



14 MAR. 1978

**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INTRODUCCION**

19 ES	11 NUMERO	10 A3
	21 460.515	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	7-7-77.	

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL
	CO7C

54 TITULO DE LA INVENCIÓN
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE S-(ALILOXI) TIOCARBAMATOS.

56 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION
Patente Norteamericana nº 466.105 de 2 de Mayo de 1.974.

71 SOLICITANTE (S)
STAUFFER CHEMICAL COMPANY

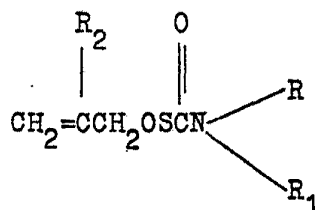
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Westport, Connecticut, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un nuevo grupo de herbicidas activos, que pueden en general considerarse como S-(aliloxi)tiocarbamatos. Estos compuestos quedan representados por la fórmula genérica:



en la que R y R<sub>1</sub> pueden ser independientemente elegidas de entre un grupo formado por alquilo inferiores con 2 a 4 átomos de carbono y ciclohexano; R y R<sub>1</sub> pueden también ser tomadas en conjunto, para formar una estructura de anillo heterocíclico de entre 4 y 10 átomos de carbono, preferiblemente entre 5 y 9, y R<sub>2</sub> es elegida de un grupo formado por -H y -CH<sub>3</sub>.

Los compuestos de éste invento, pueden en general prepararse, oxidando un S-alquil tiocarbamato en cloruro de metileno como disolvente, con un ligero exceso de ácido m-cloroperbenzoico, inicialmente a -15°C y luego elevando la temperatura hasta 15°C. La mezcla es enfriada hasta 5°C y filtrada para eliminar el ácido m-clorobenzóico precipitado. El filtrado se lava con solución de carbonato sódico para eliminar cualquier rastro de ácido disuelto, luego con agua y finalmente desecado sobre MgSO<sub>4</sub>. La evaporación del disolvente nos proporcionará el aliloxi tiocarbamato.

Con el fin de ilustrar sobre las propiedades del presente invento, se dan los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1Preparación del Aliloxi-N-ciclohexil-N-i-propiltiocarbomato

5 A 7,2 g (0,03 moles) de alil N-ciclohexil  
-N-i-propiltiolcarbomato en 30 ml de cloruro de metileno, se  
les añadió una solución de 6,3 g (0,031 moles de productos al  
85%) de ácido m-cloroperbenzónico en 140 ml del mismo disolven-  
te a -15°C. La mezcla se dejó calentar hasta 15°C y a esa  
temperatura se agita durante 45 minutos. Luego se enfrió has-  
ta -5°C y se filtró. El filtrado fué lavado con 3 porciones  
10 diferentes de solución de carbamato sódico al 5%, luego con  
agua dos veces y por último desecado. La eliminación del di-  
solvente en vacío, dejó 6,4 g de un producto aceitoso de color  
amarillo. El rendimiento fué del 83% del teórico. El espec-  
tro de IR (infrarrojos) indicó que el producto tenía la debi-  
15 da estructura.

EJEMPLO 2Preparación de metaliloxi N,N-di-i-butiltiolcarmato

20 A 7,6 g (0,031 moles) de metalil N,N-di-i-  
butiltiolcarbomato en 40 ml de cloruro de metileno, se les añá-  
dió 6,7 g (0,033 moles) de ácido m-cloroperbenzónico al 85%, en  
90 ml de metileno cloruro, tal como se describió en el Ejem-  
plo 1. Continuó la reacción y el producto se manipuló como en  
el Ejemplo 1. El producto resultante fueron 7,5 g de un acef-  
te amarillo claro. El rendimiento fué del 93% del teórico.  
25 El espectro IR y NMR coinciden con el de la estructura asignada  
al producto.

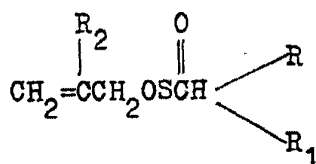
EJEMPLO 3Preparación de S-aliloxi-N-etil-N-Butiltiolcarbomato

5 A 10,1 g (0,050 moles) de S-Alil-N-etil-N-butiltiolcarbamato, disueltos en 20 ml de cloruro de metileno, se les añadió 10,7 g (0,0525 moles) de ácido m-cloroperbenzónico al 85%, en cinco porciones iguales. La mezcla de tio  
 carbamato metileno cloruro, fué originariamente enfriada a  
 -15 C en un baño de alcohol insopropílico-hielo seco. Al com-  
 10 pletarse la reacción, el producto fué manipulado tal como se describió en el ejemplo 1. El producto resultante, fueron 9,3 g de un aceite  $n_D^{30}$  1,4858. Rendimiento, 9,3 g. El espec-  
 tro infrarrojo indicó que el producto poseía la debida estruc-  
 tura.

15 Se prepararon otros compuestos de una manera análoga, a partir de las materias adecuadas y como se ha especificado en los ejemplos anteriores. A continuación se incluye una Tabla de compuestos representativos de los in-  
 cluídos en la presente invención. A los compuestos se les han asignado números, que sirven para identificarlos en las especificaciones.

TABLA I



=====



COMPUESTO Nº	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>3</sub>
2	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{CH}_2  \end{array}  $		
3	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-H
4	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H
5	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- S	-H
6	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{CH}_2  \end{array}  $		-CH <sub>3</sub>
7	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>
8	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-H
9	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- S	-CH <sub>3</sub>
10	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H
11	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>3</sub>
12	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>

5

10

COMPUESTO Nº	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
13	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>3</sub>
14	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-H
15	<u>sec.</u> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<u>sec.</u> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H
16	<u>sec.</u> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<u>sec.</u> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>3</sub>
17	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>3</sub>
18	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	- 	-H
19	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	- 	-CH <sub>3</sub>

PRUEBAS DE SELECCION COMO HERBICIDAS

Tal como se ha mencionado anteriormente éstos modernos compuestos aquí descritos, son compuestos fitotóxicos muy útiles y de gran valor en el control del crecimiento de diversas especies de plantas. Los compuestos de ésta invención, están comprobados como herbicidas de la siguiente manera.

PRUEBAS DE SELECCION HERBICIDA PRE-BROTE DE LA PLANTA

Por medio de una balanza analítica, se pesan 20 mg del compuesto a comprobar, sobre un trozo de papel cristal para pesadas. El papel y el compuesto se colocan en

un frasco de boca ancha de 30 ml y se añaden, para disolver el compuesto 3 ml de acetona conteniendo Tween 20 (R) al 1%. Si no es soluble en acetona, en su lugar se usará otro disolvente, tal como agua, alcohol o dimetilfoimamida (DMF). Cuando se  
5 utilice DMF, solamente se emplearán 0,5 ml a menos para disolver el compuesto, añadiéndose luego otro disolvente para hacer subir el volumen hasta 3 ml. Los 3 ml de solución son proyectados uniformemente en forma de spray, sobre la tierra contenida en un pequeño semillero de plástico (styrofoam), al día siguiente de sembrar las semillas de hierbas nocivas en el semillero. Para aplicar el spray, se utiliza un atomizador DeVilbiss nº 152, con aire comprimido a una presión de 0,35 Kg/cm<sup>2</sup>. La tasa de aplicación es de 8,96 Kg/Ha y el volumen de spray de 1.337 l/Ha.

15 El día antes de iniciar el tratamiento, el semillero Fiber cuyas medidas son, 177,80 mm de largo, 127, mm de ancho y 69,85 mm de profundidad, se rellena con 50,80 mm de espesor de tierra arcillosa de semilleros. Se plantan semillas de siete especies de hierbas diferentes, en filas individuales con una especie para cada fila, a lo ancho del semillero. Las semillas se cubren con la tierra de forma que queden plantadas a una profundidad de 12,70 mm. Las semillas  
20 usadas son, garranchuelo vallosos (*Digitaria sanguinalis*), cola de zorro amarilla (*Setaria glauca*), hierba de agua (*Echinochloa crusgalli*), avena roja (avena sativa), amaranto de raíz roja (*Amaranthus retroflexus*), mostaza india (*Ersasica juncea*) y romaza rizada (*Rumex crispus*). Se plantan semillas para que den entre 20 y 50 plantitas por fila una vez nacidas, según el tamaño de las plantas.

30 Tras el tratamiento, los semilleros se colocan en el invernadero, a una temperatura de entre 21,1 y 29,4°C, regándose por rociado de agua. Dos semanas después de

tratamiento, se determina el grado de daño o de control de crecimiento que hayan sufrido las plantas, por comparación con plantas no tratadas de la misma edad. Los daños, que se hacen oscilar a efectos de clasificación entre 0 y 100%, serán registrados para cada especie, como % sobre el control o planta de comparación, representando el 0% ausencia de daños y el 100% muerte total.

#### PRUEBAS DE SELECCION HERBICIDA POST-BROTE DE LA PLANTA

Para las pruebas de selección herbicida post-brote de las plantas, se siembran en los semilleros Fiber y en la forma descrita en el caso anterior, semillas de seis especies de plantas, que incluyen, garranchuelo veloso, hierbas de agua, avena roja, mostaza, romaza rizada y judías pintas (*Phaseolus*) vulgaris. Los semilleros se colocan en el invernadero a 21,1-28,9°C y se riegan diariamente con una regadera o rociador. A los 8 - 12 días de haber sido plantadas, cuando las hojas primarias de las leguminosas se ven casi totalmente expandidas y las primeras trifoliadas están comenzando a formarse, se procede a aplicar el spray. Este spray se prepara pesando 20 mg del compuesto en prueba y disolviendolo en 5 ml de acetona conteniendo Tween 20 (R) 1% y añadiendo luego 5 ml de agua. La solución se aplica en spray sobre las hojas utilizando un atomizador DeVilbiss nº 152 con una presión de aire de 0,35 Kg/cm<sup>2</sup>. La concentración del spray es de 0,2 y la dosis, de 8,96 Kg/Ha. El volumen de spray es de 4.450,6 l/Ha. Los daños se observarán dos semanas y media después del tratamiento. El sistema de calificación es el mismo que se describió para la prueba pre-brote.

Los resultados de éstas pruebas quedan reflejados en la Tabla II

TABLA IIACTIVIDAD HERBICIDA RESULTADOS DE LAS PRUEBAS.-

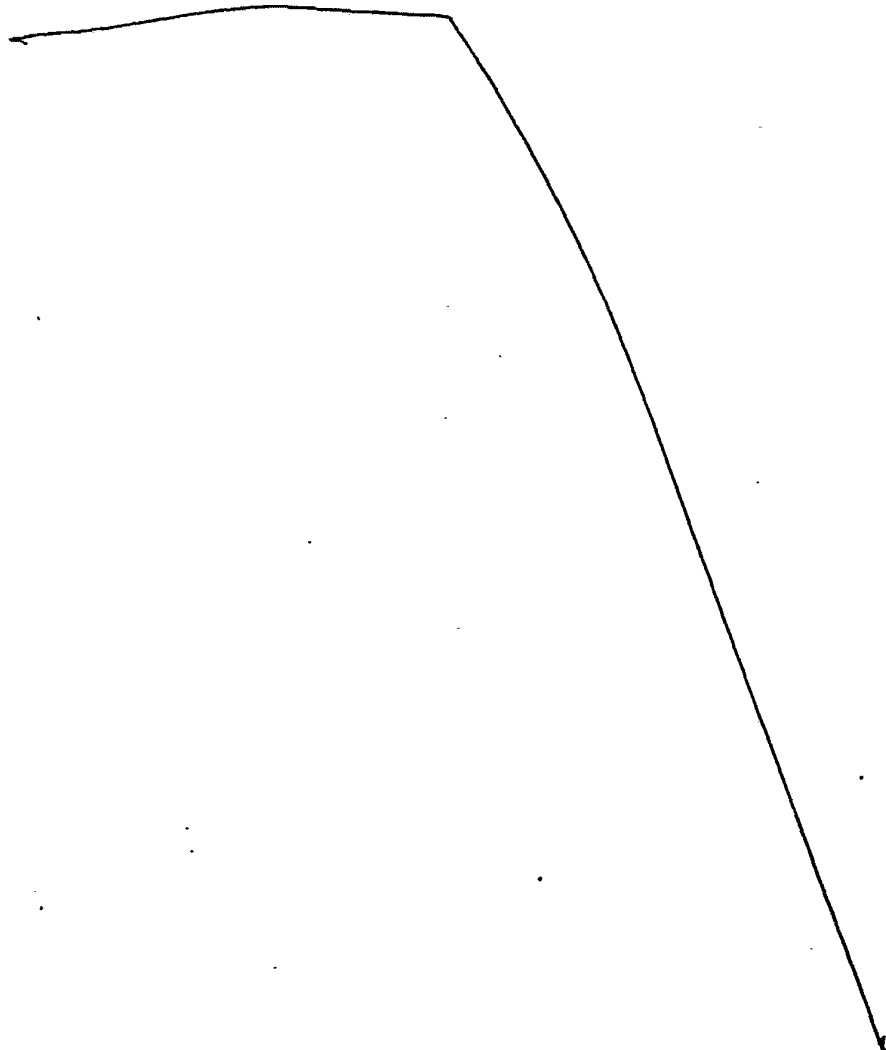
Compuesto nº	Acción % a 8,96 Kg/Ha		
	Pre-brote	Post-brote	
-5	1	91	63
	2	54	0
	3	99.4	37
	4	99	18
	5	87	33
10	6	82	23
	7	90	20
	8	99.7	48
	9	99	13
	10	100	51
15	11	100	42
	12	96	40
	13	99	43
	14	22	26
	15	35	14
20	16	50	35
	17	68	32
	18	54	27
	19	53	37

25 Los compuestos de éste invento, pueden utilizarse en diversas formas. Así, pueden incluirse en líquidos emulsionables, concentrados emulsionables, líquidos, polvos

humectables, polvos granulos y en otras formas convenientes, y aplicarse al suelo para controlar o eliminar la vegetación indeseable.

5

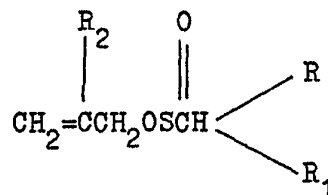
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

=====

1. Procedimiento para la obtención de S-(aliloxi)tiocarbamatos, de fórmula general:



5 donde R y R<sub>1</sub> pueden ser seleccionados independientemente de entre un grupo formado por alquilos inferiores conteniendo entre 2 y 4 átomos de carbono y ciclohexano; R y R<sub>1</sub> pueden también ser omados juntos, para formar una estructura de anillo heterocíclico de entre 4 y 10 átomos de carbono; y R<sub>2</sub> es seleccionado de un grupo formado por -H y -CH<sub>3</sub>, caracterizado porque comprende oxidar un S-alkil tiocarbamato en cloruro de metileno como disolvente, con un ligero exceso de ácido m-cloroperbenzoico a una temperatura inicial de 15°C aproximadamente enfriar la mezcla de reacción a continuación hasta aproximadamente 5°C y recuperación del producto de la reacción.

10

15

2. Procedimiento para la obtención de S-(aliloxi)tiocarbamatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 10 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

28 JUL. 1977

Madrid

STAUFFER CHEMICAL COMPANY