

323044



PATENTE DE INVENCION

Le A 9261-Sp.

323044

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN HERBICIDA".

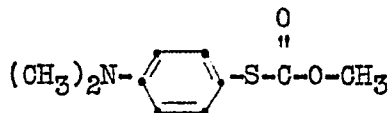
Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un herbicida a base de ésteres del ácido tiolcarboxílico.

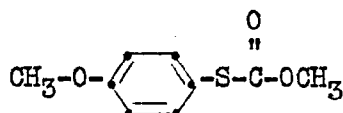
Ya se ha dado a conocer que los ésteres del
5. ácido tiocarbónico se pueden emplear para combatir las

323044

hierbas malas, por ej. el S-(p-N,N-dimetilfenil)-
tiocarbonato metílico de fórmula



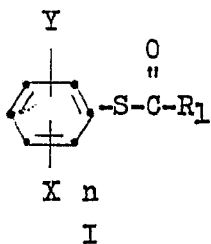
así como el S-(p-metoxifenil)-tiocarbonato metílico de
fórmula



5. (véase por ej. la patente belga Nº 650 689)

También se ha dado a conocer que para combatir selectivamente las hierbas malas en el trigo se puede emplear el ácido 2,4-diclorofenoxiacético como sal o éster, así como también el 2,4-dinitroortocresol.

10. Se ha descubierto ahora que los ésteres del ácido tiocarboxílico de fórmula



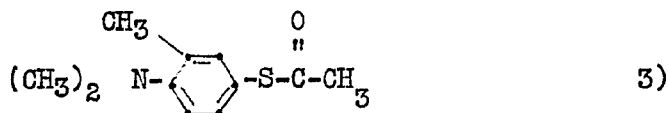
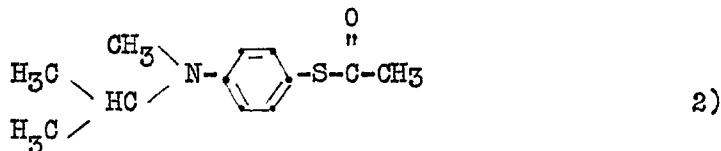
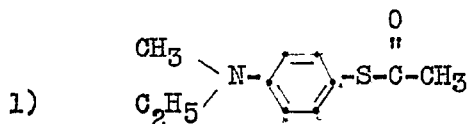
en la cual R₁ significa un resto hidrocarburo alifático, en caso dado sustituido, X hidrógeno, alquilo o halógeno, Y dialquilamino o alcoxi y n es un número entero de 1 - 4, tienen fuertes propiedades herbicidas.

15. Es de considerar como extraordinariamente sorprendente que los materiales activos, a emplear según la presente invención, tengan un mejor efecto que los materiales activos conocidos por el actual estado de la técnica
20. (véanse también los ejemplos de aplicación). Los materiales

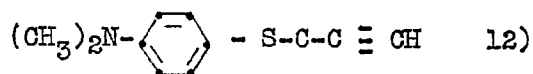
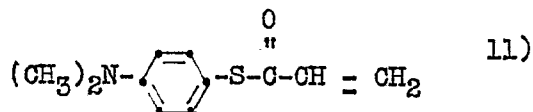
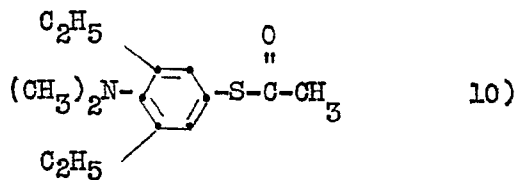
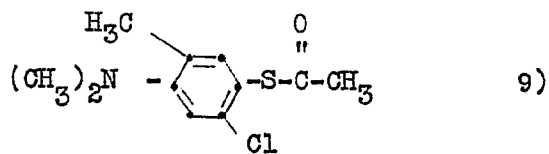
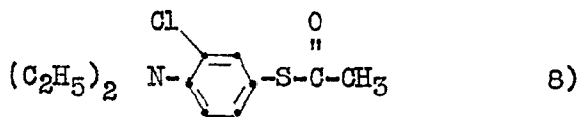
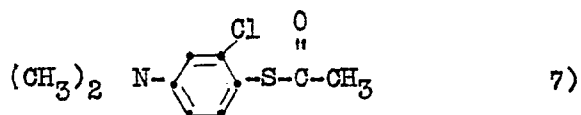
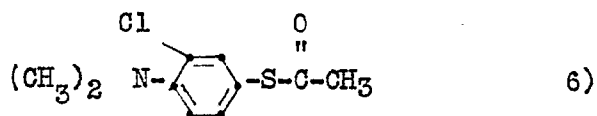
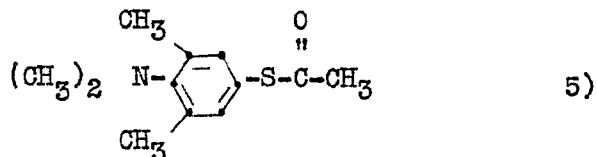
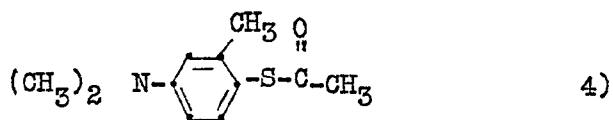


- activos según la presente invención representan por lo tanto un valioso enriquecimiento de la técnica. Los materiales activos según la presente invención está claramente caracterizados por la fórmula I arriba indicada. En esta fórmula significa R₁ preferentemente alquilo con 1-20 átomos de carbono, especialmente 1 - 6 átomos de carbono, alqueniilo con 2 - 20 átomos de carbono, especialmente 2 - 4 átomos de carbono y alquiniilo con 2 - 20 átomos de carbono, especialmente 2 - 6 átomos de carbono. Estos restos pueden estar sustituidos, especialmente por halógeno, tal como fluor, cloro, bromo y yodo. X significa en la fórmula preferentemente hidrógeno, alquilo con 1-4 átomos de carbono, así como halógeno, tal como fluor, cloro, bromo y yodo. Y significa preferentemente dialquilamino y alcoxi, cada vez con 1 - 4 átomos de carbono en los restos alquílicos; n significa preferentemente 1 - 2.

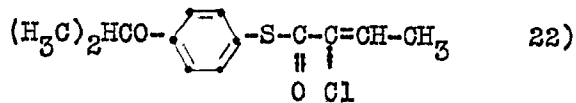
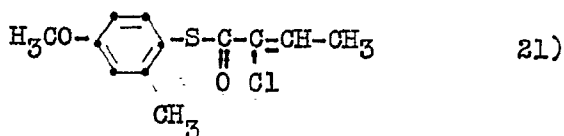
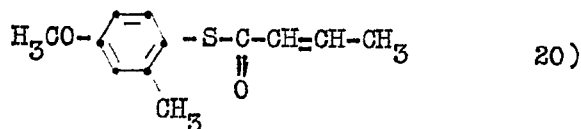
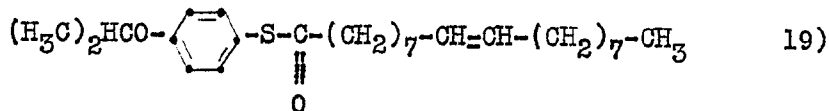
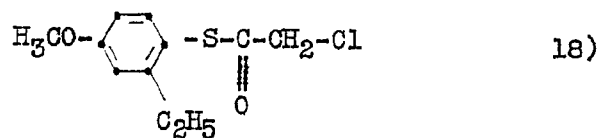
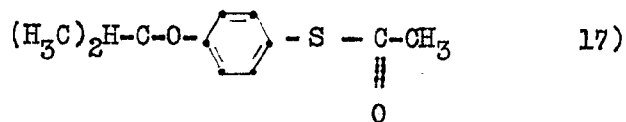
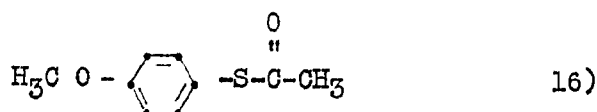
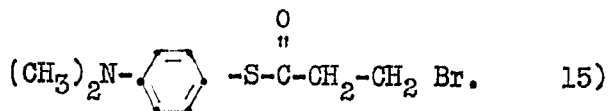
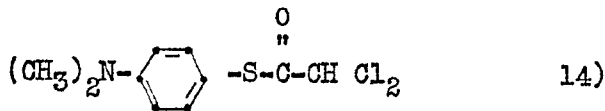
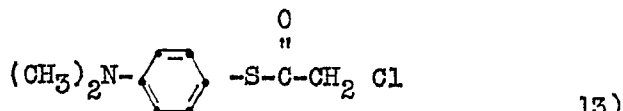
Como ejemplos de los materiales a emplear según la presente invención sean mencionados en detalle:

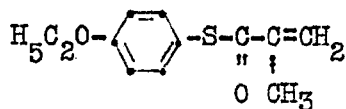


323044

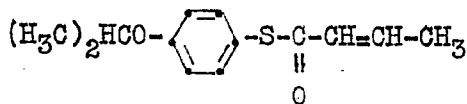


323044





23)

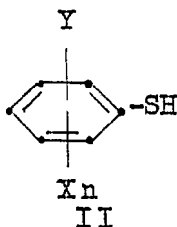


24)

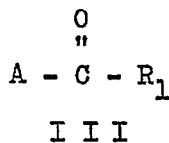
Los materiales activos de la presente invención son en su mayor parte nuevos. Tan solo el tiolacetato 4-dimetilaminofenílico así como el tiolacetato 4-metoxifenílico son conocidos.

5. Los ésteres del ácido tiolcarboxílico se pueden sin embargo obtener en forma sencilla.

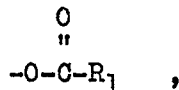
Así se obtiene el éster del ácido tiolcarboxílico de fórmula I si, o bien a) los tiofenoles de fórmula



10. en la cual X, Y y n tienen el significado de arriba se hacen reaccionar con ácidos carboxílicos de fórmula

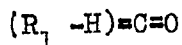


en la cual A significa hidroxilo, halógeno, especialmente cloro, así como



ó

15. b) los tiofenoles de fórmula II se hacen reaccionar con cetonas de fórmula



IV

En la fórmula IV se debe entender la expresión $(R_1 - H)$ en el sentido de que al resto R_1 le falta un átomo de H, de manera que entre R_1 y el átomo de carbono se puede desarrollar un enlace doble.

5. Si se trabaja según la reacción (a) empleando ácidos carboxílicos, entonces se puede efectuar la reacción, en caso dado, retirando continuamente el agua. La reacción con halogenuros de ácido y anhídridos de ácido transcurre parcialmente en forma espontánea, parcialmente es conveniente agregar aceptores de ácido, tales como hidróxidos alcalinos o alcalino-térreos, carbonatos alcalinos o alcalino-térreos, así como aminas terciarias. Como aceptores de ácidos sean mencionados: el hidróxido sódico, el hidróxido potásico, el carbonato sódico y el carbonato potásico, así como la dimetilamina y la piridina. Las acilaciones según el procedimiento (a) transcurren por lo general sin disolvente. Sin embargo se efectúan preferentemente en un diluyente. Para ello son adecuados por ej. los hidrocarburos, tales como el benceno y la bencina, los hidrocarburos clorados, tales como el tetraclorocarbono y el clorobenceno, los éteres, tales como el éter dietílico y el dioxano, las cetonas, tales como la cetona dietílica y los nitrilos, tales como el acetonitrilo. Las reacciones se pueden efectuar entre un amplio margen de temperaturas. Preferentemente se trabaja a temperaturas entre $-20^{\circ}C$ y $120^{\circ}C$.

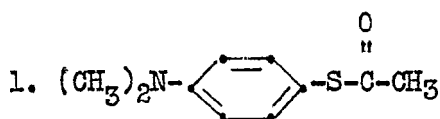
La reacción según (b) se puede efectuar en prin-



cipio en igual forma, por ej. empleando los mismos disolventes. Aquí se da preferencia especialmente al éter, tal como el éter dietílico.

Las temperaturas de reacción son relativamente bajas, así se trabaja por lo general entre -80 y +50°C.

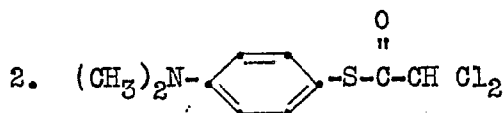
A continuación se indica la forma de obtención para un gran número de compuestos:



6l g de 4-mercapto-N,N-dimetilanilina se preparan en 400 cc de benceno bajo atmósfera de nitrógeno y a 10° se mezcla con 50 g de trietilamina. A esta solución se gotean 39 g de cloruro acetílico manteniéndose primeramente mediante enfriamiento la temperatura a 30° y a continuación se aumenta durante una hora a 40° y durante una hora a 50°. Después de enfriar se agita la mezcla de reacción

15. varias veces con agua, con lo que las sales amónicas precipitadas se disuelven. La capa bencénica se seca entonces con sulfato sódico y el disolvente se evapora en vacío.

El tiolacetato 4-dimetilaminofenílico queda como residuo de destilación y funde, después de recristalizar en metanol, a 80-82°. Rendimiento 70 g.



A una solución de 46 g de 4-mercapto-N,N-dimetilanilina en 300 cc de benceno se gotean en el plazo de media hora 44,5 g de cloruro dicloroacetílico y la temperatura se

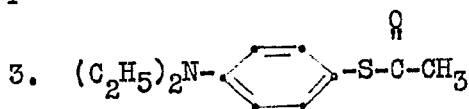


5. mantiene mientras tanto a 25-30°. El hidrocioruro del dicloro-tiolacetato 4-dimetilaminofenílico se separa en forma cristalina. Para completar la reacción se sigue agitando aún durante dos horas a 60°. Se enfría a temperatura ambiente y la fase orgánica se agita y extrae varias veces con agua.

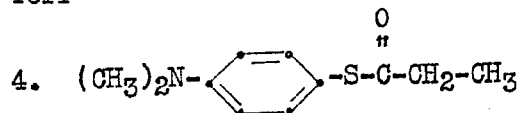
10. La amina libre que se forma por hidrólisis se mantiene disuelta en la capa orgánica y de ésta se obtiene, al evaporar el disolvente, como masa amarilla sólida, 65 g de amina.

El diclorotiolacetato 4-dimetilaminofenílico forma, recristalizado en alcohol cristales incoloros del p.f. 76-78°.

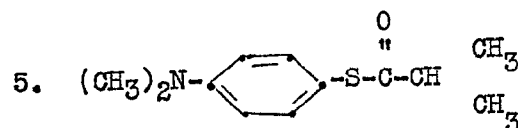
15. En forma análoga se obtienen de los correspondientes materiales de partida:



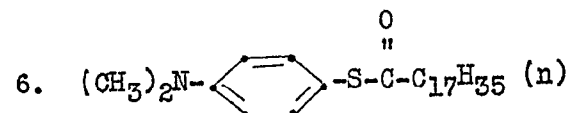
El tiolacetato 4-dietilaminofenílico P.e. 140-142°/0,7 Torr



El tiolpropionato 4-dimetilaminofenílico, p.f. 71-73°.



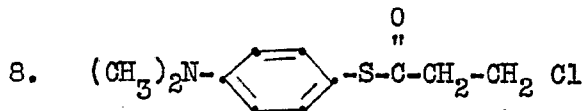
El tiolisobutirato 4-dimetilaminofenílico, p.f. 50-53°.



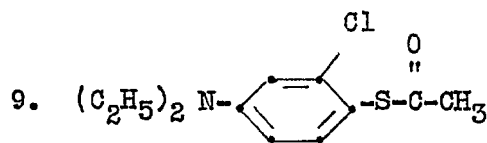
20. El tiolestearinato 4-dimetilaminofenílico, P.f. 58-60°



El tiolmetacrilato 4-dimetilaminofenilico, p.f. 60-62°.

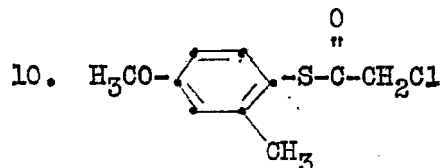


El β-cloro-tiolpropionato 4-dimetilaminofenilico, p.f. 110-113°.



El tiolacetato 2-cloro-4-dietilaminofenilico

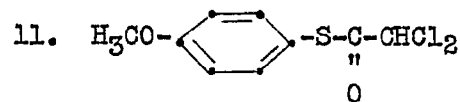
5. Aceite; $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}\text{NOS}$ (258,5) con Cl 13,7 % N 5,4% S 12,4 %
Cl 14,3 % N 5,5% S 12,8 %



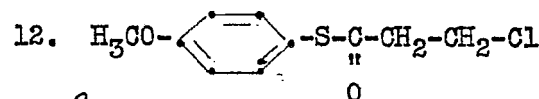
15,4 g de 2-metil-4-metoxi-tiofenol y 11,5 g de cloruro cloroacetilico se reúnen a temperatura ambiente y se dejan reposar durante 2 días. La destilación en vacío de 19,4 g de clorotiolacetato 2-metil-4-metoxi-fenilico, p.e.

10. 121°C/0,9 Torr (= 84 % de la teoría)

En forma análoga se obtienen los compuestos siguientes:

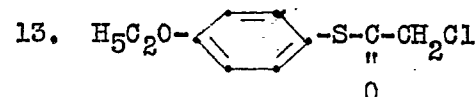


El diclorotiolacetato 4-metoxi-fenilico, p.e. 135-137°C/0,95 Torr.

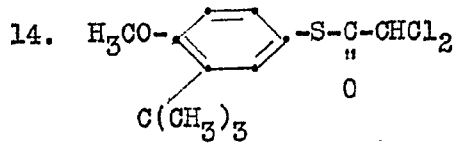


El β-cloro-tiolpropionato 4-metoxi-fenilico; p.e. 127-129°C/0,9 Torr

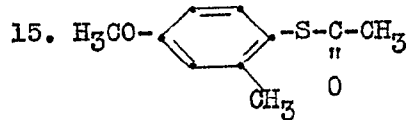
- 15.



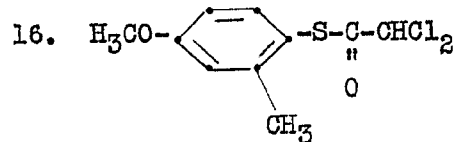
El clorotiolacetato 4-etoxi-fenílico; p.e. 115°/0,15 Torr; P.f. 55°C



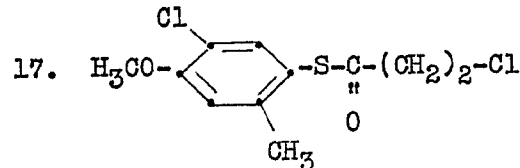
El diclorotiolacetato 3-butilo terc.-4-metoxi-fenílico; p.e. 133-136°C/0,8 Torr



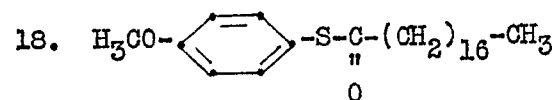
5. El tiolacetato 2-metil-4-metoxi-fenílico; p.e. 92-94°C/0,9 Torr



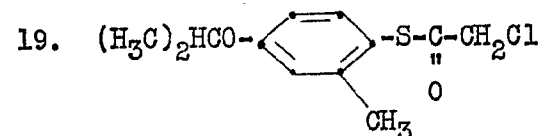
El dicloro-tiolacetato 2-metil-4-metoxi-fenílico; p.e. 125°C/0,85 Torr



10. El β-cloro-tiolpropionato 2-metil-4-metoxi-5-cloro-fenílico; p.f. 58°, p.e. 150-155°C/0,1 Torr



El tiolestearinato 4-metoxifenílico, p.f. 29-30°C.



El clorotiolacetato 2-metil-4- isopropoxifenílico; p.e. 130-133°C/0,6 Torr.

15. Los materiales activos según la presente invención se pueden emplear como herbicidas para combatir



las plantas terrestres, pero también para combatir las plantas acuáticas. Son especialmente adecuados como medio selectivo para combatir las plantas malas. En dosificaciones más elevadas actúan los ésteres del ácido tiolcarboxílico, sin embargo, también como herbicidas totales sin desarrollar sin embargo ningún efecto secundario sobre el suelo.

5. Bajo hierbas malas se entienden, en el más amplio sentido de la palabra, todas las plantas que crecen en los lugares donde no son deseadas, independientemente de si crecen en la tierra o si se trata de plantas acuáticas submersas. Los materiales activos según la presente invención se pueden emplear por ej. en las siguientes plantas terrestres: Dicotiledóneas, tales como Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Gossypium, Beta, Daucus, Phaseolus, Solanum, Coffea; Monocotiledóneas tales como Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Setaria, Lolium, Bromus, Echinocloa, Zea, Oryza, Avena, Hodeum, Triticum, Panicum, Saccharum.

10. En esta enumeración se deben considerar las clases de plantas mencionadas como ejemplos representativos de las familias denominadas en latín. El empleo de los materiales según la presente invención no está sin embargo en forma alguna limitado a estas clases, sino que comprende en igual forma también otras plantas.

15. Los ésteres del ácido tiolcarboxílico se pueden emplear también para las plantas acuáticas, por ej. las monocotiledóneas, tales como Elodea densa, Najas guadalupensis, Potamogeton spec., Lemna minor, Spirodelia

20. 25. 30.



sepc., y *Vallisneria spiralis* y las dicotiledóneas tales como *Ceratophyllum demersum* y *Myriophyllum brasiliensis*.

Los materiales activos se pueden transformar

5. en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en la forma conocida, por ej. mezclando los materiales activos con disolventes y/o excipientes, en caso dado empleando medios de emulsión
10. y/o de dispersión, pudiéndose en el caso de emplear por ej. agua como diluyente, utilizar disolventes orgánicos como disolventes auxiliares (véase *Agricultural Chemicals*, Marzo 1960, págs. 35-38). Como materiales auxiliares entran esencialmente en consideración:
15. los disolventes, tales como los aromatos, (por ej. el xilol, el benceno), los aromatos clorados (por ej. los clorobencenos), las parafinas (por ej. las fracciones del petróleo crudo), los alcoholes (por ej. el metanol, butanol), las aminas y derivados amínicos (por ej. la etanolamina, la dimetilformamida) y el agua; materiales
20. vehículo, tales como las harinas de rocas naturales (por ej. las caolinas, las arcillas, el talco, la creta) y las harinas de rocas sintéticas (por ej. el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); los medios de
25. emulsión, tales como los emulsionadores no ionógenos y aniónicos (por ej. el éster polioxietilénico del ácido graso, el éter polioxietilénico del alcohol graso, los sulfonatos alquílicos y los sulfonatos arílicos) y los
30. medios de dispersión, tales como la lignina, las deslixivaciones sulfíticas y la celulosa metilica.



Los materiales activos según la presente invención pueden encontrarse en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos.

5. Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95% en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90.

10. Los materiales activos se emplean como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones listas para su empleo, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. La aplicación se efectúa en la forma usual, por ej. mediante rociado, aspersión, riego o pulverizado. Si los materiales activos se emplean en agua corriente entonces, no solo se debe tener en consideración el volumen de agua tratada, sino también la velocidad de la corriente.
- 15.

20. En la aplicación post-emergence de los materiales activos se encuentran las concentraciones aproximadamente entre 0,01 y 1%, al emplearlos como herbicidas acuáticos deberá ser la concentración en el agua aproximadamente entre 1 y 50 ppm.

25. De los ejemplos a continuación se desprende que el éster del ácido tiolcarboxílico, en su efecto contra ciertas hierbas malas, tales como *Stellaria* (ácido 2,4-diclorofenoxiacético y 2,4-dinitroortocresol) y manzanilla (ácido 2,4-diclorofenoxiacético y éster del ácido tiocarbónico) es superior en dicho efecto a los compuestos conocidos. Además se aprecia que la selectividad de los materiales según la presente invención en el trigo y en el arroz es igual a la del
- 30.



- 2,4-dinitroortocresol y el ácido 2,4-diclorofenoxi-
acético, sin embargo superior a la de los ésteres del
ácido tiocarbónico. Los ésteres del ácido tiolcarboxí-
lico son también adecuados por ej. para combatir las
5. hierbas malas en las patatas. Para esta finalidad de
empleo no se conocen hasta ahora ninguna clase de com-
puestos. Los ésteres del ácido tiolcarboxílico dan unas
soluciones de rociado que no tñen y en su manejo son de
preferir a los dinitroortocresoles y dinitrofenoles.
10. Ejemplo 1
Ensayo post-emergence
Disolvente: 10 partes en peso de acetona
Emulsionador: 5 partes en peso de éter al-
quilarilpoliglicólico
15. Para la obtención de un preparado de material
activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material
activo con la cantidad indicada de disolvente, se agrega
la cantidad de emulsionador indicada y el concentrado se
diluye a continuación con agua a la concentración deseada.
20. Con el preparado de material activo se rocían
plantas de ensayo que tienen una altura de unos 5 - 15 cm,
hasta estar húmedas como del rocío. Después de tres sema-
nas se determina el grado de daños de las plantas y se de-
nominan con las cifras de característica 0 - 5, que tienen
el significado siguiente:
25. 0 ningún efecto
1 ligeras manchas individuales de quemaduras
2 claros daños en las hojas
3 algunas hojas y parte de los tallos parcialmente muertos
30. 4 plantas totalmente destruída

5 planta totalmente muerta

Los materiales activos, las concentraciones de material activo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

F A B L A

Material activo Concentración Arroz Patatas Avena Algodón Trigo

Material activo	Concentración	Arroz	Patatas	Avena	Algodón	Trigo
Conocido:	0,2	1	3	1	5	1
	0,1	0	2	0	4	0
	0,05	0	2	0	3	0
Conocido:	0,2	2	3	3	5	3
	0,1	2	2	2	4-5	2
	0,05	1	1	1	4-5	1
Conocido:	0,2	3	3	4	5	3-4
	0,1	2	3	3	4-5	3
	0,05	1	3	3	4	2
Conocido:	0,2	3	3	4	2	3
	0,1	2-3	3	1	1	2
	0,05	2	3	0-1	1-2	
	0,2	1	2	3	5	2
	0,1	0	0	2	5	1
	0,05	0	0	2	3-4	0
Conocido:	0,2	1-2	2	4	5	2
	0,1	0	1	4	5	1
	0,05	0	0	3	5	0
	0,2	1	1	3	5	1
	0,1	0	0	2-3	4	0
	0,05	0	0	1	4	0

323044

14 FEB 1966

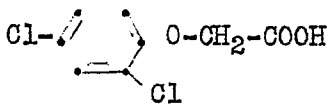
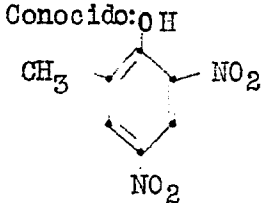
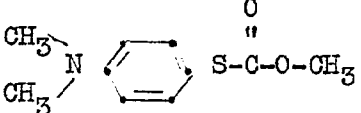
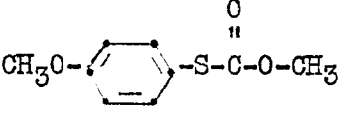
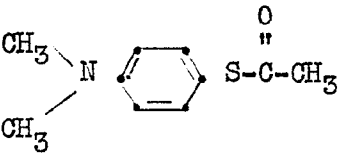
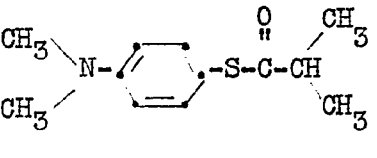
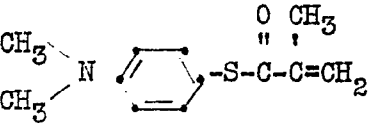
14 FEB 1966

Tomate	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Cheno- podium	Matri- caria	Echi- nochloa
5	5	4	3	5	4	4-5	4
5	5	3	2	5	4	3	3
4	5	3	1	5	4	2	2
5	5	5	5	5	5	5	4-5
5	5	4-5	4	5	5	4-5	3
5	5	3	3	3	5	2	2
5	5	5	5	5	5	4	5
5	5	5	5	5	5	1-2	5
4-5	5	5	4	5	4-5	1	4
5	5	5	5	5	-	4	5
3	5	4-5	4	5	-	2-3	2
5	4-5	3	2-3	4	-	1	2
5	5	5	5	5	5	5	5
4	4	5	4-5	5	5	3-4	5
3	4	4	4	5	4	3	2-3
5	5	5	5	5	5	5	4-5
5	5	5	5	5	5	5	4-5
3	5	5	5	5	5	2	4
4	5	5	5	5	5	5	4-5
3	5	5	5	5	5	3-4	4-5
3	4-5	5	4-5	5	5	3	3

5 planta totalmente muerta

Los materiales activos, las concentraciones de material activo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

T A B L A


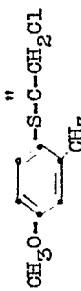
Material activo	Concen- tración	Arroz	Patatas	Avena	Algodón	Trigo	Ton
Conocido:	0,2	1	3	1	5	1	5
	0,1	0	2	0	4	0	5
	0,05	0	2	0	3	0	4
Conocido:	0,2	2	3	3	5	3	5
	0,1	2	2	2	4-5	2	5
	0,05	1	1	1	4-5	1	5
	0,2	3		4	5	3-4	5
Conocido:	0,2	3		4	5	3-4	5
	0,1	2		3	4-5	3	5
	0,05	1		3	4	2	4-
Conocido:	0,2		3	4	2	3	5
	0,1		2-3	3	1	2	3
	0,05		2	3	0-1	1-2	3
	0,2	1	2	3	5	2	5
Conocido:	0,2	1	2	3	5	2	5
	0,1	0	0	2	5	1	4
	0,05	0	0	2	3-4	0	3
	0,2	1-2	2	4	5	2	5
	0,1	0	1	4	5	1	5
	0,05	0	0	3	5	0	3
	0,2	1	1	3	5	1	4
Conocido:	0,2	1	1	3	5	1	4
	0,1	0	0	2-3	4	0	3
	0,05	0	0	1	4	0	3

323044



Tomate	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Chenopodium	Matri- caria	Echi- nochloa
5	5	4	3	5	4	4-5	4
5	5	3	2	5	4	3	3
4	5	3	1	5	4	2	2
5	5	5	5	5	5	5	4-5
5	5	4-5	4	5	5	4-5	3
5	5	3	3	3	5	2	2
5	5	5	5	5	5	4	5
5	5	5	5	5	5	1-2	5
4-5	5	5	4	5	4-5	1	4
5	5	5	5	5	-	4	5
3	5	4-5	4	5	-	2-3	2
3	4-5	3	2-3	4	-	1	2
5	5	5	5	5	5	5	5
4	4	5	4-5	5	5	3-4	5
3	4	4	4	5	4	3	2-3
5	5	5	5	5	5	5	4-5
5	5	5	5	5	5	5	4-5
3	5	5	5	5	5	2	4
4	5	5	5	5		5	4-5
3	5	5	5	5		3-4	4-5
3	4-5	5	4-5	5		3	3

T A B L A

Material activo	Concen- tración	Arroz	Patatas	Avena	Algodón	Trigo
	0,2	1	0	3	5	2
	0,1	0	0	2	5	1
	0,05	0	0	0	4	0
	0,2	1	1	1	5	1-2
	0,1	0	0	0	4	0
	0,05	0	0	0	3	0

Ejemplo 2

Ensayo de plantas acuáticas /Agua estancada

Disolvente: 10 partes en peso de acetona

Emulsionador: 5 partes en peso de éter alquilarilpoli-

glicólico

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionados indicada y el concentrado se diluye a continuación con agua a la concentración deseada.

Se plantan plantas acuáticas en un recipiente grande cuyo fondo está cubierto con tierra y que se ha llenado con agua de la red. Las plantas se mantienen allí sin tratar durante unas 3 semanas para su aclimatación, A continuación se rocía el preparado de material activo sobre la superficie del agua y se agita. Aquí no tiene importancia alguna la concentración del material activo

5.

10.

15.

323044

14 FEB 1966

14 FEB 1966

Tomate	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Cheno- podium caria	Matri- ca	Echino- nochloa
5	5	5	5	5	5	5	5
4	5	5	5	5	5	5	4-5
3	4-5	5	4	5	5	3-4	3
5	5	5	5	5	5	5	5
4-5	5	4-5	5	5	5	5	5
4	5	4	5	5	4-5	3	4-5

por unidad de volumen de agua en el recipiente.

Después de un tiempo de estancia determinado en el agua tratada se determina el grado de daños de las plantas empleando las siguientes cifras de carácter estadística

5.

0 ningún daño

1 muerte de algunas hojas

2 1/3 de la planta muerta

3 1/2 planta muerta

4 planta muriéndose, pero aún verde

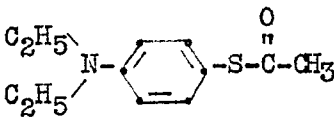
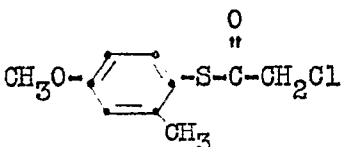
4,5 solo individuales partes verdes

5 planta totalmente muerta

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, las plantas acuáticas, los tiempos de estancia y los grados de daños se desprenden de la tabla a continuación:

15.

T A B L A

Material activo	Concen- tración	Arroz	Patatas	Avena	Algodón	Trigo	Toma
	0,2	1	0	3	5	2	5
	0,1	0	0	2	5	1	4
	0,05	0	0	0	4	0	3
	0,2	1	1	1	5	1-2	5
	0,1	0	0	0	4	0	4-
	0,05	0	0	0	3	0	4

Ejemplo 2

Ensayo de plantas acuáticas /Agua estancada

Disolvente: 10 partes en peso de acetona

Emulsionador: 5 partes en peso de éter alquilarilpoli-
glicólico

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionados indicada y el concentrado se diluye a continuación con agua a la concentración deseada.

10.

Se plantan plantas acuáticas en un recipiente grande cuyo fondo está cubierto con tierra y que se ha llenado con agua de la red. Las plantas se mantienen allí sin tratar durante unas 3 semanas para su aclimatación, A continuación se rocía el preparado de material activo sobre la superficie del agua y se agita. Aquí no tiene importancia alguna la concentración del material activo

15.

323044

14 FEB 1966

14 FEB 1966

Tomate	Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Cheno- podium	Matri- caria	Echino- nochloa
5	5	5	5	5	5	5	5
4	5	5	5	5	5	5	4-5
3	4-5	5	4	5	5	3-4	3
5	5	5	5	5	5	5	5
4-5	5	4-5	5	5	5	5	5
4	5	4	5	5	4-5	3	4-5

por unidad de volúmen de agua en el recipiente.

Después de un tiempo de estancia determinado en el agua tratada se determina el grado de daños de las plantas empleando las siguientes cifras de característica

5.

- 0 ningún daño
- 1 muerte de algunas hojas
- 2 1/3 de la planta muerto
- 3 1/2 planta muerta
- 4 planta muriéndose, pero aún verde
- 4,5 solo individuales partes verdes
- 5 planta totalmente muerta

10.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, las plantas acuáticas, los tiempos de estancia y los grados de daños se desprenden de la tabla a continuación:

15.

323044



T A B L A

Ensayo con plantas acuáticas / Agua estancada

Materiales activos	Concentración del material activo en ppm	Grado de daños después de una estancia de 3 se- manas		
		Elodea densa	Myrioph. brasil.	Vallis- spiralis
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{S} - \text{C} - \text{CH}_3$	5	5	5	5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{S} - \text{C} - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	5 2,5	5 5	5 5	5 5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{S} - \text{C} - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	5 2,5	5 5	5 5	5 5

323044



Ejemplo 3

Ensayo post-emergence

Disolvente: 10 partes en peso de acetona

Emulsionador: 5 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad de emulsionador indicada y el concentrado

10.

se diluye a continuación con agua a la concentración deseada.

15.

Con el preparado de material activo se rocían plantas de ensayo que tienen una altura de unos 5 - 15 cm, hasta estar húmedas como del rocío. Después de tres semanas se determina el grado de daños de las plantas y se denominan con las cifras de característica 0 - 5, que tienen el significado siguiente:











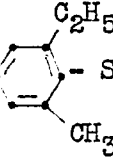

20.

- 0 ningún efecto
- 1 ligeras manchas individuales de quemaduras
- 2 claros daños en las hojas
- 3 algunas hojas y parte de los tallos parcialmente muertos
- 4 planta totalmente destruída
- 5 planta totalmente muerta

25.



Los materiales activos, las concentraciones de material activo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

Ensayo post-emergence

Materiales activos	Concentraciones %	Arroz	Algodón	Trigo
$(\text{CH}_3)_2\text{-N-}$  $\text{-S-CO-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	0,2 0,1 0,05	1 0 0	4-5 4 4	2 1 1
$(\text{CH}_3)_2\text{-N-}$  $\text{-S-CO-CH}_2\text{-Cl}$	0,2 0,1 0,05	2 1 0	5 4 3	1 0 0
$(\text{CH}_3)_2\text{-N-}$  -S-CO-CH(Cl)-CH_3	0,2 0,1 0,05	1-2 0 0	3 1 0	4-5 3 2
$(\text{CH}_3)_2\text{-N-}$  $\text{-S-CO-CH}_2\text{Br}$	0,2 0,1 0,05	2 1 0	2 0 0	4 3 2
$(\text{CH}_3)_2\text{-N-}$  $\text{-S-CO-C(CH}_3)_3$	0,2 0,1 0,05	1-2 1 0	5 4 4	5 5 5
$(\text{CH}_3)_2\text{-N-}$  -S-CO-CH_3 CH ₃	0,2 0,1 0,05	1 0 0	5 5 5	2 1 0
$(\text{CH}_3)_2\text{-N-}$  -S-CO-CH_3 Br	0,2 0,1 0,05	1 0 0	5 4 3	2-3 0 0
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-O-}$  -S-CO-CH_3	0,2 0,1 0,05	2 1 0	4 3 2	2 1 0
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-O-}$  -S-CO-CHCl_2	0,2 0,1 0,05	0 0 0	1 0 0	2 0 0
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-O-}$  $\text{-S-CO-CH=CH(CH}_3)$	0,2 0,1 0,05	2 0 0	4 3 2	2 1 0
$\text{CH}_3\text{O-}$  $\text{-S-CO-CH}_2\text{Cl}$ C ₂ H ₅ CH ₃	0,2 0,1 0,05	0 0 0	4 3 2	4 3 2
CH_3  -S-C-OCH_3 CH ₃	0,2 0,1 0,05	3 2 2	5 4-5 4	3-4 3 2-3

(conocido)

323044

Sinapis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Chenopodium	Echinochloa
5	5	5	5	5	5
5	4	5	5	5	4-5
5	4	4	5	5	4
					1.4
					
5	5	5	5	5	5
5	4-5	4-5	4-5	5	5
5	4	4	4-5	4	4
5	5	5	5	5	5
5	5	5	4-5	5	5
5	4-5	4	4-5	5	4
					
5	5	5	5	5	5
5	5	4	5	4-5	4
5	4-5	4	5	4	4
5	5	5	5	5	5
5	4	5	5	5	4-5
5	4	4	5	5	4
5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	4-5
5	3	5	5	5	4
5	5	5	5	5	4-5
5	5	5	5	4	4
5	3-4	4	5	4	4
5	5	5	5	5	5
5	5	3	5	5	5
5	4-5	2	4-5	5	5
5	5	2	5	5	5
5	4-5	1	5	4-5	4-5
5	4	1	4-5	4	4
5	4-5	4-5	5	5	5
5	4	4	5	5	4
5	4	4	4-5	5	4
5	4	3	5	4	4-5
5	4	2	5	3	4
4-5	3	2	4	3	3
5	5	5	5	5	5
5	4-5	4-5	5	5	4-5
5	4	4	4	4	4

323044

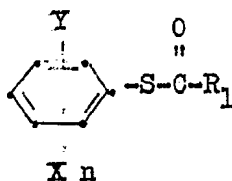


N O T A

14 FEB 1965

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 fecha y número siguientes: 16 de febrero de 1965, nº F 45.259 IVA/45 I, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para la obtención de un herbicida"; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de un herbicida, caracterizado porque, el material activo, un ácido tiolcarboxílico de fórmula



20. en el cual R₁ significa un resto hidrocarburo alifático, en caso dado sustituido, X hidrógeno, alquilo o halógeno, Y dialquilamino o alcoxi y n es un número entero de 1 - 4 se mezcla con una solución orgánica inerte auxiliar que puede contener un medio emulsionador y un medio de dispersión.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto obtenido se mezcla con

323044



un diluyente líquido inerte de viscosidad adecuada.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la obtención de un herbicida sólido, caracterizado por el hecho de que el elemento activo se mezcla con un

5. vehículo sólido finamente pulverizado, inerte, que puede contener un medio emulsionador y un medio de dispersión.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1-3, caracterizado porque el producto obtenido se mezcla íntimamente con un vehículo sólido, inerte, finamente pulverizado, de gran superficie activa.

10.

5.- Procedimiento para la obtención de un herbicida; tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a

15. máquina por una sola cara.

Madrid,

14 FEB. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GÓMEZ GÓMEZ Y MOJER
 P. P. Firmados: Hernández Ruiz