

347556

PATENTE DE INVENCION

JHA.SB.3560/BB.9424.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas".

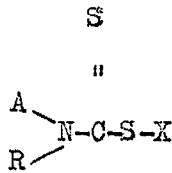
Solicitante: MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, EE. UU. de A.

La presente invención se refiere a una clase de N-ciclohexilditiocarbamatos, y a composiciones herbicidas y métodos de destruir vegetación indeseada mediante el empleo de dichos compuestos. Más particularmente, la invención se relaciona



con métodos de destruir Echinochlos crusgalli en plan-
taciones de arroz. Además, los compuestos son efica-
ces contra varias hierbas, como se verá más adelan-
te.

5. Los compuestos de la presente in-
vención son ésteres representados por la fórmula gene-
ral,



10. donde A es ciclohexilo, R es alilo o un radical alqui-
lo conteniendo dos o tres átomos de carbono, y X es
alilo o un radical alquilo conteniendo dos, tres o -
cuatro átomos de carbono. El total de átomos de car-
bono de R y X es de por lo menos cinco. Preferente-
mente, A es ciclohexilo, R es alilo, etilo, propilo,
o isopropilo, X es alquilo primario de tres o cuatro
15. átomos de carbono, y la suma de los átomos de carbo-
no en X y R es seis. Cuando R es etilo, X es prefe-
rentemente isobutilo.

- Ejemplos representativos de los -
nuevos compuestos son: el N-etilditiociclohexanocar-
20. bamato alílico,
el N-isopropilditiociclohexanocarbamato alílico
el N-propilditiociclohexanocarbamato alílico
el N-isopropilditiociclohexanocarbamato etílico
el N-propilditiociclohexanocarbamato etílico



- el N-etilditiociclohexanocarbamato propílico
- el N-etilditiociclohexanocarbamato isopropílico
- el N-alilditiociclohexanocarbamato alílico
- el N-alilditiociclohexanocarbamato etílico
- 5. el N-propilditiociclohexanocarbamato propílico
- el N-propilditiociclohexanocarbamato butílico
- el N-propilditiociclohexanocarbamato isopropílico
- el N-etilditiociclohexanocarbamato isobutílico
- el N-butilditiociclohexanocarbamato butílico
- 10. el N-alil-ditiociclohexanocarbamato propílico
- el N-alilditiociclohexanocarbamato isopropílico
- el N-alilditiociclohexanocarbamato butílico
- el N-isopropilditiociclohexanocarbamato isopropílico
- el N-isopropilditiociclohexanocarbamato isobutílico
- 15. el N-isopropilditiociclohexanocarbamato butílico
- el N-isopropilditiociclohexanocarbamato propílico

Los ésteres de la susodicha fórmula general se obtienen fácilmente por condensación - de una sal alcalinometálica del ácido N-ciclohexilditiocarbámico correspondiente con el haluro alquílico deseado.

Ejemplo 1

A título ilustrativo de un procedimiento satisfactorio se preparó una solución, disolviendo 70,6 g (0,5 moles) de amina N-propilciclohexílica en 500 ml de agua conteniendo 80 g (0,5 moles) de hidróxido sódico al 25 %. A esta solución se agregaron con agitación, de a gotas, a 5-15°C, 38 g (0,5 moles) de bisulfuro de carbono. Después de agitar - durante una hora a 25-30°C, se agregaron en una sola



- porción 62,5 g (0,5 moles) de bromuro isopropílico, y la mezcla de reacción agitada se calentó durante cinco horas a 50-60°C y durante 18 horas a 25-30°C. Después de agregar 500 ml de éter etílico y agitar durante 15 minutos, la capa etérea separada se lavó con agua hasta que los líquidos de lavado, eran neutros con respecto a papel de tornasol, y se secó sobre sulfato sódico. El éter se separó en vacío, a una temperatura máxima de 80-90°C/(1-2 mm). El N-propil ditiociclohexanocarbamato isopropílico se obtuvo con un rendimiento del 87,5%, como líquido de color ámbar. Análisis: calculado para $C_{13}H_{25}NS_2$: N 5,40%; S 24,72%; encontrado: N 5,40%; S 24,63%.

15. Empleando el mismo procedimiento y substituyendo la amina y el haluro alquílico apropiados, se prepararon otros productos con las propiedades físicas que a continuación se indican.

Ejemplo 2

20. El N-etilditiociclohexanocarbamato isobutílico se obtuvo con un rendimiento del 64,4% en forma de líquido de color ámbar. Análisis: calculado para $C_{13}H_{25}NS_2$: N 5,40%; S 24,72%; encontrado : N 5,35%; S 24,67%.

Ejemplo 3

25. El N-alilditiociclohexanocarbamato propílico se obtuvo con un rendimiento del 91,6%, como líquido de color ámbar. Análisis: calculado para $C_{13}H_{23}NS_2$: N 5,44%; S 24,91%; encontrado : N 5,42%; S 24,98%.

30.



Ejemplo 4

- El N-alilditioiciclohexanocarbamato isopropílico se obtuvo con un rendimiento del 85%, - en forma de líquido de color ámbar. Análisis:
5. calculado para $C_{13}H_{23}NS_2$: N 5,44%; S 24,91%;
encontrado : N 5,31%; S 24,97%.

Ejemplo 5

- El N-isopropilditioiciclohexanocarbamato butílico se obtuvo con un rendimiento del 95,3% en forma de líquido de color ámbar. Análisis:
10. calculado para $C_{14}H_{27}NS_2$: N 5,12%; S 23,45%;
encontrado : N 5,0 %; S 24,28%.

Ejemplo 6

- El N-isopropilditioiciclohexanocarbamato propílico se obtuvo con un rendimiento del - 87,5%. El éter se separó en vacío a una temperatura máxima de 30°C/1-2 mm, y el producto se secó al aire sobre papel, a 25-30°C. Después de su cristalización en heptano, el sólido de color crema se fundió a 49-50 C. Análisis:
15. calculado para $C_{13}H_{25}NS_2$: N 5,40%; S 24,72%;
20. encontrado : N 5,73%; S 24,65%.

Ejemplo 7

- El N-isopropilditioiciclohexanocarbamato isopropílico se obtuvo con un rendimiento del 89,5%. Después de agregar el bromuro isopropílico y calentar durante 5 horas a 50-60°C y durante 18 horas a 25-30°C, el producto se enfrió hasta 5°C y se agitó durante 30 minutos a 0-10°C. El precipitado se -
25. recogió por filtración, se lavó con agua hasta que -
- 30.



los líquidos de lavado eran neutros con respecto al papel de tornasol, y se secó al aire a 25-30°C. Después de su recristalización en heptano, el sólido de color crema se fundió a 76-77°C. Análisis:

5. calculado para $C_{13}H_{25}NS_2$: N 5,40%; S 24,72%;
 encontrado : N 5,50%; S 24,10%.

Ejemplo 8

- El N-propilditiociclohexanocarbamato propílico se obtuvo con un rendimiento del 98%, como líquido de color ámbar. Después de agregar el bromuro propílico y calentar a 50-60°C durante 5 horas, el producto se enfrió hasta 25°C y se extrajo con 500 ml de éter etílico. La solución etérea separada se lavó con agua hasta que los líquidos de lavado eran neutros con respecto al papel de tornasol, y se secó sobre sulfato sódico. El éter se separó en vacío a una temperatura máxima de 80-90°C/1-2 mm. Análisis:
- 10.
- 15.

- calculado para $C_{13}H_{25}NS_2$: N 5,40%; S 24,72%;
 20. encontrado : N 5,67%; S 24,56%.

- La amina N-isopropilciclohexílica utilizada en la preparación de los ditiocarbamatos de los ejemplos 5,6 y 7, puede ser preparada por hidrogenación de la anilina N-isopropílica. El producto intermedio, la amina N-propilciclohexílica, empleada en los ejemplos 1 y 8, se preparó como sigue: a 900 g (9 moles) de amina ciclohexílica agitada, a 70°C, se agregaron de a gotas en una hora 369 g (3,0 moles) de bromuro propílico. La mezcla se calentó durante 4 horas a 140-150°C, luego se enfrió hasta 70°C,
- 25.
- 30.



y se le agregaron lentamente durante un período de 10 minutos 640 g (4,0 moles) de hidróxido sódico al 25%. Después de agitar durante una hora, el producto se filtró para separar la sal formada como subproducto.

5. La capa superior separada se secó sobre hidróxido potásico y se destiló a 760 mm. El producto se obtuvo con un rendimiento del 80%, y un punto de ebullición de 184-186°C/760 mm.

10. En los arrozales, el arroz en crecimiento enfrenta el problema serio de la *Echinochloa crusgalli*, y los nuevos compuestos de la presente invención controlan todas las variantes de la misma. A título ilustrativo de la criticidad de los sustituyentes nitrógeno y azufre, de los N-ciclohexilditiocarbamatos, cabe mencionar que, al menos con dosificaciones económicas, ni el N-metilditiociclohexanocarbamato etílico, ni el N-etilditiociclohexanocarbamato metílico, ni el N-etil-ditiociclohexanocarbamato butílico controla la *Echinochloa crusgalli*. En cambio,
15. el N-etilditiociclohexanocarbamato etílico es tóxico para una gran variedad de hierbas, y fuertemente tóxico tanto para el arroz como para la *Echinochloa crusgalli*. El herbicida comercial, el dietilditiocarbamato 2-cloroalílico, es fuertemente tóxico
20. para el arroz a razón de 1,12 kg por hectárea.

25. Las composiciones herbicidas, con teniendo los compuestos de la presente invención, se preparan como sigue. El ditiocarbamato se mezcla con un vehículo de los utilizados corrientemente en la
30. técnica y que se llama adyuvante herbicida. Se ob-



- tienen así preparaciones que pueden ser aplicadas rápida y eficazmente en forma líquida o sólida. Las composiciones sólidas se preparan, mezclando la sustancia tóxica con un sólido granulado o finamente dividido. Ejemplos de estos sólidos son el talco, la arcilla, la pirofilita, la sílice, y la tierra de batán. Las composiciones líquidas se preparan, mezclando la sustancia tóxica con un medio diluyente líquido. Las sustancias tóxicas son insolubles en agua, pero son solubles en disolventes orgánicos comunes. Pueden ser dispersadas directamente en agua, o se las puede disolver primero en un disolvente orgánico y dispersarlas luego. Ejemplos de agentes dispersantes que pueden ser empleados son jabones sódicos o potásicos blandos o duros, alquilbenceno sulfonato sódico, tales como el dodecibencenosulfonato sódico, sales amínicas del ácido dodecibencenosulfónico, sales de metal alcalino de alcoholes grasos sulfatados, y productos de condensación de óxido etilénico y fenoles alquílicos, o la resina líquida.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Para ilustrar las propiedades selectivas de los compuestos de la presente invención, semilla de arroz y de *Echinochloa crusgalli* se sembraron a una profundidad de 13 mm en limo, en pequeñas macetas cuadradas. Las composiciones herbicidas se aplicaron por pulverización, a diversas dosificaciones. Inicialmente se regó a razón de 13 mm, y las subsiguientes necesidades de agua se satisficieron por subirrigación. Las macetas sembradas se colocaron entonces en un invernáculo a aproximadamente 24°C.



Aproximadamente el vigésimo primer día después de sembrar se efectuaron observaciones de la inhibición del brote y del crecimiento. El número de semillas brotadas, multiplicado por un factor de daño o de vigor, proporcionó una indicación de la eficacia del compuesto. El factor de daño tenía en cuenta las plantas - cuya sobrevivencia no era de esperar, y emparejaba - las irregularidades en las clasificaciones de semillas - cuya germinación porcentual variaba. De modo que las clasificaciones se basaron sobre el número de plantas brotadas y capaces de sobrevivir, según observadas - aproximadamente 21 días después de sembrarlas. Las clasificaciones herbicidas se asignaron de acuerdo - con la siguiente escala de conversión:

15.

<u>brote porcentual</u>	<u>clasificación fitotóxica</u>
0 - 25	fitotóxicidad fuerte 3
26 - 50	./ . moderada 2
51 - 75	./ ' leve 1
76 -100	./ . ninguna 0

Las siguientes clasificaciones - de fitotoxicidad se obtuvieron promediando los resultados de pruebas repetidas:



Tabla I

Ingrediente activo	kg/hectárea	clasificación herbicida	
		arroz	Echinochloa crusgalli
N-propilditiociclohexanocarbamato propílico	17,92	0	3
	8,96	0	3
	4,48	0	3
N-propilditiociclohexanocarbamato isopropílico	17,92	0	3
	8,96	0	3
	4,48	0	3
N-etilditiociclohexanocarbamato isobutilico	17,92	0	3
	8,96	0	3
	4,48	0	3
N-alilditiociclohexanocarbamato isopropílico	17,92	0	3
	8,96	0	3
	4,48	0	3
N-isopropilditiociclohexanocarbamato propílico	17,92	0	3
	8,96	0	3
	4,48	0	3

En estos datos se desprende que - con los N-ciclohexilditiocarbamatos de la presente - invención la seguridad del arroz sembrado se multi- plica varias veces. Se observó que el N-isopropildi-
 5. tio-2-ciclohexanocarbamato propílico tiene propieda- des totalmente diferentes y no es tóxico para la Echi- nochloa crusgalli.

La seguridad que ofrece el uso de los presentes compuestos se confirmó también mediante
 10. ensayos realizados con arroz cultivado en estado su- mergido. Semillas de arroz de una variedad transplan- tada se sembraron en limo, en pequeñas macetas cua- dradas de material plástico. El arroz se cultivó -
 15. dos semanas a 26,7°C y una humedad relativa del 75%, hasta que las plantas tenían, por término medio, una



- altura de 15 a 23 cm y dos a tres hojas; se sembró -
entonces la *Echinochloa crusgalli* a una profundidad
de 3,2 hasta 6,4 mm. Luego, las macetas se coloca-
ron en continentes y se inundaron bajo una altura de
5. 6,4 mm de agua. Los herbicidas se aplicaron, dosi-
ficando a las macetas inundadas en volúmen total de
30 ml (comprendiendo la substancia química, el disol-
vente y el agua). El agua se dejó bajar durante -
dos días, para permitir la germinación de la *Echino-*
10. *chloa crusgalli*, luego se estableció la altura de la
inundación y se mantuvo durante dos semanas. Dos se-
manas después del comienzo del experimento se reco-
gieron los datos. Las clasificaciones herbicidas se
asignaron sobre la base de la escala de conversión -
15. ya descrita. Se obtuvieron las siguientes clasifica-
ciones de la fitotoxicidad, como promedio de ensayos
repetidos.

Tabla II

ingrediente activo	kg/hectárea	clasificación herbicida	
		arroz	<i>Echinochloa crusgalli</i>
N-propilditiociclohexano- carbamato isopropílico	8,96	0	3
	4,48	0	3
N-etilditiociclohexano- carbamato isobutílico	8,96	0	3
	4,48	0	2
N-alilditiociclohexano- carbamato propílico	8,96	0	3
	4,48	0	3
	2,24	0	3
N-alilditiociclohexano- carbamato isopropílico	8,96	1,5	3
	4,48	0	3
N-isopropilditiociclohexa- nocarbamato butílico	8,96	0	3
	4,48	0	2,5
N'-isopropilditiociclohexa- nocarbamato propílico	8,96	0	3
	4,48	0	3
N-propilditiociclohexano- carbamato propílico	8,96	0	3
	4,48	0	3



- Los herbicidas de preemergencia se aplican a la superficie del suelo antes de brotar las plantas. Las sustancias tóxicas pueden ser aplicadas al suelo convenientemente en forma de líquido pulverizado que contiene los ingredientes activos a una concentración dentro de la gama del 0,1 al 10,0% en peso. La cantidad requerida para el control eficaz de la vegetación variará, pero cantidades del orden de 0,28 a 6,72 kg por hectárea representan una gama útil en la mayoría de las condiciones.
- 5.
- 10.

- Para ilustrar el control de la mala hierba, las sustancias tóxicas se pulverizaron en forma de líquidos acuosos a los brotes de diversas hierbas, es decir, a las plantas en germinación.
15. El ingrediente activo se aplicó así, a las dosificaciones indicadas, al suelo de macetas sembradas, antes de brotar las plantas. Aproximadamente 14 días después de la aplicación de las sustancias tóxicas los resultados se observaron y se registraron, empleando la escala de conversión ya descripta.
20. Con una dosificación de 5,60 kg/hectárea, se obtuvieron las siguientes clasificaciones de la fitotoxicidad.



Tabla III

<u>ingrediente activo</u> <u>-ditiociclohexano-</u> <u>carbamato</u>	<u>avena</u> <u>silves</u> <u>tre.</u>	<u>balli</u> <u>co.</u>	<u>carri</u> <u>cera.</u>	<u>Digita</u> <u>ria</u> <u>sangui</u> <u>nalis</u>	<u>sorgo</u>
isopropil-N-propil-	1	0	3	3	1
isobutil-N-etil-	2	2	3	3	3
butil-N-butil-	3	3	3	3	3
propil-N-alil-	3	1	3	3	3
isopropil-N-alil-	1	0	3	3	2
butil-N-alil-	2	2	3	3	2
isopropil-N-isopropil-	1	2	3	3	3
isobutil-N-isopropil-	1	2	3	3	3
butil-N-isopropil-	2	2	3	3	2
propil-N-isopropil-	3	2	3	3	3

La invención abarca todos los cambios y modificaciones de los ejemplos aquí ofrecidos a título ilustrativo, que no se aparten del espíritu y alcance de la invención.

5.

N O T A

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

10.

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 Norteamérica con fecha 25 de noviembre

15.

de 1.966, bajo el número Ser. No. 596.758, acogiendo se por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que cons-

347556

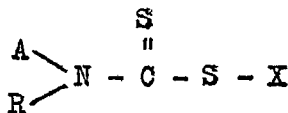


tituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES HERBICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas, caracterizado por que se mezcla de 90 a 99 partes en peso, por 100 partes de composición, de un diluyente compatible, con

10. 0,1 a 10 partes en peso, por 100 partes de composición, de al menos un compuesto de fórmula general:



en la que A es ciclohexilo, R es alilo ó alquilo de 2 a 3 átomos de carbono y X es alilo o alquilo de 2 a 4 átomos de carbono, siendo el número total de átomos de carbono en R más X de al menos 5.

15.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R significa alquilo, n-propilo ó isopropilo.

20.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque X es alilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo ó isobutilo.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es alilo y X es propilo ó isopropilo.

25.

5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R y X son ambas propilo o isopropilo.

347556



24 NOV

6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es etilo y X es isobutilo.

5. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es propilo y X es isobutilo.

8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es isopropilo y X es propilo.

10. 9ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 NOV. 1967

MONSANTO COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. Firmado: F. Hernández Rula