



Case 6202/1+2/E

355289

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

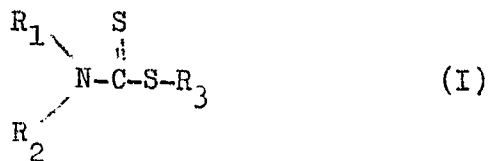
por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HERBICIDAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere al empleo de ditiocarbamatos de la fórmula general

5.



donde

R_1 significa un radical alquílico o alquenílico de 3 ó 4 átomos de carbono, y en este último caso



- R_1 debe estar ramificado,
- R_2 es un radical alquílico con 2 a 4 átomos de carbono o un radical alquenílico con 3 ó 4 átomos de carbono, pero en el caso de que R_2 contenga 4 átomos de carbono, este radical debe estar ramificado; o bien
5. R_1 y R_2 , junto con el átomo de nitrógeno ligado a ellos, representan un anillo de 5, 6 ó 7 miembros, con un total de 6 ó 7 átomos de carbono y eventualmente alquilado, en el que los grupos alquílicos exógenos deben estar ligados a los átomos de carbono vecinos al átomo de nitrógeno, y
10. R_3 representa el radical etílico, propílico, n-butílico o isobutílico,
15. para combatir las malas hierbas en los cultivos de arroz.
- Singularmente, los cultivos gramíneos, como el arroz, son tolerantes para los compuestos de la fórmula (I) aunque éstos se empleen en concentraciones elevadas, mientras que diversas malas hierbas resultan aniquiladas por completo.
20. Este hecho es sorprendente porque ciertos homólogos inferiores y superiores de los compuestos de la fórmula (I) no presentan esta selectividad.
- Las materias activas de la fórmula (I) deben emplearse particularmente para combatir las especies de
25. *Echinochloa* en el arroz, sobre todo en el arroz acuático. Se ha comprobado también que las mezclas de ditiocarbamatos



con auxinas del tipo 2,4-D actúan sinérgicamente.

Este sinergismo es sorprendente y no podía preverse.

Los nuevos agentes de acción selectiva que contienen una substancia activa de la fórmula (I) pueden aplicarse de diversas maneras; por ejemplo, en forma de sprays acuosos, polvos para espolvoreo, granulados, etcétera.

Los sprays acuosos pueden prepararse, por ejemplo, a base de un concentrado emulgible o de un polvo humectable. Puede prepararse, por ejemplo, un concentrado emulgible apropiado a partir de unas 25 partes de un compuesto de la fórmula (I), 40 a 50 partes de alcohol diacetónico o isoforona, 20 a 30 partes de un producto de petróleo aromático, xileno, tolueno o una mezcla de tales disolventes, y 2 a 10 partes de uno o varios emulgentes. También pueden emplearse pequeñas cantidades de un agente que favorezca la formación de una solución homogénea, como metanol, metoximetanol o butoximetanol.

Un agente de emulsión apropiado puede prepararse, por ejemplo, a partir de 1 a 1,5 partes de potasio o sodio dodecilsulfónico, 2,5 a 4 partes de un octil- o nonil-fenoxi-polietoxietanol, así como alrededor de 0,5 a 1 parte de metanol y 0 a 0,8 partes de xileno. La mezcla resultante se añade a los disolventes y a uno de los cuerpos activos de la fórmula (I) en la proporción cuantitativa in-



= 4 =

dicada antes. Pero también pueden utilizarse uno o más de otros agentes tensioactivos.

- Según se desee y convenga, puede emplearse cualquiera de tales agentes, como un emulgente aniónico o
5. catiónico o un emulgente no iónico soluble en los disolventes. En lugar del agente no iónico citado antes, derivado de un alquilfenol y óxido de etileno, pueden emplearse, por ejemplo, condensados de óxido de etileno con alcoholes, ácidos carboxílicos, fenoles o aminas de cadena larga. En
 10. el comercio se hallan compuestos de todas estas clases. También pueden hallar empleo, en la composición de preparados autoemulgentes, los condensados no iónicos de polialcoholes y ácidos grasos o de polialcoholes y un ácido formador de resina (como el ácido ftálico o el ácido abietínico).
 15. Agentes aniónicos típicos son los hechos a base de sulfonatos, sulfatos o sulfosuccinatos alcohólicos. Agentes tensioactivos catiónicos solubles en los disolventes son, por ejemplo, el cloruro de oleil-bencil-dimetil-amonio o el cloruro o bromuro de dodecil-bencil-trimetil-amonio. De esto se ve
 20. que el carácter del emulgente carece específicamente de importancia especial, con tal de que sea soluble en la solución de la materia activa en uno o varios disolventes orgánicos inertes.

- Puede obtenerse un polvo humectable si se
25. recoge la materia activa de la fórmula (I) en un disolvente



- volátil (como, por ejemplo, la acetona), y se la combina con una materia sólida finamente dividida (como caolín, pirofilita o tierra de diatomáceas) mientras se evapora el disolvente. El polvo se valienta con pequeñas cantidades de uno o varios humectantes y dispersantes. Una composición típica consta, por ejemplo, de 20 partes de una de las materias activas de la fórmula (I), 77,5 partes de una o varias materias sólidas finamente divididas, 10,5 partes de un humectante (como un octil-fenoxi-polietoxi-etanol) y 2 partes de sal sódica del ácido metilen-bis-naftalin-sulfónico.
- 5.
- 10.

- Pueden prepararse agentes de espolvoreo con un contenido de 5 a 10 partes de la materia activa, combinando un polvo humectable de dicho tipo con un vehículo sólido finamente dividido. Si se desea, puede prescindirse del humectante. También, si se quiere, puede omitirse el dispersante o reemplazarse éste por otro.
- 15.

Para combatir el Panicum en el arroz, sobre todos en el arroz acuático, ha demostrado ser muy ventajoso el uso de granulados.

- 20.
- Tales granulados pueden prepararse muy sencillamente disolviendo una materia activa de la fórmula (I) en un disolvente orgánico, aplicando la solución así obtenida a un mineral granulado (por ejemplo, atapulgita, SiO_2 , etcétera) y volviendo a evaporar el disolvente orgánico.
- 25.
- Cada uno de los preparados herbicidas que se



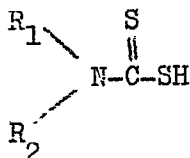
han descrito antes contiene normalmente un vehículo y, en la mayoría de los casos, un agente tensioactivo.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden prepararse de manera sencilla haciendo reaccionar una amina de la

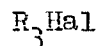
5. fórmula



10. con sulfuro de carbono y una amina terciaria o un hidróxido alcalino, y haciendo reaccionar todavía la sal resultante de ácido ditiocarbámico de la fórmula



15. con un haluro de la fórmula



donde

Hal significa preferentemente bromo.

20. La reacción se efectúa con ventaja en un alcohol inferior como disolvente; por ejemplo, en metanol o etanol.

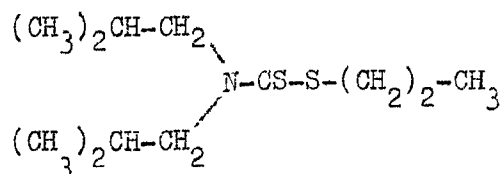


EJEMPLO 1

- Refrigerando con hielo, se añaden a 100 cc de metanol 45,5 g de di-isobutilamina al 95 % (0,33 moles) y 34 g de trietilamina (0,33 moles). A temperatura de 10 a 15°C,
5. se instilan en esta solución 24,8 g de sulfuro de carbono (0,33 moles) y se deja reposar durante la noche la solución amarilla resultante. Luego se instilan 37 g de bromuro de n-propilo (0,3 moles) mientras se refrigera con hielo. Se deja reposar otra vez por una noche y luego se diluye con
10. 500 cc de agua y se extrae con 2 x 100 cc de cloruro de metileno la fase oleosa resultante. Después de secar sobre sulfato sódico, se elimina el disolvente a 65° C y 12 mm. Se obtienen 74 g de aceite amarillo.

Análisis: S: hallado: 26,2%

15. calculado: 25,9%



20. punto de ebullición, 99-101°/
0,005
(materia activa Nº 1)

(peso molecular, 247,47).



De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 pueden prepararse las materias activas siguientes:

<u>Materia activa nº</u>	Fórmula.
5.	
2)	$\begin{array}{c} (n)C_3H_7 \\ \diagdown \\ N-CS-S-C_3H_7(n) \\ \diagup \\ H_5C_2 \end{array}$ <p>punto de ebullición, 76-78°/0,0</p>
10.	
3)	$(nH_7C_3)_2NCSS-C_2H_5$ <p>punto de ebullición 78-80/0,02</p>
15.	
5)	$(iH_7C_3)_2NCSS-C_2H_5$ <p>punto de ebullición 78-80/0,01</p>
20.	
7	$(iH_7C_3)_2NCSS-C_4H_9(n)$ <p>punto de ebullición 93-95°/0,02</p>



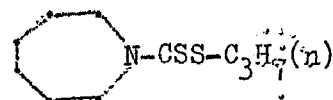
<u>Materia activa</u>	<u>Fórmula</u>
14)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N-CSS-C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad (\text{i})\text{H}_9\text{C}_4 \end{array} $
5.	punto de ebullición 83-85°/0,02
15)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N-CSS-C}_3\text{H}_7(\text{n}) \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad (\text{i})\text{H}_9\text{C}_4 \end{array} $
10.	punto de ebullición 85-87°/0,02
16)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N-CSS-C}_3\text{H}_7(\text{n}) \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
15.	punto de ebullición 105-106°/0,01
17)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \quad \text{N-CSS-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} $
20.	punto de ebullición 93-95°/0,02 punto de fusión, 46-49°



Materia activa

Fórmula

18)



5.

punto de ebullición 121-123°/0,08.

Los ditiocarbamatos así obtenidos se presentan como aceites de pureza prácticamente analítica cuando se los prepara y aísla por el método que se ha expuesto en el Ejemplo 1. Estos aceites pueden, sin más purificación, emplearse para la formulación.

Las materias activas de la fórmula (I) actúan normalmente muy bien contra el Panicum en el procedimiento de preemergencia. Algunas de las materias activas pueden utilizarse también en el procedimiento de postemergencia.

15. EJEMPLO 2

Se mezclan 40 partes de la materia activa nº 1 con 10 partes de una mezcla de un compuesto tensioactivo aniónico (de preferencia, la sal cálcica o magnésica del ácido monolauril-bencen-monosulfónico) y un compuesto tensioactivo no iónico (de preferencia, un éter polietilen-

20.



glicólico del laurato de monosorbitol) y se disuelve todo ello en un poco de xileno. Luego se completa con xileno hasta 100 cc.

5. Se obtiene así una solución límpida, que se empleó como concentrado para aspersiones y pudo emulsionarse por vertimiento en agua.

EJEMPLO 3

10. Se disuelven 8 g de la substancia activa del Ejemplo 1 en 20 cc de una solución xilénica al 25% de los emulgentes Toximul MP y S (que se hallan en la proporción de 1:1). Se obtiene así un concentrado para emulsión al 40%, que se puede diluir con agua en cualquier medida para formar emulsiones estables.

EJEMPLO 4

15. Se disuelven 7,5 g de la materia activa nº 1 en 100 cc de acetona y la solución acetónica así obtenida se añade a 92 g de atapulgita granulada (tamaño de tamiz: 24/48 mallas por pulgada). Se mezcla bien el conjunto y luego se extrae el disolvente en el evaporador giratorio.
20. Se obtiene así un granulado con 7,5 % de contenido de materia activa. Este granulado tiene muy buena aptitud para combatir el CPanicum en el arroz acuático.



EJEMPLO 5

En el procedimiento de preemergencia, las materias activas nº 1 a 18, aplicadas en cantidad de 2 y 4 kg por hectárea, muestran los índices de acción siguientes respecto al arroz y el Panicum:

5.

	Materia activa	Arroz 2 kg/ha	4 kg/ha	Panicum 2 kg/ha	4 kg/ha
	1)	1	2	7	7
	2)	-	-	-	-
	3)	1	1	6	7
10.	4)	1	1	6	8
	5)	1	1	5	7
	6)	2	5	6	7
	7)	1	2	5	7
	8)	2	3	7	7
15.	9)	1	4	6	8
	10)	1	1	6	6
	11)	1	1	7	7
	12)	1	2	6	7
	13)	1	1	4	5
20.	14)	1	2	7	7
	15)	1	1	7	7
	16)	1	1	6	7
	17)	1	2	7	7
	18)	1	1	7	7 x)



x) Cantidad de aplicación: 2,5 y 5 kg/ha

Leyendas: 1 = crecimiento no afectado en absoluto

9 = planta destruída

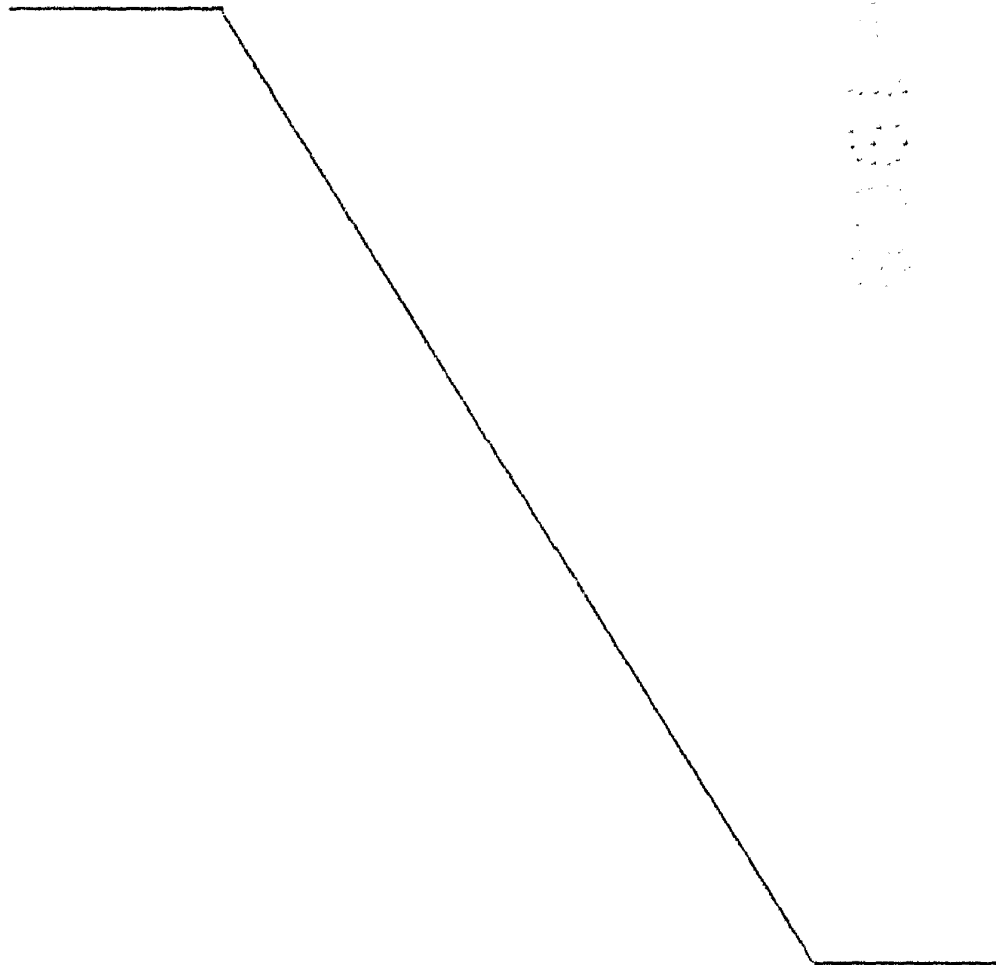
EJEMPLO 6

5. Se ensayaron las materias activas nº 1, 3, 4, 8, 10, 14 y 15 en el invernadero, en recipiente de eternit, en condiciones de humedad y a 30°C, por el procedimiento de preemergencia y en parte por el procedimiento de postemergencia. Todos los compuestos se aplicaron como granulado
10. al 7,5 %, en tres partidas.
- Para los ensayos de preemergencia se depositaron en la tierra semillas de Echinochloa crus galli y luego se recubrió la tierra constantemente con 1 cm de agua. Se sembró el arroz en el agua y luego se procedió al tratamiento
15. con el granulado.
- Para los ensayos de postemergencia se sembraron en la tierra el arroz y la Echinochloa. Después de la emergencia, cuando la Echinochloa había alcanzado el estadio de 1,5 a 2 hojas, se irrigó con agua hasta 2 cm de altura y
20. se procedió al tratamiento de postemergencia. El nivel del agua se aumentó hasta 4 cm hacia el final. Como variedades de arroz se emplearon: Century panta y Nova, de los Estados Unidos.



Los resultados se comprobaron dos veces, a saber, a las 2 y a las 3 semanas del tratamiento de preemergencia, y a 1 semana 3 semanas del tratamiento de postemergencia.

Se obtuvieron los resultados siguientes:





5.

10.

15.

20.

25.

Compuesto	kg/ha	Preemergencia		Postemergencia	
		Arroz	E. crus. g.	Arroz	E. crus. g.
1	2	1	4	1	4
	4	1	5	1	8
	6	1	9	1	9
3	2	1	4	1	5
	4	1	6	1	8
	6	1	8	1	9
4	2	1	9	-	-
	4	4	9	-	-
	6	4	9	-	-
8	2	1	9	1	7
	4	1	9	2	8
	6	1	9	1	8
10	2	1	7	-	-
	4	1	9	-	-
	6	1	9	-	-
14	2	1	8	-	-
	4	3	9	-	-
	6	3	9	-	-
15	2	1	8	1	6
	4	1	8	1	7
	6	1	8	1	8



Leyenda 1 = ninguna influencia sobre el crecimiento
 9 = planta destruida
 - = ensayo no efectuado

EJEMPLO 7

5. En procedimiento de postemergencia, se aplicó en arroz sembrado el compuesto nº 4, en forma de granulado y en combinación 2,4-D.

Se utilizaron diversas concentraciones del compuesto nº 4 y de 2,4-D.

10. Se obtuvieron los resultados siguientes:

	Cantidad aplicada de compuesto, nº 2,4-D		Arroz	Echinochloa
	Kg/ha	lt/ha		
15.	$\frac{1}{2}$	0	1	1
	1	0	1	5
	2	0	1	7
	4	0	1	8
	0	0,25	1	1
	0	0,5	1	2
20.	$\frac{1}{2}$	0,25	1	6
	$\frac{1}{2}$	0,25	1	8
	1	0,25	1	8
	1	0,5	1	8
	2	0,25	1	8
25.	2	0,5	1	8
	4	0,25	1	9
	4	0,5	1	9



Como se ve por la tabla, las combinaciones del compuesto nº 4 con 2,4-D tienen acción sinérgica a concentraciones de $\frac{1}{2}$ y 1 kg del compuesto por 0,25 y 0,5 litros de 2,4-D.

5. Como la 2,4-D actúan también las siguientes auxinas:

2,4,5-T,

MC P B,

MCPa,

dicloroprop,

10. 4-(2,4-DB),

2-(MCPF),

2-(4-CPP),

4-CPA, etcétera.

15. Los otros ditiocarbamatos manifiestan, con auxinas del tipo 2,4-D, los mismos efectos sinérgicos.

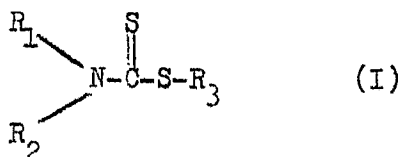


355239

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 8943/67 del 22.6.67, 8946/67 del 23.6.67, 9200/67 del 28.6.67, 10.111/67 del 14.7.67, 2287/68 del 16.2.68 y 8469/68 del 7.7.68, existiendo en ellas unidad de invención.

5. 1. Procedimiento para preparar herbicidas, caracterizado porque se obtienen ditiocarbamatos de la fórmula general



donde

15. R_1 significa un radical alquílico o alquenílico de 3 ó 4 átomos de carbono, y en este último caso R_1 debe de estar ramificado,

R_2 es un radical alquílico con 2 a 4 átomos de carbono o un radical alquenílico con 3 ó 4

20. átomos de carbono; pero en el caso de que R_2 contenga 4 átomos de carbono, este radical debe estar ramificado;

35 5239



o bien

R_1 y R_2 , junto con el átomo de nitrógeno ligado a ellos, representan un anillo de 5, 6 ó 7 miembros, con un total de 6 ó 7 átomos de carbono y eventualmente alquilado, en el que los grupos alquílicos exógenos deben estar ligados a los átomos de carbono vecinos al átomo de nitrógeno;

5.

y

10.

R_3 representa el radical etílico, propílico, n-butílico o isobutílico,

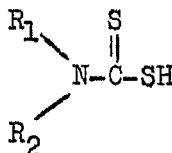
al hacer reaccionar una amina de la fórmula



15.

con sulfuro de carbono y una amina terciaria o un hidróxido alcalino, y haciendo reaccionar la sal resultante de ácido ditiocarbámico de la fórmula

20.



con un haluro de la fórmula

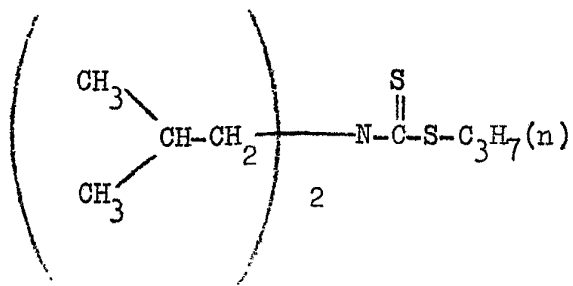


donde

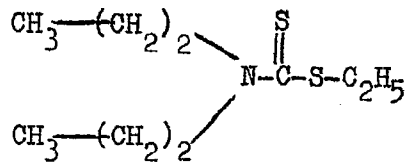
Hal significa preferentemente bromo,

5. y estos ditiocarbamatos se disponen junto con materias de vehículo aptas para combatir las malas hierbas en los cultivos de arroz.
 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ditiocarbamatos se disponen junto con materias de vehículo para combatir las especies de Panicum en los cultivos de arroz.
 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los ditiocarbamatos se disponen junto con materias de vehículo para combatir las especies Echinochloa en los cultivos de arroz.
 4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por prepararse mezclas activas sinérgicamente de ditiocarbamatos y auxinas del tipo 2,4-D.
 5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por prepararse herbicidas selectivos que contienen el compuesto de la fórmula
- 10.
- 15.
- 20.

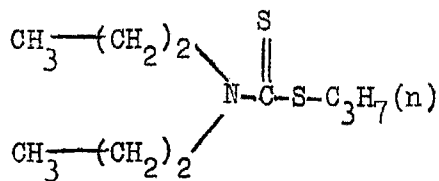
355289



5. 6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por prepararse herbicidas selectivos que contienen el compuesto de la fórmula

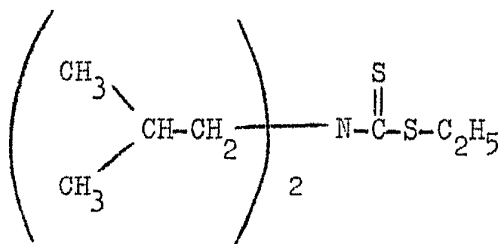


10. 7. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por prepararse herbicidas selectivos que contienen el compuesto de la fórmula



15. 8. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por prepararse herbicidas selectivos que contienen el compuesto de la fórmula

355289



9. Procedimiento para preparar herbicidas.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 de Junio de 1968

p.a.

[Handwritten signature]
D. D. *[Illegible]*
[Illegible]