

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	452.487	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	18-10-76	

**PATENTE DE INVENCION**

⑬ PRIORIDADES:	⑭ FECHA	⑮ PAIS
⑰ NUMERO		
619.115	2 de octubre de 1975	NORTEAMERICA
723.251	17 de septiembre de 1976	

⑯ FECHA DE PUBLICIDAD	⑰ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑱ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/A01N	

⑲ TITULO DE LA INVENCION

**PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR BENZENOSULFONILTIOLCARBAMATOS.**

⑳ SOLICITANTE (S)

**STADFFER CHEMICAL COMPANY,**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**Westport, Connecticut, 06880, EE.UU. de A.**

㉑ INVENTOR (S)

**Edmund J. Gaugham. Charles Kezerian.**

㉒ TITULAR (S)

㉓ REPRESENTANTE

**D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET**

**POOR  
QUALITY**

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 úrea, 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.

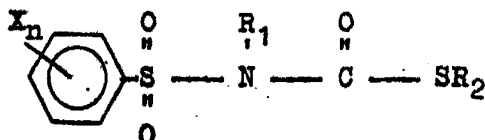
El efecto secundario de perjudicar una cosecha de cultivo por la presencia de diversos herbicidas, es particularmente inconveniente y desafortunado. Cuando se utilizan en las cantidades recomendadas, en la tierra, para controlar hierbajos e hierbas de hoja ancha, se produce con frecuencia una seria malformación 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 protectores, así 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.

La literatura describe la preparación de ciertos N-(bencenosulfonil) tiocarbamatos, a los cuales no se aporta utilidad alguna. La referencia, Hirooka et al., Nippon Kagaku Zasshi: 1970, 91(3) 270(5), CA 73:14369w (1970), se relaciona con la síntesis y reacciones de bis- $\left[ \text{N}-(\text{fenilsulfonil})-\text{formimidoyl} \right] \text{disulfuros}$ . A partir de ciertas reacciones de un disulfuro adecuado con peróxido de hidrógeno, se obtienen N-(fenilsulfonil)metil tiocarbamatos. En adición, se hace referencia a ciertos p-toluenosulfoniltiocarbamatos de alquilo usados en evaluaciones farmacológicas. Estos últimos compuestos son descritos por Kriesel, D.C. et al., J. Pharm Sci., 1968, 57(10), 1791-3.

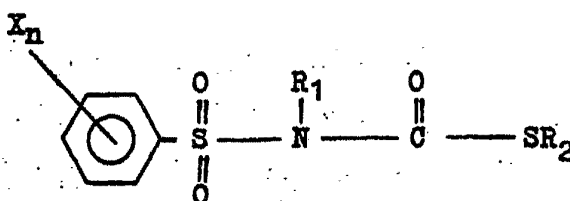
Se ha descubierto que las plantas de cosecha cultivadas pueden protegerse contra los daños producidos por herbicidas de tipo tiocarbamato, solos o en mezcla o combinación con otros compuestos. En adición, y según un efecto alternativo, la tolerancia de las plantas, en particular glicinas, a estos herbicidas de tiocarbamato, en particular S-n-propil N,N-di-n-propiltiocarbamato puede aumentarse sustancialmente añadiendo a la tierra un compuesto del tipo N-(bencenosulfonil insustituído ó sustituido) tiocarbamato que es un antídoto eficaz con dicho herbicida de tiocarbamato, correspondiendo dichos compuestos antídotos a la siguiente fórmula:



en la que X es hidrógeno, metilo, cloro, bromo o metoxi; n es un entero de 1 a 3 inclusive; R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo; y R<sub>2</sub> es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, metiltio-p-clorobencenosulfonil carbamato, bencilo ó 4-clorofenilo; a condición de que cuando X sea hidrógeno y R<sub>1</sub> sea metilo, entonces R<sub>2</sub> es distinto a etilo.

Por tanto, constituye el objeto de esta invención proporcionar un procedimiento para preparar compuestos de fórmula:

10



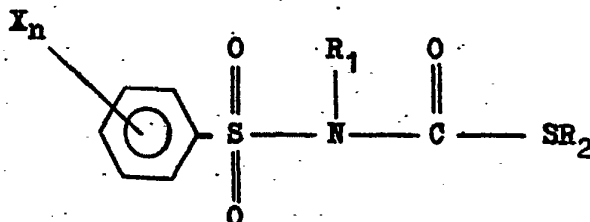
15

en la que X es hidrógeno, metilo, cloro, bromo o metoxi; n es un entero de 1 a 3 inclusive; R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo; y R<sub>2</sub> es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, metiltio-p-clorobencenosulfonil carbamato, bencilo ó 4-clorofenilo; a condición de que cuando X sea hidrógeno y R<sub>1</sub> sea metilo, entonces R<sub>2</sub> es distinto a etilo; siendo dicho compuesto antitodalmente activo con dicho herbicida de tiocarbamato.

20

Algunos de los compuestos obtenidos por el proceso de la invención se consideran nuevas composiciones de materia y corresponden a la fórmula:

25



30

en la que X es hidrógeno, metilo, cloro, bromo o metoxi; n es un entero de 1 a 3 inclusive; R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo; y R<sub>2</sub> es alquilo con 2 a 4 átomos de carbono inclusive, metiltio-p-clorobencenosulfonil carbamato, bencilo ó 4-clorofenilo; a condición de que cuando X sea metilo, entonces R<sub>2</sub> es distinto a alquilo; y a condición de que cuando X sea hidrógeno y R<sub>1</sub> sea metilo, entonces R<sub>2</sub> es distinto a etilo.

En la descripción anterior, se incluye la siguiente forma de realización para los diversos grupos sustituyentes alquilo. Como ejemplos de la porción alquilo dentro de la forma de realización preferida, se encuentran los siguientes: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo y tero-butilo. Si bien n puede ser un entero de 1 a 3 inclusive, con preferencia n es 3 cuando X es metilo; y n es una sustitución para de la mitad X.

Según otra alternativa de modo de acción, los compuestos de esta invención puede interferir con la acción 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 tipo carbamato 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 tiene de 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 tierra en donde se planta la cosecha. Hasta el presente, no se han descrito sistemas que hayan sido satisfactorios para esta finalidad.

5 El procedimiento de la invención para preparar los compuestos de la fórmula anterior comprende hacer reaccionar una arilsulfonamida adecuada con un clorotiolformato de alquilo en presencia de un aceptor de cloruro de hidrógeno. Los procesos de elaboración y purificación implican métodos standard de extracción, destilación o cristalización. En la mayoría de los casos, la estructura se confirma por espectro infrarrojo, resonancia magnética nuclear o espectroscopía de masa, así como por constantes físicas.

10 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 de los compuestos que se utilizan para su identificación por toda esta memoria descriptiva.

#### EJEMPLO I

##### Preparación de N-(p-metoxibencenosulfonyl)-etil tiol-carbamato.

25 En 80 ml de acetona, se refluje, durante 8 horas, 11,7 g (0,64 moles) de p-metoxibencenosulfonamida, 21,5 g (0,156 moles) de carbonato de potasio y 8,5 g (0,068 moles) de clorotiolformato de etilo. La mezcla fría se vierte en 350 ml de agua y la solución se filtra a través de Celite y se extrae con benceno para separar cualquier clorotiolformato sin reaccio-

nar. Se acidifica luego con ácido clorhídrico (pH 2 aproximadamente) con enfriamiento. La mezcla se extrae con benceno y el extracto se lava con agua y se seca sobre sulfato de magnesio. La separación del disolvente deja un producto en forma de un aceite muy viscoso. Se obtienen 8,4 g (48 % de la teoría) del compuesto del título,  $n_D^{30}$  1,5502.

#### EJEMPLO II

##### Preparación de N-(p-clorobencenosulfonil)-etil tiolo-carbamato.

En 75 ml de acetona, se refluxe, durante 6 horas, 12 g (0,063 moles) de p-clorobencenosulfonamida, 21,5 g (0,156 moles) de carbonato de potasio y 8,5 g (0,068 moles) de clorotioformato de etilo. La elaboración es como en el ejemplo I. El producto en bruto se tritura con hexano y se seca. Se obtienen 12,4 g (70 % de la teoría) del compuesto del título, p.f. 93-95 °C. La estructura se confirma por infra-rojos, resonancia magnética nuclear y espectroscopía de masa.

#### EJEMPLO III

##### Preparación de N-(bencenosulfonil)-etil tiolo-carbamato.

En 300 ml de acetona se colocan 39,3 g (0,25 moles) de bencenosulfonamida y 90 g (0,65 moles) de carbonato de potasio y se añade, en varias horas, 41 g (0,33 moles) de clorotioformato de etilo. La mezcla se agita durante una hora a temperatura ambiente, y se refluxe luego durante 12 horas. Se enfría, se vierte en un litro de agua y se acidifica con 100 ml de ácido clorhídrico. El producto se extrae con 250 ml de benceno y el extracto se seca sobre sulfato de magnesio. Se filtra y se elimina el disolvente. Se añaden 100 ml de pentano, tras lo cual el producto cristaliza. Se filtra, se lava con 50 ml de pentano y se seca a 50 °C. Se obtienen 58 g (95 % de la teoría) del compuesto del título, p.f. 100-103 °C. Análisis:

N, calculado, 5,72; encontrado, 5,59; Análisis: S, calculado, 26,1; encontrado, 26,24.

EJEMPLO IV

Preparación de N-(p-clorobencenosulfonyl)-p-clorofenil tiolcarbamato.

5 En 150 ml de acetona, se refluje y agita durante 10,5 horas, 19,1 g (0,1 moles) de p-clorobencenosulfonamida, 30 g (0,22 moles) de carbonato de potasio y 22 g (0,11 moles) de cloro tiolformato de p-clorofenilo. La mezcla fría se vierte en un  
10 litro de agua y se acidifica con ácido acético. El precipitado se filtra, se lava con agua y se seca. Se obtienen 20 g (55,5% de la teoría) del compuesto del título, p.f. 129-132°C.

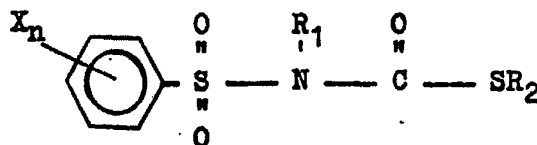
Análisis: N, calculado, 3,85; encontrado, 4,83.

Análisis: S, calculado, 17,67; encontrado, 17,37.

15 A continuación se ofrece una tabla de los compuestos que se preparan según los procedimientos antes mencionados. Han sido asignados números a los compuestos que se emplean por toda esta memoria para su identificación.

T A B L A I

20



25

Compues to No.	n	x	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	p.f. °C. δ n <sub>D</sub> <sup>30</sup>
1	1	<u>para-CH<sub>3</sub></u>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	104-110
2	1	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100-103
3	1	<u>para-Cl</u>	H	4-Cl-φ	129-132
4	1	<u>para-Cl</u>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,5643
30	5	<u>para-Cl</u>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	93-95

TABLA I (Continuación)

Compuesto No.	n	x	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	p.f. °C. δ n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
6	1	<u>para-Br</u>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	102-107
7	1	<u>para-Cl</u>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	94-96
8	1	<u>para-Cl</u>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	77-83
9	1	<u>para-OCH<sub>3</sub></u>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,5502
10	1	<u>para-Cl</u>	H	CH <sub>2</sub> Ø	94-96
11	3	2,4,6-CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	105-108
12	1	<u>para-Cl</u>	H	CH <sub>2</sub> SC(O)S(O <sub>2</sub> )-4-ClØ	238-239 deso.

Los herbicidas indicados en las tablas se utilizan en proporciones que producen un control herbicida eficaz de la vegetación indeseable. La gama de proporciones utilizada en esta invención 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.

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

5 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.

10 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 incluyen aquellas en donde el compuesto herbicida activo de tiocarbamato preferido es S-n-propil N,N-di-n-propiltiocarbamato.

15 Un herbicida, tal y como aquí se utiliza, 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.

25 Procedimiento de evaluación.

30 Se llenan platos a utilizar para el crecimiento de las cosechas y especies de hierbajos, con tierra de arena arcillosa.

Las soluciones madre de los herbicidas y candidatos de antídotos representativos, se preparan como sigue:

5 A) Herbicida: Se disuelven 1.560 miligramos de S-n-propil N,N-di-n-propil tiocarbamato-VERNAM<sup>®</sup> 6E en 250 mililitros de agua, de modo que 5 mililitros aplicados a la tierra de un plano de plantación es equivalente a 6,6 kg/Ha por plano (basado en el área superficial de un plano).

10 B) Antídoto: Se disuelven 78 mg de cada candidato en 20 ml de acetona con 1 % de Tween 20<sup>®</sup> (monolaurato de polioxietilensorbitan), de modo que 5 ml, cuando se aplican por la técnica de incorporación preplantar (PPI), sea igual a 5,5 kg/ha por plano.

15 El herbicida y antídotos se aplican a la tierra conjuntamente como una mezcla de tanques, utilizando la técnica de incorporación preplantar. Para preparar la mezcla combinada de tanques, se mezclan 5 ml de VERNAM<sup>®</sup>, seguido por incorporación en la tierra desde los planos durante la incorporación en un mezclador rotativo.

20 En la tierra tratada de los planos se planta una fila de cada uno de los siguientes hierbajos y cosechas: hierba de agua (Echinochloa crusgalli), alopecuro (Setaria viridis) y glicina (Glycine max).

25 Los planos se colocan en bancos de invernadero en donde la temperatura se mantiene entre 21 y 32°C. La tierra se riega para asegurar un buen crecimiento de las plantas. La evaluación de daños se efectúa entre 2 y 4 semanas después de llevarse a cabo las aplicaciones. Se incluyeron planos individuales tratados con el herbicida solo, para proporcionar una base en la determinación de la cantidad de reducción de daños proporcionada por los antídotos herbicidas.

30

La siguiente tabla incluye los resultados como % de protección para la cosecha según el procedimiento anteriormente indicado. El % de protección se determina mediante comparación con planos no tratados con los antídotos candidatos de esta invención.

T A B L A II

Método de aplicación: Incorporación preplantar - PPI (mezcla de tanque)

Especie de cosecha : Glicina (Glycine max)

Especie de hierbajo : Alopecuro (Setaria viridis)

hierba de agua (Echinochloa crusgalli)

\* = % daños

\*\* = % protección

COMPUESTO NUMERO	PPI (6,6 kg/ha) (mezcla en agua tanque)		
	Glicina	Hierba en agua	Alopecuro
VERNAM, 6,6 kg/ha	40*	100*	100*
1**	37,5	0	0
2	37,5	0	0
3	25	0	0
4	25	0	0
5	50	0	0
6	25	0	0
7	25	0	0
8	50	0	0
9	25	0	0
10 <sup>a</sup>	75	0	0
11	33	0	0
12	50	0	0

a = incorporación preplantar de VERNAM® y antídoto aplicado separadamente antes de la incorporación.

El herbicida tiocarbamato, S-etil ciclohexiletíl tiocarbamato, y el compuesto No. 6, cuando se aplican a la tierra conjuntamente como una mezcla de tanque, empleando la técnica de incorporación pre-plantar, exhiben una protección del 50 % para el sorgo de grano (milo) plantado en la tierra tratada. Es decir, los daños producidos a las plantas brotadas de sorgo de grano se disminuyen en al menos 50 % cuando crecen en tierra tratada con una mezcla de tanque del compuesto No. 6 y S-etil ciclohexiletíl tiocarbamato. Esto se compara con el sorgo de grano (milo) plantado en tierra conteniendo un tratamiento con solo el herbicida de tiocarbamato.

Se ensayaron otras variedades de legumbres con respecto a la actividad antidota en combinación con un herbicida de tiocarbamato representativo y un N-(bencenosulfonil)tiocarbamato. Las legumbres son plantas que tienen una relación simbiótica con organismos fijadores de nitrógeno. Por ejemplo, glicina, variedades de phaseolus vulgaris, cacahuetes, alfalfa, trebol, guisantes y similares.

El candidato antidoto de la lista anterior de N-(bencenosulfonil)tiocarbamato, compuesto No. 5, se usa en las proporciones de 1,1 y 2,2 kg/ha. La solución madre usada consiste en 39 mg en disolución en 25 ml de acetona, de modo que 2,5 ml sean equivalentes a 1,1 kg/ha cuando se incorpora pre-plantarmente. El herbicida tiocarbamato representativo es EPTC, S-etil N,N-dipropil tiocarbamato. La solución madre herbicida se prepara disolviendo 1.560 mg de EPTC 6E en 250 ml de agua, de modo que 5 ml de solución sean equivalentes a 6,6 kg/ha cuando se incorpora pre-plantarmente en la tierra.

En este ensayo se evalúan judías azules y judías pintas. Igualmente, en los planos plantados están presentes espe-

5 cles de hierbajos, hierba de agua y alopecuro. Los resultados se determinan a las dos y cuatro semanas después del tratamiento y germinación. Después de dos semanas, el EPTC a 6,6 kg/ha con 1,1 y 2,2 kg/ha de compuesto No.5, presenta daños solo del 10 % de las judías azules y del 0 % de las judías pintas. Después de 4 semanas, y a 1,1 kg/ha, las judías azules son protegidas en un 23 % y las pintas en un 40 %. A 2,2 kg/ha, después de 4 semanas, las judías azules se protegen en un 23 % y las pintas en un 20 %. Las especies de hierbajos de hierba de agua y alopecuro son completamente controlados (100 %) después de 4 semanas de tratamiento con el antídoto y herbicida.

Ensayo de tratamiento de semillas

15 Se llenan pequeños planos con tierra arcillosa Felton. En este momento se aplican herbicidas incorporados en la tierra. La tierra de cada plano se coloca en un mezclador de cemento de 19 litros, en donde la tierra se mezcla a medida que se aplican los herbicidas usando una cantidad predeterminada de solución madre que contiene 780 mg de ingrediente activo al 75 % aproximadamente para 125 ml de agua. Se aplican 5 ml de solución madre a la tierra con una pipeta volumétrica. Los 5 ml de solución madre contienen un equivalente de herbicida igual a 6,6 kg/ha cuando se aplica a la tierra de los planos. Después de la incorporación del herbicida, la tierra se coloca de nuevo en los planos.

25 Los planos de la tierra tratada con herbicida y sin tratar se encuentran listos para ser plantados. Se extrae una muestra de 0,55 litros de tierra de cada plano y se coloca junto a cada plano para su uso posterior en el recubrimiento de las semillas. Se nivela la tierra y se efectúan filas de 12,7 mm de profundidad para plantar las semillas. Se siembran otras filas

30

de semillas de cosecha tratadas y sin tratar. En cada ensayo, se plantan, en cada fila, semillas de glicina (Glycine max). Las filas se encuentran separadas, en el plano, en unos 38,1 mm. Las semillas se tratan preparando una solución madre por disolución de 250 mg del compuesto antídoto en 2,5 ml de acetona, usando luego 0,5 ml de la solución madre para tratar 10 g de semillas de glicina, equivalente a 0,5 % p/p. Los compuestos antídotos pueden aplicarse como lechadas líquidas, o polvos. En ciertos casos, se usa acetona para disolver los compuestos sólidos o en polvo, de modo que los mismos puedan aplicarse más eficazmente a las semillas.

Una vez sembrados los planos con semillas, los mismos se cubren con 0,55 litros de tierra que había sido extraída justo antes de la plantación. Los planos se colocan en bancos de invernadero a una temperatura que oscila entre 21 y 32°C. Los planos se riegan en la forma necesaria para asegurar un buen crecimiento de las plantas. Después de 4 semanas de los tratamientos, se efectúan las evaluaciones de control en %.

En cada ensayo, el herbicida se aplica solo, en combinación con el protector de semillas, aplicándose sólo este último para comprobar la fitotoxici dad. La fila adyacente sin tratar se utiliza para observar cualquier movimiento lateral beneficioso del compuesto antídoto a través de la tierra. El grado del efecto se anota por comparación con el control.

En este ensayo de tratamiento de semillas con el herbicida S-n-propil N,N-di-n-propil tiocarbamato, el compuesto No. 5 exhibe un 50 % de protección para las semillas de glicina tratadas. Es decir, los daños se reducen en al menos un 50 % para las plantas de glicina brotadas y desarrolladas a partir de las semillas tratadas con el compuesto No. 5, en comparación con la

semilla sin tratar crecida en tierra que contiene el herbicida de tiocarbamato.

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

10 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.

15 Los compuestos antídotos y composiciones de esta invención se pueden emplear de cualquier forma conveniente. Así, los compuestos antídotos 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 herbicidas, o que está sin tratar con el herbicida, y se trata a continuación

20

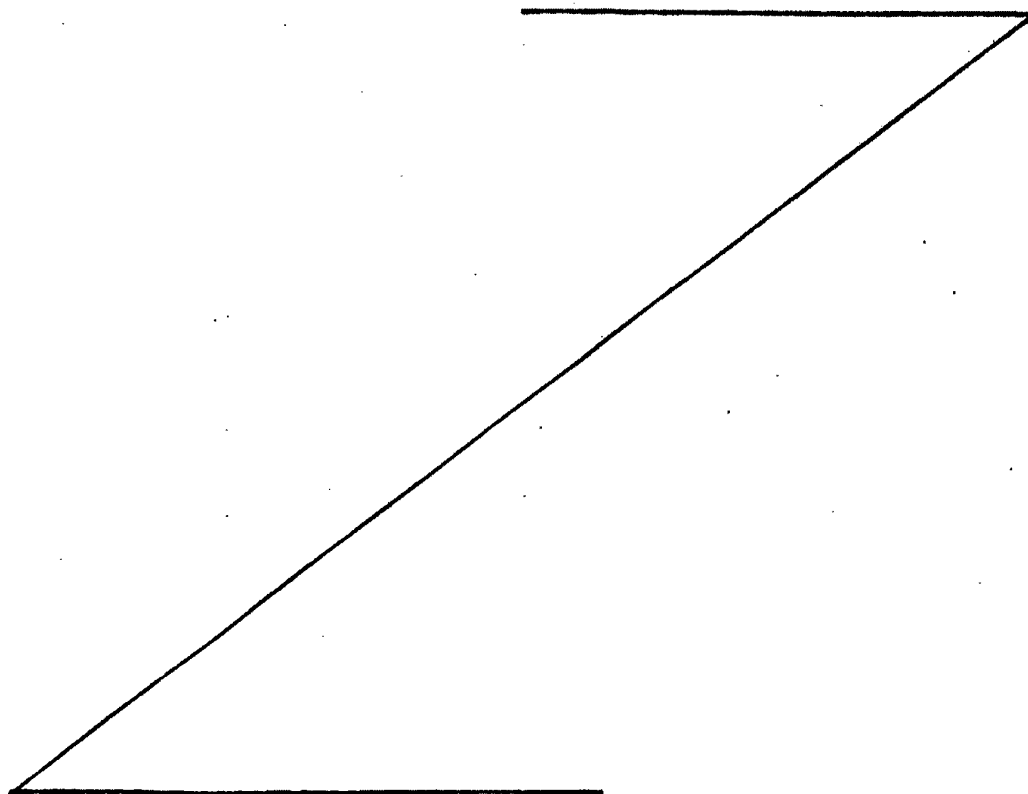
25

30

con el mismo. La adición del compuesto antídoto no afecta a la actividad herbicida del ingrediente activo herbicida.

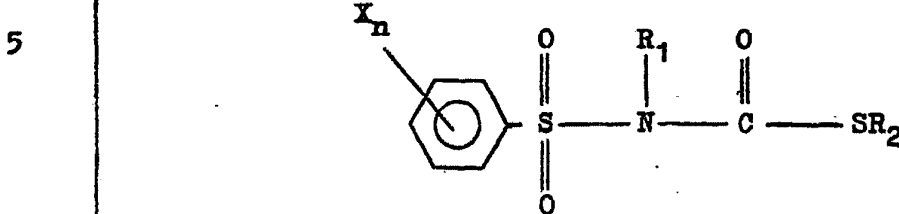
5 La cantidad de compuesto antídoto presente puede oscilar entre 0,001 y 30 partes en peso aproximadamente de compuesto antídoto aquí descrito por cada parte en peso de herbicida. La cantidad exacta de compuesto antídoto se determinará normalmente sobre bases económicas para lograr la cantidad más eficaz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

15 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.

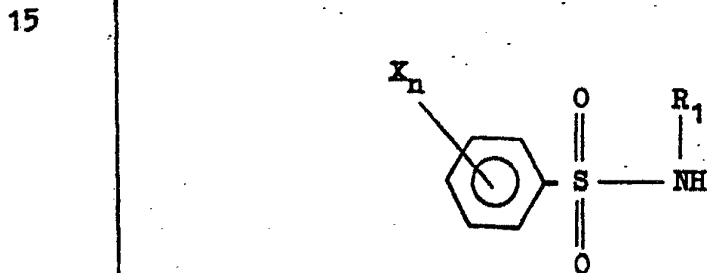


REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para preparar bencenosulfoniltiolcarbamatos, de fórmula:



10 en la que X es hidrógeno, metilo, cloro, bromo o metoxi; R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo; y R<sub>2</sub> es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono inclusive, metiltio-p-clorobenceno sulfonil carbamato, bencilo ó 4-clorofenilo; a condición de que cuando X sea hidrógeno y R<sub>1</sub> sea metilo, entonces R<sub>2</sub> es distinto a etilo; caracterizado por-  
15 que comprende hacer reaccionar una arilsulfonamida de fórmula:



20 en la que X, R<sub>1</sub> y n se definen como anteriormente con un cloro-  
tiolformato de alquilo de fórmula:



en la que R<sub>2</sub> se define como anteriormente, en presencia de un  
acceptor de cloruro de hidrógeno, durante un tiempo de hasta  
10 - 11 horas aproximadamente.

30 ~~10~~ 2ª.- Procedimiento para preparar bencenosulfoniltiol-

carbamatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid

14 FEB. 1977

STAUFFER CHEMICAL COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
Firmados L. Gasto Fernández