

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	463182	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	13 OCT. 1977		

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
	51	NUMERO			
		617.908	29 de Septiembre 1.975		EE.UU. de A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D/A01N		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR S-ISOPROPIL-1-(5-ETIL-2-METIL-CARBOTIOATO)

71	SOLICITANTE (ES)
	STAUFFER CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Wester Research Centers, Richmond CA 94804, EE.UU. de A.

72	INVENTOR (ES)
	HARRY TILLES

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ ACEBO Y POMBO

UNE A - 4 MOD. 3108

29 JUN 1977
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

La Patente británica No. 1.236.875 describe la utilidad herbicida de ciertos 1-(piperidina disustituída carbotioatos) S-alquil-sustituídos, incluyendo S-propil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato), el cual se incluye en dicha patente como compuesto No. 4. Como se establece en la Patente británica, el anillo piperidinilo es un sistema estructural rígido y, por lo tanto, los compuestos allí descritos pueden existir en diversas conformaciones estereoquímicas, particularmente configuraciones cis y trans.

Como se muestra en la Patente británica, los compuestos de este tipo han resultado ser unos herbicidas eficaces. Se ha encontrado que el S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato) es un herbicida particularmente eficaz y han sido realizados ensayos que demuestran su actividad herbicida, sobre una pequeña base de protección y en campos de algodón. Los resultados de estos ensayos se muestran en las páginas 6 y 7 de la Patente británica.

Se ha encontrado ahora que la actividad herbicida de este compuesto viene afectada por la presencia o ausencia de su isómero cis. Más específicamente, se ha encontrado que el efecto herbicida de una mezcla de los isómeros cis y trans de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato), con preferencia una mezcla que contenga al menos aproximadamente 20 % del isómero cis y más preferiblemente que contenga entre 60 y 65 % aproximadamente del isómero cis, es notable y sorprendentemente diferente al efecto herbicida del isómero trans solo.

Un método para utilizar dicha formulación comprende aplicar una cantidad herbicidamente eficaz de la

5 misma al área en donde se desea llevar a cabo el control. Se ha encontrado que dicha formulación es especialmente eficaz en el control de vegetación indeseable en presencia de vegetación beneficiosa específica, en particular en presencia de algodón.

10 El término herbicida tal y como aquí se utiliza significa una sustancia que controla o modifica el crecimiento de las plantas. Por el término cantidad herbicidamente eficaz se quiere dar a entender una cantidad de sustancia que causa un efecto modificante sobre el crecimiento de las plantas. Dichos efectos modificantes incluyen todas las desviaciones del crecimiento natural, por ejemplo, destrucción, retardo, desfoliación, desecación, regulación, achicamiento, estimulación y similares. Por el término "planta" se quiere dar a entender semillas germinantes, germinaciones brotadas y vegetación establecida, incluyendo las raíces y aquellas partes que se encuentran por debajo de la tierra.

20 Según uno de los aspectos, esta invención se relaciona con una composición de materia que comprende una mezcla de isómeros cis y trans de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato), con preferencia una mezcla que contiene al menos aproximadamente 20 % del isómero cis, más preferiblemente entre 60 y 65 % aproximadamente del isómero cis.

25 Según otro aspecto, esta invención se relaciona con un método para controlar vegetación indeseable, que comprende aplicar al área en donde se desea llevar a cabo el control de dicha vegetación, una cantidad herbicidamente eficaz de una composición que comprende una mezcla de isómeros cis y trans de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidinacarbotioato),
30 con preferencia una mezcla que contiene al menos aproximadamente

20 % del isómero cis del mismo, más preferiblemente entre 60 y 65 % aproximadamente.

Según un tercer aspecto, esta invención se relaciona con un proceso para la producción de una composición que comprende una mezcla de isómeros cis y trans de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidinacarbotioato), que comprende:

- a) hacer reaccionar 2-metil-5-etilpiridina con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende rodio soportado sobre carbón activado para producir un producto que comprende una mezcla de isómeros cis y trans de 2-metil-5-etilpiperidina; y
- b) hacer reaccionar el producto obtenido de la etapa (a) con clorotiolformato de isopropilo para producir S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato).

Según un cuarto aspecto, esta invención se relaciona con la producción de una mezcla de isómeros cis y trans del intermediario 2-metil-5-etilpiperidina por el proceso de la etapa (a) anterior.

Según un quinto aspecto, esta invención se relaciona con un proceso para producir una composición que comprende una mezcla de isómeros cis y trans de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato), que comprende hacer reaccionar clorotiolformato de isopropilo con un exceso estequiométrico de una mezcla de isómeros cis y trans de 5-etil-2-metilpiperidina en presencia de un diluyente inerte.

Se ha encontrado que una composición que comprende una mezcla de isómeros cis y trans de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidinacarbotioato) tiene un efecto herbicida mejorado en comparación con el isómero trans solo, a bajas proporciones de tratamiento, con respecto a ciertos hierbajos.

Con preferencia, la mezcla contiene al menos 20 % aproximadamente del isómero cis, más preferiblemente entre 60 y 65 % aproximadamente.

5 Se pueden emplear varios métodos para producir una mezcla de isómeros cis y trans de S-isopropil-1-(5-etil-2-etilpiperidinacarbatoato) y estos métodos pueden ser controlados en general para producir una mezcla que tiene una proporción deseada de tales isómeros. Por ejemplo, se ha encontrado que lotes comercialmente disponibles de 2-metil-5-etilpiperidina de distintas fuentes, pueden tener diferentes relaciones cis/trans y que, en general, la reacción entre la 2-metil-5-etilpiperidina y el clorotiolformato de isopropilo se traducirá en un producto que tiene aproximadamente la misma relación cis/trans que la piperidina de partida. Alternativamente, y como se describe más abajo, se ha encontrado que la cantidad de isómero cis puede ser incrementada llevando a cabo la reacción en presencia de un exceso de la piperidina y por dilución de la mezcla de reacción.

20 En el caso de que la piperidina intermedia haya de producirse por hidrogenación de 2-metil-5-etilpiperidina, como más abajo se describe, la hidrogenación se puede realizar bajo varias condiciones para producir una piperidina que tiene la relación deseada de isómeros cis/trans y aquella piperidina reaccionada como anteriormente, con o sin otros cambios en la relación cis/trans, según se desee.

25 Otro método para obtener un producto final que tiene una relación cis/trans deseada consiste en el fraccionamiento de los isómeros cis y trans de la piperidina. Esto se lleva a cabo convenientemente por el método de Levy et al., Chem. Ber. 29, 1959 (1896), en el cual la piperidina se con-

30

vierte a su hidrocioruro y los hidrocioruros de los dos isó-
meros se separan mediante cristalización fraccionada.

La hidrogenación de 2-metil-5-etilpiridina a
2-metil-5-metilpiperidina en presencia de un catalizador que
comprende rodio soportado sobre carbón activado, se efectúa
generalmente a una temperatura entre 50, y 250°C aproximadamente,
con presiones que oscilan entre 3,5 y 350 kg/cm² relativos
aproximadamente. La reacción se completa generalmente en el
espacio de unas 3 horas. Es necesario mantener un exceso de
hidrógeno durante la reacción al objeto de evitar la desacti-
vación del catalizador. La operación del proceso de hidrogena-
ción a una temperatura de unos 110°C y a una presión comprendi-
da entre 7 y 16 kg/cm² relativos aproximadamente, se traduce
en un producto que contiene entre 60 y 65 % aproximadamente del
isómero cis.

Se puede obtener un producto que tiene un
mayor contenido cis llevando a cabo el proceso a una presión
superior y a una temperatura inferior, dentro de las gamas
anteriores. Por el contrario, la operación a temperaturas mayo-
res produciría un producto con un mayor contenido trans. Por
ejemplo, se ha encontrado que la operación a temperaturas por
encima de 200°C se traduce en un producto que tiene casi 80 %
del isómero trans. La operación a tales temperaturas permite
también el empleo de una cantidad sustancialmente más pequeña
de catalizador que a 110°C e igualmente el catalizador podría
utilizarse durante varios experimentos sin que se desactivara.

Por otra parte, se ha encontrado que la rela-
ción cis/trans del producto final S-isopropil-1-(5-etil-2-metil-
piperidinacarbotoato) no es necesariamente fijada por aquella
de la piperidina intermedia. El isómero cis de la piperidina

reacciona más rápidamente con clorotioformato de isopropilo que el isómero trans, particularmente en un medio diluido. Consecuentemente, el contenido en isómero cis del producto final puede incrementarse así llevando a cabo la reacción en presencia de un exceso estequiométrico del isómero cis, con preferencia en presencia de un diluyente inerte tal como éter etílico, benceno, tolueno o disolventes orgánicos similares que sean inertes hacia los reactantes o productos de reacción. La piperidina puede utilizarse en un exceso comprendido entre 50 y 300 % aproximadamente. Cuanto mayor sea el exceso empleado, mayor será el incremento en contenido cis. En general, el efecto del exceso adicional de la piperidina disminuye notablemente cuando es mayor del 100 % y no se observa ningún incremento de efectos con un exceso por encima del 300 %. Con preferencia, las temperaturas son inferiores a la temperatura ambiente, más preferiblemente entre - y -10°C.

Como se describe en los siguientes ejemplos se preparó cierto número de composiciones que comprenden varias relaciones cis/trans de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato) que se sometieron al ensayo herbicida como se describe a continuación en los ejemplos. Los ejemplos aquí ofrecidos solo intentan representar algunas de las muchas mezclas cis y trans posibles de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidinacarbotioato) que pueden utilizarse según esta invención, así como solamente algunas de las técnicas utilizadas para preparar dichas composiciones. Por consiguiente, la invención solamente debe ser considerada como limitada por las reivindicaciones que aparecen al final de esta solicitud.

EJEMPLO 1

En un matrás de 5 litros, se introducen 132 g.

(3,30 moles) de hidróxido sódico disuelto en 2.000 cc de agua. Se añaden 419,8 g (3,30 moles) de 5-etil-2-metilpiperidina obtenida a partir de una fuente comercial y que tiene una relación de isómeros cis/trans de 44/56 (analizado por cromatografía de gas). La mezcla, que es heterogénea, se enfría en un baño de hielo a 5,5°C, tras lo cual se añaden 415,8 g (3 moles) de clorotiolformato de isopropilo con enfriamiento parcial con hielo seco. La adición se completa después de 1 hora aproximadamente, en cuyo momento la temperatura es de unos 12°C. La mezcla se calienta a 68°C en la siguiente hora y a continuación se separa en fases mientras está todavía caliente. La fase orgánica se enfría a temperatura ambiente y se lava con dos porciones de 500 cc de ácido clorhídrico diluido (50 cc de ácido clorhídrico concentrado completado a 500°C con agua) y dos porciones de 500 cc de agua. El producto se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtra de la sal. Se obtienen 630,7 g (91,6 % de la teoría) de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidinacarbatoato), n_D^{30} 1,4966. Este producto consiste en 44 % del isómero cis y 56 % del isómero trans.

EJEMPLO 2

Al objeto de obtener un producto que tiene un elevado contenido en isómero cis, se emplea el siguiente procedimiento:

En un matríz de 12 litros, se introducen 88 g (2,20 moles) de hidróxido sódico disuelto en 2.000 cc de agua. Se añaden 508,9 g (4 moles) de 5-etil-2-metilpiperidina que tiene una relación de isómeros cis/trans de 60,5/39,5 (analizado por cromatografía de gas) en 6 litros de éter etílico. La mezcla heterogénea se enfría en un baño de hielo seco/isopropanol a -7°C y se añaden entonces 277,2 g (2 moles) de clorotiolformato de isopropilo, en un intervalo de 14 minutos, y a una

temperatura de -7 a -4°C. Se elimina entonces el baño de enfriamiento y el matr az se coloca en un baño de agua caliente, de modo que el éter se ponga a reflujo a una temperatura de 37°C. La mezcla se refluye durante 2 horas y se separa entonces las fases. La fase éter se lava con cuatro porciones de 2 litros de ácido clorhídrico diluido enfriado con hielo (400 cc de ácido clorhídrico concentrado completado a 2 litros con hielo y agua) y dos porciones de 2 litros de agua. La solución se seca entonces sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra y el disolvente se separa bajo presión reducida en un evaporador rotativo. Las últimas trazas de disolvente se separan bajo elevado vacío con una temperatura de baño máxima de 65°C y una presión mínima de 120 micras. Se obtienen 433,1 g (94,4 % de rendimiento) de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato), n_D^{30} 1,4960. Este producto consiste en 88,8 % de isómeros cis y 11,2 % de isómeros trans.

EJEMPLO 3

Con el fin de obtener un producto que tiene un elevado contenido en isómero trans, es necesario en primer lugar cristalizar fraccionadamente el hidrocloreuro de 5-etil-2-metilpiperidina.

En 2.500 cc de acetona se disuelven 636 g (5 moles) de 5-etil-2-metilpiperidina que contiene 65-70 % de isómero trans, y se carga en un matr az de 5 litros. Se añaden entonces 109 g (3 moles) de cloruro de hidrógeno anhidro, a una temperatura de 26-55°C, con enfriamiento. La mezcla espesa se enfría a 24°C y se filtra. La torta se enlecha tres veces con porciones de 1 litro de acetona y se seca. Se obtienen 438 g (rendimiento 89,2 % de hidrocloreuro de 5-etil-2-metilpiperidina trans, p.f. 174,5-175,5°C. Este producto es esencialmente

el isómero trans al 100 %.

El hidrocioruro de amina se convierte al producto tiocarbamato del siguiente modo:

5 En un matr az de 12 litros se cargan 1.092 g (27,3 moles) de hidr oxido sódico disuelto en 4 litros de agua. Se añaden entonces, con enfriamiento con hielo, 2.245 g (13,7 moles) de hidrocioruro de trans-5-etil-2-piperidina. Se añaden luego, con enfriamiento con hielo, 1.802 g (13 moles) de cloro-
10 tiolformato de isopropilo, en un intervalo de 1 hora, manteniendo la temperatura entre 20 y 26 C. La mezcla de reacción se calienta entonces a 51 C y se mantiene a dicha temperatura durante 2 horas. La agitación se detiene y la mezcla se deja separar en fases. La fase acuosa se separa y el producto se lava dos veces con porciones de 4 litros de solución de sal al 16,7%.
15 La amina en exceso se separa por destilación con vapor de agua. El producto húmedo se seca por agitación con 3 cucharadas de te rellenas de sulfato de magnesio anhidro y Celite Filter Aid [®]. Después de la filtración, se obtienen 2.668 g (rendimiento 89,5%) de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato),
20 n_D^{30} 1,4976. La cromatografía de gas demuestra que este producto consiste en 100 % de isómero trans y tiene una pureza del 99%.

EJEMPLO 4

25 Este ejemplo ilustra la preparación del intermediario 2-metil-5-etilpiperidina por hidrogenación de 2-metil-5-etilpiridina con un catalizador que comprende rodio soportado sobre carbón activado.

30 En un autoclave se colocan 1.278 g (10,55 moles) de 2-metil-5-etilpiridina. El autoclave se presuriza con argon a 2,8 kg/cm², se calienta el contenido a unos 100 C y se deja reposar durante la noche para obtener un equilibrio en la

temperatura. Se enlechan 63,9 g de 5 % de rodio soportado sobre carbón activado con una porción del material de partida de piridina y se añade al autoclave. Un regulador de presión de hidrógeno se establece a 7 kg/cm^2 y el hidrógeno se introduce en el autoclave. La reacción es suavemente exotérmica. Cuando la temperatura alcanza 110°C , se pasa un flujo lento de agua de enfriamiento a través de un serpentín de refrigeración que rodea al autoclave. Esto resulta suficiente para mantener una temperatura constante durante la fase inicial de la reacción. Una vez que la reacción se ha semicompletado aproximadamente, tal y como se evidencia por la caída de presión en el manómetro del cilindro de hidrógeno), la presión se aumenta a 14 kg/cm^2 . Una vez que la temperatura de la mezcla de reacción desciende, se interrumpe el agua de refrigeración. A medida que la reacción se acerca a su término, la temperatura comienza a descender a un valor por debajo de 100°C . El tiempo de reacción total es de 2 horas y 20 minutos aproximadamente. Se obtienen 1.264 g de producto (rendimiento 94,2 % de la teoría), $n_D^{30} 1,448$. El análisis por cromatografía de gas demuestra una relación de isómero cis/trans de 60/40 aproximadamente.

Otros experimentos realizados del mismo modo se traducen en mezclas de isómeros cis y trans que contienen entre 60 y 65 % aproximadamente de isómero cis y correspondientemente entre 35 y 40 % aproximadamente de isómero trans.

La 2-metil-5-etilpiperidina obtenida de este modo, se hace reaccionar con clorotiolformato de isopropilo de forma similar a la indicada en el ejemplo 1, para producir un producto final que tiene la relación cis/trans del intermediario.

Mediante los procedimientos descritos en los ejemplos 1 a 4, se preparan cierto número de lotes de S-isopro-

5 pil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotoato) conteniendo distintas cantidades de isómeros cis y trans, que oscilan desde 100 % de trans a 90 % de cis. Los lotes son identificados a continuación por letras, que corresponden a las siguientes relaciones cis/trans.

TABLA 1

<u>Lote</u>	<u>Relación cis/trans</u>
A	44/56
B	45/55
10 C	85/15
D	0/100
E	63/37*
F	90/10
G	24/76
15 H	89/11
I	0/100
J	22/78

20 *Relación media cis/trans de los productos combinados de diversos experimentos, en los cuales el contenido cis oscila entre 60 y 65 % aproximadamente.

Ensayos de evaluación herbicida

25 Los ensayos de evaluación herbicida utilizando la incorporación pre-plantar de diferentes lotes de mezclas isoméricas o, en algunos casos el isómero trans puro, de S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotoato), demuestran que para cierto número de plantas, especialmente hierbajos u otra vegetación indeseable, el efecto de las diferentes mezclas isoméricas y del isómero trans al 100 % de este compuesto, es básicamente el mismo. Es decir, a diversos niveles de tratamiento, 30 los lotes A a J resultan igualmente eficaces o ineficaces contra

los hierbajos seleccionados. Sin embargo, y con respecto a ciertos hierbajos, existe una diferencia sustancial en cuanto al efecto a bajos niveles, generalmente 1,65 kg/Ha. o menos, entre aquellos lotes que contienen algo de isómero cis y aquellos lotes que contienen solamente isómero trans. En adición, una mezcla de isómeros conteniendo entre 60 y 65 % aproximadamente del isómero cis, muestra menos tendencia a causar un achicamiento del algodón que una mezcla de isómeros que tiene un contenido cis sustancialmente inferior (22 %). El achicamiento del algodón, dentro de las primeras dos semanas de su crecimiento, se considera un caso indeseable al ser relacionado con una poda de las raíces (es decir un pobre desarrollo) del sistema de raíces de alimentación lateral, incluso aunque el achicamiento pueda desaparecer por sí mismo con el tiempo.

Más particularmente, todos los lotes anteriores son muy eficaces herbicidamente contra halopecuro, hierba silvestre, hierba de agua, hierba precursora e hierbajos de alfombra. Sin embargo, y como puede verse a partir de los siguientes resultados de ensayo, son evidentes notables diferencias a niveles de tratamiento bajos con respecto a caña quebrada, ciertas avenas silvestres, verdolaga y juncia. Todos los números presentes en las tablas representan el porcentaje de control sobre una escala de 0 (sin daños) a 100 (destrucción completa).

Ensayo 1

Se llevan a cabo ensayos comparativos sobre diversos lotes como más abajo se indica, incorporados preplantarmente en arena arcillosa en planos metálicos de 8 x 12 x 3, a proporciones de 0,55 y 1,1 kg/Ha, sobre hierba de agua, halopecuro, hierba silvestre, milo, avenas, juncia e hierba racimosa. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Lote	Relación Cis/Trans		Hierba de agua		Alopecuro		Hierba silvestre		Milo	Avena	Juncia		Hierba racimosa			
	Cis	Trans	Proporción tratada, kg/Ha.													
	%	%	0,55	1,1	0,55	1,1	0,55	1,1	0,55	1,1	0,55	1,1	0,55	1,1		
A	45	55	70	80	90	95	60	95	0	80	95	98	0	50	0	0
C	85	15	60	80	90	95	60	95	0	80	95	98	0	50	0	0
D	0	100	70	80	90	95	60	90	0	40	60	80	0	20	0	0
E	63*	37*	60	80	90	95	50	95	0	90	95	98	0	50	0	0
F	90	10	50	70	90	95	60	90	0	70	80	90	0	50	0	0
G	24	76	70	80	90	95	40	90	0	70	80	95	0	20	0	0
H	89	11	60	80	90	95	50	95	0	80	95	99	0	50	0	0
I	0	100	70	80	90	95	60	90	0	30	90	95	0	10	0	0

* Media

De este modo, los diferentes lotes tienen esencialmente el mismo efecto sobre hierba de agua, alopecuro, hierba silvestre e hierba racimosa. Ninguno de los lotes muestra un efecto herbicida sobre juncia a una proporción de 0,55 kg/Ha. Sin embargo, cuando se ensaya a una proporción de 1,1 kg/Ha, los lotes D e I que son 100 % trans y el lote 6 que es 76 % trans son marcadamente menos eficaces contra juncia que los restantes lotes.

Ensayo 2

10 Los lotes C y D, conteniendo respectivamente 85 % de isómero cis y 100 % de isómero trans, se comparan con respecto al algodón y cierto número de hierbajos distintos, a niveles que oscilan entre 0,55 y 8,8 kg/Ha. Se formulan soluciones madre que se incorporan preplantarmente en tierra arcillosa en
15 planos de 8 x 12 x 3 como en el ensayo 1. Con respecto al algo-

5 dón, ninguno de los lotes resulta ser fitotóxico a una proporción de 2,2 kg/Ha o menos. Ambos lotes tienen un efecto fitotóxico sobre algodón de un 20 % aproximadamente a una proporción de 4,4 kg/Ha y mayor. Ambos lotes se comportan aproximadamente igual con respecto a hierba de agua y juncia. Sin embargo, y como puede verse a partir de los siguientes resultados, el lote C, que tiene un elevado cis, es más eficaz contra hierba racimosa en general y contra alopecuro a bajas proporciones (0,55 y 1,1 kg/Ha) que el lote D (100% trans).

10

Tabla 2

<u>Lote</u>	<u>Proporción kg/Ha.</u>	<u>% Control</u>	
		<u>Hierba racimosa</u>	<u>Alopecuro</u>
C	0,55	0	70
	1,1	0	95
	2,2	50	98
	4,4	80	100
	8,8	90	100
D	0,55	0	50
	1,1	0	70
	2,2	50	95
	4,4	60	100
	8,8	70	100

15

20

Ensayo 3

25

Se formulan distintas mezclas isoméricas de isómeros cis y trans que se ensayan contra cadillo, hierba silvestre velluda, verdolaga de Florida y vaina de segur. Los ensayos se efectúan por incorporación pre-plantar de 3,3 kg/Ha de cada mezcla de isómeros cis y trans en un campo de algodón en donde están presentes los anteriores hierbajos. Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 3.

30

TABLA 3

Relación cis-trans	% daños algodón	% control hierbajos			
		Verdolaga de Florida	Cadillo	Hierba silvestre velluda	Vaina de segur
23:77	0	50	0	99	0
50:50	0	50	0	99	0
77:23	0	80	0	99	0

5 Como puede apreciarse, se obtiene una buena protección para todas las relaciones cis/trans, contra hierba silvestre velluda, no teniendo efecto ningún lote contra cadillo o vaina de segur y siendo el efecto sobre verdolaga de Florida solamente claro excepto a una elevada proporción de cis a trans (77 % cis).

Ensayo 4

10 Se llevan a cabo ensayos comparativos en invernadero con lotes E, F e I, que tienen respectivamente 63 (promedio), 90 y 0 % del isómero cis. Los ensayos se realizan a proporciones que oscilan entre 0,825 y 6,6 kg/Ha y se efectúan de forma similar a los ensayos 1 y 2. Los resultados de estos ensayos se ofrecen en la siguiente tabla 4.

TABLA 4

Lote	Relación cis/ trans	Propor- ción kg/Ha	% control hierbajos							Fitotoxicidad en la cosecha		
			Ceba da %	Alope- curo %	Hier- ba de agua %	Avena sil- vestre %	Caña que- bra- da %	Juncia %	Me- dia %	Algo dón %	Maíz %	Remo- lacha %
E	63:37	0,825	50	60	70	80	70	20	58	0	-	-
		1,65	95	70	80	100	90	70	84	10	-	-
		3,3	-	-	-	-	-	95	-	25	60	40
		6,6	-	-	-	-	-	100	-	30	75	70
F	90:10	0,825	60	50	60	80	80	30	60	0	-	-
		1,65	90	60	80	95	90	60	79	20	-	-
		3,3	-	-	-	-	-	85	-	30	50	30
		6,6	-	-	-	-	-	100	-	30	70	80
I	0:100	0,825	10	40	60	20	20	10	20	10	-	-
		1,65	50	60	80	90	70	30	70	10	-	-
		3,3	-	-	-	-	-	70	-	20	50	10
		6,6	-	-	-	-	-	90	-	30	75	30

Las evaluaciones de los daños fueron tomadas 17 días después del tratamiento; y las evaluaciones de la fitotoxicidad 38 días después del tratamiento. A partir de estos resultados se puede apreciar que:

5 Con respecto a las avenas silvestres, los lotes E y F, conteniendo isómero cis, son bastante más eficaces a la baja proporción de 0,825 kg/Ha. que el lote I, que representaba al isómero trans al 100 %. También se mostró un efecto ligeramente mayor para una proporción de 1,65 kg/Ha.

10 Con respecto a caña quebrada, los lotes E y F, conteniendo isómero cis, fueron más eficaces a niveles de 1,925 y 1,65 kg/Ha. que el lote I.

15 Con respecto a juncia, los lotes E y F fueron bastante más eficaces que el lote I hasta que la proporción de tratamiento alcanzó 6,6 kg/Ha, en cuyo momento los lotes E y F

Los ensayos comparativos con dos herbicidas de algodón convencionales, Cotoran[®] 80W y Treflan[®] 4E, aplicados a sus proporciones recomendadas (1,65 y 0,825 kg/Ha. respectivamente), mostraron un achicamiento del 15 y 10 % respectivamente.

5 En la siguiente Tabla 6 se ofrecen los resultados obtenidos en el control de hierbajos, observados después de 60 días.

TABLA 6

		Propor- ción	Hierba	Hierbajo	Hierba	Hierba	Hierba	
	Lote	kg/Ha.	Galio	Johnson	de té	racimosa	Ipomea	de nogal
10	E	3,3	96	96	85	85	90	80
	F	3,3	96	96	80	80	90	80
	J	3,3	98	98	90	90	90	95
	E	4,4	98	98	90	90	90	95
	F	4,4	98	98	85	85	90	90
15	J	4,4	98	98	90	90	90	95
	E	5,5	99	99	95	95	95	98
	F	5,5	99	99	95	95	95	98
	J	5,5	99	99	95	95	95	98

20 Los resultados obtenidos en remolacha de azúcar, tomados a los 30 días, son los siguientes:

TABLA 7

	Lote	Proporción, kg/Ha.	Recuento de tolerancia
	E	3	101
	F	3	99
	J	3	92
	E	4	108
	F	4	85
	J	4	93
	E	5	92
	F	5	103
	J	5	94
	Cotoran [®] 80W	1,5	0
	Treflan [®] 45	0,75	0

A partir de los resultados anteriores, puede apreciarse que:

- 5 a) El lote J, conteniendo 22 % de isómero cis, proporciona un control de hierbajos algo mejor que los otros dos lotes, pero también resulta más perjudicial para el algodón a todos los niveles ensayados.
- b) El lote F, conteniendo 90 % de isómero cis, no produce daños en el algodón a todos los niveles ensayados, pero en general resulta menos eficaz contra los hierbajos.
- 10 c) Sin embargo, los tres lotes muestran al menos una buena actividad contra los hierbajos.
- d) Los tres lotes muestran un achicamiento del algodón menor que el producido por los herbicidas convencionales comparables.
- 15 e) Los tres lotes muestran al menos una buena actividad contra hierbajos mientras que la remolacha de azúcar permanece prácticamente sin afectar.
- f) El lote F, conteniendo entre 60 y 65 % aproximadamente del isómero cis, muestra la mejor combinación de control de hierbajos y ausencia de daños en el algodón, a los tres niveles
- 20 de tratamiento.

25 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 S-isopropil-1-(5-etil-2-metil-carbotioato), caracterizado porque comprende las etapas de (a) reaccionar 2-metil-5-etil-piridina con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende rodio soportado sobre carbón activado; (b) reaccionar el producto de la etapa (a) con clorotiolformato de isopropilo; y (c) recuperar S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato) del producto de reacción de (b).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (a) se efectúa a una temperatura entre 50 y 250°C aproximadamente.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato) se produce como una mezcla de isómeros de cis y trans del mismo.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato) contiene al menos 20% aproximadamente del isómero cis del mismo.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el S-isopropil-1-(5-etil-2-metilpiperidina carbotioato) contiene entre 60 y 65% aproximadamente del isómero cis del mismo.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (b) se efectúa empleando un exceso estequiométrico de 2-metil-5-etil-piperidina con

respecto al clorotiolformato de isopropilo y en presencia de un diluyente inerte.

5 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la etapa (b) se efectua a una temperatura inferior a la ambiente.

10 8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la 2-metil-5-etil-piperidina se efectua en la etapa (b) en un exceso estequiometrico entre 50 y 300% aproximadamente con respecto al clorotiolformato de isopropilo.

9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la etapa (b) se efectua a una temperatura entre -5 y -10°C aproximadamente.

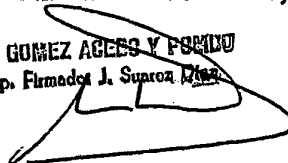
15 10. Procedimiento para preparar S-isopropil-1-(5-etil-2-metil-carbotioato), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 OCT. 1977

STAUFFER CHEMICAL COMPANY,

J. M. GOMEZ AGILES Y PARRILLO
p. p. Firmado J. Suarez Diaz



X