



ESPAÑA

20 SEY. 1979

ES

| | |
|----|-----------------------|
| 11 | NUMERO |
| 21 | 460.745 |
| 22 | FECHA DE PRESENTACION |
| | 14-7-77. |

A3

Concedida a solicitud de la persona
expresada en el presente documento
que figura en las presentes descripciones y dibujos.

PATENTE DE INTRODUCCION

| | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL |
| | | | C07D;A01N |

| | |
|----|---|
| 54 | TITULO DE LA INVENCIÓN |
| | PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFOXIDOS Y SULFONAS DERIVADOS DEL TIOCARBAMATO DE ACCION HERBICIDA.- |

| | |
|----|---|
| 56 | PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION |
| | Patente belga nº 803.618 de 15 de Febrero 1.974 |

| | |
|----|-----------------------------|
| 71 | SOLICITANTE (S) |
| | STAUFFER CHEMICAL COMPANY.- |

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

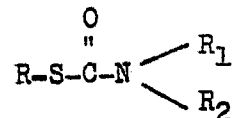
| | |
|----|---------------|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

| | |
|----|-----------------------------------|
| 74 | REPRESENTANTE |
| | Don José Miguel Gomez-Acebo Pombo |

La presente invención se refiere a compuestos intermedios utilizables en el procedimiento de obtención de sulfoxidos y sulfonas con actividad herbicida. Los compuestos tienen la fórmula general siguiente:

5.



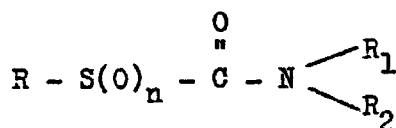
10.

en la que R se elige del grupo que comprende alquilo y haloalquilo inferior; R₁ y R₂ tomados juntos pueden formar un anillo heterocíclico con 2 a 10 átomos de carbono o un anillo heterocíclico alquil sustituido. El anillo heterocíclico pueden estar provisto de enlaces transversales.

15.

Esta invención se refiere a un nuevo grupo de compuestos que pueden describirse en forma general como sulfoxidos y sulfonas derivados de tiocarbamatos que presentan una elevada actividad herbicida. Los compuestos de la presente invención están representados por la fórmula general:

20.



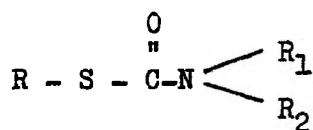
25.

en la que n es 1 o 2; R se elige del grupo formado por alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono y haloalquilo; R₁ y R₂ tomados juntos pueden formar un anillo heterocíclico con 2 a 10 átomos de carbono o un anillo heterocíclico alquil sustituido con 1 a 4 átomos de carbono. El anillo heterocíclico puede estar provisto de enlaces transversales.

30.

Los compuestos anteriormente citados pueden prepararse por reacción de un agente oxidante tal como ácido pe-

racético o ácido m-cloroperoxibenzoico con un tiocarbamato correspondiente a la fórmula siguiente:



5.

en la que R, R₁ y R₂ tienen el significado anteriormente indicado. La reacción se efectúa en presencia de un disolvente tal como cloroformo, cloruro de metileno, benceno o tolueno y a una temperatura reducida de aproximadamente -25°C hasta aproximadamente 60°C. La cantidad de agente oxidante usada debe ser de al menos un equivalente molar para formar el derivado sulfoxido y de al menos dos equivalentes molares para formar los derivados sulfona.

10.

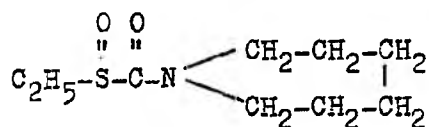
15.

Los compuestos tiocarbamato son conocidos como herbicidas y su método de síntesis es conocido; véase las Patentes U.S. 2.913.327; 2.983.747; 3.133.947; 3.175.897 y 3.185.720 por ejemplo. No obstante, el uso de estos tiocarbamatos como reactivos intermedios para formar otros compuestos que también tienen actividad pesticida era inesperado.

20.

Con objeto de ilustrar el mérito de la presente invención se dan los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1



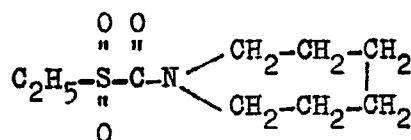
25.

Se formó una solución que contenía 11,2 gramos (0,055 moles) de ácido m-cloroperoxibenzoico y 200 cc de cloruro de metileno en un reactor. La solución se enfrió en hielo seco a -14°C agregándose 9,4 gramos (0,05 moles) de S-etilhexahidro-1H-azepina-1-carbotioato durante un periodo

30.

de cuatro minutos incrementándose la temperatura a -13°C . La masa reaccional se enfrió a $-14,5^{\circ}\text{C}$ y se dejó fluctuar durante aproximadamente 1 hora enfriándose la masa reaccional a -5°C . A continuación se permitió que la masa reaccional se calentase a 20°C . La masa reaccional se enfrió a $2,5^{\circ}\text{C}$ filtrándose la mezcla y la torta se lavó con dos porciones de 25 cc de cloruro de metileno. El filtrado combinado se lavó con cuatro porciones de 100 cc de solución de carbonato sódico al 5 por ciento y dos porciones de 100 cc de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró en el evaporador rotativo, en primer lugar bajo vacío de la bomba de agua y finalmente bajo alto vacío para dar 9,1 gramos de líquido residual. El líquido residual se redestilo para dar 8,0 gramos de producto, $n_D^{30} - 1.5274$.

15. EJEMPLO 2

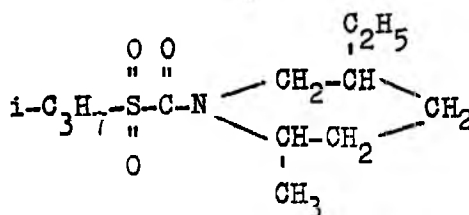


Se formó una solución que contenía 22,3 gramos (0,11 moles) de ácido m-cloroperoxibenzoico en 300 cc de cloruro de metileno en un reactor. Esta solución se calentó a $29,5^{\circ}\text{C}$ agregándose 9,4 gramos de S-etilhexahidro-1H-azepina-1-carbotioato durante un periodo de tres minutos. Durante la adición la temperatura alcanzó los 41°C . Tras 1,5 horas la solución se enfrió a 9°C y se filtró siendo lavada la torta con dos porciones de 25 cc de cloruro de metileno. El filtrado se lavó con cuatro porciones de 100 cc de solución de carbonato de sodio al 5 % y dos porciones de 100 cc de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró en un evaporador rotativo bajo vacío de la bomba de agua para

dar 10,3 gramos de producto, $n_D^{30} - 1.5000$.

EJEMPLO 3

5.



10.

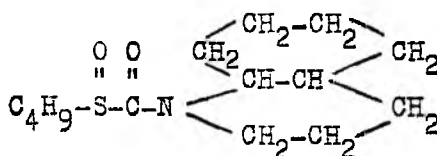
Se formó una solución que contenía 22,3 gramos (0,11 moles) de ácido m-cloroperoxibenzoico en 300 cc de cloruro de metileno. Esta solución se enfrió a 30,5°C agregándose 11,5 gramos (0,05 moles) de S-isopropil-5-etil-2-metilpiperidina-1-carbotioato durante un periodo de 3 minutos. Durante la adición la temperatura alcanzó los 41,5°C. La reacción se mantuvo a esta temperatura y entonces se enfrió en hielo y se filtró lavándose la torta con dos porciones de 25 cc de cloruro de metileno y se secó en el horno. El filtrado combinado se lavó con cuatro porciones de 100 cc de solución de carbonato sódico al 5 % y dos porciones de 100 cc de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró en el evaporador rotativo, en primer lugar bajo vacío de la bomba de agua y finalmente bajo alto vacío para dar 12,2 gramos de producto, $n_D^{30} - 1.4871$.

15.

20.

EJEMPLO 4

25.



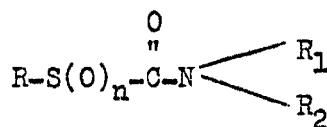
30.

Se formó una solución que contenía 12,8 gramos de S-butildecahidroquinolina-1-carbotioato (0,05 moles) en 200 cc de cloruro de metileno. La solución se enfrió a -14°C a la que se agregaron 10,7 gramos de ácido m-cloroperoxiben-

5. zoico durante un periodo de 5 minutos. La masa reaccional se mantuvo a esta temperatura durante un periodo de aproximadamente 1 hora y 10 minutos, calentándose a -5°C y se mantuvo a esta temperatura durante otros 30 minutos. A continuación se permitió que la masa reaccional se calentase a 16°C filtrándose la mezcla y la torta se lavó con dos porciones de 25 cc de cloruro de metileno. El filtrado combinado se lavó con dos porciones de 100 cc de solución de carbonato de sodio al 5 % y dos porciones de 100 cc de agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró en un evaporador rotativo, en primer lugar bajo vacío de la bomba de agua y finalmente bajo alto vacío para dar 12,0 gramos de producto, $n_D^{30} - 1.5282$.

10. Otros compuestos se prepararon de forma análoga a partir de materiales de partida apropiados como se ha indicado anteriormente. La siguiente es una tabla de compuestos representativos de aquellos abarcados por la presente invención. Se han asignado números a los compuestos y éstos son usados para su identificación a lo largo del balance de la memoria descriptiva.

T A B L A I



| 25. Compuesto Nº. | R | R ₁ y R ₂ | <u>n</u> |
|----------------------|--------------------------------|---|----------|
| 1 | -C ₂ H ₅ | $\begin{cases} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \end{cases}$ | 1 |
| 30. 2 | -C ₂ H ₅ | $\begin{cases} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \end{cases}$ | 2 |

| Compuesto Nº. | R | R ₁ y R ₂ | n |
|------------------|------------------------------------|---|---|
| 3 | n-C ₃ H ₇ | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{-CH}_2 \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ | 1 |
| 5. 4 | n-C ₃ H ₇ | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{-CH}_2 \diagdown \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ | 2 |
| 10. 5 | i-C ₃ H ₇ | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \diagup \text{CH}_2\text{-CH} \diagdown \\ \text{CH} \text{-CH}_2 \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1 |
| 6 | i-C ₃ H ₇ | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \diagup \text{CH}_2\text{-CH} \diagdown \\ \text{CH} \text{-CH}_2 \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 2 |
| 15. 7 | -C ₃ H ₆ -Cl | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \diagup \text{CH}_2\text{-CH} \diagdown \\ \text{CH} \text{-CH}_2 \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1 |
| 20. 8 | -C ₃ H ₆ -Cl | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \diagup \text{CH}_2\text{-CH} \diagdown \\ \text{CH} \text{-CH}_2 \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 2 |
| 25. 9 | n-C ₄ H ₉ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \text{CH}_2\text{-CH}_2 \diagdown \\ \text{CH} \text{-CH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{-CH}_2 \diagup \end{array} \text{CH}_2$ | 1 |
| 10 | -i-C ₃ H ₇ | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$ | 1 |
| 30. 11 | -C ₂ H ₅ | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{-CH}_2 \diagdown \\ \text{CH} \text{-CH}_2 \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1 |

| Compuesto No. | R | R ₁ y R ₂ | n |
|------------------|--------------------------------------|--|---|
| 5. 12 | -n-C ₃ H ₇ | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \diagdown \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1 |
| 13 | -n-C ₃ H ₇ | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | 1 |
| 10. 14 | -n-C ₄ H ₉ | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | 1 |
| 15 15 | -i-C ₄ H ₉ | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | 1 |
| 15. 16 | -n-C ₃ H ₆ -Cl | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH} \diagdown \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | 1 |
| 20. 17 | -C ₂ H ₅ | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH} \diagdown \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | 1 |
| 18 | -CH ₃ | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH} \diagdown \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1 |
| 25. 19 | -C ₂ H ₅ | $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH} \diagdown \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1 |
| 30. | | | |

| Compuesto No. | R | R ₁ y R ₂ | n |
|---------------|------------------------------------|---|---|
| 5. 20 | -n-C ₃ H ₇ | $ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 1 |
| 10. 21 | -n-C ₄ H ₉ | $ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 1 |
| 15. 22 | -i-C ₄ H ₉ | $ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 1 |
| 20. 23 | -sec-C ₄ H ₉ | $ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 1 |

20.

ENSAYO DE EVALUACION HERBICIDA

Como anteriormente se ha mencionado, los nuevos compuestos descritos, son compuestos fitotóxicos de utilidad y valiosos para el control de diversas especies de plantas. Los compuestos de esta invención se ensayan como herbicidas del siguiente modo.

25.

A. Ensayo de evaluación herbicida de pre-brote

Empleando una balanza analítica, se pesan 20 mg del compuesto a ensayar sobre una pieza de papel de cristal pesado. El papel y el compuesto se colocan en una botella de 30 ml de boca ancha y se añaden 3 ml de acetona

30.

5. conteniendo 1% de Tween 20[®] para disolver el compuesto. Si el material no es soluble en acetona, se usa en su lugar otro disolvente, tal como agua, alcohol o dimetilformamida (DMF). Cuando se usa DMF, solamente se emplea 0,5 ml o menos para disolver el compuesto y se usa otro disolvente para completar el volumen a 3 ml. La solución de 3 ml se pulveriza uniformemente sobre la tierra contenida en un pequeño semillero de Styrofoam un día después de plantar semillas de hierbajos en el semillero de tierra. Se emplea un atomizador DeVilbiss No. 152 para aplicar la pulverización usando aire comprimido a una presión de 0,35 kg/cm². La proporción de aplicación es de 8,8 kg/hectárea y el volumen de pulverización es de 1337 litros/hectárea.
- 10.

15. El día antes del tratamiento, el semillero de Styrofoam, que tiene una longitud de 17,5 cm, un ancho de 12,5 cm y una profundida de 7 cm, se llena hasta una profundida de 5 cm con tierra de arena arcillosa. Se plantan semillas de 7 especies diferentes de hierbajos en filas individuales, usando una especie por fila a través del ancho del semillero. Las semillas se cubren con tierra de modo que las mismas se planten a una profundidad de 12,7 mm. Las semillas empleadas son hierba silvestre (Digitaria sanguinalis), alopecuro amarillo (Setaria glauca), hierba racimosa de raiz roja (Amaranthus retroflexus), mostaza india (Brassica juncea), romaza rizada (Rumex crispus), hierba de agua (Echinochloa crusgalli) y avena roja (Avena sativa). Se plantan semillas suficientes para proporcionar de 20 a 50 germinaciones por fila aproximadamente después del brote, en función del tamaño de las plantas.
- 20.
- 25.

30. Después del tratamiento, los semilleros se colocan

5. en el invernadero a una temperatura de 21 a 30°C y se riegan con agua. Dos semanas después del tratamiento, se determina el grado de daños o control por comparación con plantas testigo sin tratar de la misma edad. La evaluación de los daños de 0 a 100% se anota para cada especie de planta como un porcentaje de control, representando 0% la ausencia de daños y 100% la destrucción completa.
- B. Ensayo de evaluación herbicida de pos-brote.
10. En la forma descrita anteriormente para la evaluación de pre-brote, se plantan en los semilleros de Styrofoam semillas de seis especies de plantas, incluyendo hierba silvestre, hierba de agua, avena roja, romaza rizada y judías pintas (Phaseolus vulgaris). Los semilleros se colocan en el invernadero a 21-30°C y se riegan diariamente con un rociador. Transcurridos de 10 a 14 días aproximadamente desde el plantio, cuando las hojas primarias de las plantas de judía están casi totalmente expandidas y las primeras hojas trifoliadas están empezando a salir, se pulverizan las plantas. La pulverización se prepara pesando 20 mg del compuesto del ensayo, disolviéndolo en 5 ml de acetona conteniendo 1% de Tween 20[®] y añadiendo luego 5 ml de agua. La solución se pulveriza sobre el follaje empleando un atomizador DeVilbiss No. 152 a una presión de aire de 0,35 kg/cm². La concentración de la pulverización es de 0,2% y la proporción es de 8,8 kg/hectárea. El volumen de pulverización es de 4.427 litros por hectárea.
- 15.
- 20.
- 25.

Los resultados de estos ensayos se ofrecen en la tabla II.

T A B L A II

ACTIVIDAD HERBICIDA - RESULTADOS DE LA EVALUACION

| Compuesto No. | % control * a 8,8 kg/Ha | |
|------------------|-------------------------|-----------|
| | Pre-brote | pos-brote |
| 5. 1 | 91 | 65 |
| 2 | 0 | 26 |
| 3 | 91 | 68 |
| 4 | 0 | 69 |
| 5 | 99,9 | 77 |
| 10. 6 | 0 | 65 |
| 7 | 99,7 | 74 |
| 8 | 0 | 67 |
| 9 | 99,7 | 83 |
| 10 | 92 | 83 |
| 15. 11 | 99 | 71 |
| 12 | 92,7 | 79 |
| 13 | 95 | 74 |
| 14 | 100 | 78 |
| 15 | 99 | 79 |
| 20. 16 | 98 | 89 |
| 17 | 98 | 78 |
| 18 | 93 | 71 |
| 19 | 99 | 82 |
| 20 | 100 | 83 |
| 25. 21 | 100 | 82 |
| 22 | 30 | 0 |
| 23 | 100 | 70 |

* Media para siete especies de plantas en el ensayo de pre-brote y para seis especies de plantas en el ensayo de pos-brote.

30.

Compuesto
No.

% control * a 22,0 kg/Ha
pre-brote

2

12

* Media de siete especies.

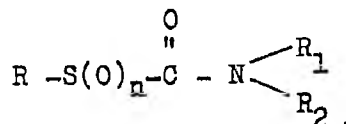
5.

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de sulfóxidos y sulfonas derivados del tiocarbamato de acción herbicida de fórmula general:

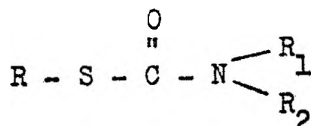
5.



10.

en la que n es 1 o 2; R se elige del grupo formado por alquilo y haloalquilo inferior; R₁ y R₂ toman en conjunto la forma de un anillo heterocíclico con 2 a 10 átomos de carbono, pudiendo estar opcionalmente dicho anillo con grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y pudiendo contener dicho anillo enlaces transversales, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un tiocarbonato, de fórmula general:

15.



20.

en la que R, R₁ y R₂ tienen el significado anteriormente indicado; en un sistema disolvente; a una temperatura comprendida entre -25°C y 60°C; con un agente oxidante, en una cantidad de al menos un equivalente estequiométrico y no superior a dos equivalentes estequiométricos, con respecto al tiocarbamato.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de oxidación es ácido m-cloropero-xibenzoico.

30.

3.- Procedimiento para la obtención de sulfóxidos y sulfonas derivados del tiocarbamato de acción herbicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 AGO. 1977

STAUFFER CHEMICAL COMPANY -

M. GÓMEZ AGLADO PONS
E. P. de Aljibes, Calle Lopez

6