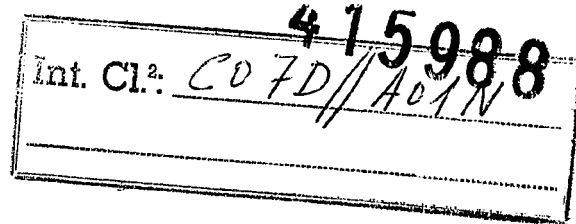


PATENTE DE INVENCION

Nit 57/I-Sp.

415988



Memoria Descriptiva

sobre:

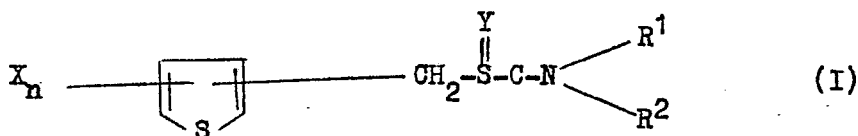
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR TIENIL-TIOL-(TIONO)-
CARBAMATOS HERBICIDAS.

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

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para preparar tienil-tiol-(tiono)-carbamatos herbi-
cidas, de fórmula general:



415988



en la cual X es halógeno, Y es oxígeno o azufre, R¹ y R² que pueden ser iguales o distintos, representan alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, bencilo, cicloalquilo o arilo o, conjuntamente con el nitrógeno forman un radical heterocíclico con 5, 6 ó 7 miembros de anillo, y n es uno de los números 0, 1 y 2.

5. Para combatir mijo de gallina (una maleza en campos acuáticos), se utiliza pentaclorofenol (PCF). Este producto, sin embargo, no solamente irrita extremadamente sobre la piel y las membranas mucosas y es difícil de regular en su aplicación, sino que también es muy venenoso para peces.

10. Por ello, el periodo y el campo de su aplicación están limitados.

15. Para combatir juncos, una maleza que crece en la misma temporada que el mijo de gallina, se emplea el ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCF). Pero el MCF no es eficaz para combatir mijo de gallina.

20. De la Patente francesa No. 1.328.112 ya es conocido que ésteres de ácidos bencil-N,N-dialquiltiolcarbámicos tienen una actividad herbicida.

Los compuestos de la presente invención muestran una fuerte actividad herbicida en su aplicación no solamente antes de la germinación del mijo de gallina, sino tam-

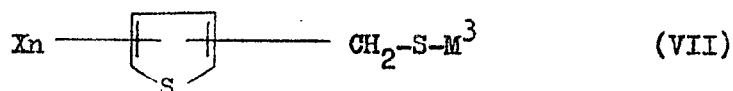
415988

- 3 -



- bién en el estado de desarrollo de 1 a 3 hojas, en ambos casos bajo condiciones de riego o de inundación. Con sorpresa se ha constatado que los compuestos de la invención son para el arroz menos perjudiciales que el precitado benciltiolcarbamato. Por ello, los presentes compuestos son
5. más útiles que muchos otros herbicidas ahora en el mercado que muestran una actividad herbicida solamente antes de la germinación o inmediatamente después de la germinación del mijo de gallina. Además, causando muy poco daño al arroz
10. acuático, pueden combatir malezas en arrozales acuáticos y así permiten ahorrar mucho trabajo de cultivo, al ser aplicados una o dos semanas después del trasplante, una etapa para la cual actualmente no se dispone de ningún método eficaz de combatir las malezas.
15. Los compuestos de la presente invención tienen una muy fuerte actividad herbicida, cuando son absorbidos por las raíces; pueden ser utilizados como herbicidas no selectivos y selectivos contra malezas con inclusión de aquellas en campos acuáticos, si son aplicados apropiada-
20. mente, particularmente para el tratamiento del suelo antes de la germinación.

La invención provee un procedimiento para la producción de los compuestos de la fórmula (I), en el cual un tienilmetil-mercaptano de la fórmula general:

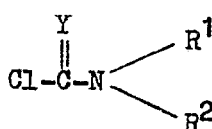


25.

se hace reaccionar con un cloruro de carbamilo de la fórmula general:



415988

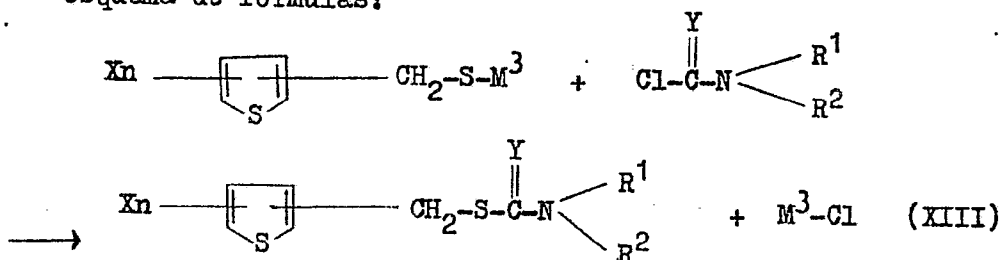


(VIII)

en cuyas fórmulas X, n, R¹, R² e Y tienen los mismos significados que en la fórmula (I), M³ es hidrógeno, un metal alcalino o amonio.

5.

El procedimiento queda ilustrado por el siguiente esquema de fórmulas:



Ejemplos de los compuestos de la fórmula (VII)

comprenden:

10.

2-tienilmercaptano,

5-cloro-2-tienilmetilmercaptano,

5-bromo-2-tienilmetilmercaptano,

2,5-dicloro-3-tienilmetilmercaptano,

y sus sales de metales alcalinos y de amonio, M³ representa

15.

preferiblemente hidrógeno o sodio.

Como ejemplos de cloruros de carbamoilo y de tio-carbamoilo de la fórmula general (VIII), pueden mencionarse:

cloruro de N,N-dimetilcarbamoilo,

cloruro de N,N-diethylcarbamoilo,

20.

cloruro de N,N-di-isopropilcarbamoilo,

cloruro de N,N-diálilcarbamoilo,

cloruro de N-metil-N-n-butylcarbamoilo,

cloruro de N-metil-N-ciclohexilcarbamoilo,



- cloruro de N,N-pirrolidinilcarbamoilo,
- cloruro de N,N-piperidinilcarbamoilo,
- cloruro de N,N-hexametilencarbamoilo,
- cloruro de N,N-dimetiltiocarbamoilo,
- 5. cloruro de N,N-dietiltiocarbamoilo,
- cloruro de N,N-di-n-propiltiocarbamoilo,
- cloruro de N,N-di-isopropiltiocarbamoilo,
- cloruro de N-metil-N-n-butiltiocarbamoilo,
- cloruro de N-metil-N-ciclohexiltiocarbamoilo,
- 10. cloruro de N,N-dibenciltiocarbamoilo,
- cloruro de N-metil-N-benciltiocarbamoilo,
- cloruro de N,N-piperidiniltiocarbamoilo y
- cloruro de N,N-hexametilentiocarbamoilo.

- La reacción puede ser llevada a cabo también en
- 15. la presencia de un agente ligador de ácidos, si es necesario. Para este propósito, pueden utilizarse carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, tales como bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio o carbonato de sodio, alcoholatos de metales alcalinos, tales como metilato o etilato de potasio o sodio, y sales sódicas terciarias de bases terciarias alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, tales como trietilamina, dietilamina y piridina.
 - 20.

- Los compuestos de la invención se distinguen por su excelente actividad herbicida en comparación con
- 25. otros compuestos conocidos sintetizados de una manera análoga y de fórmulas estructurales similares. Esta actividad sobresaliente se debe al aumento de la potencia herbicida general producida por la fórmula estructural específica. Los presentes compuestos activos muestran generalmente
 - 30. efectos herbicidas no selectivos (vale decir, totales),



cuando son aplicados en mayor cantidad (generalmente de 5 a 40 kg/hectárea), pero cuando son aplicados en cantidades menores (generalmente de 1,25 a 5 kg/ha), muestran excelentes efectos herbicidas selectivos, de modo que los compuestos se ofrecen como agentes inhibidores de la germinación, particularmente como agentes para combatir malezas.

5.

Los compuestos de la presente invención que ejercen una actividad herbicida contra las siguientes plantas, muestran una excelente eficacia herbicida selectiva, al ser

10.

aplicados en una cantidad apropiada, como la arriba mencionada (por ejemplo de 1,25 a 5 kg/ha). Por ésto, pueden ser utilizados como herbicidas en campos altos o en campos acuáticos para las plantas nombradas en la siguiente lista, en la cual aquellas marcadas con el asterisco son plantas cultivadas.

15.

Malezas dicotiledóneas

Plantas cultivadas dicotiledóneas*

amor de hortelano (Galium)

mostaza (Sinapis)

pamplina (Stellaria)

berro (Lepidium)

canomila (Matricaria)

algodón (Gossypium)

20.

escabiosa (Galinsoga)

remolacha de azúcar (Beta)

pata de ganso (Chenopodium)

zanahoria (Daucus)

ortiga (Urtica)

habichuelas (Phaseolus)

zuzón (Senecio)

patata (Solanum)

amaranto (Amaranthus)

café (Coffea)

25.

verdolaga (Portulaca)

repollo (Brassica)

espinaca (Spinacia)

Malezas monocotiledóneas

Plantas cultivadas monocotiledóneas

fleo (Phleum)

maíz (Zea)

púa (Poa)

arroz (Oryza)

30.

cañuela (Festuca)

avena (Avena)



<u>Malezas monocotiledóneas</u>	<u>Plantas cultivadas monocotiledóneas</u>
potentila (Digitaria)	cebada (Hordeum)
eleusina (Eleusine)	trigo (Triticum)
cizaña (Lolium)	mijo (Panicum)
5. mijo de gallina (Echinochloa)	caña de azúcar (Saccharum)
bromo (Bromus)	

10. Las especies de planta arriba mencionadas han de considerarse ejemplos representativos del género indicado en Latín. Los compuestos activos de la presente invención son aplicables no solamente a éstos géneros, sino también a otras plantas similares.

15. Los compuestos activos de acuerdo con la presente invención, pueden ser elaborados en las formulaciones usuales, 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, vales decir, con diluyentes o agentes de vehículo líquidos, sólidos o gaseosos, discrecionalmente con el empleo de agentes tensioactivos, 20. 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.

25. Como diluyentes o agentes de vehículo líquidos, preferiblemente se utilizan hidrocarburos aromáticos, tales como xilenos, tolueno, benceno, dimetilnaftaleno o naftas aromáticas; hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobenzenos, clorometileno, cloroetileno o tetracloruro de carbono; hidrocarburos alifáticos, tales



5. como ciclohexano; parafinas (por ejemplo fracciones de aceite mineral); alcoholes, tales como metanol o butanol; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo o acetonitrilo, así como agua.

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

15. Como diluyentes o agentes de vehículo gaseosos pueden utilizarse agentes impelentes de aerosol que son gaseosos a temperaturas y presiones normales, tales como freón.

20. Ejemplos preferidos de emulsivos incluyen emulsivos no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, ésteres 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.

25. Los presentes compuestos activos pueden ser utilizados conjuntamente con otros productos químicos para la agricultura, tales como insecticidas, nematocidas, fungicidas (con inclusión de antibióticos), herbicidas, agentes reguladores del crecimiento de plantas o fertilizantes.

30. Las composiciones herbicidas del presente invento, por lo general, contienen 0,1 a 95 %, preferiblemente

415988



0,5 a 90 % en peso del compuesto activo. Las cantidades de los ingredientes activos pueden variar de acuerdo con el método de preparación y aplicación, con el propósito, tiempo, lugar y estado de desarrollo de las malezas.

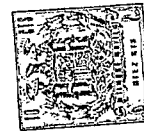
5. Los compuestos pueden ser aplicados solos o después de su elaboración en formulaciones, tales como líquidos concentrados emulsionables, concentrados espesos emulsionables, polvos mojables, polvos solubles, aceites, aerosoles, pastas, humos, polvos secos, gránulos de recubrimiento,
10. pastillas, píldoras, etc., efectuada según métodos generalmente empleados en la preparación de productos químicos para la agricultura.

- La aplicación puede ser llevada a cabo directamente o por medio de aparatos, por esparcimiento, rociada, atomización, nebulización, espolvoreo, mezclamiento, fumigación, riego, recubrimiento, etc. Además, es aprovechable el método de pulverización de volumen ultrabajo, por el cual el ingrediente activo puede ser utilizado en concentraciones de hasta 95 % a 100 % de ingrediente activo.
- 15.

20. La concentración del compuesto activo en las preparaciones listas para el uso, puede variar dentro de un margen bastante amplio de acuerdo con las circunstancias. Sin embargo, por lo general, las composiciones contienen 0,0001 a 20 % en peso, preferiblemente 0,005 a 5 % en peso.
- 25.

La dosis por unidad de superficie de 10 áreas, por lo general, es de 15 a 2000 g, preferiblemente de 40 a 1000 g de compuesto activo y puede variar en casos especiales, y claro está, puede exigir un cambio.

30. Por ello, la invención provee una composición



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.

5.

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 agente de vehículo sólido o líquido.

10.

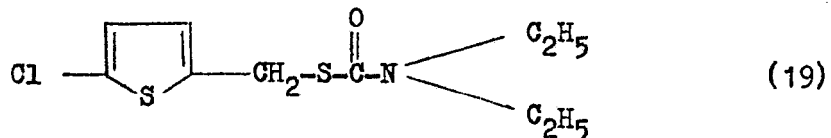
La invención también provee sembrados o cultivos protegidos contra daños causados por malezas, por ser cultivados en campos, a los cuales, inmediatamente antes y/o durante el tiempo de crecimiento de las plantas, fué aplicado un compuesto de acuerdo con la invención solo o en mezcla con un diluyente o agente de vehículo sólido o líquido. Se apreciará que los métodos usuales de proveer cosechas pueden ser mejorados por la presente invención.

15.

20.

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

EJEMPLO 1





415988

- 16,5 g (0,1 mol) de 5-cloro-2-tienilmercaptano fueron disueltos en 300 ml de acetona y en la solución bajo agitación se instilaron 10 ml de cloruro de sodio al 40 %. Una vez terminada la instilación, se agregaron gota a gota 13,6 g (0,1 mol) de cloruro de N,N-dietilcarbamoilo.

5. Terminada también esta adición, después de un nuevo calentamiento de la solución durante 3 horas con reflujo, se completó la reacción a la temperatura ambiente. Después de separarse por filtración el cloruro de sodio formado y después de eliminarse la acetona por destilación, se agregaron 200 ml de benceno para disolver el producto obtenido. La solución bencénica fué lavada con ácido clorhídrico al 1 %, con hidróxido de torio al 1 % y con agua. Después de eliminar el benceno por destilación a presión reducida, se obtuvieron 21,6 g de 5-cloro-2-tienilmetil-N,N-dietiltiocarbamato del P.e. = 136-138°C/0,4 mm Hg.

Rendimiento: 89,3 %. P.e. = 136-138°C/0,4 mm Hg.

- De una manera similar pueden obtenerse 5-cloro-2-tienilmetil-N,N-dialiltiolcarbamato, 5-cloro-2-tienilmetil-N-metil-N-ciclohexiltiolcarbamato y 5-cloro-2-tienilmetil-N,N-hexametilentiolcarbamato, si en lugar de cloruro de N,N-dietilcarbamoilo, se aplican cloruro de N,N-diarilcarbamoilo, cloruro de N-metil-N-ciclohexilcarbamoilo y cloruro de N,N-hexametilencarbamoilo, respectivamente

Ejemplos típicos de compuestos de la presente invención están detallados en la Tabla 1. La tabla indica los puntos de ebullición o, entre paréntesis, los puntos de fusión en grados centígrados de los compuestos.

415988



Tabla 1

Compuesto	Fórmula	Propiedad física P.e./mm Hg (P.f. 20)
(1)		162-163/0,1
(2)		157-159/0,1
(3)		163-168/0,5
(4)		165-167/0,5
(5)		158-162/0,5
(6)		188-189/0,5



415988

Tabla 1 (Continuación)

Compuesto	Fórmula	Propiedad física P.e./mm Hg (P.f. °C)
(7)		(97-98)
(8)		178-183/0,3
(9)		190-193/0,3
(10)		188-190/0,3
(11)		122-123/0,3
(12)		125-128/0,7



Tabla 1 (Continuación)

Compuesto	Fórmula	Propiedad física P.e./mm Hg (P.f. °C)
(13)		(57-58)
(14)		160-161/0,3
(15)		168-169/0,3
(16)		162-167/0,3
(17)		172-174/0,4
(18)		132-140/0,3



Tabla 1 (Continuación)

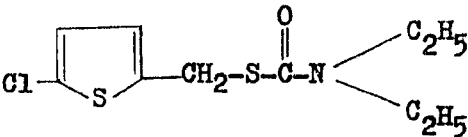
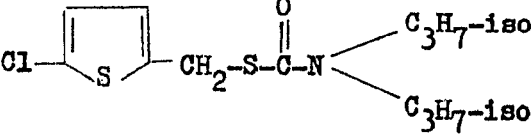
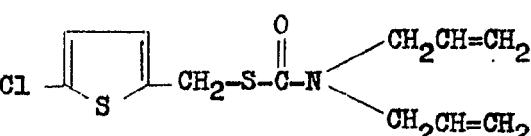
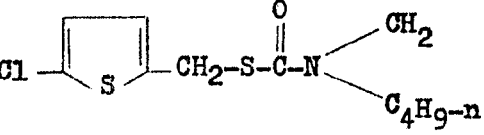
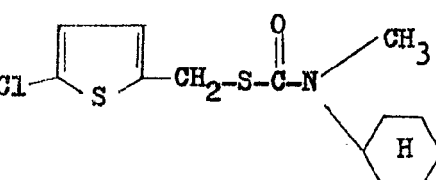
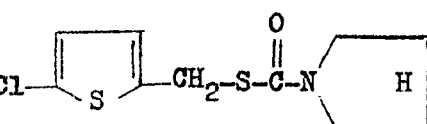
Compuesto	Fórmula	Propiedad Física P.e./mm Hg (P.f. °C)
(19)		136-138/0,4
(20)		148-151/0,1
(21)		145-150/0,5
(22)		
(23)		171-174/0,4
(24)		152-156/0,4

Tabla 1 (Continuación)

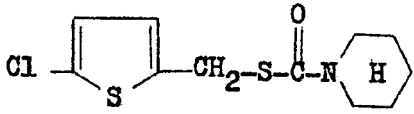
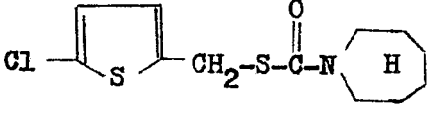
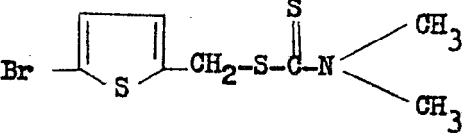
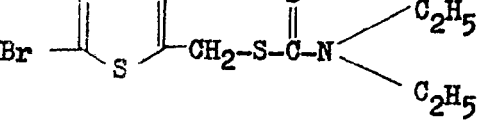
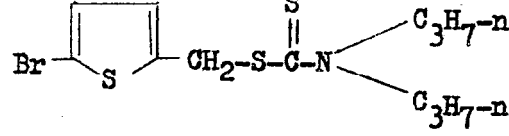
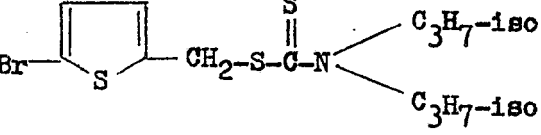
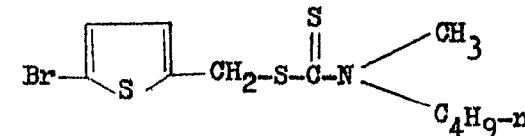
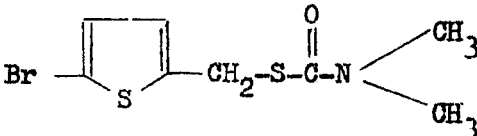
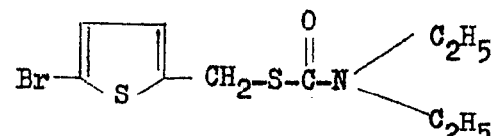
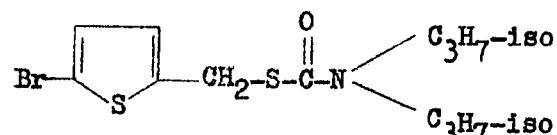
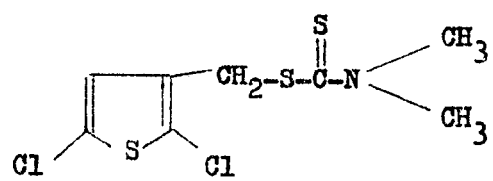
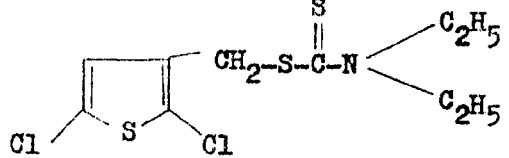
Compuesto	Fórmula	Propiedad física P.e./mm Hg (P.f. °C)
(25)	 <p>Chemical structure of 2-chloro-5-(cyclohexylthio)thiophene: A thiophene ring with a chlorine atom at position 2 and a -CH₂-S-C(=O)-N-cyclohexyl group at position 5.</p>	159-162/0,4
(26)	 <p>Chemical structure of 2-chloro-5-(cycloheptylthio)thiophene: A thiophene ring with a chlorine atom at position 2 and a -CH₂-S-C(=O)-N-cycloheptyl group at position 5.</p>	
(27)	 <p>Chemical structure of 2-bromo-5-(dimethylthio)thiophene: A thiophene ring with a bromine atom at position 2 and a -CH₂-S-C(=S)-N(CH₃)₂ group at position 5.</p>	(65-66)
(28)	 <p>Chemical structure of 2-bromo-5-(diethylthio)thiophene: A thiophene ring with a bromine atom at position 2 and a -CH₂-S-C(=S)-N(C₂H₅)₂ group at position 5.</p>	170-172/0,4
(29)	 <p>Chemical structure of 2-bromo-5-(di-n-propylthio)thiophene: A thiophene ring with a bromine atom at position 2 and a -CH₂-S-C(=S)-N(C₃H_{7-n})₂ group at position 5.</p>	182-183/0,4
(30)	 <p>Chemical structure of 2-bromo-5-(di-isopropylthio)thiophene: A thiophene ring with a bromine atom at position 2 and a -CH₂-S-C(=S)-N(C₃H_{7-iso})₂ group at position 5.</p>	170-173/0,4



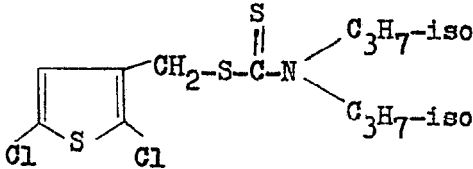
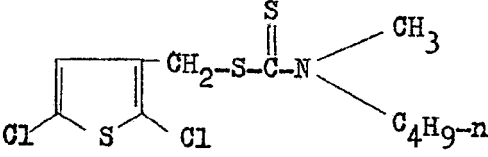
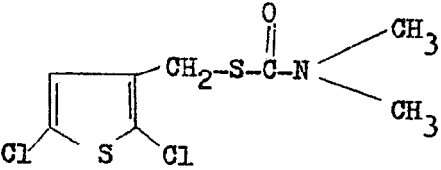
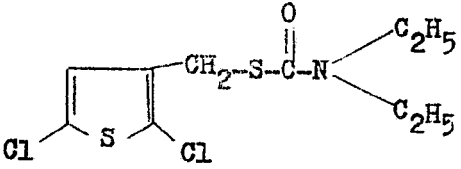
Tabla 1 (Continuación)

Compuesto	Fórmula	Propiedad física P.e./mm Hg (P.f.°C)
(31)		168-175/0,4
(32)		135-139/0,3
(33)		140-145/0,3
(34)		149-152/0,5
(35)		171-172/0,5
(36)		185-186/1

415988



Tabla 1 (Continuación)

Compuesto	Fórmula	Propiedad física P.e./mm Hg (P.f. °C)
(37)		160-165/0,3
(38)		172-173/0,5
(39)		150-153/0,5
(40)		148-142/0,5

EJEMPLO I

15 partes del compuesto (4), 80 partes de una mezcla de tierra de diatomeas y de caolín y 5 partes de Runnox (emulsivo, nombre comercial de Toho Chemicals Co., Ltd) fueron desmenuzadas y mezcladas y entonces elaboradas en una formulación de polvo mojable para su aplicación.



415988

EJEMPLO II

5. 30 partes del compuesto (19), 30 partes de xilano, 30 partes de Kawakasol (producto y nombre comercial de Kawasaki Chemical Industry Co., Ltd.) y 10 partes de Sorpol (emulsivo, nombre comercial de Toho Chemicals Co., Ltd.) fueron mezcladas y agitadas para formar un concentrado emulsionable que se aplicó después de su dilución con agua.

EJEMPLO III

10. 10 partes del compuesto (18), 10 partes de bentonita, 78 partes de zeolita y 2 partes de sulfato de lignina se mezclaron y entonces se agregaron 25 partes de agua. Una vez bien amasada, la masa fué elaborada en gránulos que pasan por una abertura de malla de 0,83 a 0,36 mm, mediante un granulador de extrusión, y los gránulos fueron secados a una temperatura de 40 a 50°C.

EJEMPLO IV

20. 2 partes del compuesto (33) y 98 partes de una mezcla de talco y arcilla fueron desmemuzadas y mezcladas para formar un polvo listo para su aplicación.
- Los nuevos compuestos de la presente invención, comparados con compuestos conocidos de estructuras similares, se caracterizan por su eficacia mejorada como herbicidas, así como por un efecto tóxico bajo para animales de sangre caliente, y por ello son muy útiles.

25. EJEMPLO A

- Ensayo de tratamiento del suelo de pre-brotadura contra malezas en campo acuático.
- Diluyente: 5 partes en peso de acetona o de talco
- Emulsivo: 1 parte en peso de éter benciloxipoliglicólico.
30. 1 parte en peso de compuesto activo y las cantida-



des arriba indicadas de diluyente y de emulsivo fueron mezcladas y elaboradas en una formulación de concentrado emulsionable o de polvo mojable, respectivamente. La formulación fué diluída con agua.

5. Procedimiento de ensayo:

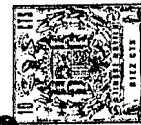
Una plantita de arroz nacida de semilla (variedad Kinman) en el estado de desarrollo de 3 a 4 hojas fué trasplantada en una maceta de Wagner de una superficie de 1/5000 área llena con tierra de campo acuático, bajo condiciones de riego (inundación). Después de que la plantita había echado raíces, semillas de mijo de gallina, de Monochoria y de malezas de hojas anchas fueron sembradas, y juncos fueron transplantados en la maceta.

15. A macetas así preparadas, la preparación de compuesto activo fué aplicada en cantidades de 500, 250 y 125 g de compuesto activo por unidad de superficie de 10 áreas.

20. Al cabo de 4 semanas, el efecto sobre las malezas y la fitotoxicidad para las plantas de arroz fueron evaluados en base a escalas de 0 a 5 como sigue:

Efecto sobre las malezas:

- 5: relación herbicida en comparación con testigo no tratado más de 95 % (malezas muertas)
- 4: relación herbicida en comparación con testigo no tratado más de 80 %
- 25. 3: relación herbicida en comparación con testigo no tratado más de 50 %
- 2: relación herbicida en comparación con testigo no tratado más de 30 %
- 30. 1: relación herbicida en comparación con testigo no tratado más de 10 %



- 0: relación herbicida en comparación con testigo no tratado menos de 10 % (sin efecto)
- 5: relación de fitotoxicidad en comparación con testigo no tratado más de 90 % (daño fatal)
5. 4: relación de fitotoxicidad en comparación con testigo no tratado más de 50 %
- 3: relación de fitotoxicidad en comparación con testigo no tratado más de 30 %
- 2: relación de fitotoxicidad en comparación con testigo no tratado menos de 30 %
10. 1: relación de fitotoxicidad en comparación con testigo no tratado menos de 10 %
- 0: relación de fitotoxicidad en comparación con testigo no tratado 0 % (ninguna fitotoxicidad)
15. Los resultados de los ensayos están demostrados en la Tabla 2.

Tabla 2
Resultados de los ensayos

Com- pues to	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	efecto				fitotoxicidad
		mijo de gallina	junco	Mono- choria	maleza de hojas anchas	plantas de arroz
(1)	500	5	4	4-5	4	0
	250	4-5	3	4	4	0
	125	3	0	3	3	0
(2)	500	5	4	4-5	4	0
	250	4-5	3	4	3-4	0
	125	3	1	3	3	0
(3)	500	5	4	4-5	4	0
	250	3-4	3-4	4	4	0
	125	3	2	3-4	3	0



Tabla 2 (Continuación) **415988**

Resultados de los ensayos

Com pues to	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	efecto				fitotoxicidad plantas de arroz
		mijo de gallina	junco	Mono- choria	maleza de hojas anchas	
(4)	500	5	4-5	4-5	4	0
	250	5	3	4	3-4	0
	125	3	1	4	3	0
(5)	500	5	4	4	4	0
	250	4-5	4	4	3	0
	125	3-4	3	3	2	0
(6)	500	5	4-5	4	4	0
	250	4-5	4	4	3	0
	125	3	3	3	3	0
(7)	500	5	4	4	4-5	0
	250	4	3	4	4	0
	125	3	2	3-4	3	0
(8)	500	5	4-5	5	4-5	0
	250	4	4	4	4	0
	125	3-4	3-4	3	4	0
(9)	500	5	5	5	4-5	0
	250	4-5	4-5	5	4-5	0
	125	3-4	4	4	3-4	0
(10)	500	5	3-4	4	4-5	0
	250	3	3	3	4	0
	125	2	2	3	3	0
(11)	500	5	5	5	5	0
	250	5	4	5	4-5	0
	125	4-5	3	3	3	0
(12)	500	5	5	5	5	0
	250	5	5	5	4-5	0
	125	4-5	4-5	3	3	0
(13)	500	5	5	5	5	0
	250	4-5	4	4-5	4	0
	125	4	3	3	2	0

415988



Tabla 2 (Continuación)

Resultados de los ensayos

Compués to	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	efecto				fitotoxicidad
		mijo de gallina	junco	Mono-choria	maleza de hojas anchas	plantas de arroz
(14)	500	5	4-5	4-5	5	0
	250	4-5	4	4	4	0
	125	4	3	3	3	0
(15)	500	5	4-5	4-5	4	0
	250	4-5	3-4	4	4	0
	125	3-4	3	3	3	0
(16)	500	5	4-5	4	4	0
	250	4	4	3-4	4	0
	125	3	3	3	3	0
(17)	500	5	4	4	4	0
	250	4	3-4	3	4	0
	125	3	3	3	3	0
(18)	500	5	5	5	5	0
	250	5	5	5	5	0
	125	5	4-5	5	5	0
(19)	500	5	5	5	5	0
	250	5	5	5	5	0
	125	5	5	5	5	0
(20)	500	5	5	5	5	0
	250	5	4-5	5	5	0
	125	5	4	4-5	4-5	0
(21)	500	5	5	5	5	0
	250	5	5	4	4-5	0
	125	5	5	4	4	0
(22)	500	5	4-5	5	5	0
	250	5	4	4	4-5	0
	125	5	3	4	4	0



Tabla 2 (Continuación)
Resultados de los ensayos

Com- pues- to	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	efecto				fitotoxicidad
		mijo de gallina	junco	Mono- ohoria	maleza de hojas anchas	plantas de arroz
(23)	500	5	4	4-5	4	0
	250	5	3-4	4	3	0
	125	5	3	3	3	0
(24)	500	5	4-5	4	4	0
	250	5	3-4	3	3-4	0
	125	4	3	2-3	3	0
(25)	500	5	5	5	5	0
	250	5	4-5	4-5	4-5	0
	125	4-5	4	4	4	0
(26)	500	5	5	5	5	0
	250	5	5	5	5	0
	125	5	4-5	4-5	5	0
(27)	500	5	4	5	5	0
	250	4	3-4	4-5	3	0
	125	3-4	3	3	2	0
(28)	500	5	4-5	4-5	5	0
	250	4-5	3-4	4	4	0
	125	3	3	3	3	0
(29)	500	5	4-5	4-5	4-5	0
	250	4	3-4	4	3-4	0
	125	3	3	3	3	0
(30)	500	5	4-5	4-5	4	0
	250	4-5	4	3-4	4	0
	125	3-4	3	3	3	0
(31)	500	5	4	4	4-5	0
	250	3-4	3-4	3-4	4	0
	125	2	3	3	3	0
(32)	500	5	5	5	5	0
	250	5	5	5	5	0
	125	5	4-5	5	5	0



Tabla 2 (Continuación)

Resultados de los ensayos

Com pues to	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	efecto				fitotoxicidad plantas de arroz
		mijo de gallina	junco	Mono- choria	maleza de ho- jas anchas	
(33)	500	5	5	5	5	0
	250	5	5	5	5	0
	125	5	5	5	5	0
(34)	500	5	5	5	5	0
	250	5	4-5	5	5	0
	125	5	4	4-5	4-5	0
(35)	500	5	4	4-5	4	0
	250	4	3	4	3	0
	125	3	3	3	3	0
(36)	500	5	4-5	4-5	4	0
	250	4	4	4	3-4	0
	125	3	3	3-4	3	0
(37)	500	5	4-5	4	4-5	0
	250	4	3-4	3-4	4	0
	125	3-4	3	3	3	0
(38)	550	5	4	4	4	0
	250	3-4	3	3-4	3	0
	125	3	2	3	3	0
(39)	500	5	4-5	5	5	0
	250	5	4	4-5	4-5	0
	125	4-5	3-4	4	4	0
(40)	500	5	5	5	5	0
	250	4-5	4-5	4-5	5	0
	125	4-5	4	4	4-5	0
A (testi- go)	500	5	5	5	5	2-3
	250	5	4	5	4	2
	125	4	3	4	4	1
B (testi- go)	500	5	4	5	4	0
	250	3	2	2	3	0
	125	3	1	1	3	0
lote no tratado	-	0	0	0	0	0



Notas referentes a la Tabla 2.

1. Malezas de hojas anchas: *Rotala indica* y *Lindernia pyxidaria*,
2. A: Patente francesa No. 1.328.112: bencil-N,N-dietiltiocarbamato,
5. 3. B: Solicitud de Patente japonesa publicada No. 43-27347: bencil-N,N-dietiltiocarbamato.

EJEMPLO B

10. Ensayo contra malezas acuáticas con tratamiento del suelo de post-brotadura bajo condiciones de riego (ensayo en marcos de hormigón).

En un marco de hormigón de 50 cm de largo, 50 cm de ancho y 30 cm de profundidad, se colocaron sucesivas capas como sigue: piedras de conglomerado (capa de 3 cm), entonces arena (capa de 3 cm), entonces tierra de campo acuático (capa de 5 cm). Estas capas fueron apretadas bien. Entonces fueron cubiertas con 5 cm de tierra cribada de campo acuático y con tierra de campo acuático conteniendo semillas de mijo de gallina, *Monochoria* y malezas de hojas anchas y fragmentos de juncos. Dos plantitas nacidas de semillas de arroz acuático (variedad Kinman) en el estado de desarrollo de 3 a 4 hojas fueron transplantadas en cada marco.

15. Al cabo de 10 a 15 días a contar del trasplante, cuando el mijo de gallina había alcanzado el estado de desarrollo de 2 a 3 hojas, los compuestos de la presente invención elaborados en la misma forma que en el Ejemplo A, fueron aplicados por inyección en el agua. El agua fué reducida durante 2 días por una cantidad de 3 cm por día inmediatamente después de la inyección y entonces fué mantenida bajo condiciones de inundación de 4 cm de profundidad. Al cabo de
- 20.
- 25.
- 30.

30 días a contar de la inyección, el efecto herbicida sobre las malezas y la fitotoxicidad para las plantas de arroz fueron evaluados en base a escalas similares a las del Ejemplo A.

5. Los resultados de los ensayos están demostrados en la Tabla 3.

Tabla 3
Resultados de los ensayos

Com- pues- to	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	efecto				fitotoxicidad
		mijo de gallina	junco	Mono- choria	maleza de hojas anchas	plantas de arroz
(11)	500	5	4-5	5	5	0
	250	4-5	4	4-5	4	0
	125	4	3	3	3	0
(12)	500	5	5	5	5	0
	250	4-5	4	4-5	4	0
	125	4	4	3	4	0
(18)	500	5	5	5	5	0
	250	5	4-5	5	5	0
	125	5	4	4	0	0
(19)	500	5	5	5	5	0
	250	5	4-5	5	5	0
	125	5	4-5	5	5	0
(20)	500	5	5	5	5	0
	250	5	4	3-4	4	0
	125	4	3	3	4	0
(21)	500	5	5	5	5	0
	250	5	4-5	3	4	0
	125	4-5	4-5	3	3	0
(22)	500	5	5	4-5	4-5	0
	250	4-5	4	4	3-4	0
	125	4	3	3	3	0



Tabla 3 (Continuación)
Resultados de los ensayos

Com- pues- to	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	efecto				fitotoxicidad plantas de arroz
		mijo de gallina	junco	Mono- choria	maleza de hojas anchas	
(23)	500	4	3-4	4	3-4	0 0 0
	250	3	3	3	2	
	125	3	2	2	2	
(24)	500	5	4	4	3-4	0 0 0
	250	4	3	2	3	
	125	3	3	2	1	
(25)	500	5	4-5	4	4	0 0 0
	250	4-5	3-4	3	3	
	125	4	3	3	3	
(26)	500	5	4-5	5	5	0 0 0
	250	5	4	4-5	4	
	125	4	4	4	3	
(32)	500	5	5	5	5	0 0 0
	250	5	4-5	5	5	
	125	5	4	5	5	
(33)	500	5	5	5	5	0 0 0
	250	5	4-5	5	5	
	125	5	4-5	5	5	
(34)	500	5	5	5	5	0 0 0
	250	5	4	3-4	4	
	125	4	3	3	4	
(39)	500	5	4-5	5	5	0 0 0
	250	4	3-4	5	4-5	
	125	3	3	3	3	
(40)	500	5	5	5	5	0 0 0
	250	4	4	4	4	
	125	3	3	3	3	

415988

- 29 -

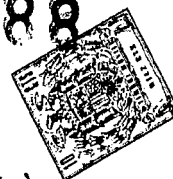


Tabla 3 (Continuación)
Resultados de los ensayos

Com- pues- to	Contenido de ingr. activo (g/10 áreas)	efecto				fitotoxici- dad
		mijo de gallina	junco	Mono- choria	maleza de hojas anchas	plantas de arroz
A (testi- go)	500	5	4	4-5	5	2
	250	3	3-4	4-5	5	2
	125	3	3	3	4	1
lote no tra- tado	-	0	0	0	0	0

Notas referentes a la Tabla 3.

1. Malezas de hojas anchas: *Rotala indica* y *Lindernia Pyxidaria*.
2. A: Patente francesa No. 1.328.112
5. Bencil-N,N-dietiltiolcarbamato

EJEMPLO C

Ensayo contra varias plantas con tratamiento del suelo

Procedimiento de ensayo:

- Semillas de las plantas de ensayo fueron sembra-
das en macetas de 20 x 30 cm y, al cabo de 24 horas, la
misma mezcla que en el Ejemplo A fué rociada sobre la tierra
en una cantidad de 20, 10, 5, 2,5 ó 1,25 kg/ha. Al cabo de
3 semanas a contar de la rociada, se evaluó el grado de
daño sobre una escala de 0 a 5, como sigue:
10. Toxicidad:
 - 0: ninguna toxicidad,
 - 1: ligero daño o crecimiento ligeramente lento,
 - 2: grave daño o crecimiento bastante lento,
 - 3: daño notable,
 20. 4: destrucción parcial de la planta después de la bro-

415988

- 30 -



415988

tadura o relación de brotación de tan solo un 25 %,

5: destrucción o sin brotación.

Los resultados de los ensayos están demostrados en la Tabla 4.

Tabla 4

Resultados de los ensayos

Compuesto activo	Concentración del compuesto activo (kg/ha)	trigo	cebada	arroz	algodón	maíz	repollo	mijo de gallina	verjo laga	pata de ganso	pat-plina	ama-ranto
(19)	20	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5
	10	1-2	2	1-2	2	2	2	5	5	5	5	5
	5	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	2,5	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	1,25	0	0	0	0	0	0	5	4-5	4	4-5	4-5
	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	1-2	2	3	2	2	1-2	5	5	5	5	5
	5	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	2,5	0	0	0	0	0	0	4	4	4	4	4
	1,25	0	0	0	0	0	0	3	2	2	2	2

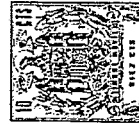
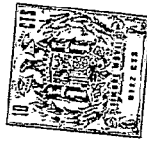
tadura o relación de brotadura de tan solo un 25 %,
5: destrucción o sin brotadura.

Los resultados de los ensayos están demostrados
en la Tabla 4.

T a b l a 4

Resultados de los ensayos

Compuesto activo	Concentración del compuesto activo (kg/ha)	trigo	cebada	arroz	algodón	maíz
(19)	20	4	4	4	4	4
	10	1-2	2	1-2	2	2
	5	0	0	0	0	0
	2,5	0	0	0	0	0
	1,25	0	0	0	0	0
	20	5	5	5	5	5
	10	1-2	2	3	2	2
	5	0	0	0	0	0
	2,5	0	0	0	0	0
	1,25	0	0	0	0	0



415988

maiz	repollo	mijo de gallina	verjo laga	pata de ganso	pam-plina	ama-ranto
4 2 0 0 0	4 2 0 0 0	5 5 5 5 5	5 5 5 5 4-5	5 5 5 5 4-5	5 5 5 5 4	5 5 5 5 4-5
5 2 0 0 0	5 1-2 0 0 0	5 5 4 3 2	5 5 5 4 2	5 5 5 4 2	5 5 5 4 2	5 5 5 4 2

415988^{- 31 -}



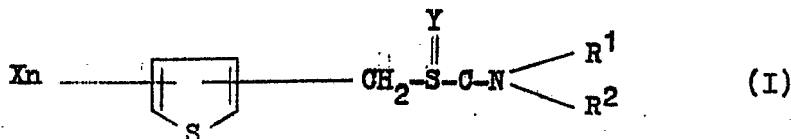
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas

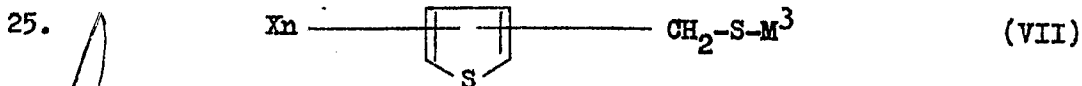
5. son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Japón con el nº Sho 45-8584 de 2 de febrero de 1.970,

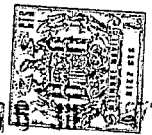
10. acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR TIENIL-TIOL-(TIONO)-CARBAMATOS HERBICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para preparar tienil-tiol-(tiono)-carbamatos herbicidas, de fórmula general:

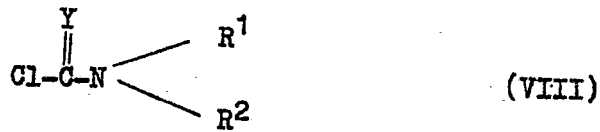


en la cual X es halógeno, Y es oxígeno o azufre, R¹ y R² que pueden ser iguales o distintos, representan alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, bencilo, cicloalquilo o arilo o, conjuntamente con el nitrógeno forman un radical heterocíclico con 5, 6 ó 7 miembros de anillos, y n es uno de los números 0, 1 y 2; caracterizado porque se hace reaccionar un tienilmetil-mercaptano de fórmula general:





con un cloruro de carbamilo de fórmula general:



en donde X, n, Y, R¹ y R² se definen como anteriormente y M³ es hidrógeno, un metal alcalino o amonio, en presencia de un disolvente orgánico inerte y de un agente aceptor de ácido.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente orgánico inerte se emplean hidrocarburos alifáticos o aromáticos en caso dado halogenados, tales como bencina, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno o clorobenceno, éteres tales como dioxano o tetrahidrofurano, alcoholes de bajo punto de ebullición, tales como metanol, etanol o iso-propanol, y cetonales tales como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona o metilisobutilcetona, o un nitrilo alifático, tal como acetonitrilo o propionitrilo.

10.

15.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente aceptor de ácido se emplea preferentemente carbonato o hidróxido de sodio o potasio.

20.

4.- Procedimiento para preparar tienil-tiol-(tiono)-carbamatos herbicidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

25.

16 JUN. 1973

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

B

L. GOMEZ ACEGO Y MODUÑO
P. de Alameda La Gesta Fernández

[Handwritten signature]