

PATENTE DE INVENCION

Nlt 58/I-Sp.

388244

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE 07	1701
SUBCLASE D	N



## Memoria Descriptiva

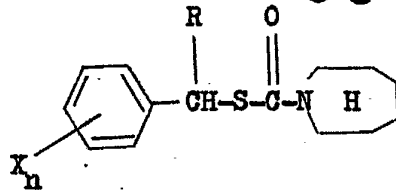
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS  
TIOLCARBAMICOS.

=====  
*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,  
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal  
Alemana.

=====  
La presente invención se refiere a un procedimien  
to para preparar nuevos ésteres de ácidos tiolcarbámicos,  
útiles como herbicidas, de fórmula general:

388244



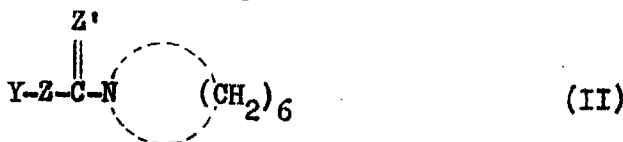
(I)

- en la que X es un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono o halógeno (siempre que n signifique un número mayor de 1, pudiendo los radicales X ser iguales o distintos), R es hidrógeno o metilo, y n es cero o un número de 1 a 3, con la excepción de que, si R es un átomo de hidrógeno, los radicales X representan el mismo átomo de halógeno y n es un número entero de 1 a 3.
- 5.

- El pentaclorofenol (PCP) ha sido utilizado ampliamente para combatir *Panicum crusgalli* (una maleza en campos acuáticos). Desgraciadamente, el PCP tiene serias desventajas, dado que ejerce un efecto inflamatorio sobre la piel y las membranas mucosas de los seres humanos y tiene una toxicidad para peces y mariscos; también presenta dificultades en su formulación. Otro herbicida, a saber, el ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCP), ha sido aplicado para combatir la maleza *Eleocharis acicularis* var. *longiseta* que crece en los mismos lugares. Sin embargo, el MCP no combate adecuadamente el *Panicum crusgalli*.
- 10.
- 15.

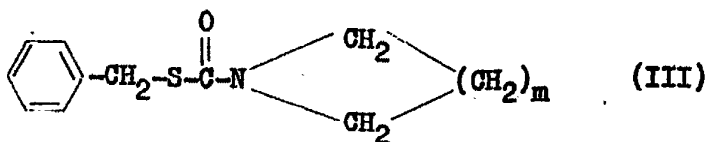
- La Patente francesa No. 1.328.112 describe los efectos destructores de malezas de los ésteres de ácidos bencil-N,N-dialquiltiocarbámicos. La Patente norteamericana No. 3.224.861 indica que tienen propiedades destructoras de malezas, los ésteres de ácidos tiolcarbámicos o ditiocarbámicos de la fórmula general
- 20.
- 25.

388244



en la cual Z y Z' representan oxígeno o azufre e Y un grupo bencilo 1-4 halógeno-sustituído.

5. La Patente norteamericana No. 3.303.014 enseña que ejercen actividad herbicida los ésteres de ácidos benciltiol-carbámicos de la siguiente fórmula general



en la cual m es 4, 5 ó 6.

10. Ahora sorprendentemente los inventores encontraron que los nuevos bencil-N,N-hexametilentiolcarbamatos sustituidos de la fórmula general (I) son herbicidas excelentes y son eficaces especialmente contra malezas en campos acuáticos, tales como *Panicum crusgalli* y *Eleocharis acicularis* var. longiseta.

15. Así, los compuestos de la presente invención muestran muy fuertes efectos destructores sobre *Panicum crusgalli* en el tratamiento de riego antes de la brotadura y en el estado de desarrollo de una a tres hojas y, además, están caracterizados por una menor toxicidad para plantas de arroz, en comparación con el citado benciltiolcarbamato.
- 20.

Lo que precede es sumamente significativo, ya que la mayoría de los herbicidas conocidos comercialmente disponibles son eficaces contra *Panicum crusgalli* tan solo durante

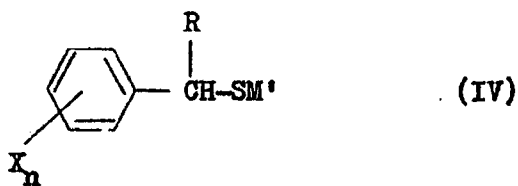


el periodo de antes hasta inmediatamente después de la brotadura.

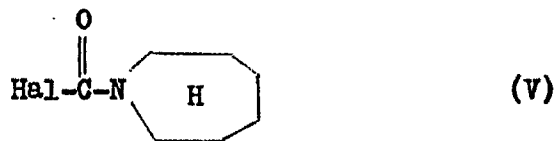
- Además, por ser menos fitotóxicos para plantas de arroz, los compuestos de la presente invención pueden combatir eficazmente malezas acuáticas en cultivos de arroz, cuando son aplicados durante un periodo, en el cual hasta ahora no ha sido posible combatir las mismas eficazmente, es decir, 1 hasta 2 semanas después del trasplante del arroz. Los compuestos son útiles también en reducir el trabajo necesario en los cultivos.

- Otra ventaja de los compuestos de la presente invención reside en que son eficaces como herbicidas no selectivos contra algunas malezas, distintas de las malezas acuáticas arriba mencionadas, particularmente cuando son aplicados por tratamiento del suelo antes de la germinación de las mismas, en virtud de que son bien absorbidos para estas malezas por vía de las raíces.

- El procedimiento para la producción de los compuestos de la fórmula (I), comprende reaccionar un bencilmercaptano de fórmula general



con un halogenuro de N,N-hexametilen-carbamoilo de la fórmula general

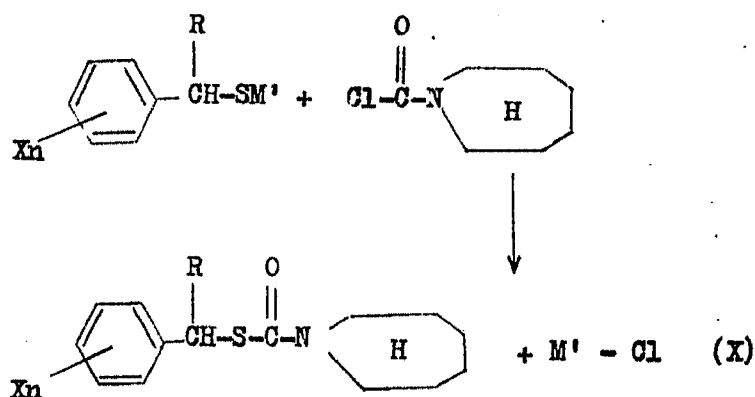




en cuyas fórmulas X, R y n tienen los mismos significados que los definidos con referencia a la fórmula (I), M' es hidrógeno o un equivalente de metal y Hal es halógeno.

El procedimiento queda ilustrado por el siguiente esquema de reacción:

5.



- Ejemplos de los bencilmercaptanos sustituidos de la fórmula (IV) incluyen 4-metilbencil-mercaptano, 4-etilbencilmercaptano, 4-iso-propilbencilmercaptano, 4-ter-butylbencilmercaptano, 2,5-dimetilbencil-mercaptano, 3,4-dimetilbencilmercaptano, 4-metoxibencil-mercaptano, 3-cloro-4-metoxibencil-mercaptano, 3-cloro-4-etoxibencil-mercaptano, 3-cloro-4-isopropoxibencil-mercaptano, 3-bromo-4-metiloxibencil-mercaptano, 2-metoxi-5-clorobencil-mercaptano, 2-metoxi-5-metilbencilmercaptano, 2-metoxi-5-bromobencil-mercaptano, 3-metil-4-metoxibencil-mercaptano, 3-cloro-4-n-propoxibencil-mercaptano, 2,4,5-triclorobencil-mercaptano, 4-metoxi-3,5-diclorobencilmercaptano,  $\alpha$ -metilbencil-mercaptano, 2-cloro- $\alpha$ -metilbencilmercaptano, 4-cloro- $\alpha$ -metilbencil-mercaptano, 4-metoxi- $\alpha$ -metilbencil-mercaptano y sus sales de metales alcalinos.

M' representa preferiblemente hidrógeno o un metal alcalino, tal como sodio, potasio o litio, más preferiblemente es hidrógeno o sodio.



La reacción puede ser llevada a cabo en presencia de un disolvente (este término incluye simples diluyentes).

Para este propósito, pueden emplearse hidrocarburos alifáticos o aromáticos (eventualmente halogenados), por ejemplo,

5. nafta, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno, clorobenceno, tolueno o xileno; éteres, por ejemplo éter dietílico, éter dibutílico, dioxano o tetrahidrofureano; alcoholes de bajo punto de ebullición, por ejemplo, metanol, etanol o isopropanol, y cetonas, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona o metilisobutilcetona. Pueden emplearse también nitrilos alifáticos de bajo peso molecular, por ejemplo acetonitrilo o propionitrilo.

15. La reacción puede ser realizada, si es necesario, en presencia de un agente ligador de ácidos. Para este propósito, pueden emplearse carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, por ejemplo, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de sodio, alcoholatos de metales alcalinos, por ejemplo metilato o etilato de potasio, y bases terciarias alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo trietilamina, dietilamina y piridina.

20. Ejemplos de los halogenuros de benciltiocarbonilos de la fórmula general (V) incluyen:
25. cloruro de 4-metilbenciltiocarbonilo,  
cloruro de 4-etilbenciltiocarbonilo,  
cloruro de 4-iso-propilbenciltiocarbonilo,  
cloruro de 4-ter-butilbenciltiocarbonilo,  
cloruro de 2,5-dimetilbenciltiocarbonilo,  
cloruro de 3,4-dimetilbenciltiocarbonilo,  
cloruro de 4-metoxibenciltiocarbonilo,
30. cloruro de 3-cloro-4-metoxibenciltiocarbonilo,

- 7 388244



- cloruro de 3-cloro-4-etoxibenciltiocarbonilo,  
cloruro de 3-cloro-4-iso-propoxibenciltiocarbonilo,  
cloruro de 3-bromo-4-metoxibenciltiocarbonilo,  
cloruro de 2-metoxi-5-clorobenciltiocarbonilo,  
5. cloruro de 2-metoxi-5-metilbenciltiocarbonilo,  
cloruro de 2-metoxi-5-bromobenciltiocarbonilo,  
cloruro de 3-metil-4-etoxibenciltiocarbonilo,  
cloruro de 3-metil-4-iso-propoxibenciltiocarbonilo,  
cloruro de 3-metil-4-metoxibenciltiocarbonilo,  
10. cloruro de 3-cloro-4-n-propoxibenciltiocarbonilo,  
cloruro de 2,4,5-triclorobenciltiocarbonilo,  
cloruro de 4-metoxi-3,5-triclorobenciltiocarbonilo,  
cloruro de  $\alpha$ -metilbenciltiocarbonilo,  
cloruro de 2-cloro- $\alpha$ -metilbenciltiocarbonilo,  
15. cloruro de 4-cloro- $\alpha$ -metilbenciltiocarbonilo y  
cloruro de 4-metoxi- $\alpha$ -metilbenciltiocarbonilo.

Los compuestos de la presente invención, en su actividad de combatir malezas, son superiores a los más conocidos compuestos de estructura análoga.

20. Los compuestos tienen un efecto herbicida tanto total, como selectivo, en dependencia de la cantidad aplicada. Mayores cantidades de por ejemplo 5 a 40 kg de sustancia activa por hectárea, por lo general, tienen un efecto herbicida total, mientras que cantidades menores, por ejemplo de  
25. 1,25 a 5 kg de sustancia activa por hectárea, generalmente tienen un efecto selectivo.

- Los compuestos de acuerdo con la presente invención pueden ser aplicados eficazmente como agentes inhibidores de germinación, especialmente como agentes para combatir  
30. malezas.



El término "malezas" usado en la presente, ha de interpretarse como ampliamente abarca practicamente todas las plantas que crecen en lugares donde no son deseadas. En particular, los compuestos de acuerdo con la presente inven-

- 5. ción son activos contra las siguientes plantas y muestran excelentes efectos selectivos de destruir o de desear, cuando son aplicados en la debida cantidad (por ejemplo de 1,25 a 5 kg/ha), y en una forma especialmente deseada, pueden ser utilizados como herbicidas para la protección de cultivos, marcados, en campos elevados y campos acuáticos.

Nombre de planta	Nombre latino
------------------	---------------

Dicotiledóneas

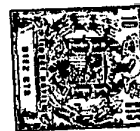
	mostaza	Sinapis
	berro	Lepidium
15.	amor de hortelano	Galium
	pamplina	Stellaria
	camomila	Matricaria
	escabiosa	Galinsoga
	pata de ganso	Chenopodium
20.	ortiga	Urtica
	zuzón	Senecio
	amaranto	Amaranthus
	verdolaga	Portulaca
	algodón	*Gossypium
25.	zanahorias	*Daucus
	habichuelas	*Phaseolus
	patatas (papas)	*Solanum
	café	*Coffea
	remolachas	*Beta
30.	repollo	*Brassica



	espinaca	*Spinacia
	<u>Monocotiledóneas</u>	
	fleo	Phleum
	poa	Eragrostis niwahokori Honda
5.	cañuela	Festuca paravigluma
	potentila	Digitaria
	eleusina	Eleusine
	carricera	Setaria
	bromo	Bromus
10.	mijo de gallina	Echinochloa
	maíz	*Zea
	arroz	*Oryza
	avena	*Avena
	cebada	*Hordeum
15.	trigo	*Triticum
	mijo	*Panicum
	caña de azúcar	*Saccharum

Las especies de plantas arriba citadas han de considerarse ejemplos típicos del género descrito por su nombre latino. La posibilidad de aplicación naturalmente no está limitada a estas plantas, sino que es eficaz también contra otras plantas análogas.

Los compuestos activos según la presente invención pueden ser elaborados en las formulaciones, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones pueden ser producidas en forma conocida, por ejemplo mezclándose los compuestos activos con diluyentes, vale decir, diluyentes o agentes de vehículo líquidos o sólidos o gaseosos, discrecionalmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes



dispersantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse, por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

5. Como diluyentes o agentes de vehículo líquidos, se emplean preferiblemente hidrocarburos aromáticos, tales como xilenos, tolueno, benceno, dimetilnaftaleno o naftas aromáticas; hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobencenos, clorometileno, cloroetileno o tetracloruro de carbono; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano; parafinas, tales como fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como metanol o butanol; acetonas, tales como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona, o disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo o acetonitrilo, así como agua.
- 10.

15. Como diluyentes o agentes de vehículo sólidos, se emplean preferiblemente minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, alúmina o silicatos.
- 20.

Como diluyentes o agentes de vehículo gaseosos pueden emplearse agentes impelentes de aerosoles, que son gaseosos a temperaturas y presiones normales, tales como freon.

25. Ejemplos preferidos de emulsivos incluyen emulsivos no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos, y ejemplos preferidos de agentes dispersantes incluyen lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 30.

388244 - 11 -



Los compuestos de la presente invención pueden ser aplicados, si se desea, conjuntamente con otros productos químicos para la agricultura, por ejemplo, insecticidas, nematocidas, fungicidas, agentes antimicrobianos, agentes antibacterianos, otros herbicidas, agentes reguladores del crecimiento de plantas o fertilizantes.

5. Por lo general, las formulaciones contienen 0,1 a 95 % en peso, preferiblemente 0,5 a 90 % en peso del ingrediente activo.

10. El contenido de ingrediente activo naturalmente puede variar de acuerdo con la formulación, el método de aplicación, el propósito, el periodo de aplicación, el lugar de aplicación y factores similares.

15. Las formulaciones pueden ser de los tipos generalmente conocidos en el sector de los productos químicos para la agricultura, por ejemplo, soluciones, emulsiones, concentrados de emulsión, polvos mojables, soluciones acuosas, formulaciones aceitosas, aerosoles, pastas, fumigatorios, polvos secos, gránulos recubiertos, pastillas, granulados, píldoras y lo similar.

20. Por lo general, las formulaciones pueden ser aplicadas directamente o por métodos de esparcimiento, rociada, atomización, nebulización, espolvoreo, mezclamiento, fumigación, inyección o de recubrimiento de polvo con el empleo de aparatos apropiados.

25. Además, la aplicación de los compuestos activos puede ser efectuada según el llamado método de volumen ultrabajo. En este método es posible aplicar hasta un 95 % al 100 % del ingrediente activo.

30. El periodo de aplicación es a menudo y prefe-



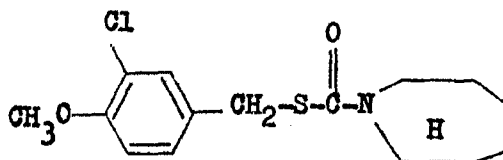
- riblemente durante el estado de pre-brotadura de la maleza a destruir, pero esto no es tan importante, con excepción de que la aplicación ha de efectuarse en cada caso durante el estado de pre-brotadura para la protección de cultivos. La
5. cantidad del compuesto activo que debe ser aplicado, puede variar dentro de un margen amplio y depende generalmente de varios factores, por ejemplo de la condición de los cultivos, del suelo, de las malezas, del tiempo y/o del propósito exacto de la aplicación. La concentración del compuesto activo en
10. los materiales utilizados para la aplicación real, también puede variar ampliamente. Por lo general, la concentración del compuesto activo para la aplicación real es de 0,0001 a 10 % en peso, particularmente de 0,005 a 5 % en peso.
- Por ésto, el invento provee también una composición
15. herbicida que contiene como ingrediente activo un compuesto de acuerdo con la invención, en mezcla con un diluyente o agente de vehículo sólido o en mezcla con un diluyente o agente de vehículo líquido que contiene un agente tensioactivo.
20. La invención también provee un método de combatir malezas, que comprende aplicar a las malezas o su ambiente de vida un compuesto de acuerdo con la invención solo o en forma de una composición que contiene como ingrediente activo un compuesto según la invención en mezcla con un diluyente o
25. agente de vehículo sólido o líquido.
- La invención también provee cultivos o sembrados protegidos contra daños causados por malezas, por ser cultivados en campos a los cuales inmediatamente antes y/o durante el tiempo de desarrollo de las plantas, fué aplicado un compuesto según la invención solo o en mezcla con un diluyente
- 30.



o agente de vehículo sólido o líquido. Se apreciará que los métodos usuales de proveer cosechas, pueden ser mejorados por la presente invención.

5. La invención es ilustrada por los siguientes ejemplos. En todos los ejemplos, los números de los ejemplos corresponden a aquellos en la Tabla 1.

EJEMPLO 1



(8)

10. A una solución de 18,9 g (0,1 mol) de 3-cloro-4-metoxibencilmercaptano en 200 ml de acetona se agregan paulatinamente 10 ml de una solución acuosa al 40 % de sosa cáustica, para formar la sal sódica de 3-cloro-4-metoxibencilmercaptano. Se instilan gradualmente 16 g (0,1 mol) de cloruro de N,N-hexametilencarbamoilo a una temperatura de 10-20°C.

15. Una vez terminada la instilación, se completa la reacción por reflujo durante 3 a 4 horas a la temperatura ambiente. Entonces se separa por filtración el cloruro de sodio formado como producto secundario, se elimina la acetona por destilación y se agrega agua para obtener el compuesto deseado en forma de cristales en bruto.
- 20.

Además, por recristalización en etanol, se obtienen 27,4 g de cristales blancos de 3-cloro-4-metoxibencil-N,N-hexametilentiolcarbamato.

Rendimiento: 87,3 %, P.f. = 64-65°C.

25. Ejemplos típicos de los compuestos de la presente invención, sintetizados por un método análogo al del ejemplo 1,



están detallados en la siguiente Tabla 1. La tabla indica los puntos de ebullición o (entre paréntesis) los puntos de fusión de los compuestos. En algunos casos, da también los índices de refracción.

5.

TABLA 1

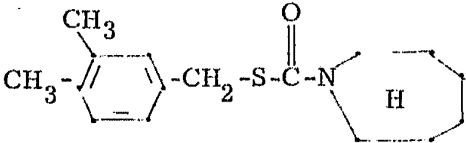
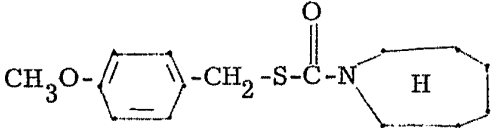
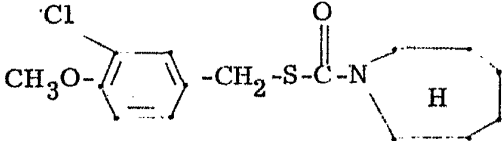
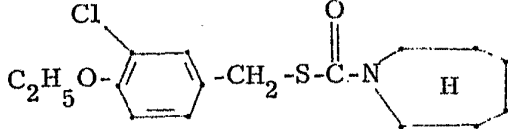
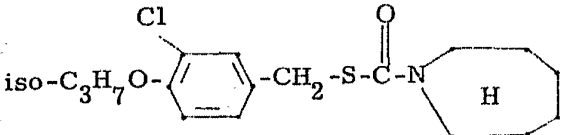
Compuesto No.	Fórmula	P.e. °C/mm Hg P.f. °C	índice de refracción $n_D^{20}$
(1)		146-152/0.1	1.5754
(2)		157-165/0.2	
(3)		160-166/0.2	
(4)		173-177/0.2	1.5592
(5)		165-170/0.1	1.5717

388244

- 15 -

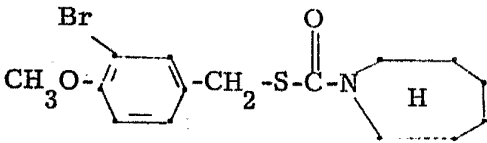
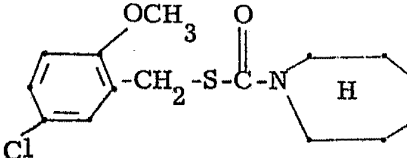
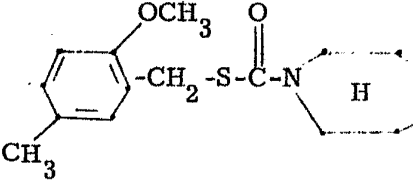
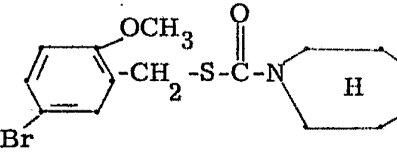
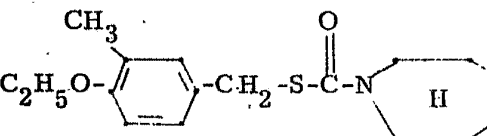


T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula	P.e. °C/mm Hg P.f. °C	índice de refracción $n_D^{20}$
(6)		164-169/0.3	1.5730
(7)		177-182/0.1	
(8)		(64-65)	
(9)		(60-61)	
(10)		(51-52)	



T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula	P.e. °C/mm Hg P.f. °C	índice de refracción $n_D^{20}$
(11)			
(12)		185-192/0.15	1.5839
(13)		177-181/0.2	
(14)			
(15)		175-180/0.25	1.5648

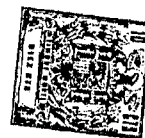
388244

- 17 -

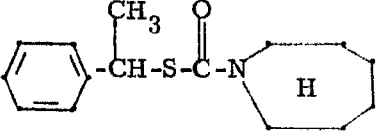
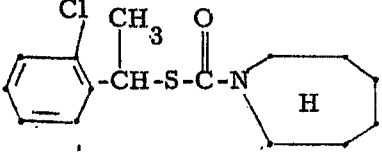
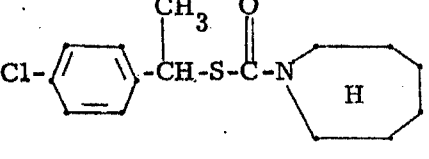
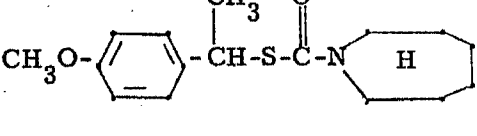


T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula	P.e. °C/mm Hg P.f. °C	índice de refracción $n_D^{20}$
(16)		(62-63)	
(17)		(60-62)	
(18)		188-190/1.0	1.5731
(19)		(46-47)	
(20)		182-186/0.5	1.5720



T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula	P.e. 20/mm Hg P.f. 20C.	índice de refracción $n_D^{20}$
(21)		152-160/0.1	1.5700
(22)		155-156/0.1	1.5750
(23)		159-165/0.4	1.5759
(24)		163-166/0.1	1.5713



EJEMPLO I

5. 5 % del compuesto (1) de la Tabla 1 y 95 % de una mezcla de talco con arcilla fueron mezclados en un molino para formar un polvo apto para espolvorear. En el uso, el polvo fué aplicado como tal.

EJEMPLO II

10. 20 % del compuesto (2) de la Tabla 1, 75 % de una mezcla de zeolita con arcilla, 3 % de alquilbencenosulfonato de sodio y 2 % de dinaftilmétandisulfonato de sodio fueron mezclados en un molino para formar un polvo mojable. El polvo puede ser aplicado después de su dilución con agua.

EJEMPLO III

15. 20 % del compuesto (5) de la Tabla 1, 75 % de xileno y 5 % del emulsivo Sorpol (marca registrada) fueron mezclados para formar una emulsión concentrada. El concentrado puede ser aplicado después de su dilución con agua.

EJEMPLO IV

20. El compuesto (8) de la Tabla 1 fué disuelto bajo aplicación de calor en xileno y la solución fué rociada sobre gránulos de arcilla, de modo que éstos contenían aproximadamente un 10 % de ingrediente activo. Los gránulos resultantes pueden ser esparcidos directamente sobre la superficie del suelo.

25. En comparación con compuestos activos conocidos de estructura análoga y de un tipo de actividad similar, los nuevos bencil-N,N-hexametilencilcarbamatos sustituidos de la presente invención se caracterizan por efectos sustancialmente mejorados, por una fitotoxicidad reducida para cultivos útiles y una toxicidad mucho más baja para animales de sangre caliente. Por ello, los nuevos compuestos son muy útiles.

30.



EJEMPLO A

Ensayo de pre-brotadura con tratamiento del suelo contra malezas en campos acuáticos bajo inundación. (Ensayo en macetas).

5. Agente de vehículo: 5 partes en peso de acetona (ó 5 partes en peso de talco),  
emulsivo: 1 parte en peso de éter benciloxipoli-  
glicólico.

10. El compuesto activo fué incorporado en un polvo emulsionable o mojable, mezclándose 1 parte en peso del compuesto con las cantidades indicadas del agente de vehículo y del emulsivo. La preparación así obtenida fué diluída con agua.

Método de ensayo:

15. Macetas de Wagner de una superficie de 1/5000 de un área fueron llenadas con tierra de un campo acuático y plantitas nacidas de semillas de arroz acuático (variedad: Kinnampu) en su estado de desarrollo de 3 a 4 hojas fueron transplantadas en las macetas.

20. Después de que las plantitas echaron raíces, semillas de Panicum crusgalli y de una maleza de hojas anchas fueron sembradas y Eleocharis acicularis var. Longiseta fué transplantada en cada maceta.

25. La referida preparación de compuesto activo fué introducida en las macetas en dosis de 500, 250 ó 125 g de compuesto activo por unidad de superficie de 10 áreas. Los grados de daño sufrido por las malezas fueron evaluados al cabo de 4 semanas sobre una escala de 0 a 5, cuyos valores tienen los siguientes significados. También se determinó el
30. grado de fitotoxicidad de acuerdo con la segunda escala



abajo detallada.

Grado de daño

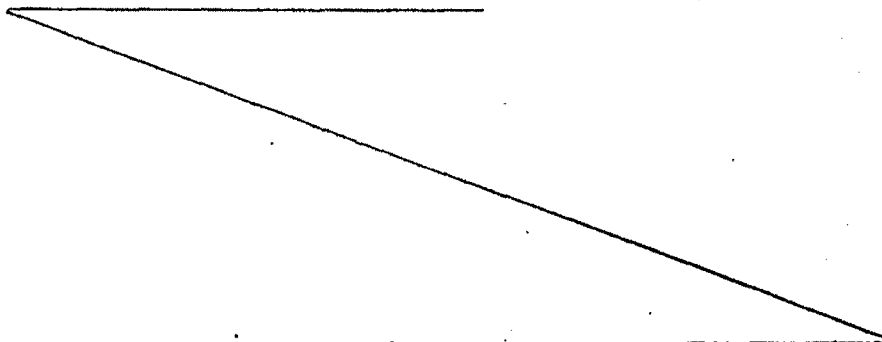
	5:	destrucción de malezas en comparación con el lote no tratado	más de 95 % (deseccación)
	4:	destrucción de malezas en comparación con el lote no tratado	más de 80 %
5.	3:	destrucción de malezas en comparación con el lote no tratado	más de 50 %
	2:	destrucción de malezas en comparación con el lote no tratado	más de 30 %
	1:	destrucción de malezas en comparación con el lote no tratado	más de 10 %
	0:	destrucción de malezas en comparación con el lote no tratado	menos de 10% (sin efecto)

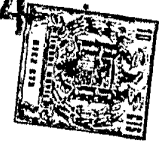
Grado de fitotoxicidad

10.	5:	fitotoxicidad comparada con lote no tratado	más de 90 % (daño mortal)
	4:	relación de fitotoxicidad con lote no tratado	más de 50 %
	3:	relación de fitotoxicidad con lote no tratado	más de 30 %
	2:	relación de fitotoxicidad con lote no tratado	menos de 30 %
	1:	relación de fitotoxicidad con lote no tratado	menos de 10 %
15.	0:	relación de fitotoxicidad con lote no tratado	0 % (no hay fitotoxicidad)

Los resultados de los ensayos se encuentran en la

Tabla 2.





T A B L A 2  
Resultados de los ensayos

Com- puesto No.	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	<u>Grado de daño</u>			<u>fitotoxicidad</u> plantas de arroz
		P.c.	E.a.v.l.	maleza de hoja ancha	
(1)	500 250 125	5 5 5	5 5 4-5	5 5 5	0 0 0
(2)	500 250 125	5 5 5	5 5 4-5	5 5 5	0 0 0
(3)	500 250 125	5 5 5	5 5 4	5 4-4 4	0 0 0
(4)	500 250 125	5 4-5 4	5 4-5 4	5 4 4	0 0 0
(5)	500 250 125	5 5 5	5 5 4-5	5 5 5	0 0 0
(6)	500 250 125	5 5 4	5 4 4	5 4 3	0 0 0
(7)	500 250 125	5 5 5	5 5 4	5 4-5 4	0 0 0
(8)	500 250 125	5 5 5	5 5 4-5	5 5 5	0 0 0
(9)	500 250 125	5 5 4-5	5 5 4-5	5 5 5	0 0 0

388244

- 23 -



T A B L A 2 (Continuación)

Resultados de los ensayos

Com- puesto No.	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	Grado de daño			fitotoxicidad plantas de arroz
		P.c.	E.a.v.l.	maleza de hoja ancha	
(10)	500	5	5	5	0
	250	5	5	5	0
	125	5	4-5	5	0
(11)	500	5	5	5	0
	250	5	5	5	0
	125	4-5	4-5	5	0
(12)	500	5	5	5	0
	250	4-5	4	5	0
	125	4	3-4	5	0
(13)	500	5	5	5	0
	250	4-5	4	4-5	0
	125	4	4	4-5	0
(14)	500	5	5	5	0
	250	5	5	5	0
	125	4	4-5	5	0
(15)	500	5	5	5	0
	250	5	5	5	0
	125	4	4-5	5	0
(16)	500	5	5	5	0
	250	5	5	5	0
	125	4-5	4-5	5	0
(17)	500	5	5	5	0
	250	5	5	5	0
	125	5	5	4-5	0
(18)	500	5	5	4-5	0
	250	5	4	4	0
	125	5	3	3	0



T A B L A 2 (Continuación)

Resultados de los ensayos

Com- puesto No.	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	P.c.	Grado de daño		fitotoxicidad plantas de arroz
			E.a.v.l.	maleza de hoja ancha	
(19)	500	5	5	5	0
	250	4	4	4	0
	125	4	3-4	3-4	0
(20)	500	5	5	5	0
	250	5	4	4	0
	125	4	4	3-4	0
(21)	500	5	5	5	0
	250	4-5	4	5	0
	125	4	3-4	4	0
(22)	500	5	5	5	0
	250	4-5	4	4	0
	125	3	3	3	0
(23)	500	5	5	5	0
	250	4-5	4-5	4	0
	125	3	3	3	0
(24)	500	5	5	5	0
	250	4	4	4	0
	125	3	3	3-4	0
A (testigo Patente francesa 1.328.112)	500	5	5	5	4
	250	5	4	4	2
	125	4	3	3	1
PCP Producto comercial (testigo)	800	4	0	4	0
	600	0	0	0	0
Lote no tratado	-	0	0	0	0



Notas referentes a la Tabla 2:

1. P.o. : *Panicum crusgalli*,
2. E.a.v.l.: *Eleocharis acicularis* var. *longiseta*,
3. Malezas de hojas anchas: *Monochoria vaginalis* var. *plantaginea*, *Rotala indica* Koehne var. *uliginosa* Koehne (Mig) y *Lindernia pyxidaria*,
5. 4. A: Bencil-N,N-dietiltiolcarbamato,
5. PCP: Pentaclorofenol.

EJEMPLO B

Ensayo de post-brotadura con tratamiento del suelo contra malezas en campo acuático bajo inundación (ensayo en macetas).

10. Macetas de Wagner de una superficie de 1/5000 de un área fueron llenadas con tierra de un campo acuático y dos plantitas nacidas de semillas de arroz acuático (variedad: Kinnampu) en su estado de desarrollo de 3 a 4 hojas fueron trasplantadas en cada maceta.
15. Semillas de *Panicum crusgalli* y de una maleza de hojas anchas fueron sembradas y *Eleocharis acicularis* var. *longiseta* fué trasplantada en cada maceta.  
Las macetas fueron puestas en estado de inundación y, cuando el *Panicum crusgalli* se había desarrollado hasta su estado de 2 hojas (a los 7 a 9 días de la siembra), las macetas fueron sumergidas en agua a una profundidad de 6 cm. Subsiguientemente, la preparación del compuesto activo en la forma de la misma emulsión que en el Ejemplo A, fué introducida en las macetas en una cantidad determinada mediante una pipeta. Después de este tratamiento, el agua de inundación fué disminuida por 2 días en 2 a 3 cm por día y fué mantenida a una profundidad de aproximadamente 3 cm.
20. El efecto herbicida (grado de daño sufrido por las
- 25.

El efecto herbicida (grado de daño sufrido por las



malezas) y la fitotoxicidad fueron determinados al cabo de 4 semanas a contar de la aplicación del compuesto activo y fueron evaluados de acuerdo con las escalas detalladas en el Ejemplo 1.

5. Los resultados de los ensayos se encuentran en la Tabla 3.

T A B L A 3

Resultados de los ensayos

Com- puesto No.	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	P.o.	Grado de daño		fitotoxicidad plantas de arroz
			E.a.v.l.	maleza de hoja ancha	
(1)	600	5	4-5	5	0
	300	5	4	4	0
	150	3	3	3	0
(2)	600	5	5	5	0
	300	5	4	4	0
	150	3-4	3-4	3	0
(3)	600	5	5	5	0
	300	5	4	4	0
	150	4	3	3	0
(4)	600	5	5	5	0
	300	5	4	4	0
	150	4	3	4	0
(5)	600	5	5	5	0
	300	5	4-5	5	0
	150	4-5	4-5	4	0
(6)	600	5	5	5	0
	300	4	4-5	4	0
	150	3	3-4	4	0
(7)	600	5	5	4	0
	300	5	4	3	0
	150	4	4	3	0



T A B L A 3 (Continuación)  
Resultados de los ensayos

Com- puesto No.	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	P.c.	Grado de daño		fitotoxicidad plantas de arroz
			E.a.v.l.	maleza de hoja ancha	
(8)	600	5	5	5	0
	300	5	5	4-5	0
	150	4-5	4-5	3	0
(9)	600	5	5	5	0
	300	5	5	4-5	0
	150	4-5	4-5	3-4	0
(10)	600	5	5	5	0
	300	5	5	4-5	0
	150	4-5	4-5	4	0
(11)	600	5	5	5	0
	300	5	5	4-5	0
	150	4-5	4	3	0
(12)	600	5	5	5	0
	300	4	4	5	0
	150	4	3	5	0
(13)	600	5	5	5	0
	300	4	4	5	0
	150	3-4	3	4-5	0
(14)	600	5	5	5	0
	300	5	5	4-5	0
	150	4	4	4	0
(15)	600	5	5	5	0
	300	5	4-5	4	0
	150	4	3	3-4	0
(16)	600	5	5	5	0
	300	3	4-5	5	0
	150	5	4	4	0



**T A B L A 3 (Continuación)**  
Resultados de los ensayos

Com- puesto No.	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	<u>Grado de daño</u>			<u>fitotoxicidad</u> plantas de arroz
		P.o.	E.a.v.l.	maleza de hoja ancha	
(17)	600	5	5	5	0
	300	5	4-5	4	0
	150	4-5	4	4	0
(18)	600	5	5	4-5	0
	300	4	3	4	0
	150	3	3	3	0
(19)	600	5	5	5	0
	300	4-5	4	4	0
	150	4	3-4	3-4	0
(20)	600	5	5	5	0
	300	5	4-5	4	0
	150	4-5	4	3-4	0
(21)	600	5	5	5	0
	300	4-5	4	4	0
	150	4	3-4	3-4	0
(22)	600	5	5	5	0
	300	4	4	4	0
	150	3	3	3-4	0
(23)	600	5	5	5	0
	300	4	4	4	0
	150	3	3	3	0
(24)	600	5	5	5	0
	300	4	4	4	0
	150	3-4	3	3	0
A (testigo Patente francesa 1.328.112)	600	5	5	4-5	2-3
	300	4-5	4	4	1
	150	2-3	2	3	0



T A B L A 3 (Continuación)

## Resultados de los ensayos

Com- puesto No.	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	Grado de daño			fitotoxicidad plantas de arroz
		P.c.	E.a.v.l.	maleza de hoja ancha	
PCP (producto comercial testigo)	800	0	0	3	0
	600	0	0	0	0
Lote no tratado	-	0	0	0	0

## Notas referentes a la Tabla 3:

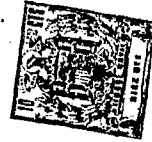
1. P.c. y E.a.v.l. significan lo mismo que en la Tabla 2,
2. Malezas de hojas anchas: *Monachoria vaginalis* var. *plantaginea*, *Rotala indica* Koehne var. *uliginosa* Koehne (Mig) y *Lindernia pyxidaria*,
3. A: bencil-N,N-dietiltiolcarbamato,
4. PCP: pentaclorofenol.

EJEMPLO C

Ensayo con tratamiento del suelo contra varias clases de plantas.

Método de ensayo.

Semillas de las plantas a ensayar fueron sembradas en macetas (20-30 cm) y al cabo de 24 horas, la misma preparación que la aplicada en el Ejemplo A, fué introducida en las macetas en dosis de 20, 10, 5, 2,5 ó 1,25 kg del compuesto activo por hectárea. El grado de daño sufrido por las plantas fué determinado al cabo de 3 semanas, de acuerdo con la siguiente escala:



- 0: sin efecto
- 1: leve daño notable
- 2: daño sustancial o atraso en el crecimiento
- 3: daño considerable o germinación de tan solo un 50 %
- 4: destrucción parcial de las plantas después de la germinación o germinación de tan solo un 25 %
- 5: desecación completa de las plantas o sin germinación.

Los resultados de los ensayos se encuentran en la Tabla 4.

10.

T A B L A 4

Resultados de los ensayos

Com- puesto activo	Concen- tración del comp. activo (kg/ha)	plantas ensayadas											
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
(5)	20	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5
	10	1-2	2	1-2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
	5	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3
	2,5	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3
	1,25	0	0	0	0	0	0	3	4-5	4-5	4	4-5	4-5
A (testi- go)	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	1-2	2	3	2	2	1-2	3	3	3	3	3	3
	5	0	0	0	0	0	0	4	3	3	3	3	3
	2,5	0	0	0	0	0	0	3	4	4	4	4	3
	1,25	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2

Notas referentes a la Tabla 4:

A (testigo): bencil-N,N-dietiltiolcarbamat  
(Patente francesa No. 1.328.112).

- a: trigo      b: cebada      c: arroz      d: algodón
- e: maíz      f: repollo      g: mijo de gallina      h: verdolaga
- i: pata de ganso      j: pamplina      k: amaranto      l: potentila

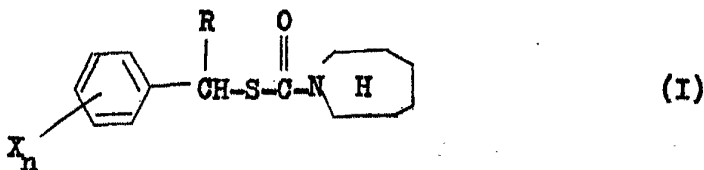


NOTA

5. 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

10. Japón con el nº Sho 45-12463 de 14 de febrero de 1.970, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS TIOLCARBAMICOS; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos tiolcarbámicos, de eficacia herbicida, de fórmula:



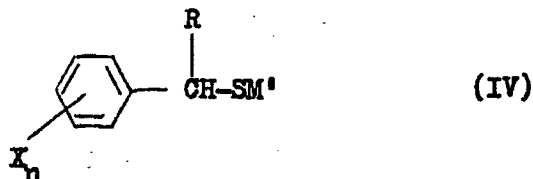
20. en la que X es un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono o halógeno (siempre que n signifique un número mayor de 1, pudiendo los radicales X ser iguales o distintos), R es hidrógeno o metilo, y n es cero o un número de 1 a 3, con la excepción de que, si R es un átomo de hidrógeno, los radicales X representan el mismo átomo de halógeno y n es un número entero de 1 a 3;

25. caracterizado porque se hacen reaccionar derivados de bencilmercaptano de fórmula (IV):

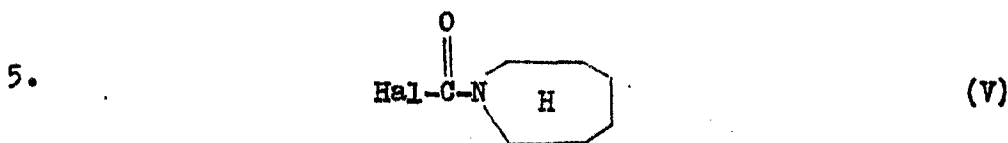
*Ry*



388244



en la que R, X y n tienen el significado arriba indicado y M' significa un átomo de hidrógeno o álcali, con cloruro de N,N-hexametilencarbamoilo de fórmula:



en caso dado en presencia de un disolvente y, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido.

10. 2.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos tiolcarbámicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

1 JUN. 1973

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

*Handwritten initials/signature*

J. GOMEZ ACEBU Y C<sup>IA</sup>  
 por El Encarcelado L. Garcia Fernández

*Handwritten signature*