

376357

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>E-07</u>	<u>A-01</u>
SUBCLASE <u>D</u>	<u>N</u>



PATENTE DE INVENCION

O.Z.26 015.

376357

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION HERBICIDA.

-----

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,  
República Federal Alemana.

-----

La presente invención se refiere a nuevos y valiosos S-alkil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolatos y a herbicidas que los contienen.

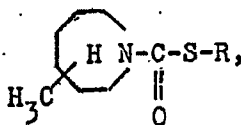
Ya se conoce el emplear el S-etil-hexahidro-1H-azepin-1-carbotiolato para combatir las plantas inde-

5.



seadas en los cultivos de plantas útiles, tales como cebada, trigo y arroz. Sin embargo su eficacia no satisface.

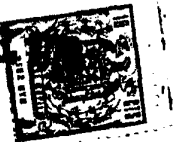
5. Se ha descubierto que los S-alkil-(metilhexshidro-1H-azepin)-1-carbotioletos de fórmula:



10. en la que R significa un resto alifático, en caso dado sustituido, una o varias veces, por halogeno o por hidroxilo, (metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, sec. butilo, terc. butilo, pentilo, hexilo, alilo, propargilo, butinilo, iso-butinilo, (b)-hidroxietilo, 3,3-dicloroalilo, 2,3-dicloroalilo, 2,3,3-tricloroalilo) o un resto aralifático (bencilo), tienen un buen efecto herbicida. Estos poseen algunas veces, con el mismo y frecuentemente un mejor efecto herbicida, una mejor compatibilidad con
15. las plantas que el S-etil-hexshidro-1H-azepin-1-carbotioleto.

La obtención de las sustancias activas se puede realizar haciendo reaccionar un tioléster del ácido clorofórmico adecuado con una metilhexshidro-1H-azepina.

20. Asimismo, las nuevas sustancias activas se pueden obtener si las metilhexshidro-1H-azepinas se hacen reaccionar, en forma de los correspondientes cloruros



N-carboxílicos, con mercaptanes adecuados. Las metil-hexahidro-1H-azepinas se obtienen, por ejemplo, por reducción de los correspondientes metilcaprolactamas (J.A.C.S. 76, 2 317 (1954)).

5. Como metil-hexahidro-1H-azepinas, para la obtención de las sustancias activas son adecuadas, por ejemplo:

2-metil-hexahidro-1H-azepina,

3-metil-hexahidro-1H-azepina,

10. 4-metil-hexahidro-1H-azepina.

Asimismo, son adecuadas las mezclas que contienen las tres metil-hexahidro-1H-azepinas isómeras en su estructura, individualmente en distintas proporciones. Así, por ejemplo, es adecuada una mezcla de isómeros de metil-hexahidro-1H-azepina que se obtiene si se reduce una mezcla de isómeros de metilcaprolactama obtenida por foto-oximización de metilciclohexano y ulterior transposición según Beckmann.

15. Preparación del S-n-propil-(3-metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato:

20. A una mezcla de 11,3 partes en peso de 3-metil-hexahidro-1H-azepina, 10,5 partes en peso de trietilamina y 175 partes en peso de benceno, se gotean, a 20°C, 14 partes en peso de clorofornato de tio-n-propilo. Después de una hora se separa el cloruro trietilamónico; el filtrado se lava con agua, se seca con sulfato de magnesio y a continuación se concentra por evaporación en vacío. La destilación del residuo su-

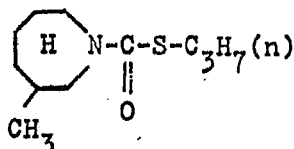
25.

30.



ministre la sustancia como líquido incoloro. P.eb. 0,3 mm = 107 - 108°C, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5071.

El compuesto tiene la siguiente fórmula estructural:



5.

Según el mismo procedimiento se pueden obtener también los compuestos siguientes:

S-etil-(2-metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato.

P.eb. 2,5 mm = 124°C. n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5102

S-etil-(3-metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato

10.

P.eb. 0,4 mm = 104 - 105°C, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5108

S-etil-(4-metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato

P.eb. 0,4 mm = 102°C, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5110

S-iso-propil-(3-metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato

15.

P.eb. 0,35 mm = 94°C, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5046

S-iso-propil-(4-metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato

P.eb. 0,15 mm = 94 - 98°C, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5050

20.

Asimismo, los S-alkil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolatos, como mezclas de isómeros, se obtienen si, según el procedimiento arriba descrito, la metil-hexahidro-1H-azepine se hace reaccionar, como mezcla de isómeros, con tioésteres del ácido clorofórmico.

25.



Como mezclas de los distintos isómeros de estructura 2-, 3-, 4-metilo se mencionan, entre otros, los compuestos siguientes:

- 5. S-metil-(metil-hexahidro-1H-azepina)-1-carbotiolato  
P.eb.<sub>0,4 mm</sub> = 99 - 102°C,  $n_D^{25} = 1,5170$
- S-etil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato  
P.eb.<sub>0,38 mm</sub> = 103 - 105°C,  $n_D^{25} = 1,5104$
- S-n-propil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato  
P.eb.<sub>0,5 mm</sub> = 117 - 122°C,  $n_D^{25} = 1,5071$
- 10. S-iso-propil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato  
P.eb.<sub>0,15 mm</sub> = 86 - 92°C,  $n_D^{25} = 1,5051$
- S-bencil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato  
P.eb.<sub>0,45 mm</sub> = 159 - 164°C,  $n_D^{25} = 1,5648$

- Los agentes de la presente invención se pueden emplear como soluciones, emulsiones, suspensiones o agentes de espolvoreo. Las formas de aplicación dependen totalmente de las finalidades de empleo; en todos los casos deben garantizar una fina distribución de la sustancia activa.
- 15.
  - 20.

- Para la preparación de soluciones directamente pulverizables entre en consideración la disolución en agua. Pero también se pueden emplear como líquidos pulverizables los hidrocarburos con puntos de ebullición superiores a los 150°C, por ejemplo, la tetrahidronaftalina o las naftalinas alquilizadas, o los líquidos orgánicos con puntos de ebullición superiores a los 150°C y uno o varios grupos funcionales, por ejemplo, el grupo ceto, el grupo éter, el grupo éster o el grupo amida, estando presente este grupo como sustituyente en
- 25.
  - 30.



una cadena de hidrocarburo o pudiendo ser componente de un anillo heterocíclico.

5. Les formas de aplicación acuosas se pueden preparar de concentrados emulsionables, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables) mediante adición de agua. Para la preparación de emulsiones se pueden homogenizar las sustancias como tales o disueltas en un disolvente, mediante agentes de humectación o de dispersión, por ejemplo, productos de adición de óxido de polietileno, en agua o disolventes orgánicos. Pero también se pueden preparar con la sustancia activa, agentes de emulsión o dispersión y eventualmente disolvente, concentrados que sean adecuados para ser diluidos con agua.
- 10.
15. Los agentes de espolvoreo se pueden preparar mezclando o moliendo conjuntamente la sustancia activa con un material de carga sólido, por ejemplo, tierra de infusorios, talco, arcilla o abonos.
20. Asimismo es posible agregar insecticidas, fungicidas, bactericidas y otros agentes herbicidas, así como la mezcla con abonos.
- Los ejemplos siguientes explican la aplicación de los nuevos agentes activos.
- EJEMPLO 1
25. En tiestos de ensayo se introduce arena, se siembra con semillas de Brassica sp. (col), Hordeum vulgare (cebada), Triticum vulgare (trigo), Oryza sativa (arroz), Digitalis sanguinalis (digital purpúrea), Setaria viridis (almorejo), Echinochloa crus-galli (mijo),
- 30.

- 7 - 376357 - 7



*Avena fatua* (*avena loca*), *Poa annua* (*espiguilla anual*),  
*Lolium perenne* (*ballico*), *Alopecurus myosuroides* (*alopecum*),  
*Dactylis glomerata* (*dactilo*), *Cyperus* sp. (*hierba ciperacea*)

5. e inmediatamente después se tratan con una mezcla de isómeros de S-propil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato (I), una mezcla de isómeros de S-isopropil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato (II), una mezcla de isómeros de S-etil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato (III) y como comparación con S-etil-hexahidro-1H-azepin-1-carbotiolato (IV), cada vez en una cantidad de aplicación de 3 kg de sustancia activa por hectáres, dispersada en 500 litros de agua por hectáres.
- 10.

Los resultados del ensayo después de 5 semanas se aprecian en la tabla dada a continuación:

15.

		Sustancia activa			
		I	II	III	IV
	<i>Brassica</i> sp.	0 - 10	0 - 10	0 - 10	50
	<i>Hordeum vulgare</i>	10	10	10	20
	<i>Triticum vulgare</i>	10	10	10	20
	<i>Oryza sativa</i>	0 - 10	0 - 10	0 - 10	10 - 20
20.	<i>Digitaria sanguinalis</i>	100	100	100	90 - 100
	<i>Setaria viridis</i>	100	100	100	80
	<i>Echinochloa crus-galli</i>	100	100	100	90
	<i>Avena fatua</i>	100	90	90 - 100	40 - 50
	<i>Poa annua</i>	90 - 100	90	90 - 100	70
	<i>Lolium perenne</i>	90 - 100	80 - 90	90 - 100	60 - 70
25.	<i>Alopecurus myosuroides</i>	90 - 100	80 - 90	90 - 100	60 - 70
	<i>Apera spica venti</i>	90 - 100	90	90 - 100	70
	<i>Dactylis glomerata</i>	90 - 100	90	90 - 100	70
	<i>Cyperus</i> sp.	100	80 - 90	70	70

0 = ningún daño

30. 100 = daño total

376357-7 FEB 1960



EJEMPLO 2

Las plantas Brassica sp.(col), Avena fatua (avena loca), Poa annua (espiguilla anual), Lolium perenne (bellico), Apera spica venti (agrustide), Echinochloe crus-galli (mijo), Digitalis sanguinalis (digital),

- 5. Cyperus sp. (hierba ciperácea), se trataron a una altura de crecimiento de 3 - 15 cm con una mezcla de isómeros de S-propil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato (I), una mezcla de isómeros de S-iso-propil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato (II), una mezcla de isómeros de S-etil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato (III) y como comparación con S-etil-(hexahidro-1H-azepin)-1-carbotiolato (IV). Les cantidades de aplicación ascendieron cada vez a 4 kg de sustancia activa por hectárea, dispersada en 500 litros de agua por hectárea. El resultado del ensayo, después de 4 semanas, se aprecia de la tabla dada a continuación:

	Sustancia activa			
	I	II	III	IV
Brassica sp.	0 - 10	0 - 10	10	40
Avena fatua	60	60	70	40 - 50
Poa annua	90 - 100	80	90 - 100	50
Lolium Perenne	80 - 90	70	80 - 90	40
Apera spica venti	90	70 - 80	90	40 - 50
Echinochloa crus-galli	70	60	60	50
Digitalis sanguinalis	70 - 80	60	60	50
Cyperus sp.	70	60	50 - 60	20

0 = ningún daño

100 = daño total



El mismo efecto biológico que las sustancias activas I, II ó III en los ejemplos 1 y 2 lo muestran las sustancias activas siguientes:

- S-etil-(2-metil-hexahidro-1H-ezepin)-1-carbotiolato
- 5. S-etil-(3-metil-hexahidro-1H-ezepin)-1-carbotiolato
- S-etil-(4-metil-hexahidro-1H-ezepin)-1-carbotiolato
- S-propil-(3-metil-hexahidro-1H-ezepin)-1-carbotiolato
- S-isopropil-(4-metil-hexahidro-1H-ezepin)-1-carbotiolato
- S-isopropil-(3-metil-hexahidro-1H-ezepin)-1-carbotiolato
- 10. y la mezcla de isómeros de
- S-metil-(metil-hexahidro-1H-ezepin)-1-carbotiolato
- S-bencil-(metil-hexahidro-1H-ezepin)-1-carbotiolato

EJEMPLO 3

- Se mezclan 60 partes en peso del compuesto I del ejemplo 1 con 40 partes en peso de N-metil- $\alpha$ -pirrolidona y se obtiene una solución que es adecuada para su aplicación en forma de gotas minúsculas.
- 15.

EJEMPLO 4

- 20 partes en peso del compuesto II del ejemplo 1 se disuelven en una mezcla que se compone de 80 partes en peso de xileno, 10 partes en peso del producto de adición de 8 hasta 10 moles de óxido de etileno a 1 mol de N-monoetenoleimida de ácido oleico, 5 partes en peso de la sal cálcica del ácido dodecylbencenosulfónico y 5 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 100.000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02% en peso de sustancia activa.
- 20.
- 25.
- 30.

376357

EJEMPLO 5

20 partes en peso del compuesto III del ejemplo 1 se disuelven en una mezcla que se compone de 40 partes en peso de ciclohexanona, 30 partes en peso de isobutanol, 20 partes en peso del producto de adición de 7 moles de óxido de etileno a 1 mol de iso-octilfenol y 10 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 100.000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02 % en peso de sustancia activa.

EJEMPLO 6

20 partes en peso de la sustancia activa I del ejemplo 1 se mezclan íntimamente con 3 partes en peso de la sal sódica del ácido diisobutilnaftalen- $\alpha$ -sulfónico, 17 partes en peso de la sal sódica de un ácido ligninsulfónico de una lejía sulfítica y 60 partes en peso de gel de ácido silícico pulverulento y se muelen en un molino de martillos. Destruyendo finamente la mezcla en 20.000 partes en peso de agua, se obtiene un caldo pulverizable que contiene un 0,1 % en peso de sustancia activa.

EJEMPLO 7

3 partes en peso del compuesto I del ejemplo 1 se mezclan íntimamente con 97 partes en peso de caolin de partículas finas. Se obtiene de esta manera un agente de espolvoreo que contiene un 3 % en peso de sustancia activa.

EJEMPLO 8

30 partes en peso del compuesto I del ejemplo 1 se mezclan íntimamente con una mezcla de 92 partes en

376357 - 7



5. peso de gel de ácido silícico pulverulento y 8 partes en peso de aceite de parafina que se pulverizó sobre la superficie de este gel del ácido silícico. Se obtiene de esta manera un preparado de la sustancia activa con buena adhesión.

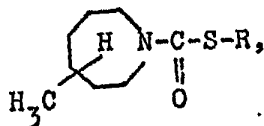
NOTA

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 el número y fecha siguiente: P 19 06 050.5 de 7 de febrero de 1.969, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicite una patente de invención por 20 años, sobre:

15. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION HERBICIDA; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1.- Procedimiento para la obtención de una composición herbicida, que como compuesto activo contiene S-alkil-(metil-hexahidro-1H-azepin)-1-carbatiolato de fórmula



25. en la que R significa un resto alifático, en caso dado sustituido una o varias veces por halógeno o el grupo hidroxilo, o un resto aralifático, caracterizado porque en una primera etapa se hace reaccionar una metil-hexa-



hidro-lH-azepinè con un tiolèster de ácido clorofórmico y la sustancia activa así obtenida se mezcla en una segunda etapa, con un material de carga sólido o líquido.

5. 2.- Procedimiento para la obtención de una composición herbicida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 FEB. 1970

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

A GOMEZ ACEBO Y MODEI  
Por el firmador F. Hernández Ruiz