



413698

413698

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 29 118.

Int. Cl.: C07C, C07D
A01N

Memoria Descriptiva F.E. 24-11-75

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HERBICIDAS A BASE
DE TIOLCARBAMATO.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para preparar herbicidas que contienen una mezcla
de un tiolcarbamato y un biscarbamato o un uracilo o una
piridazona.

5. Es conocido emplear tiolcarbamatos, biscarbamatos,

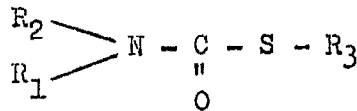


uracilos y piridazonas para combatir malas hierbas de hoja estrecha y de hoja ancha. Sin embargo, el efecto herbicida que producen es malo.

Se ha encontrado ahora que produce un efecto herbicida mejor una mezcla de

5.

a) un tiolcarbamato de fórmula

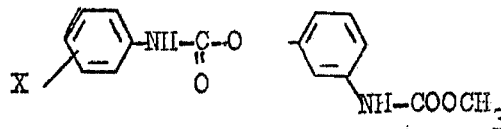


10.

en la que R_1 representa un radical alquilo o alquinilo inferior con hasta 4 átomos de carbono, R_2 representa un radical ciclohexilo, un radical hidrocarburo bi o tricicloalifático con hasta 8 átomos de carbono y R_3 representa un radical alquilo inferior con hasta 4 átomos de carbono, y

15.

b) un compuesto de fórmula

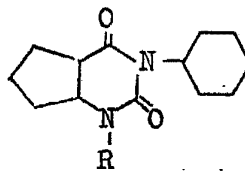


20.

en la que X significa metilo, o

c) un compuesto de fórmula

25.

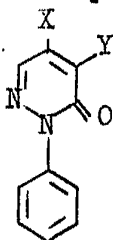


en la que R significa hidrógeno o el radical $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -C-C-CH_2-OC-CH_3 \\ || \quad | \quad || \\ O \quad CH_3 \quad O \end{array}$

30.

d) un compuesto de fórmula

413698



- 5.

OH
|

en la que Y significa cloro o bromo y X es $-\text{NH}-\text{CH}-\text{CCl}_3$ ó $\text{NH}-\text{CO}-\text{COO}-\text{R}$, en donde R significa terc.-butilo o isopropilo.

Las sustancias activas a+b ó c ó d pueden aplicarse en relaciones en peso arbitrarias. Se prefiere la relación en peso de a:b ó c ó d igual a 1:5 hasta 5:1, preferentemente 3:1 hasta 1:3.

Los medios nuevos pueden aplicarse como herbicidas en forma de soluciones, emulsiones, suspensiones, dispersiones en aceites, agentes de espolvoreo o granulados. Las formas de aplicación en cada caso más adecuadas dependen de las finalidades del empleo, pero en todo caso es importante que esté asegurada la fina repartición de la sustancia activa.

Para obtener soluciones directamente pulverizables entran en consideración las fracciones de aceites minerales de punto de ebullición medio hasta elevado, tales como queroseno o aceite Diesel, además los aceites de alquitrán de hulla y los aceites de procedencia vegetal o animal, además los hidrocarburos cíclicos tales como tetrahidronaftalina o las naftalinas alquiladas.

Las formas de aplicación acuosas se obtienen añadiendo agua a concentrados en emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables). Para preparar emulsiones, las sustancias como tales o disueltas en un disolvente, pue-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



den homogeneizarse en agua con la ayuda de agentes humectantes o dispersantes. También existe la posibilidad de preparar concentrados compuestos de substancia activa, un agente humectante, adherente, emulsionante o dispersante y, en caso dado, un disolvente, que son adecuados para ser diluidos con agua. A los caldos de pulverización terminados se les puede añadir aceites de tipo vario.

5.

Se obtienen agentes de espolvoreo mezclando o molidurando las substancias activas junto con un material soporte sólido, por ejemplo arcilla o abonos.

10.

Se obtienen granulados uniéndolo las substancias activas a materiales soporte sólidos.

Con aceites, es posible preparar dispersiones directamente pulverizables.

15.

Los compuestos nuevos según la presente invención pueden mezclarse con abonos, insecticidas, fungicidas u otros herbicidas.

Ejemplo 1:

20.

En un campo útil agrícola se sembraron las semillas de remolachas (*beta vulgaris*), mostaza silvestre (*sina-pis arvensis*), cenizo (*chenopodium album*), ballico (*lolium perenne*), bromo (*bromus tectorum*), mijo (*echinochloa crus galli*). La tierra así preparada se trató luego con los componentes abajo enumerados solos y en mezcla, siempre en

25.

emulsión o dispersión en 500 litros de agua por hectárea:

I etil-N-etil-N-biciclo-[2,2,1]-heptil-tiol-carbamato,
1,5 y 2 kg/Ha de substancia activa

II N-ciclohexil-N-propargil-carbamato de tioetilo,
2 y 3 kg/Ha de substancia activa

30.

III 1-(α, α -dimetil-acetoxi-propionil)-3-ciclohexil-5,6-



413698

trimetileno-uracilo, 0,5 y 2 kg/Ha de sustancia activa

IV 3-ciclohexil-5,6-trimetileno-uracilo, 1 y 3 kg/Ha de sustancia activa

I + III, 1,5 + 0,5 kg/Ha de sustancia activa

5. II + IV, 2 + 1 kg/Ha de sustancia activa.

De la tabla que sigue se desprende que las mezclas I + III y II + IV producían un efecto herbicida mejor que los componentes aplicados solos, siendo buena la compatibilidad con las plantas de cultivo.

10.

	I		II		III	
	1,5	2	2	3	0,5	2
1. Beta vulgaris	0	0	0	0	0	20
2. Sinapis arvensis	15	20	10	15	55	100
3. Chenopodium alb.	25	35	40	15	45	100
15. 4. Lolium perenne	60	70	55	75	30	95
5. Bromus tectorum	45	55	50	70	25	90
6. Echinochloa c.-g.	60	75	60	85	30	85

15.

20.

	IV		I+III	II+IV
	1	3	1,5+0,5	2+1
1. Beta vulgaris	0	45	0	0
2. Sinapis arvensis	60	100	100	95
3. Chenopodium alb.	55	100	100	100
4. Lolium perenne	35	100	100	100
25. 5. Bromus tectorum	35	100	95	100
6. Echinochloa c.-g.	35	100	100	100

0 = Sin daño; 100 = Destrucción total

Ejemplo 2:

30.

En el invernadero se llenó arena arcillosa en ties-

413698



tos de ensayo y se sembraron semillas de remolachas (*beta vulgaris*), maíz (*zea mays*), mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), cenizo (*chenopodium album*), variedad o especie de mijo (*echinochloa crus galli*), ballico (*lolium perenne*), bromo (*bromus tectorum*).

5.

A continuación se trató la tierra con los productos abajo enumerados solos y en mezclas, siempre en dispersión o emulsión en 500 litros de agua por hectárea:

10.

I etil-N-etil-N-biciclo[2,2,1]-heptil-tiol-carbamato, 1,5 y 3 kg/Ha de sustancia activa

II N-etil-N-ciclohexil-tiolcarbamato de etilo, 1,5 y 4 kg/Ha de sustancia activa

III 1-fenil-4-(α -hidroxi- β, β, β -tricloroetil)-amino-5-bromo-piridazon-a(6), 1,5 y 3 kg/Ha de sustancia activa

15.

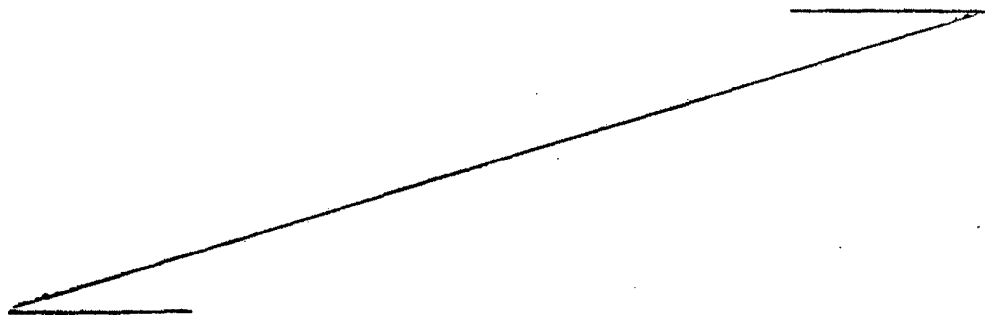
IV N-[1-fenil-5-bromo-piridazona-(6)-il-(4)]-oxamato de isopropilo, 2,5 y 4 kg/Ha de sustancia activa

I + III 1,5 + 1,5 kg/Ha de sustancia activa

II + IV 1,5 + 2,5 kg/Ha de sustancia activa

20.

Del resultado experimental indicado en la tabla que sigue se desprende que las mezclas I + III y II + IV producen un efecto mejor sobre las malas hierbas en total que los componentes I - IV aplicados solos, siendo ventajosa la compatibilidad con las plantas de cultivo.





	Substancia activa kg/ha		I		II		III	
	1,5	3	1,5	4	1,5	3		
5.	1. Beta vulgaris	0	5	0	10	0	5	
	2. Zea mays	0	0	0	15	0	20	
	3. Sinapis arvensis	15	30	10	25	55	100	
	4. Chenopodium alb.	25	45	10	30	60	100	
	5. Echinochloa c.-g.	60	85	60	95	30	75	
	6. Lolium perenne	60	90	75	100	30	80	
10.	7. Bromus tectorum	45	70	40	90	35	70	
	Substancia activa kg/ha	IV		I+III		II+IV		
		2,5	4	1,5+1,5		1,5+2,5		
15.	1. Beta vulgaris	0	25	0		0		
	2. Zea mays	5	20	0		5		
	3. Sinapis arvensis	50	85	100		100		
	4. Chenopodium alb.	45	85	100		95		
	5. Echinochloa c.-g.	35	70	100		100		
	6. Lolium perenne	30	50	100		100		
20.	7. Bromus tectorum	30	60	100		95		

0 = Sin daño; 100 = Destrucción total.

Ejemplo 3:

25. En el invernadero se trataron las plantas remolachas (beta vulgaris), maíz (zea mays), mostaza silvestre (sinapis arvensis) cenizo (chenopodium album), manzanilla común (matricaria chamomilla), bromo (bromus tectotum) y alopecuro (alopercurus myosuroides), de entre 4 y 18 cm de altura de crecimiento, con las substancias activas abajo enumeradas, solas y en mezclas, siempre en emulsión en 500

30.

413698



litros de agua por hectárea:

- I etil-N-etil-N-biciclo- $\overline{2,2,1}$ -heptil-tioicarbamato,
1, 2 y 3 kg/Ha de sustancia activa
 - II 3-metoxicarbonilaminofenil-N-(3'-metilfenil)-carbamato
1 y 3 kg/Ha de sustancia activa
 - III 1-(α , α -dimetil- β -acetoxi-propionil)-3-ciclohexil-5,6-
trimetileno-uracilo, 1 y 2 kg/Ha de sustancia activa
 - IV 1-fenil-4-(α -hidroxi- β , β , β -tricloroetil-amino)-5-bro-
mo-piridazon-a(6), 2 y 3 kg/Ha de sustancia activa
- 5.
10. I + II 2 + 1 kg/Ha de sustancia activa
I + III 1 + 1 kg/Ha de sustancia activa
I + IV 1 + 2 kg/Ha de sustancia activa.

De la tabla que sigue se desprende que las mezclas I + II y I + III producían un efecto herbicida mejor que las sustancias activas solas, siendo ventajosa la compatibilidad con las plantas de cultivo.

15.

Substancia activa kg/Ha	I			II		III	
	1	2	3	1	3	1	2
Beta vulgaris	0	0	10	0	30	0	20
Zea mays	0	0	0	0	20	0	20
Sinapis arvensis	5	10	20	85	100	75	100
Chenopodium alb.	5	10	20	85	100	70	100
Matricaria chamom.	10	20	35	40	95	70	100
Bromus tectorum	30	65	85	5	10	30	70
Alopecurus myosur.	30	65	90	10	20	35	90

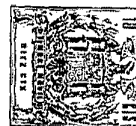
20.

25.

- 9
413698



Substancia activa kg/Ha	IV		I+II	I+III	I+IV
	2	3	2+1	1+1	1+2
Beta vulgaris	0	20	0	0	0
Zea mays	5	20	0	0	5
5. Sinapis arvensis	70	100	100	95	95
Chenopodium alb.	75	100	100	95	100
Matricaria chamom.	70	100	100	95	95
Bromus tectorum	40	70	95	90	95
Alopecurus myosur.	40	70	95	90	95
10. 0 = Sin daño, 100 = Destrucción total.					
Tienen una eficacia biológica correspondiente a las mezclas descritas en el ejemplo 1 las siguientes mezclas:					
15. N-biciclo-(3,3,0)-octil-N-propin-(2)-il-(1)-carbamato de tio- etilo + 1-(α, α -dimetil- β -acetoxi-propionil)-3-ciclohexil- 5,6-trimetileno-uracilo					
etil-N-etil-N-biciclo- $\overline{2,2,1}$ -heptil-tiolcarbamato + 3-ciclo- hexil-5,6-trimetileno-uracilo					
20. N-biciclo-(3,3,0)-octil-N-propin-(2)-il-(1)-carbamato de tio- etilo + 1-(α, α -dimetil- β -acetoxi-propionil)-3-ciclohexil- 5,6-trimetileno-uracilo					
etil-N-etil-N-biciclo- $\overline{2,2,1}$ -heptil-tiolcarbamato + 1-(α, α - dimetil- β -acetoxi-propionil)-3-ciclohexil-5,6-trimetileno- uracilo,					
25. N-1 ó 2-biciclo-(3,3,0)-octil-N-etil-etiltiolcarbamato + 1- (α, α -dimetil- β -acetoxi-propionil)-3-ciclohexil-5,6-trimetil- leno-uracilo,					
N-1 ó 2-biciclo-(3,3,0)-octil-N-etil-etil-tiolcarbamato + 3- ciclohexil-5,6-trimetileno-uracilo					
30. N-1 ó 2-biciclo-(3,3,0)-octil-N-etil-tiocarbamato de metilo + 1-(α, α -dimetil- β -acetoxi-propionil)-3-ciclohexil-5,6-tri-					



413698

metileno-uracilo.

Tienen una eficacia biológica correspondiente a las mezclas descritas en el ejemplo 2 las mezclas siguientes:

- 5. Etil-N-etil-N-biciclo-[2,2,1]-heptil-tiolcarbamato + N-[1-fenil-5-bromo-piridazona-(6)-il-(4)]-oxamato de isopropil-terc-butilo,
- N-1- ó 2-biciclo-(3,3,0)-octil-N-etil-tiocarbamato de etilo, 1-fenil-4-(α -hidroxi- β, β, β -triclora-etil)-amino-5-bromo-piridazona-(6),
- 10. N-1- ó 2-biciclo-(3,3,0)-octil-N-etil-tiocarbamato de etilo, N-[1-fenil-5-bromo-piridazona-(6)-il-(4)]-oxamato de isopropilo, etil-N-etil-N-biciclo-[2,2,1]-heptil-tiolcarbamato + 1-fenil-4-(α -hidroxi- β, β, β -tricloraetil-amino-5-cloropiridazona-(6)
- 15. N-[1-6-2-(3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metanoindanil)]-N-etil-carbamato de tioetilo + 1-fenil-4-(α -hidroxi- β, β, β -triclora-etil)-amino-5-bromopiridazona-(6)
- N-1 ó 2-biciclo-(3,3,0)-octil-N-etil-tiocarbamato de etilo + 1 fenil-4-(α -hidroxi- β, β, β -tricloraetil)-amino-5-bromo-piridazona-(6),
- 20. N-biciclooctil-(3,2,1)-N-propin-(2)-il-(1)-carbamato de tioetilo, 1-fenil-4-(α -hidroxi- β, β, β -tricloraetil)-amino-5-bromo-piridazona-(6).

Ejemplo 4:

25. En el invernadero se llenó arena arcillosa en tientos de ensayo y se sembraron luego diversas semillas. A continuación, la tierra así preparada se trató con las sustancias activas abajo enumeradas solas y sus mezclas:

- I N-etil-N-ciclohexil-tiolcarbamato de etilo, 1,5; 1,75, 2 kg por hectárea
- 30. II 1- (α, α -dimetil- β -acetoxi-propionil)-3-ciclohexil-5,6-

- 11 413698



trimetileno-uracilo, 0,5; 1,75 kg/Ha

III 3-ciclohexil-,56-trimetileno-uracilo, 0,5; 2 kg/Ha

I + II 1,5 + 0,25 kg/Ha

I + III 1,5 + 0,5 kg/Ha

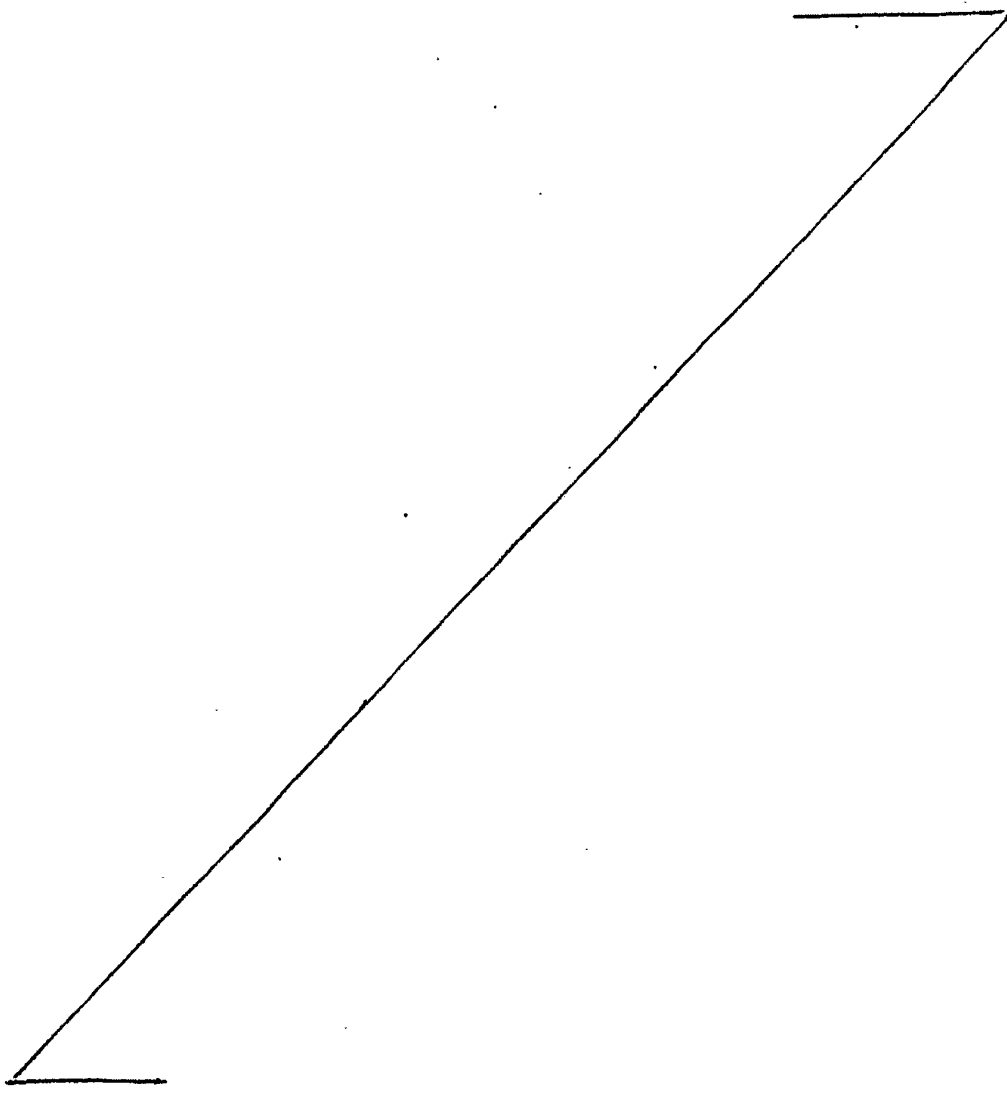
5.

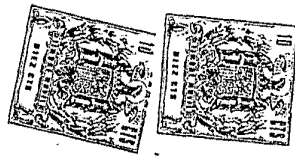
Tres a cuatro semanas después se comprobó que las mezclas I + II, I + III producían un efecto herbicida mejor que las sustancias activas aplicadas solas (I, II, III), siendo igual la compatibilidad con las plantas de cultivo.

El resultado del experimento se indica en la tabla

10.

que sigue.





413698

413698

Substancia a I + III
kg/Ha 1,5 + 0,5

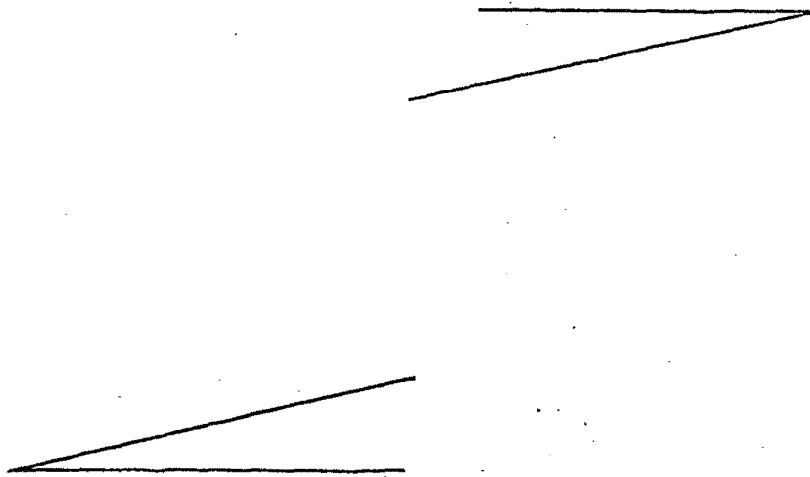
Beta vulgari 0

Bromus tecto 95

Chenopodium 85

Echinochloa 100

Sinapis arve 90



413698

- 13 -

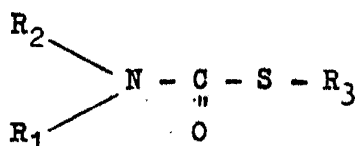
- N O T A -



5. 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 15 de abril de 1.972, bajo el número P 22 18 347.7; acogiéndose 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 solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HERBICIDAS A BASE DE TIOLCARBAMATO; caracterizándose por lo siguiente:

10. 15. 1°.- Procedimiento para preparar herbicidas a base de tiolcarbamato, caracterizado porque comprende: en una primera etapa, hacer reaccionar de una correspondiente amina secundaria con un tioéster de ácido clorofórmico, en presencia de un aceptor de ácido, para proporcionar un tiolcarbamato de

20. fórmula



25. en la que R_1 representa un radical alquilo o alquinilo inferior con hasta 4 átomos de carbono, R_2 representa un radical ciclohexilo, bi o tricycloalifático con hasta 8 átomos de carbono y R_3 representa un radical alquilo inferior con hasta 4 átomos de carbono, y en una segunda etapa mezclar el tiolcarbamato obtenido en la primera etapa con un compuesto ele-

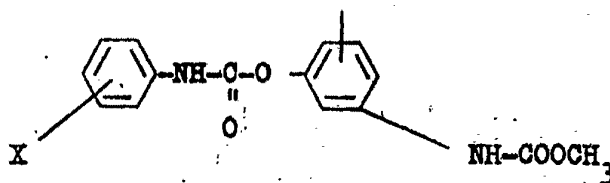
30.

m/c



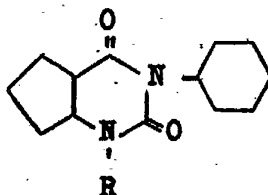
gido entre el grupo consistente en: 1) un compuesto de fórmula

5.



en la que X representa metilo, obtenido por reacción de n-hidroxifeniluretanos con cloruros de ácido carbámico, en presencia de un aceptor de ácido, 2) un compuesto de fórmula

10.

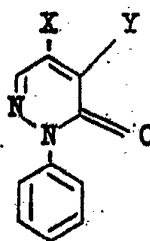


15.

en la que R representa hidrógeno o el radical $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---C---C---CH}_2\text{---OC---CH}_3 \\ || \quad | \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$

obtenido por reacción de una úrea simplemente sustituida con un éster de ceto-ácido α, β -insaturado en presencia de un catalizador ácido en medio anhidro, y ulterior reacción con cloruro de ácido acetoxipivalínico en presencia de un aceptor de ácido, y 3) un compuesto de fórmula

20.



25.

en la que Y representa cloro o bromo y X es $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{---NH---CH---Cl}_3 \end{array}$, NH---CO---COO---R , en donde R significa terc-butilo o isopropilo, obtenido por reacción de fenilhidrazina con un ácido mucosa-

30.

mE

413698

- 15 -



logénico y reacción de la 1-fenil-4,5-dihalogenopiridazona-(6) así obtenida con amoniaco y ulterior reacción del grupo amino con cloruro de ácido o ésteres de ácido oxálico; en una proporción en peso a:b ó c ó d, de 1:5 a 5:1.

5. 2ª.- Procedimiento para preparar herbicidas a base de tiolcarbamato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid - 1 AGO. 1975

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOREZ ACEBO Y MODET
P. P. Firmado: J. Suarez Diaz

J. Suarez Diaz

ME