

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	445.173	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	Ser.No. 550.069		14 de febrero de 1.975		EE.UU. de A.
	C.I.P. 627.986		3 de noviembre de 1.975		"

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D/A01N		

64	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para preparar oxazolidinas y tiazolidinas.

71	SOLICITANTE (S)
	STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Westport, Connecticut 06880, EE.UU. de A.

72	INVENTOR (ES)
	Eugene Gordon Teach.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

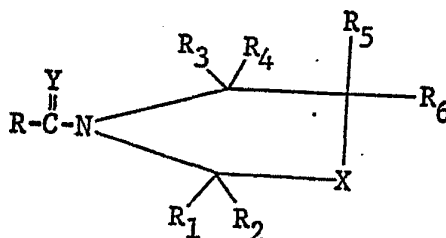
A pesar de que gran cantidad de herbicidas son inmediatamente tóxicos para un gran número de hierbajos, es sabido que el efecto de muchos herbicidas sobre importantes cultivos de plantas es o bien no selectivo o bien no es adecuadamente selectivo. De este modo, muchos herbicidas no sólo dañan a los hierbajos a controlar sino que, en un grado mayor o menor, producen daños también sobre las plantas de cultivo deseables. Esto es particularmente cierto para muchos compuestos herbicidas que han sido utilizados comercialmente con éxito y que se pueden encontrar en el comercio. Estos herbicidas incluyen tipos tales como triazinas, derivados de urea, acetanilidas halogenadas, carbamatos, tiocarbamatos y similares. Algunos ejemplos de estos compuestos se describen en las patentes usa números 2.913.327, 3.037,853, 3.175.897, 3.185.720, 3.198.786 y 3.582.314.

El efecto secundario de perjudicar una cosecha de cultivo por la presencia de diversos herbicidas, es particularmente inconveniente y desafortunado. Cuando se utilizan en las cantidades recomendadas, en la tierra, para controlar hierbajos e hierbas de hoja ancha, se produce con frecuencia una seria malformación o achicamiento de las plantas de la cosecha. Este crecimiento anormal de las plantas de la cosecha se traduce en una pérdida de rendimiento en la cosecha misma. En consecuencia, se sigue investigando para obtener buenos herbicidas selectivos.

Se han descrito otras investigaciones anteriores destinadas a salvar este problema. El tratamiento de las semillas de cosechas con ciertos agentes antagonísticos "hormonales" antes de llevar a cabo el plantado, ya se ha descrito; vease las patentes USA números 3.131.509 y 3.564.768. Los agentes protec

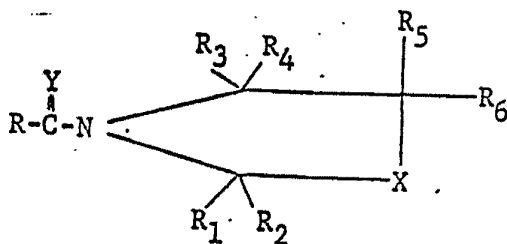
tores, asó como el herbicida, en estos procesos anteriores son grandemente específicos para ciertas plantas de cultivo o en la naturaleza de los agentes antagonistas. Los agentes antagonistas anteriores no han tenido un éxito notable. Dichas patentes ejemplifican y describen de forma específica el tratamiento de semillas, utilizando compuestos de una clase química diferente, no sugestiva de la presente invención.

Se ha descubierto que las plantas de cosecha cultivadas pueden protegerse contra los daños producidos por herbicidas de tipo tiocarbamato y por herbicidas de acetanilidas halogenadas, solos o en mezcla o combinación con otros compuestos. En adición, y según otro efecto, la tolerancia de las plantas a estos herbicidas puede aumentarse sustancialmente añadiendo a la tierra un compuesto antídoto de la siguiente fórmula:



en la que X e Y son independientemente oxígeno o azufre; R es haloalquilo o cloroalqueno; R₁ es hidrógeno, alquilo inferior, fenilo, naftilo, fenilo sustituido en donde los sustituyentes son monofluor, mono- ó di-cloro, nitro, metilo, metoxi o hidroxilo; R₂ es hidrógeno o alquilo inferior; R₃ es hidrógeno o alquilo inferior; R₄ es hidrógeno, alquilo inferior, hidroximetilo, N-metilcarbamoiloximetilo o dicloroacetoximetilo; R₅ es hidrógeno, alquilo inferior o fenilo; y R₆ es hidrógeno; a condición de que al menos uno de R₁ ó R₅ sea fenilo, fenilo sustituido o naftilo.

Algunos de los compuestos aquí descritos se consideran nuevas composiciones y corresponden a la siguiente fórmula:



5 en la que X e Y son independientemente oxígeno o azufre; R es haloalquilo o cloroalqueno; R₁ es hidrógeno, alquilo inferior o fenilo; R₂ es hidrógeno o alquilo inferior; R₃ es hidrógeno o alquilo inferior; R₄ es hidrógeno o alquilo inferior; R₅ es fenilo; y R₆ es hidrógeno.

10 En la descripción anterior, se incluyen las siguientes modalidades para los diversos grupos sustituyentes: Para R, haloalquilo incluye preferiblemente aquellos miembros que contienen de 1 a 6 átomos de carbono, inclusive, tanto de configuración de cadena recta como ramificada, y el término

15 "halo" incluye cloro y bromo como mono, di, tri y tetra sustituciones. Como ejemplos de la porción alquilo dentro de la modalidad preferida, son los siguientes: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, 1,1-dimetilbutilo, amilo, isoamilo, n-hexilo e isohexilo. Para R, cloroalqueno

20 incluye preferiblemente aquellos miembros que contienen de 2 a 4 átomos de carbono y al menos un doble enlace oléfinico y los sustituyentes cloro están presentes como mono-, di, tri o tetra-sustituciones, tal como triclorovinilo. Para R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅, alquilo inferior en cada caso incluye preferiblemente aquellos miembros que contienen de 1 a 4 átomos de

25 carbono, inclusive, de configuración de cadena recta o ramificada, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo,

n-butilo, sec-butilo, terc-butilo y similares.

Según otra alternativa, los compuestos de esta invención pueden interferir con la adición herbicida normal de los herbicidas de tipo tiocarbamato y otros herbicidas, para hacerlos selectivos en su acción. Cualquiera que sea el modo de acción presente, el correspondiente efecto beneficioso y deseable, consiste en el efecto herbicida continuo del tiocarbamato con la consiguiente disminución del efecto herbicida sobre las especies de cosechas deseadas. Esta ventaja y utilidad puede ser más evidente a continuación.

Por consiguiente, los términos "antídoto herbicida" o "cantidad antidotal", intenta describir aquel efecto que tiende a contrarrestar la respuesta herbicida perjudicial normal que de otro modo produciría el herbicida. El que se pueda denominar un remedio, interferencia, protección, antagonista o similar, dependerá del modo exacto de acción. El modo de acción es variable, pero el efecto que es deseable, es el resultado del método de tratamiento de la semilla, tierra o surco en donde se planta la cosecha. Hasta el presente, no se han descrito sistemas que hayan sido satisfactorios para esta finalidad.

Los compuestos de esta invención representados por la fórmula anterior pueden prepararse por diversos procedimientos diferentes en función de los materiales de partida.

Los intermediarios oxazolidina y tiazolidina se preparan por condensación del amino alcohol o mercaptan con un aldehído o cetona adecuada, en benceno hirviendo, con separación continua de agua. Este método se describe por Bergmann et al., JACS 75 358 (1953). Normalmente, los intermediarios oxazolidina y tiazolidina son lo suficientemente puros para emplearse directamente sin ulterior purificación. Partes alicuotas de estas soluciones se usan luego para preparar los compuestos de esta invención.

Los compuestos que tienen una sustitución 3-tioacilo se pueden preparar a partir de los correspondientes analogos oxigenados, tal como tratamiento con P_2S_5 en benceno a reflujo.

El intermediario adecuado se hace reaccionar con un cloruro de ácido en presencia de un aceptor de cloruro de hidrógeno, tal como trietilamina, para preparar el compuesto deseado. Los métodos de elaboración y purificación implican procesos convencionales de extracción, destilación o cristalización.

Los compuestos de la presente invención y su preparación se ilustran de modo más particular en los siguientes ejemplos. Después de los ejemplos específicos de preparación, se proporciona una tabla de compuestos preparados según los procedimientos aquí descritos. Han sido asignados números a los compuestos que se utilizan para su identificación por toda esta memoria descriptiva.

EJEMPLO I

Preparación de 2-m-nitrofenil-3-dicloroacetiloxazolidina.

Se disuelven 5,8 g de 2-m-nitrofeniloxazolidina en 50 ml de cloruro de metileno conteniendo 3,5 g de trietil-

amina. Se añaden gota a gota 4,4 g de cloruro de dicloroacetilo con agitación al matraz de reacción y se enfría en un baño de agua a temperatura ambiente. Una vez terminada la adición, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante unos 30 minutos, se lava con agua, se separa y se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se separa bajo vacío. Se obtiene un rendimiento de 8,6 g del compuesto del título, $n_D^{30} = 1,5590$.

EJEMPLO II

Preparación de 2-etil-3-dicloroacetil-5-feniloxazolidina.

Se diluyen 21,3 ml de una solución conteniendo 5,3 g de 2-etil-5-feniloxazolidina con 25 ml de benceno y se añaden 3,1 g de trietilamina. La mezcla se enfría en un baño de agua a temperatura ambiente y se añaden por gotas 4,4 g de cloruro de dicloroacetilo con agitación. La agitación se continúa durante unos 30 minutos después de terminarse la adición. La solución se lava con agua, se separa, se seca sobre sulfato de magnesio y se separa bajo vacío. Se obtiene un rendimiento de 8,7 g del compuesto del título, un aceite, $n_D^{30} = 1,5600$.

EJEMPLO III

Preparación de 2,2-dimetil-3-dicloroacetil-5-feniloxazolidina

Se disuelven 100 g de 1-fenil-2-aminoetanol en 250 ml de benceno y se añaden 45 g de acetona. La mezcla se calienta a reflujo durante varias horas mientras se separan unos 15 ml de agua con un aparato Dean-Stark modificado. La mezcla se enfría y se añaden 75 ml de trietilamina, seguido por 108 g de cloruro de dicloroacetilo añadidos por gotas con agitación y enfriamiento en un baño de agua a temperatura ambiente. La solución se deja reposar después de terminarse la adición, se lava con agua, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se separa en vacío. El aceite espeso,

170 g de peso, cristaliza tras el reposo, y se tritura con éter seco para dar 132 g del compuesto del título, un sólido blanco, p.f.: 99,5-100,5°C.

EJEMPLO IV

5 Preparación de 2- α -naftil-3-cloroacetiloxazolidina.

Se combinan 19,9 ml de una solución bencénica conteniendo 5 g de 2- α -naftiloxazolidina con 50 ml de benceno y 2,8 g de cloruro de cloroacetilo. Se añaden 2,6 g de trietilamina, gota a gota, con agitación, en un baño de hielo. La
10 mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos después de terminarse la adición, se lava con agua, se separa y se seca sobre sulfato de magnesio. El disolvente se separa bajo vacío. Se obtiene un rendimiento de 6,7 g de un aceite, el compuesto del título, $N_D^{30} = 1,6030$.

15 EJEMPLO V

Preparación de 2-fenil-3-cloroacetil-4,4-dimetiloxazolidina.

Se mezclan 21,3 ml de una solución bencénica que contiene 5,3 g de 2-fenil-4,4-dimetiloxazolidina, con 50 ml de benceno y 3,4 g de cloruro de cloroacetilo. A esta solución
20 se añaden 3,1 g de trietilamina, por gotas, con agitación en un baño de hielo. La mezcla se agita durante unos 30 minutos después de terminarse la adición y se lava con agua, se separa y se seca sobre sulfato de magnesio y se separa el disolvente. Se obtiene un rendimiento de 6,5 g de un aceite, el compuesto
25 del título, $N_D^{30} = 1,5364$.

EJEMPLO VI

Preparación de 2-fenil-3-dicloroacetiltiazolidina.

Se disuelven 5 g de 2-feniltiazolidina en 50 ml de acetona, se añaden 3,1 g de trietilamina y la mezcla se agita
30 en un baño de agua a temperatura ambiente, mientras se añaden

por gotas 4,4 g de cloruro de dicloroacetilo. La mezcla se deja reposar durante unos 30 minutos y se vierte luego en agua, se extracta con cloruro de metileno, se separa, se seca sobre sulfato de magnesio y el disolvente se separa bajo vacío. Se obtiene un rendimiento de 7,3 g de un aceite, el compuesto del título, $n_D^{30} = 1,5836$.

EJEMPLO VII

Preparación de 2-m-clorofenil-3-dicloroacetiltiazolidina.

Se disuelven 5 g de 2-m-clorofeniltiazolidina en 50 ml de benceno y 2,6 g de trietilamina y la mezcla se agita en un baño de agua a temperatura ambiente, mientras se añaden por gotas 3,7 g de cloruro de dicloroacetilo. Después de reposar durante unos 30 minutos, la mezcla se lava con agua, se separa y se seca sobre sulfato de magnesio y el benceno se separa bajo vacío. Se obtiene un rendimiento de 7,2 g de un aceite, el compuesto del título, $n_D^{30} = 1,5805$.

EJEMPLO VIII

Preparación de 2-(2',6'-diclorofenil)-3-cloroacetiltiazolidina

Se combinan 23,5 ml de una solución bencénica que contiene 5,9 g de 2-(2',6'-diclorofenil)tiazolidina, con 25 ml de benceno y 2,8 g de cloruro de cloroacetilo y la mezcla se agita en un baño de hielo, mientras se añaden por gotas 2,6 g de trietilamina. Después de reposar durante unos 30 minutos, la mezcla se lava con agua, se separa, se seca sobre sulfato de magnesio y se separa el benceno bajo vacío. Se obtiene un rendimiento de 8 g de un aceite, el compuesto del título, $n_D^{30} = 1,6041$.

EJEMPLO IX

Preparación de 3-(3-bromopropionil)-5-feniloxazolidina.

Se mezclan 4,5 g de 5-feniloxazolidina contenida en

44,7 g de solución bencénica, con 3,1 g de trietilamina y se agita en un baño de agua a temperatura ambiente, mientras se añaden por gotas 5,2 g de cloruro de 3-bromopropionilo. Después de reposar durante unos 30 minutos, la solución se lava con agua, se separa, se seca sobre sulfato de magnesio y el disolvente se separa bajo vacío. Se obtiene un rendimiento de 6 g de un aceite, el compuesto del título, $n_D^{30} = 1,5591$.

EJEMPLO X

Preparación de 2,2,4-trimetil-3-dicloroacetil-5-feniloxazolidina

Se mezclan 23 ml de una solución bencénica que contiene 5,7 g de 2,2,4-trimetil-5-feniloxazolidina, con 25 ml de benceno y 3,1 g de trietilamina y se separa a temperatura ambiente, mientras se añaden por gotas 4,4 g de cloruro de dicloroacetilo. Después de reposar durante unos 30 minutos, la mezcla se lava con agua, se separa, se seca sobre sulfato de magnesio y se separa bajo vacío. El producto cristalizado se extrae con éter y se precipita con pentano. Se obtienen 3,9 g de un sólido, el compuesto del título, p.f. 126°C.

EJEMPLO XI

Preparación de 2-p-clorofenil-3-dicloroacetiloxazolidina.

Se mezclan 22 ml de una solución bencénica que contiene 5,5 g de 2-p-clorofeniloxazolidina, con 25 ml de benceno y 3,1 g de trietilamina y se agita a temperatura ambiente, mientras se añade por gotas 4,4 g de cloruro de dicloroacetilo. La mezcla se deja reposar durante unos 30 minutos, se lava con agua, se separa, se seca sobre sulfato de magnesio y se separa a continuación. Se obtiene un rendimiento de 8,4 g de un aceite, el compuesto del título, $n_D^{30} = 1,5668$.

EJEMPLO XII

Preparación de 2,5-difenil-3-(2,3-dibromopropionil)oxazolidina.

5 Se disuelven 4,5 g de 2,5-difeniloxazolidina en 50 ml de cloruro de metileno y se añaden 5 g de cloruro de 2,3-dibromopropionilo y la mezcla se agita en un baño de hielo, mientras se añaden por gotas 2,1 g de trietilamina. Después de reposar durante unos 30 minutos, la mezcla se lava con agua, se separa y se seca sobre sulfato de magnesio y se separa bajo vacío. Se obtiene un rendimiento de 7,1 g de un aceite, el compuesto del título, $n_D^{30} = 1,5734$.

10 A continuación se ofrece una tabla de los compuestos que pueden prepararse según el procedimiento de la invención anteriormente indicado. A los compuestos han sido asignados números que se emplean para su identificación a través de todo el resto de la memoria.

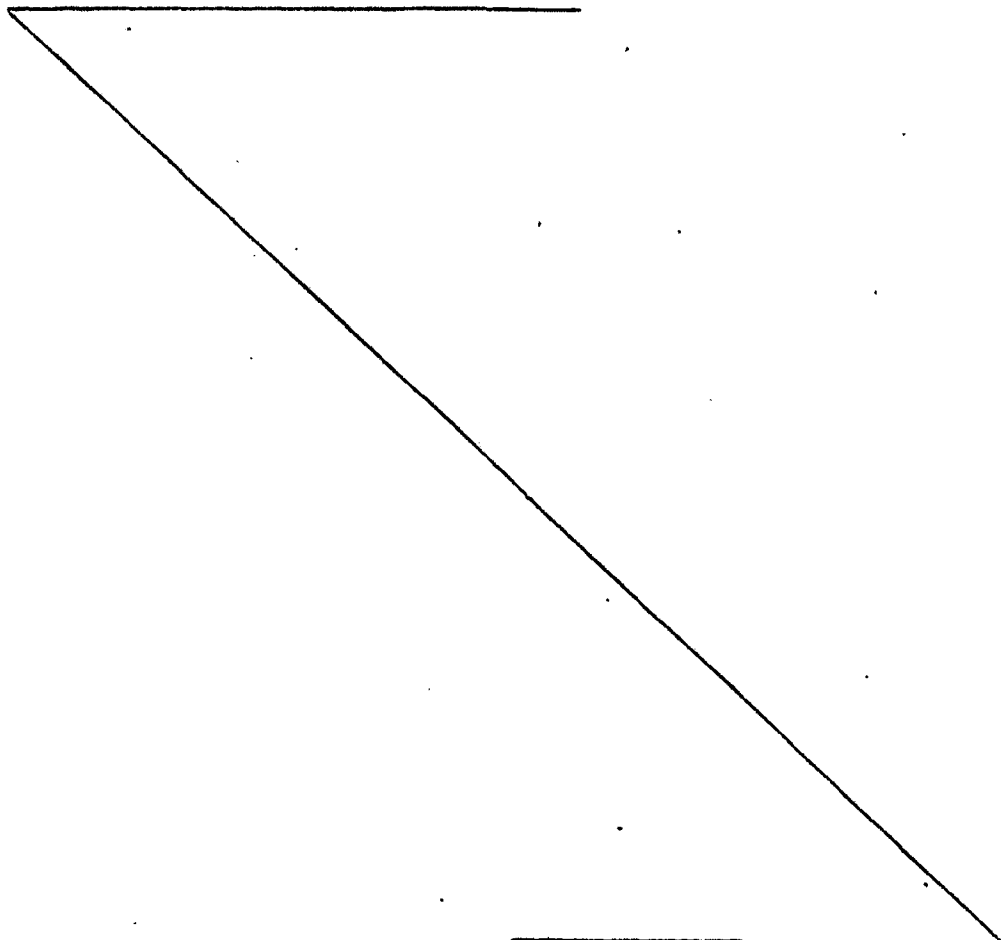
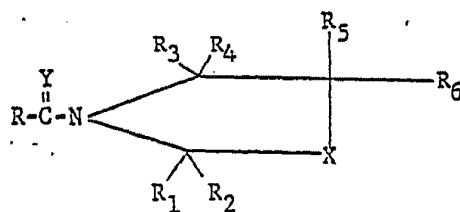


TABLE I



Compuesto Número	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X	Y	P.F. 6 N _D ³⁰
1	CHCl ₂	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5590
2	CHCl ₂	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	O	1,5448
3	CH ₂ Cl	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	O	1,5484
4	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5490
5	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5398
6	CHBrCH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5490
7	CCl ₂ -CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5301
8	CHBr ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5808
9	CHBrCH ₂ Br	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5712
10	CCl=CCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5615
11	CHCl ₂	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5550
12	CCl ₃	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5475
13	CH ₂ Cl	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5590
14	CH ₂ Br	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5720
15	CHBrCH ₃	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5590
16	CHBr ₂	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5833
17	CHBrCH ₂ Br	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5718
18	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	O	1,5353
19	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	O	1,5310
20	CHCl ₂	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5600
21	CCl ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5455
22	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5438
23	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5450
24	CHCl ₂	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5440
25	CCl ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5430
26	CHBrCH ₂ Br	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5627
27	CCl ₂ CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5370
28	CH ₂ Cl	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5600
29	CH ₂ Cl	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5570
30	CHCl ₂	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5557

ELA I (continuación)

- 12 -





Compuesto Número	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X	Y	P.F. 6- N _D ³⁰
31	CCl ₃	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5479
32	CCl ₂ CH ₃	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5380
33	CHBrCH ₂ Br	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5688
34	CH ₂ Cl		H	H	H	H	H	O	O	1,6030
35	CHCl ₂		H	H	H	H	H	O	O	1,5980
36	CCl ₃		H	H	H	H	H	O	O	1,5132
37	CCl ₂ CH ₃		H	H	H	H	H	O	O	1,5921
38	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	O	1,5486
39	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	O	1,5423
40	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	O	1,5376
41	CCl ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	O	1,5530
42	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	O	1,5364
43	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	O	1,5343
44	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	O	1,5310
45	CCl ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	O	1,5213
46	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	1,5804
47	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	1,5836
48	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	1,5950
49	CCl ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	1,5798
50	CH ₂ CH ₂ Br	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	1,5983
51	CHBrCH ₂ Br	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	110-112
52	CH ₂ Cl	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5925
53	CHCl ₂	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5805
54	CCl ₃	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5940
55	CCl ₂ CH ₃	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5850
56	CH ₂ CH ₂ Br	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5931
57	CHBrCH ₂ Br	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,6038
58	CH ₂ CH ₂ Cl	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5920
59	CH ₂ Cl	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	O	O	1,5748
60	CHCl ₂	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	O	O	1,5663
61	CCl ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	O	O	1,5613
62	CCl ₂ CH ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	O	O	1,5530

TABLA I (continuación)

Compuesto Número	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X	Y	P.F. ó N _D ³⁰
63	CH ₂ Cl	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	S	0	1,6041
64	CHCl ₂	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	S	0	1,6038
65	CCl ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	S	0	1,5962
66	CCl ₂ CH ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	S	0	1,5908
67	CH ₂ Cl	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	0	1,5640
68	CHCl ₂	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	0	1,5593
69	CCl ₃	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	0	1,5558
70	CHBr-CH ₂ Br	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	0	1,5738
71	CCl ₂ CH ₃	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	0	1,5433
72	CH ₂ -CH ₂ Br	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	0	1,5591
73	CHCl ₂	m-OH-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	0	sólido céreo
74	CCl ₂ CH ₃	m-OH-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	0	1,5453
75	CHCl ₂	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	0	1,6008
76	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	S	0	1,5352
77	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H	H	S	0	1,5366
78	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	O	0	1,5021
79	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	O	0	126°C.
80	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	O	0	1,5080
81	CH ₂ BrCH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	O	0	1,5051
82	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	O	0	1,5450
83	CH ₂ Cl	o-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	0	1,5578
84	CHCl ₂	o-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	0	1,5595
85	CH ₂ BrCHBr	o-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	0	1,5794
86	CH ₂ Cl	p-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	0	1,5688
87	CHCl ₂	p-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	0	1,5668
88	CH ₂ BrCHBr	p-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	0	1,5814
89	CCl ₂ =CCl	p-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	0	1,5754
90	CCl ₂ =CCl	m-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	0	1,6008
91	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	0	1,5653
92	CH ₂ BrCHBr	C ₆ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	0	1,5734
93	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	0	1,5723
94	CHCl ₂	3,4-di-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	0	1,5600
95	Cl ₂ CH	p-φ-OCH ₃	H	H	H	H	H	S	0	1,5740
96	Cl ₂ CH	o-Cl-φ	H	H	H	H	H	S	0	97-102°C.
97	Cl ₂ CH	m-F-φ	H	H	H	H	H	S	0	1,5650
98	Cl ₂ CH	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OH	H	φ	H	O	0	1,5190
99	Cl ₂ CH	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCNHCH ₃	H	φ	H	O	0	1,5070
100	Cl ₂ CH	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCCHCl ₂	H	φ	H	O	0	1,5180
101	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OH	H	φ	H	O	0	1,5182
102	CHCl ₂	m-Clφ	H	CH ₃	H	CH ₃	H	O	0	1,5243
103	CH ₂ BrCHBr	m-Clφ	H	CH ₃	H	CH ₃	H	O	0	1,5406

Otros ejemplos de compuestos que caen dentro de la fórmula genérica aquí presentada y que pueden prepararse por el procedimiento de la invención, son los siguientes:

	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>R₆</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>
5	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	S
	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	S
	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	S
	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	S
	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	S
10	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	S
	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	S
	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	S
	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	S
	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	S	S
15	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	S	S
	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	S	S
	CH ₂ BrCHBr	m-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃	H	O	S
	CH ₂ BrCHBr	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	S	S
	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	S
20	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	S	S

Los herbicidas indicados en las tablas se emplean en proporciones que producen un control herbicida eficaz de la vegetación indeseable. Las proporciones usadas en esta in

vención produce resultados representativos dentro de las cantidades recomendadas indicadas por el fabricante. Por consiguiente, el control de hierbajos en cada caso es aceptable comercialmente dentro de la cantidad deseada o recomendada.

5 Resulta evidente que las clases de agentes herbicidas descritos e ilustrados en esta invención se caracterizan como unos herbicidas eficaces que exhiben tal actividad. El grado de esta actividad herbicida varía entre los compuestos específicos y entre las combinaciones de compuestos específicos dentro de las clases. Similarmente, el grado de actividad varía, en cierto grado, entre las especies de plantas a las cuales pueden aplicarse un compuesto herbicida específico o una combinación de los mismos. De este modo, puede realizarse la selección de un compuesto o combinación herbicida específica para controlar especies de plantas indeseables de forma fácil. Dentro de la presente invención, se puede conseguir el evitar daños a especies de cosechas deseadas, en presencia de un compuesto o combinación herbicida específica. No intenta la presente invención que las especies de plantas beneficiosas que pueden ser protegidas por este método queden limitadas por las cosechas específicas usadas en los ejemplos.

15 El compuesto herbicida empleado en la utilidad de esta invención, es un herbicida activo de tiocarbamato de tipo general. Es decir, es un miembro de la clase de compuestos herbicidamente activos, eficaces contra una amplia gama de especies de plantas, sin discriminación entre especies deseables e indeseables. El método de control de vegetación comprende aplicar una cantidad herbicidamente eficaz del compuesto herbicida aquí descrito al área o lugar de la planta en donde se desea realizar el control. Las composiciones indicadas en esta invención inclu

yen aquellas en donde el compuesto herbicida activo preferido se selecciona del grupo consistente en:

EPTC,

S-etil-diisobutiltiocarbamato,

5 S-propil-dipropiltiocarbamato,

S-2,3,3-tricloroalil-diisopropiltiocarbamato,

S-etil-ciclohexil-etiltiocarbamato,

2-cloro-2',6'-dietil-N-(metoximetil)acetanilida,

S-etil-hexahidro-1H-azepina-1-carbotioato,

10 2-cloro-N-isopropilacetanilida,

N,N-dialil-2-cloroacetamida,

S-4-clorobencil-dietil-tiocarbamato,

2-cloro-4,6-bis(etilamino)-3-triazina,

15 2-(4-cloro-6-etilamina-s-triazina-2-il-amino)-2-metilpropionitrilo,

2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina,

2-cloro-4-ciclopropilamino-6-isopropilamino-s-triazina,

ácido 2,4-diclorofenoxiacético, sus ésteres y sales,

3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, y

20 combinaciones de los anteriores."

Un herbicida tal y como aquí se emplea, significa un compuesto que controla o modifica el crecimiento de la vegetación o de las plantas. Dichos efectos de control o modificación incluyen todas las desviaciones del desarrollo natural, por ejemplo, destrucción, retraso, defoliación, desecación, regulación, achicamiento, estimulación y similares. Por el término "plantas" se quiere dar a entender semillas germinantes, germinaciones brotadas y vegetación establecida, incluyendo las raíces y aquellas porciones que se encuentran fuera de la tierra.

Procedimientos de evaluación

Se llenan planos a emplear para el crecimiento de cosechas y especies de hierbajos, con tierra de arena arcillosa. Las soluciones madre de herbicidas y antidotos se preparan como sigue:

A. Herbicida: En 1.000 ml de agua se diluyen 6,25 g de 2-cloro-2',6'-diethyl-N-(metoximetil)acetanilida (LASSO 4E). Se aplica 100 ml de esta solución usando una mesa de pulverización lineal, de modo que se aplique el equivalente de 2,2 kg/Ha de LASSO en 74,40 litros de agua por hectarea a cada plano.

B. Antídoto: De cada candidato se disuelven 95 mg en 15 ml de acetona con 1% de Tween 20[®] (monolaurato de polioxietilensorbitan) de modo que 1,5 ml sea igual a 5,5 kg/Ha por plano (basado en media area superficial de un plano).

Mezclas de tanque PES y PPI

Aplicación en surcos del antídoto empleado en las soluciones madre anteriores. Como etapa preparatoria, se extrae una muestra de 0,5 litros de tierra de cada plano a retener y que se utiliza más tarde para cubrir las semillas después del tratamiento con las soluciones madre. La tierra se nivela antes de llevar a cabo el plantado.

Se realizan filas de 6,35 milímetros de profundidad, longitudinalmente en cada plano tratado, con anterioridad a la germinación. Después de la germinación, los planos son seccionados en dos porciones iguales utilizando una barrera de madera y se atomizan directamente 1,5 ml de solución madre de aditivo (B) sobre las semillas expuestas y en el surco en la mitad del plano. La sección sintratar del plano sirve como control herbicida pudiéndose observar también cualquier movimiento lateral

del antídoto a través de la tierra. Las semillas se cubren con una muestra de 0,5 litros de tierra sin tratar que había sido extraída con anterioridad.

5 El herbicida se aplica inicialmente, sobre una base de plano individual, mediante pulverización sobre la tierra en una mesa de pulverización lineal de la cantidad requerida de la solución madre herbicida sobre la tierra, después de la germinación y tratamiento con antídoto de la fila o surco.

10 Para las mezclas de tanque que han de aplicarse como una aplicación superficial de pre-brotadura o como una incorporación pre-plantar, se emplea la aplicación de las siguientes soluciones. Para 2-cloro-2',6'-dietil-N-(metoximetil)acetanilida a 2,2 kg/Ha, se diluyen 800 mg de 4E en 200 ml con agua desionizada. Para preparar una mezcla de tanque combinada,
15 se mezclan 4 ml de la solución madre de acetanilida y 3 ml de la solución madre de antídoto (B). Para la incorporación pre-plantar, se inyecta la misma solución madre mezclada en la tierra durante la incorporación en un mezclador rotativo de 19 litros. Para la aplicación superficial de pre-brotadura,
20 se aplica la misma solución madre a la superficie de la tierra después de la germinación.

25 Se colocan los planos en invernaderos en donde las temperaturas se mantienen entre 21 y 32°C. La tierra se riega para asegurar un buen crecimiento de las plantas. La evaluación de los daños se lleva a cabo 2 y 4 semanas después de realizarse las aplicaciones. Se incluyeron planos individuales tratados solo con el herbicida, para proporcionar una base en la determinación de la cantidad de reducción de daños que proporcionan los antídotos herbicidas.

30 Algunos de los antídotos candidatos se ensayan

como antidotos para proteger varias cosechas contra los daños de los herbicidas de tiocarbamato. Como herbicidas de tiocarbamato representativos se seleccionaron:

S-etil-N,N-dipropiltiocarbamato (EPTC, EPTAM[®]) y

S-propil-N,N-dipropiltiocarbamato (VERNAM[®]).

Las soluciones madre de herbicidas y antidotos se preparan y aplican de distintos modos. Se emplearon las técnicas de incorporación en la tierra, aplicación superficial de pre-brotadura y tratamiento en surcos.

Las soluciones madre de EPTAM[®] se preparan como sigue:

A. 0,55 kg/Ha: se diluyen 670 mg de EPTC (75,5% a.i.) con 500 ml de agua desionizada, de modo que 2 ml sea igual a 0,55 kg/Ha/plano.

B. 5,5 kg/Ha: se diluyen 6700 mg de EPTC 6E (75,5% a.i.) con 500 ml de agua desionizada, de modo que 2 ml sea igual a 5,5 kg/Ha/plano.

Soluciones madre para VERNAM[®]:

C. 0,825 kg/Ha: se diluyen 95 mg de VERNAM[®] (75% a.i.) con 100 ml de agua desionizada, de modo que 4 ml, aplicados por incorporación pre-plantar, sea equivalente a 0,825 kg/Ha/plano.

D. 1,1 kg/Ha: se diluyen 633 mg de VERNAM[®] (75% a.i.) con 500 ml de agua desionizada, de modo que 4 ml aplicados sean equivalentes a 1,1 kg/Ha/plano.

E. 5,5 kg/Ha: se diluyen 633 mg de VERNAM[®] (75% a.i.) con 100 ml de agua desionizada, de modo que 4 ml sean equivalentes a 5,5 kg/Ha/plano.

La siguiente tabla incluye los resultados como % de protección de varias cosechas, de acuerdo con los diversos procedimientos anteriormente expuestos. El % de protección se determina mediante una comparación con planos no tratados con los antídotos candidatos de esta invención.

5

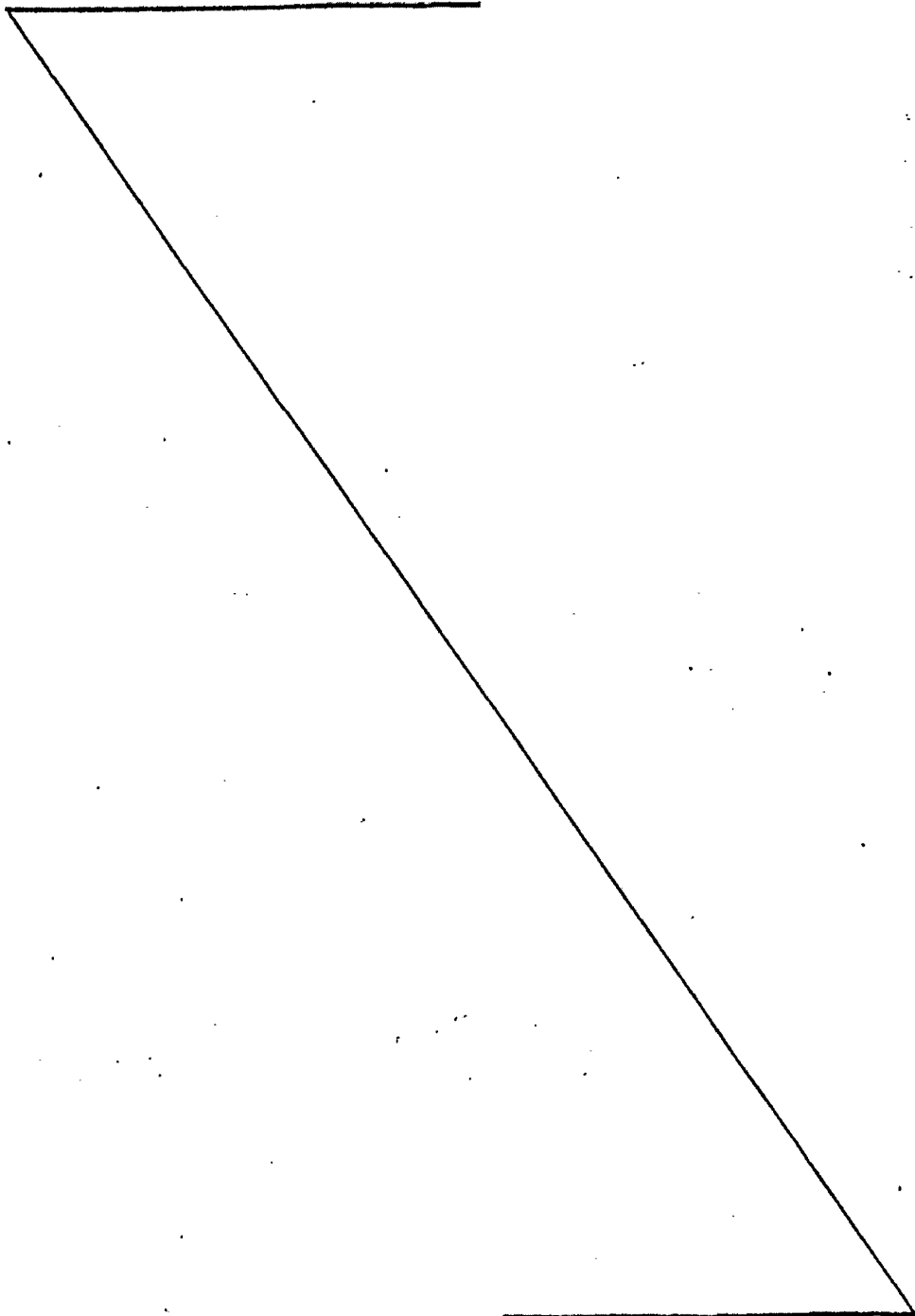


TABLA II

Método aplicación: En surcos - IF

Incorporación pre-plantar - PPI (mezcla de tanque)

Aplicación superficial de pre-brotadura - PES
(mezcla de tanque)

Especie de cosecha: Milo - (Sorghum vulgare)

Especie de hierbajo: Sorgo bicolor - SC (Sorghum bicolor)

Alopecuro - ft (Sataria viridis)

Hierba silvestre - CG (Digitaria sanguinalis)

Hierba de agua - WG (Echinochloa crusgalli)

* = % daños

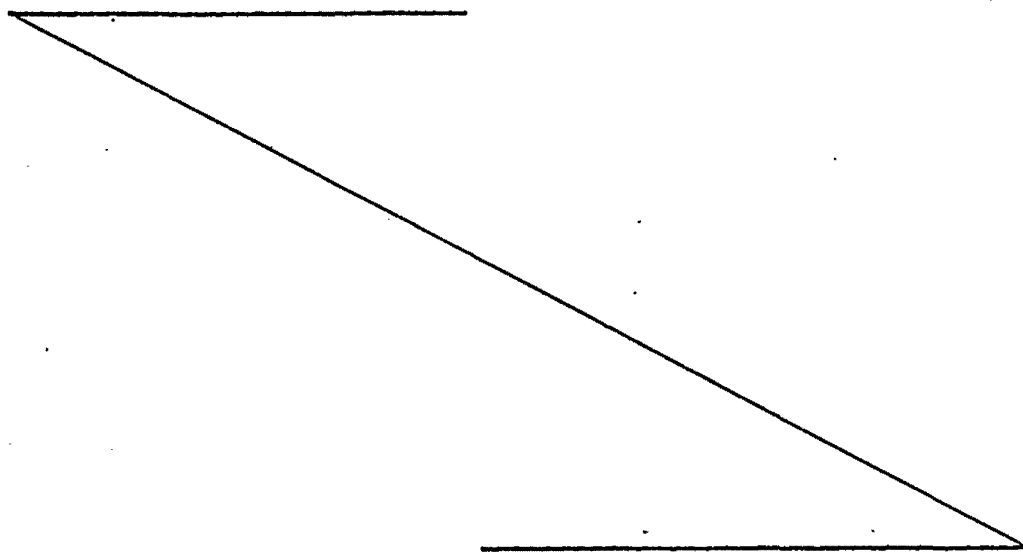
** = protección

Compuesto Número	5,5 kg/Ha-IF		PPI (5,5kg/Ha) (mezcla de tanque)				PES (5,5 kg/Ha) (mezcla de tanque)			
	Milo	SC	Milo	Ft	CG	WG	Milo	Ft	CG	WG
LASSO 2,2 kg/Ha	100*	100*	50	100	100	100	70	100	100	100
1**	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	60	50	100	0	0	0	70	0	0	0
6	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	80	0	0	0	14	0	0	0
11	60	0	60	0	0	0	0	0	0	0
14	0	0	40	0	0	0	0	0	0	0
15	15	0	60	0	0	0	14	0	0	0
18	0	0	40	0	0	0	14	0	0	0
20	80	90	100	0	20	10	85	0	0	0
21	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22	90	90	100	0	0	0	100	0	0	0
23	70	70	0	0	0	0	0	0	0	0
24	15	0	40	0	0	0	28	0	0	0
27	0	0	40	0	0	0	0	0	0	0
29	0	0	40	0	0	0	0	0	0	0

TABLA II(continuación)

Número	PPI (5,5 kg/Ha) Compuesto 5,5kg/Ha-IF (mezcla de tanque)						PES (5,5 kg/Ha) (mezcla de tanque)			
	Milo	SC	Milo	Ft	CG	WG	Milo	Ft	CG	WG
78	5	-	16	0	0	0	20	0	0	0
79	80	-	50	0	0	0	50	0	0	0
80	20	-	0	0	0	0	16	0	0	0
81	15	-	0	0	0	0	0	0	0	0
83	15	-	0	0	0	0	16	0	0	0
84	60	-	50	0	0	0	50	0	0	0
85	0	-	20	0	0	0	50	0	0	0
87	50	-	40	0	0	0	67	0	0	0
88	0	-	30	0	0	0	16	0	0	0
89	30	-	30	0	0	0	16	0	0	0
90	30	-	0	0	0	0	0	0	0	0
91	15	-	0	0	0	0	16	0	0	0
92	40	-	0	0	0	0	0	0	0	0
94	40	-	50	0	0	0	40	0	0	0

- = Sin ensayar.



Evaluación en cosechas múltiples de los herbicidas tiocarbamatos.

5 Planos tratados se siembran con maíz DeKalb XL-44 (Zea maize), caña de azúcar (Beta vulgaris), girasol (Helianthus napus), glicina (Glycine max) y colza (Brassica napus),
10 milo (sorgo) (Sorghum vulgare), trigo (Triticum aestivum), alopecuro verde (Setaria viridis), arroz (Oryza sativa) y cebada (Hordeum vulgare). Las semillas son entonces cubiertas con la muestra de 0,5 litros de tierra extraída antes de la germinación.

Los planos son colocados luego en invernaderos a una temperatura mantenida entre 21 y 32°C. La tierra se riega para asegurar un buen crecimiento de las plantas.

15 La evaluación de los daños se efectúa entre 2 y 4 semanas después de aplicarse los tratamientos. Se incluyó tierra tratada solo con herbicida, en la proporción indicada, para proporcionar una base para la determinación de la cantidad de reducción de daños que proporcionan los antídotos herbicidas. En la tabla III se ofrece el % de protección de varias
20 cosechas representativas. El % de protección se determina por comparación con planos no tratados con el antídoto herbicida.

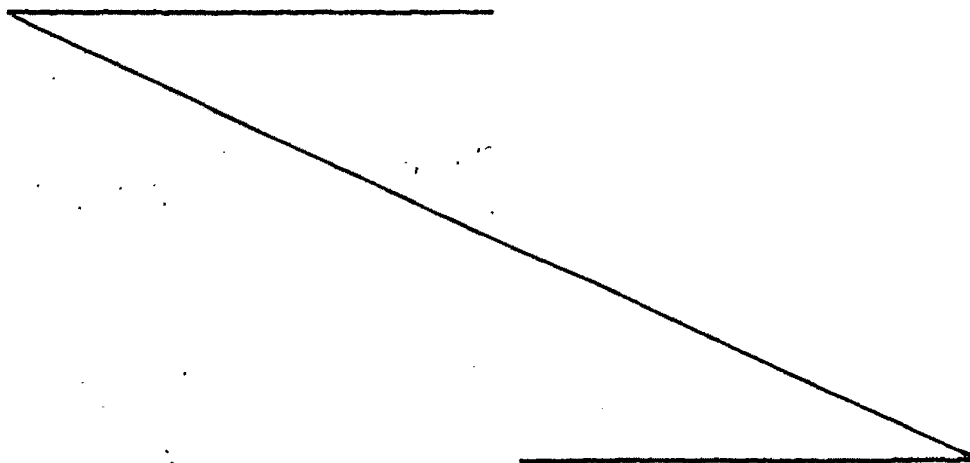


TABLA III
RÉSULTADOS DE EVALUACION EN COSECHAS MULTIPLES

Compuesto Número	Método de aplicación de antídoto	Herbicida/ proporción kg/Ha	Cosecha protegida	% protección
1	PPI	EPTC/0,55	Milo Arroz Cebada	30 63 30
2	PPI	EPTC/5,5	Maiz	100 (2 semanas)
3	PPI	EPTC/5,5	Arroz Maiz	63 100
4	PPI	EPTC/0,55	Milo	50
6	PPI	EPTC/0,55	Milo	40
9	PPI	EPTC/0,55	Arroz Cebada	100 50
11	PPI	EPTC/0,55	Milo Maiz	50 100
13	PPI	EPTC/5,5	Girasol	67
15	PPI	EPTC/0,55 EPTC/5,5	Arroz Maiz	100 65
16	PPI	EPTC/0,55 EPTC/5,5	Arroz Maiz	100 65
17	PPI	EPTC/0,55	Arroz	100
22	PPI	EPTC/0,55 EPTC/5,5	Milo Maiz	90 100
23	PPI	EPTC/0,55 EPTC/0,55 EPTC/5,5	Milo Arroz Girasol	67 55 30
28	PPI	EPTC/5,5	Girasol	67
31	PPI	EPTC/5,5	caña de azucar	70
33	PPI	EPTC/0,55 EPTC/0,55	Arroz Cebada	44 40
34	PPI	EPTC/0,55	Milo	10
35	PPI	EPTC/0,55	Milo	45
36	PPI	EPTC/5,5	Caña de azucar	80
38	PPI	EPTC/5,5	Maiz	33

TABLA III (continuación)

Compuesto Número	Método de aplicación de antídoto	Herbicida/ proporción kg/Ha	Cosecha protegida	% protección
39	PPI	EPTC/0,55	Cebada	40
		EPTC/5,5	Maiz	55
40	PPI	EPTC/5,5	Maiz	22
41	PPI	EPTC/5,5	Girasol	67
42	PPI	EPTC/5,5	Maiz	22
47	PPI	EPTC/0,55	Milo	75
			Trigo	67
			Arroz	78
			Cebada	63
		EPTC/5,5	Maiz	100
48	PPI	EPTC/0,55	Milo	25
51	PPI	EPTC/0,55	Cebada	67
53	PPI	EPTC/0,55	Cebada	50
		EPTC/5,5	Maiz	100
54	PPI	EPTC/5,5	Maiz	40
57	PPI	EPTC/5,5	Colza	67
60	PPI	EPTC/5,5	Maiz	100
65	PPI	EPTC/5,5	Maiz	50
67	PPI	EPTC/0,55	Arroz	100
68	PPI	EPTC/0,55	Arroz	100
70	PPI	EPTC/0,55	Trigo	78
			Cebada	85
			Arroz	100
72	PPI	EPTC/0,55	Arroz	85
		EPTC/0,55	Cebada	85
73	PPI	EPTC/0,55	Cebada	50
75	PPI	EPTC/0,55	Arroz	85
			Cebada	72
		EPTC/5,5	Maiz	50
76	IF/5,5kg/Ha	EPTC/5,5	Maiz	100
77	IF/5,5kg/Ha	EPTC/5,5	Maiz	50

TABLA III (continuación)

<u>Compuesto</u> <u>Número</u>	<u>Método de</u> <u>aplicación</u> <u>de antídoto</u>	<u>Proporción</u> <u>herbícida</u> <u>kg/Ha</u>	<u>Cosecha</u> <u>protegida</u>	<u>%</u> <u>Protección</u>
VERNAM 6E		VERNAM/5	Maiz Milo Trigo Cebada	60% Daños 100 98 90
2	IF/5,5kg/Ha	VERNAM/5,5	Maiz	50
3	"	VERNAM/5,5	Maiz	50
4	"	VERNAM/5,5	Maiz	100
11	"	VERNAM/5,5 VERNAM/0,825	Maiz Milo	100 50
18	"	VERNAM/5,5	Maiz	100
20	"	VERNAM/5,5 VERNAM/0,825	Maiz Milo	100 60
22	"	VERNAM/5 VERNAM/0,825	Maiz Milo	100 90
23	"	VERNAM/5,5	Maiz	100
24	"	VERNAM/5,5 VERNAM/0,825	Maiz Milo	84 40
26	"	VERNAM/0,825	Cebada	67
35	"	VERNAM/0,825 VERNAM/0,825	Maiz Milo	67 40
38	"	VERNAM/5,5	Maiz	50
39	"	VERNAM/5,5 VERNAM/0,825	Maiz Cebada	100 55
40	"	VERNAM/5,5	Maiz	67
47	"	VERNAM/5,5 VERNAM/0,825	Maiz Milo	100 50
53	"	VERNAM/5,5	Maiz	100
60	"	VERNAM/5,5	Maiz	100
78	"	VERNAM/1,1 VERNAM/5,5	Milo Maiz	50 22
79	"	VERNAM/1,1 VERNAM/5,5	Milo Maiz	60 88
80	"	VERNAM/1,1 VERNAM/5,5	Milo Maiz	30 88

TABLA III (continuación)

Compuesto Número	Método de aplicación de antídoto	Proporción herbicida	Cosecha Protegida	% Protección
81	IF/5,5kg/Ha	VERNAM/5,5	Maiz	20
82	"	VERNAM/5,5	Maiz	45 (2 semanas)
83	"	VERNAM/1,1	Cebada	50
84	"	VERNAM/1,1	Milo	40
		VERNAM/5,5	Maiz	88
85	"	VERNAM/1,1	Trigo	40
		VERNAM/1,1	Cebada	45
		VERNAM/5,5	Maiz	67
86	"	VERNAM/1,1	Cebada	55
		VERNAM/5,5	Maiz	78
87	"	VERNAM/1,1	Milo	50
		VERNAM/1,1	Cebada	45
		VERNAM/5,5	Maiz	67
88	"	VERNAM/1,1	Cebada	55
90	"	VERNAM/1,1	Cebada	33
		VERNAM/5,5	Soja	30
91	"	VERNAM/5,5	Maiz	36
94	"	VERNAM/5,5	Maiz	23
95	"	VERNAM/1,1	Trigo	44
		VERNAM/1,1	Cebada	44
		VERNAM/5,5	Maiz	100
96	"	VERNAM/1,1	Trigo	67
		VERNAM/1,1	Cebada	44
		VERNAM/5,5	Maiz	37,5
97	"	VERNAM/5,5	Maiz	87,5
98	"	VERNAM/5,5	Maiz	37,5
99	"	VERNAM/5,5	Maiz	75
100	"	VERNAM/1,1	Milo	20
		VERNAM/1,1	Cebada	22
101	"	VERNAM/1,1	Milo	20
		VERNAM/1,1	Cebada	44
102	"	VERNAM/6,6 mg	Maiz	100
103	"	VERNAM/1,1	Trigo	33
		VERNAM/1,1	Cebada	33

~~mg~~ Solución madre para VERNAM 6E a 6,6 kg/Ha PPI (incorporación pre-plantar) 3800 mg/500 ml. agua; tal que 4 ml.=6,6kg/Ha PPI

Los compuestos y composiciones de esta invención se utilizan en composiciones herbicidas eficaces que comprenden el antídoto y un herbicida de tiocarbamato representativo y el antídoto y un herbicida de acetanilida halogenada representativa, como antes se ha descrito. Las composiciones herbicidas se ensayan en la forma anteriormente indicada.

Las composiciones de esta invención, para la protección de plantas de cosechas de cultivo, comprenden el compuesto herbicida activo y un antídoto para el mismo seleccionado entre los compuestos anteriormente citados. Las composiciones de herbicidas y antídotos se pueden preparar por métodos convencionales mediante mezclado y trituración de los agentes herbicidas activos y antídotos con vehículos adecuados y/u otros medios de distribución, posiblemente con la adición de agentes dispersantes o disolventes.

Los compuestos antídotos y composiciones de esta invención se pueden emplear de cualquier forma conveniente. No es necesario un disolvente o vehículo inerte en vista de la tecnología de pulverización a bajo volumen que permite el uso de materiales netos de calidad técnica como pulverizaciones. Así, los compuestos antídotos y composición con el herbicida de tiocarbamato, pueden formularse en líquidos emulsionables, concentrados emulsionables, líquidos, polvos humectables, polvos, gránulos y/o cualquier otra forma conveniente. En su forma preferida, se mezcla una cantidad no fitotóxica de un compuesto antídoto herbicida con un herbicida seleccionado, incorporándose en la tierra antes o después de plantar la semilla. Sin embargo, debe entenderse que el herbicida puede ser incorporado en la tierra, tras lo cual se puede incorporar el compuesto antídoto en dicha tierra. En adición, la semilla de cosecha se puede tratar con una

cantidad no fitotóxica del compuesto y plantarse en la tierra que ha sido tratada con herbicida, o que está sin tratar con el herbicida, y se trata a continuación con el mismo. La adición del compuesto antídoto no afecta a la actividad herbicida del ingrediente activo herbicida.

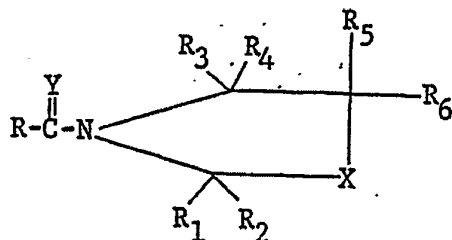
La cantidad de compuesto antídoto presente puede oscilar entre 0,001 y 30 partes en peso aproximadamente de compuesto antídoto aquí descrito por cada parte en peso de herbicida. La cantidad exacta de compuesto antídoto se determinará normalmente sobre bases económicas para lograr la cantidad más eficaz utilizable. Debe entenderse que se utilizará una cantidad no fitotóxica, pero eficaz, de compuesto antídoto en las composiciones herbicidas aquí descritas.

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.



REIVINDICACIONES

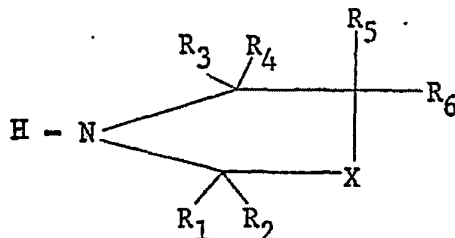
1.- Procedimiento para preparar oxazolidinas y tiazolidinas, de fórmula general:



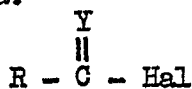
5 en la que X e Y son independientemente oxígeno o azufre; R es haloalquilo o cloroalqueno; R₁ es hidrógeno, alquilo inferior, fenilo, naftilo, fenilo sustituido en donde los sustituyentes son monofluor, mono- ó di-cloro, nitro, metilo, metoxi o hidroxilo; R₂ es hidrógeno o alquilo inferior; R₃ es hidrógeno, alquilo inferior, hidroximetilo, N-metilcarbamilo, hidroximetilo o dicloroacetoximetilo; R₄ es hidrógeno o alquilo inferior; R₅ es hidrógeno, alquilo inferior o fenilo; y R₆ es hidrógeno; a condición de que al menos uno de R₁ ó R₅ sea fenilo, fenilo sustituido o naftilo; caracterizado porque se hace reaccionar una oxazolidina ó tiazolidina intermedia de fórmula general:

10

15



en la que X y R₁ a R₆ se definen como anteriormente, con un haluro de ácido de fórmula:



en la que R e Y se definen como anteriormente y Hal repre-

senta un átomo de halógeno, con preferencia cloro, en presencia de un agente aceptor de ácido y de un disolvente orgánico inerte.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente aceptor de ácido se emplea preferentemente trietilamina.

3.- Procedimiento para preparar oxazolidinas y tiazolidinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10

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

Madrid,

16 MAYO 1977

STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

Rep. Elmadoc L. Garcia Fernández

