiolcarbamato puede variar de como una a seis libras por galón. En lugar de un emulsionador no iónico puede emplearse un emulsionador catiónico, por ejemplo, una sal cuaternaria de amonio, o bien un emulsificador aniónico,
- 20.-
- 25.- co, por ejemplo, un aceite sulfonado o un éster de un al-

252685



- cohol polihídrico, y, como se conoce muy bien en el arte, la cantidad de emulsificador que se necesita puede variar de acuerdo con el disolvente que se emplea, la concentración del tiolcarbamato y el emulsificador especial que se utiliza. A menudo puede emplearse una mezcla de dos emulsificadores, por ejemplo, una mezcla de monopalmitato de sorbitán y monopalmitato de polioxietilenosorbitán. El disolvente puede ser también cualquiera de los disolventes antes enumerados para la preparación de soluciones.
- 5.-
- 10.- El tiolcarbamato puede emplearse también en forma de un polvo humedecible, incorporando de como 1 % a como 50 % de un vehículo adecuado, finamente dividido, como cualquiera de los indicados como útiles para preparar polvos. Puede incluirse un agente humectante para facilitar la dispersión en agua y dicho agente puede variar de como 0,1 % a
- 15.- 10 % de la fórmula, según los efectos que se desean, la eficacia del agente humectante y la humectabilidad del vehículo. Los agentes humectantes pueden ser de origen natural, como el albumen de sangre o bien pueden ser sintéticos, como el sulfato de laurilo sódico. Si se emplean
- 20.- agentes humectantes sintéticos, puede ser conveniente utilizar una combinación, ya sea por razones de economía o para obtener características superiores de humectación y rociadura.
- 25.- Los tiolcarbamatos del presente invento se han ensa-

252685



yado extensamente como fitocidas y se han evaluado especialmente como fitocidas propios para aplicarse antes de que broten las plantas. Los fitocidas de esta clase se emplean corrientemente colocando una banda angosta del fitocida en el centro de un surco de cultivo en el momento de la siembra o antes de que broten las plantas. Si el fitocida es inocuo para las semillas del cultivo que se siembra, pero fitotóxico para las semillas de las malas hierbas o de las hierbas recién germinadas con que se tropieza más frecuentemente, el cultivo crece en un ambiente casi enteramente libre de malas hierbas. Por supuesto, el fitocida que se aplica antes del brote puede emplearse en todo el campo, pero se emplea normalmente en forma de una banda estrecha montada en el surco del cultivo y el resto de las hierbas pueden combatirse mediante diversos métodos de labranza.

Los tiolcarbamatos del presente invento son también eficaces como fitocidas que se aplican después del brote, ya que no son fitotóxicos para muchos cultivos una vez que las plantas cultivadas han brotado a flor de tierra.

Algunos de los tiolcarbamatos son también de acción sumamente selectiva y pueden emplearse para exterminar o combatir un tipo de planta, mientras que el otro tipo de planta queda relativamente sin afectar.

Los tiolcarbamatos del presente invento son eficaces

252685



para combatir muchas gramíneas herbáceas o hierbas de hojas anchas, y por lo tanto sirven para destruir la mayoría de las hierbas comunes, pero tienen poco efecto en cultivos valiosos como el maíz y los frijoles o habichuelas.

5.-

La composición puede aplicarse simplemente a la superficie del suelo o extenderse en el suelo y mezclarse mediante labranza con unos cuantos centímetros de la capa superior del suelo. Generalmente resulta adecuado un tratamiento a razón de como media libra a 20 libras por

10.-

acre (como 2,7 a 23 kilogramos por hectárea). En algunos casos pueden aplicarse proporciones de hasta 500 libras por acre (como 667 kilogramos por hectárea).

15.-

Los ensayos de campo han demostrado que los tiolcarbamatos del presente invento pueden emplearse para exterminar las hierbas en muchos cultivos importantes, como frijoles destinados a comerse en vaina (vainicas, ejotes), remolachas de azúcar, remolachas de mesa, sojas, zanahorias, maíz dulce y de campo, coles, algodón, plantas de flores y arbustos de adorno, legumbres forrajeras, verduras de hortaliza, como la lechuga y el apio, los ajos, árboles frutales, la vid, cacahuete o maní, guisantes o arvejas, papas, fresas, tomates y césped.

20.-

25.-

El efecto del presente invento se ilustrará mejor examinando los resultados de los ensayos que se indican en el siguiente Ejemplo:

252685



E j e m p l o

- Al efectuar los siguientes ensayos se sembraron las semillas en macetas de 7,62 centímetros y poco después el compuesto que se ensayaba se aplicó a las macetas en
- 5.- forma de líquido de empapar, utilizando una proporción equivalente a 10 y 40 libras por acre (como 11,25 y 45,3 kilogramos por hectárea). Las macetas se colocaron en un invernadero y se regaron a intervalos adecuados y se comparó la germinación y crecimiento de las semillas con los
- 10.- de semillas que se sembraron de manera semejante y a las que no se aplicó el herbicida. En cada caso se indicó la germinación conforme a una escala de 0 a 100, mientras que el crecimiento se indicó según una escala de 0 a 10, a base de las semillas que germinaron. Así, pues 100-10
- 15.- indica una germinación normal y un crecimiento normal.

252685



Compuesto	Lbs/acre	Guisantes		Maiz		Rábano		Centeno		Pepino	
		Ger	Cr	Ger	Cr	Ger	Cr	Ger	Cr	Ger	Cr
R-2816	10	100	7	100	10	100	10	100	0+	100	7
	40	100	3	100	9	100	8	0	-	75	5
R-2821	10	100	6	100	10	100	9	100	2	100	10
	40	100	1	100	8	100	8	0	-	30	3
R-2832	10	100	9	100	10	100	10	50	5	100	10
	40	100	3	100	7	100	6	0	-	100	3
5. R-2824	10	100	9	100	10	100	10	100	3	100	8
	40	100	3	100	8	100	7	0	-	0	-
R-2826	10	100	7	100	10	100	10	100	0+	100	9
	40	100	3	100	8	100	5	0	-	0	-
R-2829	10	100	4	100	9	100	9	100	1	100	6
	40	100	2	100	7	100	7	75	0+	0	-
R-2832	10	70	6	100	10	100	9	100	0+	100	7
	40	100	2	100	8	100	7	20	0+	0	-
R-2837	10	100	9	100	10	100	10	100	3+	100	10
	40	100	6	100	9	100	8	80	0+	100	9
10. R-2838	10	100	8	100	9	100	10	100	0+	100	9
	40	100	4	100	7	100	7	70	0+	100	5
R-2843	10	100	4	100	10	100	10	100	0+	100	7
	40	100	1	100	7	100	10	80	0+	100	4
R-2844	10	100	8	100	10	100	10	100	1	100	10
	40	100	7	100	9	100	10	100	0+	100	6
R-2850	10	100	5	100	10	100	10	50	0+	100	9
	40	100	1	100	7	100	6	10	0+	100	6
R-2854	10	100	7	100	10	100	10	100	0+	100	10
	40	100	3	100	5	100	6	0	-	100	3
15. R-2855	10	100	3	100	8	100	10	100	0+	100	10
	40	100	1	100	8	100	6	20	0+	100	4
R-2857	10	100	2	100	10	100	10	100	0+	100	10
	40	100	1	100	7	100	6	0	-	35	1
R-2686	10	100	10	100	10	100	10	75	1	100	10
	40	100	6	100	9	100	10	50	0+	50	3
R-2687	10	75	5	100	10	100	8	25	0+	75	6
	40	75	2	100	9	100	8	0	-	50	3
20. R-2862	10	100	10	100	10	100	10	100	5	100	10
	40	100	6	100	6	100	6	100	1	100	8
R-2703	10	100	6	100	10	100	9	40	0+	100	9
	40	100	3	100	7	100	6	5	0+	100	8
R-2858	10	100	7	100	10	100	9	100	1	100	10
	40	100	3	100	8	100	6	50	0+	100	7
R-2863	10	100	7	100	10	100	9	100	0+	100	10
	40	100	2	100	9	100	5	100	0+	100	5
R-2866	10	100	8	100	10	100	9	100	1	100	9
	40	100	3	100	9	100	5	100	0+	100	6

(continúa)

252685



Compuesto	Lbs/acre	Guisantes		Maiz		Rábano		Centeno		Pepino	
		Ger	Cr	Ger	Cr	Ger	Cr	Ger	Cr	Ger	Cr
R-2869	10	100	8	100	10	100	8	100	3	100	9
	40	100	3	100	7	100	6	25	1	100	5
R-2870	10	100	10	100	10	100	10	100	2	100	10
	40	100	5	100	6	100	6	100	0+	100	6
R-2871	10	100	9	100	10	100	9	100	3	100	9
	40	100	6	100	7	100	4	50	2	75	3
5.- R-2872	10	100	8	100	9	100	9	100	0+	100	8
	40	100	6	100	5	75	3	20	0+	100	5
R-2873	10	100	8	100	10	100	8	100	1	100	10
	40	100	4	100	7	100	7	50	0+	100	8
R-2879	10	100	4	100	8	100	9	20	0+	100	10
	40	100	2	100	6	100	5	0	-	50	4
R-2883	10	100	3	100	10	100	9	0	-	100	7
	40	100	2	100	7	50	3	0	-	10	1
R-2884	10	100	4	100	9	100	7	20	0+	100	8
	40	100	1	100	4	30	5	0	-	20	5
10.- R-2898	10	100	5	100	10	100	8	60	0+	100	7
	40	100	3	100	8	100	5	0	-	30	2
R-2894	10	100	3	100	10	100	9	100	0+	40	3
	40	100	2	100	9	100	7	100	0+	0	-
R-2896	10	100	5	100	10	100	9	0	-	100	4
	40	100	3	100	9	100	4	20	0+	10	1
R-2566	10	100	10	100	10	100	10	100	10	100	9
	40	100	7	100	10	25	7	100	8	100	6
R-2289	10	100	5	100	10	100	10	25	0	50	8
	40	100	4	100	8	100	10	0	-	25	4
15.- R-2567	10	100	10	100	10	100	10	25	0+	100	9
	40	100	6	100	8	100	7	25	0+	25	2
R-2571	10	100	8	100	10	100	10	100	10	100	8
	40	100	5	100	8	50	7	100	8	25	3
R-2606	10	100	7	100	10	100	10	100	2	100	10
	40	100	4	100	8	100	8	50	2	100	3
R-2658	10	100	10	100	10	100	10	100	5	100	10
	40	100	4	100	7	50	7	75	3	50	4
R-2661	10	100	10	100	10	100	10	100	10	100	10
	40	100	5	100	10	100	10	100	7	100	6
20.- R-2683	10	100	7	100	10	100	9	75	0+	100	10
	40	0	-	100	10	50	5	75	0+	50	3
R-2682	10	75	5	100	10	100	8	0	-	100	8
	40	25	2	100	9	25	6	0	-	50	6
R-2930	10	100	9	100	10	100	10	100	2	100	6
	40	100	5	100	10	100	9	100	0+	100	4
R-2931	10	100	8	100	10	100	10	100	1	100	7
	40	100	6	100	10	100	9	100	0+	100	3

(continúa)

Compuesto	Lbs/acre	Ger	Cr	Ger	Cr	Ger	Cr	Ger	Cr	Ger	Cr
R-2939	10	100	10	100	10	100	10	100	10	100	10
R-2941	40	100	7	100	9	100	9	100	4	100	10
R-2946	10	100	8	100	9	100	9	100	0+	100	10
R-2948	40	100	5	100	8	100	8	100	0+	100	8
R-2949	10	100	8	100	9	100	9	100	2	100	10
R-2952	40	100	4	100	8	100	8	100	1	100	6
R-2958	10	100	7	100	9	100	9	100	1	100	9
R-2962	10	100	6	100	8	100	8	100	0+	100	3
R-2969	10	100	5	100	9	100	9	100	0+	100	10
R-2978	40	100	2	100	8	100	8	100	-	100	3
R-2984	10	100	6	100	9	100	9	100	0+	100	4
R-2987	10	100	6	100	9	100	9	100	0+	100	8
R-2990	10	100	5	100	6	100	6	100	0+	100	5
R-2985	10	100	7	100	10	100	10	100	0+	100	9
R-3075	10	100	10	100	10	100	10	100	0+	100	10
R-3070	10	100	10	100	10	100	10	100	1	100	10
R-3073	10	100	10	100	10	100	10	100	1	100	10
R-3072	40	100	10	100	10	100	10	100	0+	100	10
R-3079	10	100	8	100	9	100	9	100	1	100	10
R-2808	10	100	6	100	7	100	7	100	0+	100	10
R-2809	40	100	5	100	6	100	6	100	0+	100	10
R-3091	10	100	3	100	8	100	8	100	0+	100	10
R-3084	40	100	2	100	5	100	5	100	0+	100	8
R-3083	10	100	1	100	4	100	4	100	0+	100	5
R-3092	10	100	3	100	7	100	7	100	0+	100	7

252685



252685



Hecha la descripción precedente hemos de añadir que los detalles de realización de la idea expuesta pueden variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención, que es la que se desprende de los párrafos anteriores y la que se reivindica en la siguiente

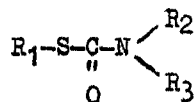
5.-

N O T A

En resumen: el 2º Certificado de Adición que se solicita recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

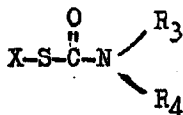
1. Mejoras en el objeto de la Patente de Invención núm.

10.- 237.163, concedida el 15 de octubre de 1957 para "Un método de preparación de un compuesto de la fórmula



caracterizadas porque comprende un método de combatir plantas nocivas que consiste en aplicar al suelo un compuesto de la fórmula

15.-



en la que X representa un radical que se esxoge de entre el radical R₁SR₂, el radical R₁OR₂, un radical cianoalcoholo, un radical bromoalcoholo o un radical cicloalcoholo, R₁ representa un radical alcoholo inferior y R₂ un radical alcoholeno inferior, teniendo por lo menos uno de los grupos R₁ y R₂ por lo menos dos átomos de carbono, y R₃ y R₄ corresponden a radicales alcoholo, radicales cicloalifáticos, radicales alcoholeno, radicales alilo sustituidos, radicales alcoholo sustituidos o juntos pueden comprender un radical hidrocarburo lineal, cuyos átomos de carbono terminales están ligados al átomo de nitrógeno, de modo que forman un anillo heterocíclico.

20.-

25.-

