

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11	NUMERO	470.134
21	FECHA DE PRESENTACION	23-5-78

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
58738/1977	23-5-77	Japón
112945/1977	20-9-77	Japón
136765/1977	16-11-77	Japón
22406/1978	28-2-78	Japón

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C/A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DERIVADOS SUSTITUIDOS DE CICLOHEXANO-1,3-DIONA.

71 SOLICITANTE (S)

NIPPON SODA COMPANY, LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

No. 2-1- Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo. JAPON.

72 INVENTOR (ES)

Isao Iwataki; Masami Shibuya; Hisao Ishikawa; Takashi Kawana, todos ellos de nacionalidad japonesa.

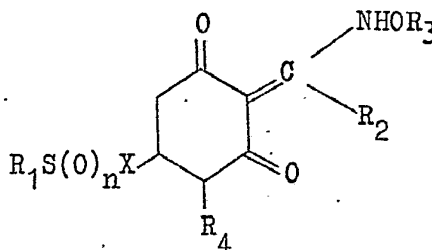
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.-

RESUMEN DE LA INVENCION

Compuestos de fórmula general



donde

R<sub>1</sub> es alquilo inferior, fenilo, fenilo sustituido o bencilo,

R<sub>2</sub> es alquilo inferior,

R<sub>3</sub> es alquilo inferior o alquenilo inferior,

R<sub>4</sub> es hidrógeno o alcoxicarbonilo inferior,

X es alquilenio inferior de cadena lineal o ramificada y

n es 0, 1 ó 2

y sales metálicas y amónicas de los compuestos así definidos.

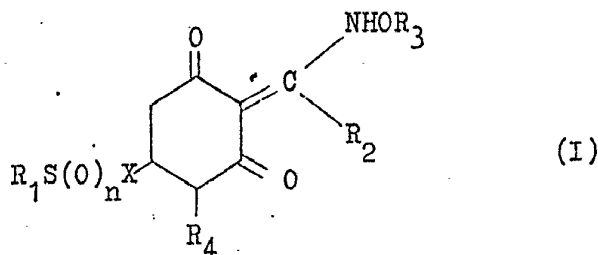
Los compuestos son útiles como herbicidas.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a derivados sustituidos de ciclohexano-1,3-diona, a un procedimiento para su preparación y a su uso como herbicidas selectivos.

En particular, esta invención se refiere a composiciones herbicidamente activas y a métodos de destrucción de las plantas indeseables.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un compuesto de fórmula



donde

$R_1$  es alquilo inferior, fenilo, fenilo sustituido con halógeno, alquilo inferior o alcoxi inferior o bencilo,

$R_2$  es alquilo inferior,

$R_3$  es alquilo inferior o alquenilo inferior,

$R_4$  es hidrógeno o alcoxicarbonilo inferior,

X es alquileno inferior de cadena lineal o ramificada y

n es 0, 1 ó 2,

o una sal metálica o amónica de los compuestos así definidos.

10

15

20

25

En las patentes estadounidenses 3.950.420 y 4.011.256 se indica que algunos derivados de ciclohexano-1,3-diona son útiles como herbicidas. Los derivados conocidos de ciclohexano-1,3-diona contienen un grupo alquilo, etc. en la posición 5 en lugar del grupo  $R_1S(O)_nX$  de esta invención. Por ejemplo, se describen los compuestos 2-[1-(aliloxiamino)butiliden]-5,5-dimetilciclohexano-1,3-diona, 2-[1-(aliloxiamino)butiliden]-4-metoxicarbonil-5,5-dimetilciclohexano-1,3-diona y similares.

30

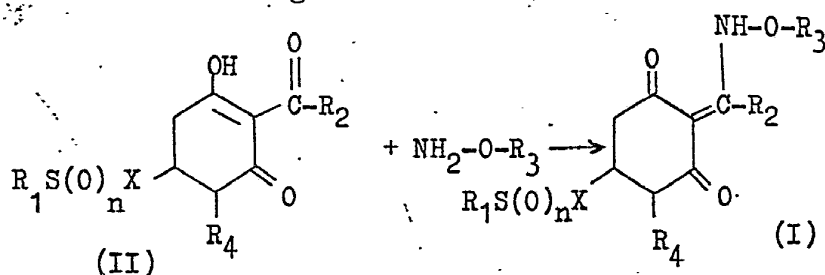
Los inventores han encontrado que los derivados de ciclohexano de Fórmula (I) y sus sales presentan una actividad herbicida superior a la de los derivados conocidos de ciclohexano-1,3-diona. Los compuestos de esta invención pueden ser especialmente eficaces en el control de las malas hierbas co-

1 mo cerreig (Echinochloa crus-galli), cola de zorra (Alopecurus  
myosuroides), pata de gallina (Digitaria sanguinalis),  
avena loca (Avena fatua) y sorgo (Sorghum halepense) y ape-  
5 nas producen daños a los cultivos de hoja ancha como judías,  
guisantes, rábanos, remolachas y pepinos que son fácilmente  
susceptibles a los compuestos fitotóxicos. Los compuestos de  
esta invención presentan una actividad herbicida suficiente  
en cantidades de la mitad a un tercio de los derivados de ci-  
clohexano-1,3-diona conocidos antes mencionados.

10 Preferiblemente, en la Fórmula (I)  $R_1$  está seleccio-  
nado entre alquilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono, feni-  
lo y fenilo sustituido con cloro, metilo o metoxi;  $R_2$  está  
seleccionado entre alquilo inferior de 2 a 3 átomos de car-  
bono;  $R_3$  está seleccionado entre etilo y alilo;  $R_4$  es hidró-  
15 geno y X está seleccionado entre alquileno inferior de cade-  
na lineal o ramificada de 1 a 3 átomos de carbono.

Además de su actividad herbicida, los compuestos de  
esta invención presentan actividad acaricida.

20 Los compuestos de esta invención pueden prepararse de  
acuerdo con la siguiente ecuación:



donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , X y n son los definidos anteriormente.

La reacción anterior puede llevarse a cabo en un di-  
solvente inerte.

30 Como disolvente inerte puede utilizarse acetona, éter  
dietílico, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopro-

1 pílico, benceno, tetrahidrofurano, cloroformo, acetonitrilo, dicloroetano, diclorometano, acetato de etilo, dioxano, tolueno, xileno y dimetilsulfóxido.

5 La temperatura de reacción puede estar comprendida entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y el punto de ebullición de la solución reaccionante, preferiblemente entre  $10$  y  $60^{\circ}\text{C}$ , y la reacción puede efectuarse durante varias horas o más.

10 Una vez completada la reacción, si es necesario se separa el disolvente y la mezcla de reacción se extrae después con una solución alcalina o se vierte en agua enfriada con hielo. El extracto alcalino o la mezcla con agua se acidula con ácido clorhídrico y el producto crudo se aísla de la mezcla acidulada por extracción con disolvente o por filtración.

15 Si el producto es cristalino, el producto crudo puede purificarse por recristalización y, si el producto es una sustancia oleosa, el producto crudo puede purificarse por destilación o por cromatografía en columna.

20 Puede atribuirse la fórmula química del compuesto purificado resultante mediante análisis elemental, espectro de RMN y espectro IR.

25 Las sales sódicas y potásicas pueden prepararse tratando un compuesto de Fórmula (I) con hidróxido sódico o potásico en solución acuosa o en un disolvente orgánico como acetona, metanol, etanol o dimetilformamida. Las sales pueden aislarse por filtración o por evaporación de la solución resultante.

30 Las sales de calcio, bario, manganeso, cobre, cinc, níquel, cobalto, hierro y plata pueden prepararse a partir de la sal sódica por tratamiento con la sal metálica inorgánica apropiada, v.g. cloruro cálcico, cloruro bórico, sulfato de

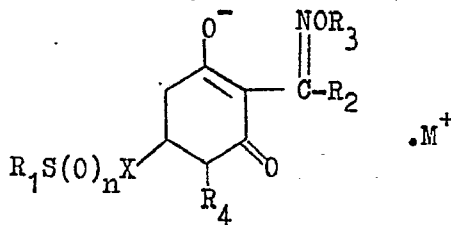
1 cobre, cloruro de cinc, cloruro de níquel y nitrato de cobalto.

La sal cálcica también puede prepararse tratando un compuesto de Fórmula (I) con hidróxido cálcico.

5 Algunas sales metálicas de esta invención producidas por el procedimiento antes mencionado pueden experimentar cambio químico o descomposición a temperatura elevada y, por lo tanto, no presentan un punto de fusión definido. Aplicando espectroscopía de absorción infrarroja al material de partida y al producto de reacción, se pone en evidencia la formación de la sal metálica por la transferencia de las bandas de absorción y por una variación en la intensidad de absorción. Así, el material de partida de Fórmula (I) presenta la absorción debida al grupo carbonilo a longitudes de onda de 10 1605  $\text{cm}^{-1}$  y 1655  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la sal metálica correspondiente presenta las absorciones a longitudes de onda más largas.

15 Además, en algunas de las sales metálicas antes mencionadas puede encontrarse un anión como el OH simultáneamente coordinado al átomo metálico.

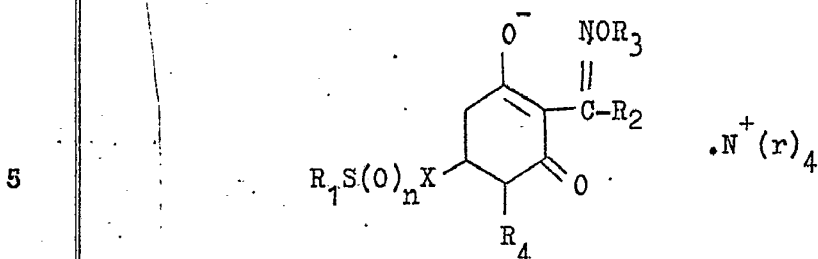
20 La estructura de la sal metálica puede ser descrita como sigue:



30 donde  $\text{M}^+$  es un ión metálico como  $\text{Na}^+$ ,  $1/2\text{Ca}^{++}$  ó  $1/2\text{Cu}^{++}$ .

Las sales amónicas de esta invención pueden represen-

1 tarse igual que las sales metálicas, es decir:

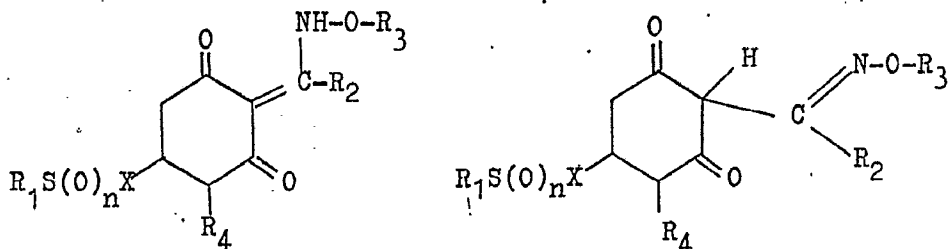


donde  $N^+(r)_4$  es un ión amonio cuaternario y r son radicales iguales o diferentes seleccionados entre alquilo y bencilo. La sal amónica puede prepararse por reacción del compuesto de Fórmula (I) con hidróxido amónico,  $N(r)_4OH$ , de la misma forma que en la preparación de la sal sódica.

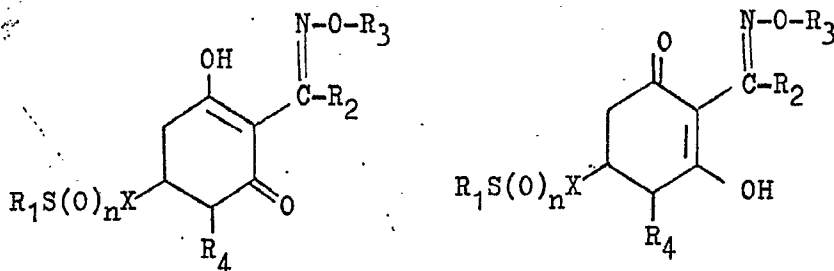
10

Se cree que los compuestos representados por la Fórmula (I) existen en las cuatro formas tautoméricas siguientes:

15



20

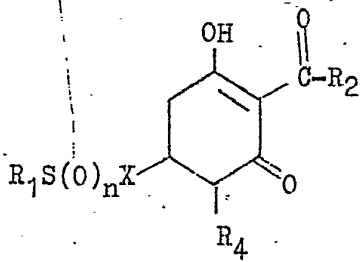


25

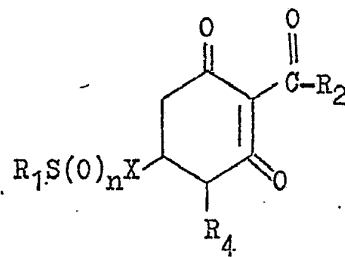
Análogamente, se cree que los compuestos representados por la Fórmula (II) existen en las tres formas tautoméricas siguientes:

30

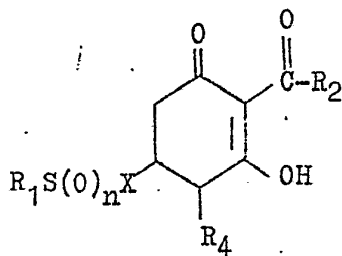
1



5

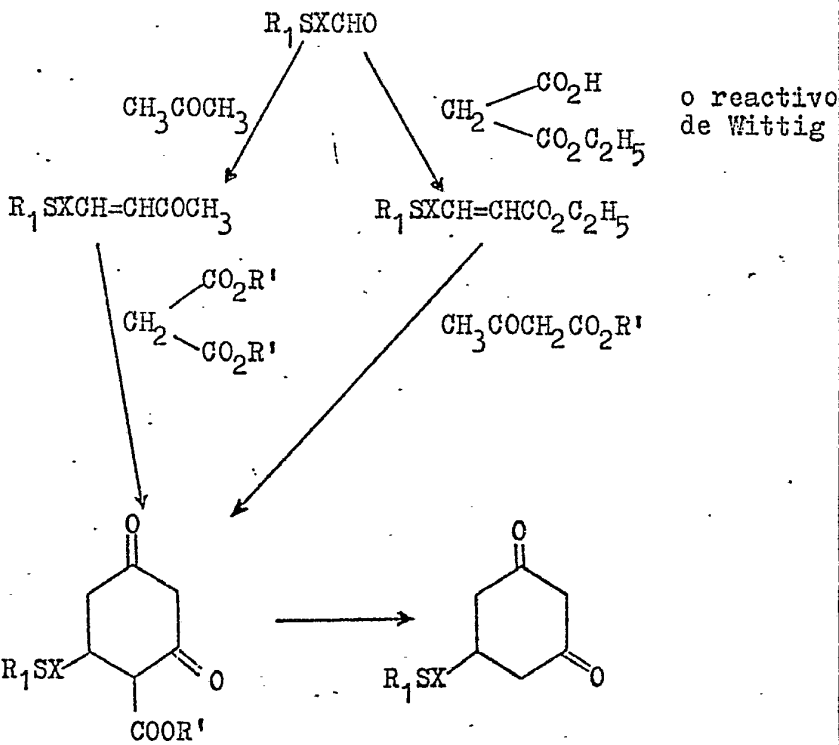


10



El material de partida de Fórmula (II) puede prepararse de acuerdo con la siguiente ecuación, donde R' es alquilo inferior:

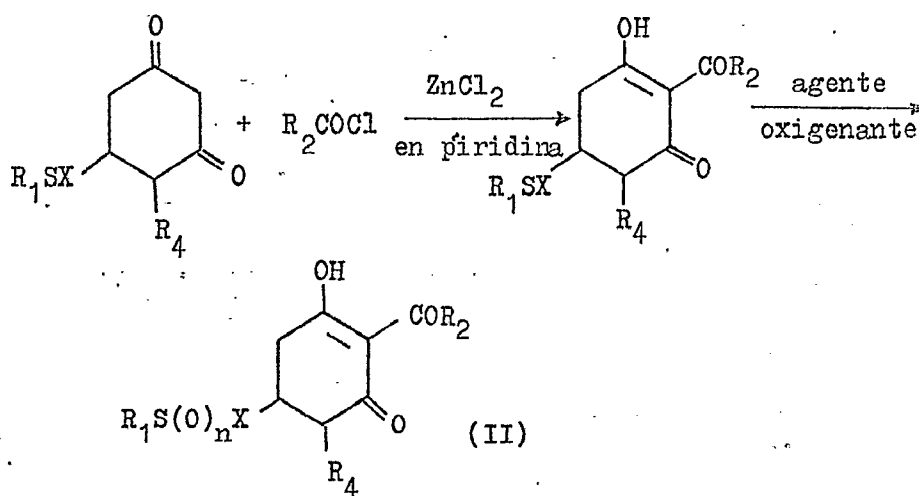
15



20

25

30



Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de los compuestos de esta invención:

EJEMPLO 1

2-(1-Etoxiaminobutiliden)-5-(2-etiltiopropil)ciclohexano-1,3-diona (Compuesto nº 1)

Se disuelven 5,7 g de 2-butiril-5-(2-etiltiopropil)ciclohexano-1,3-diona en 20 ml de etanol, se añaden 1,4 g de etoxiamina y la solución resultante se agita a la temperatura ambiente durante 5 horas. Después de verter la solución reaccionante en agua de hielo y acidular la mezcla con ácido clorhídrico, se extrae con cloroformo. La solución clorofórmica se lava con agua, se seca sobre sulfato magnésico anhidro y por separación del cloroformo por destilación a presión reducida, se obtienen 4,5 g del producto deseado en forma de material oleoso incoloro.  $n_D^{27,5}$  1,5229.

EJEMPLO 2

2-(1-Aliloxiaminobutiliden)-5-(2-etilsulfinilpropil)ciclohexano-1,3-diona (Compuesto nº 2)

Se disuelven 6 g de 2-butiril-5-(2-etilsulfinilpropil)ciclohexano-1,3-diona en 30 ml de etanol. A la solución se añaden 1,6 g de aliloxiamina y la solución resultante se

1 agita a la temperatura ambiente durante 15 horas. Una vez  
completada la reacción, la solución reaccionante se trata  
como en el Ejemplo 1 para obtener 4,8 g del compuesto desea-  
do en forma de material oleoso incoloro.  $n_D^{27,5}$  1,5343.

5

EJEMPLO 3

2-(1-Aliloxiaminobutiliden)-5-(2-metiltioetil)ciclohexano-  
1,3-diona (Compuesto nº 18)

10

Se hacen reaccionar 2,6 g de 2-butilil-5-(2-metiltio-  
etil)-ciclohexano-1,3-diona con 0,8 g de aliloxiamina a la  
temperatura ambiente, durante 10 horas, en 20 ml de etanol.  
Una vez terminada la reacción, la solución resultante se tra-  
ta como en el Ejemplo 1 para obtener 3 g del compuesto desea-  
do en forma de material oleoso incoloro.  $n_D^{27}$  1,5402.

15

EJEMPLO 4

2-(1-Etoxiaminopropiliden)-5-[2-(4-clorofeniltio)etil]ciclo-  
hexano-1,3-diona (Compuesto nº 69)

20

Se hacen reaccionar 1,6 g de 2-propionil-5-[2-(4-cloro-  
feniltio)etil] ciclohexano-1,3-diona con 0,8 g de etoxiamina  
a la temperatura ambiente, durante 16 horas, en 60 ml de me-  
tanol. Una vez completada la reacción, la solución resultan-  
te se trata como en el Ejemplo 1 para obtener un producto  
oleoso. Por purificación del producto oleoso mediante cromatografía en columna se obtiene 1 g del compuesto deseado en forma de material oleoso incoloro, p.f. 42-43°C.

25

EJEMPLO 5

2-(1-Etoxiaminopropiliden)-5-[1-(p-toliltio)isopropil]ciclo-  
hexano-1,3-diona (Compuesto nº 75)

30

Se hacen reaccionar 1,3 g de 2-propionil-5-[1-(p-tolil-  
tio)isopropil] ciclohexano-1,3-diona con 0,3 g de aliloxiami-  
na a la temperatura ambiente, durante 15 horas, en una mez-

1 cla de 10 ml de benceno y 3 ml de etanol. Una vez completa-  
da la reacción, la solución resultante se trata como en el  
Ejemplo 1 para obtener 1 g del compuesto deseado, p.f. 77,5-  
79°C.

5

EJEMPLO 6

Sal sódica de 2-(1-etoxiaminopropiliden)-5-[2-(4-clorofenil-  
tio)etil]ciclohexano-1,3-diona (Compuesto  
nº 93

10 Se disuelven 0,63 g de metóxido sódico en 50 ml de me-  
tanol y se añaden 4,5 g de la 2-(1-etoxiaminopropiliden)-5-  
[2-(4-clorofeniltio)etil] ciclohexano-1,3-diona obtenida en  
el Ejemplo 4. Separando el etanol de la mezcla por destila-  
ción a presión reducida, se obtienen 4,7 g de cristales de  
color amarillo pálido del compuesto deseado, p.f. 128-130°C  
15 (desc.).

EJEMPLO 7

Sal de cobre de 2-(1-etoxiaminopropiliden)-5-[2-(4-clorofe-  
niltio)etil]ciclohexano-1,3-diona (Compuesto nº 95)

20 Se disuelven 1,6 g de la sal sódica obtenida en el  
Ejemplo 6 en 30 ml de agua y se añaden gota a gota 10 ml de  
una solución acuosa de 0,5 g de sulfato de cobre,  
CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O. Después de agitar la mezcla a la temperatura  
ambiente durante 30 minutos, los cristales precipitados se  
separan por filtración y se recristalizan en una mezcla di-  
25 solvente de acetona y agua para obtener 1 g de un polvo ver-  
de del compuesto deseado, p.f. 122°C (desc.).

30

EJEMPLO 8

Monohidrato de la sal de tetrabutylamonio de la 2-(1-etoxi-aminopropiliden)-5-[2-(4-clorofeniltio)etil] ciclohexano-1,3-diona (Compuesto nº 96)

Se disuelven 1,5 g de la 2-(1-etoxiaminopropiliden)-5-[2-(4-clorofeniltio)etil] ciclohexano-1,3-diona, obtenida en el Ejemplo 4, en 15 ml de metanol. A la solución se añaden 10 g de solución metanólica al 10 % de hidróxido de tetrabutylamonio y después se separa el metanol por destilación a presión reducida. El producto oleoso residual se disuelve en 50 ml de agua, se decolora con carbón activo y se extrae con 50 ml de diclorometano. Después de secar la solución en diclorometano sobre sulfato magnésico anhidro, se destila el diclorometano a presión reducida. El material oleoso residual se deja en reposo para obtener cristales que se recristalizan de benceno-ligroína para dar 1,6 g de cristales blancos del compuesto deseado, p.f. 80-82°C.

EJEMPLO 9

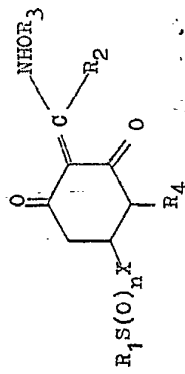
2-(1-Aliloxiaminobutiliden)-5-(2-metilsulfoniletil)-4-metoxi-carbonilciclohexano-1,3-diona

(Compuesto nº 100)

Se hacen reaccionar 3,5 g de 2-butiril-5-(2-metilsulfoniletil)-4-metoxicarbonil-ciclohexano-1,3-diona con 0,9 g de aliloxiamina a la temperatura ambiente, durante 5 horas, en 20 ml de etanol. Una vez completada la reacción, la solución resultante se trata como en el Ejemplo 1 para obtener 3,1 g de cristales blancos del compuesto deseado, p.f. 96,5°C.

Además de los compuestos antes mencionados, en la Tabla I se encuentran algunos compuestos típicos de esta invención:

TABLA I



Compuesto nº	R <sub>1</sub> S(O) <sub>n</sub> X <sup>-</sup>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Sal.	Constante física (p.f.) °C
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SOCH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-	n <sub>D</sub> <sup>27,5</sup> 1,5229
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SOCH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>27,5</sup> 1,5343
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	"	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5266
4	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	"	"	"	-	(80-82)
5	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	"	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5232
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SOCH <sub>2</sub> CH-   CH <sub>3</sub>	"	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>29</sup> 1,5291
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SOCH-   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5337
8	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SOCH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5135
9	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SOCH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5280
10	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5205

1

5

10

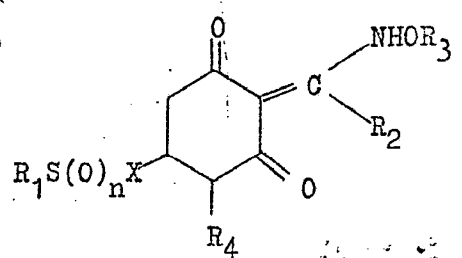
15

20

25

30

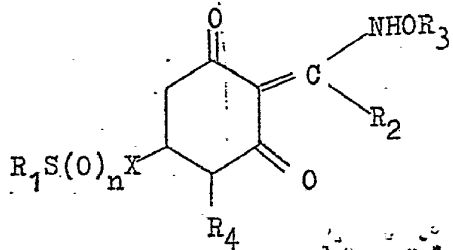
TABLE I



1  
  
5  
  
  
  
10  
  
  
  
15  
  
  
  
20  
  
  
  
25  
  
  
30


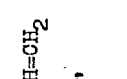
Compuesto nº	$R_1S(O)_nX-$	$R_2$	$R_3$
1	$C_2H_5SCHCH_2-$   CH <sub>3</sub>	$C_3H_7^n$	$C_2H_5$
2	$C_2H_5SCHCH_2-$   CH <sub>3</sub>	"	$CH_2CH=CH_2$
3	$C_2H_5SO_2CHCH_2-$   CH <sub>3</sub>	"	"
4	$CH_3SO_2CHCH_2-$   CH <sub>3</sub>	"	"
5	$nC_4H_9SO_2CHCH_2-$   CH <sub>3</sub>	"	"
6	$C_2H_5SCH_2CH-$   CH <sub>3</sub>	"	"
7	$C_2H_5SCH-$   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"
8	$nC_4H_9SCHCH_2-$   CH <sub>3</sub>	"	$C_2H_5$
9	$nC_3H_7SCHCH_2-$   CH <sub>3</sub>	"	$CH_2CH=CH_2$
10	$nC_3H_7SO_2CHCH_2-$   CH <sub>3</sub>	"	$C_2H_5$

TABLA I



$R_2$	$R_3$	$R_4$	Sal	Constante física (p.f.) <sup>o</sup> C
$C_3H_7^n$	$C_2H_5$	H	-	$n_D^{27,5}$ 1,5229
"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	$n_D^{27,5}$ 1,5343
"	"	"	-	$n_D^{30}$ 1,5266
"	"	"	-	(80-82)
"	"	"	-	$n_D^{30}$ 1,5232
"	"	"	-	$n_D^{29}$ 1,5291
"	"	"	-	$n_D^{30}$ 1,5337
"	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{30}$ 1,5135
"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	$n_D^{30}$ 1,5280
"	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{30}$ 1,5205

TABLE I (Continuación)

Compuesto nº	$R_1 S(O)_n X-$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	'Sal	Constante física (p.f.) $^{20}_D$
11	$CH_3SCHCH_2-$ $\quad \quad  $ $\quad \quad CH_3$	$C_3H_7^n$	$CH_2CH=CH_2$	H	-	$n_D^{30}$ 1,5352
12	$CH_3SCH-$ $\quad \quad  $ $\quad \quad CH_3$	"	"	"	-	$n_D^{29}$ 1,5397
13	$C_2H_5SCH_2-$	"	"	"	-	$n_D^{30}$ 1,5376
14	$C_2H_5SO_2CH_2-$	"	"	"	-	(62-64)
15		"	"	"	-	$n_D^{30}$ 1,5738
16		"	"	"	-	(57-58)
17	$CH_3SCHCH_2-$ $\quad \quad  $ $\quad \quad CH_3$	"	"	"	Na	
18	$CH_3SO_2H_4-$	"	"	"	-	$n_D^{27}$ 1,5402
19	$C_2H_5SO_2H_4-$	"	"	"	-	$n_D^{20}$ 1,5380
20	"	"	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{20}$ 1,5322
21	$C_2H_5SO_2H_4-$ $\quad \quad  $ $\quad \quad O$	"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	(37-40)
22	$C_2H_5SO_2C_2H_4-$	"	"	"	-	(52-54)
23	$C_2H_5SO_2H_4-$	$C_2H_5$	"	"	-	$n_D^{26}$ 1,5400
24	$C_2H_5SO_2H_4-$ $\quad \quad  $ $\quad \quad O$	$C_3H_7^n$	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{26}$ 1,5329
25	$CH_3SO_2C_2H_4-$ $\quad \quad  $ $\quad \quad O$	"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	(54-56)
26	$C_2H_5SO_2H_4-$ $\quad \quad  $ $\quad \quad O$	"	$C_2H_5$	"	0a	(85-90)

1

5

10

15

20

25

30

1 TABLA I (Continuación)



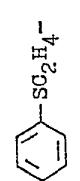
Compuesto nº	R <sub>1</sub> S(O) <sub>n</sub> X-	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R
11	$\text{CH}_3\text{SCHCH}_2^-$   $\text{CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_7^n$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H
12	$\text{CH}_3\text{SCH}-$   $\text{CH}_3$	"	"	"
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2^-$	"	"	"
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2^-$	"	"	"
15	 - $\text{SC}_2\text{H}_4^-$	"	"	"
16	 - $\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4^-$	"	"	"
17	$\text{CH}_3\text{SCHCH}_2^-$   $\text{CH}_3$	"	"	"
18	$\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_4^-$	"	"	"
19	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4^-$	"	"	"
20	"	"	$\text{C}_2\text{H}_5$	"
21	$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\uparrow}\text{SC}_2\text{H}_4^-$	"	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	"
22	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4^-$	"	"	"
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4^-$	$\text{C}_2\text{H}_5$	"	"
24	$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\uparrow}\text{SC}_2\text{H}_4^-$	$\text{C}_3\text{H}_7^n$	$\text{C}_2\text{H}_5$	"
25	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4^-$	"	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	"
26	$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\uparrow}\text{SC}_2\text{H}_4^-$	"	$\text{C}_2\text{H}_5$	"

TABLA I (Continuación)

$R_2$	$R_3$	$R_4$	Sal	Constante física (p.f.) °C
$C_3H_7^n$	$CH_2CH=CH_2$	H	-	$n_D^{30}$ 1,5352
"	"	"	-	$n_D^{29}$ 1,5397
"	"	"	-	$n_D^{30}$ 1,5376
"	"	"	-	(62-64)
"	"	"	-	$n_D^{30}$ 1,5738
"	"	"	-	(57-58)
"	"	"	Na	
"	"	"	-	$n_D^{27}$ 1,5402
"	"	"	-	$n_D^{20}$ 1,5380
"	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{20}$ 1,5322
"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	(37-40)
"	"	"	-	(52-54)
$C_2H_5$	"	"	-	$n_D^{26}$ 1,5400
$C_3H_7^n$	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{26}$ 1,5329
"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	(54-56)
"	$C_2H_5$	"	Ca	(85-90)

TABLA I (continuación)

Compuesto n <sub>D</sub>	R <sub>1</sub> S(O) <sub>n</sub> X <sub>n</sub>	P <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Sal	Constante física (p.f.) °C
27	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	-	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5310
28	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5259
29	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{iC}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{H}_4^- \end{array}$	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5340
30	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	"	"	"	-	(76-78)
31	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5339
32	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5488
33	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5414
34	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4^- \end{array}$	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	"	"	-	(84-85)
35	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5420
36	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	"	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5305
37	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5260
38	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{nC}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{H}_4 \end{array}$	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1,5350
39	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	"	"	"	-	(70-72)
40	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	"	"	"	Na	(198-199) desc.
41	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	(87-88)
42	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5513
43	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	"	"	"	-	(84-85)
44		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5813
45	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	(136-138)

1

5

10

15

20

25

30

1 TABLA I (continuación)


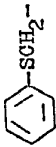
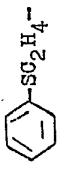
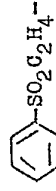
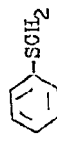
Compuesto nº	$R_1S(O)_nX^-$	$R_2$	$R_3$
27	$iC_3H_7SC_2H_4^-$	$C_3H_7^n$	$CH_2CH=CH_2$
5 28	"	"	$C_2H_5$
29	$iC_3H_7\overset{O}{\uparrow}SC_2H_4^-$	"	$CH_2CH=CH_2$
30	$iC_3H_7SO_2C_2H_4^-$	"	"
10 31	$CH_3SC_2H_4^-$	"	$C_2H_5$
32	"	$C_2H_5$	$CH_2CH=CH_2$
33	"	"	$C_2H_5$
34	$C_2H_5\overset{O}{\uparrow}SO_2C_2H_4^-$	$C_3H_7^n$	"
15 35	$CH_3\overset{O}{\uparrow}SC_2H_4^-$	"	$CH_2CH=CH_2$
36	$nC_3H_7SC_2H_4^-$	"	"
37	"	"	$C_2H_5$
20 38	$nC_3H_7\overset{O}{\uparrow}SC_2H_4^-$	"	$CH_2CH=CH_2$
39	$nC_3H_7SO_2C_2H_4^-$	"	"
40	$CH_3SO_2C_2H_4^-$	"	"
41	"	"	$C_2H_5$
25 42	$CH_3SC_2H_4^-$	$CH_3$	$CH_2CH=CH_2$
43	$CH_3SO_2C_2H_4^-$	"	"
44	 - $SC_2H_4^-$	$C_2H_5$	"
30 45	$CH_3SO_2C_2H_4^-$	"	$C_2H_5$

TABLA I (continuación)

$R_2$	$R_3$	$R_4$	Sal	Constante física (p.f.) <sup>o</sup> C
$C_3H_7^n$	$CH_2CH=CH_2$	H	-	$n_D^{25}$ 1,5310
"	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{27}$ 1,5259
"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	$n_D^{27}$ 1,5340
"	"	"	-	(76-78)
"	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{27}$ 1,5339
$C_2H_5$	$CH_2CH=CH_2$	"	-	$n_D^{27}$ 1,5488
"	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{27}$ 1,5414
$C_3H_7^n$	"	"	-	(84-85)
"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	$n_D^{25}$ 1,5420
"	"	"	-	$n_D^{25}$ 1,5305
"	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{25}$ 1,5260
"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	$n_D^{23}$ 1,5350
"	"	"	-	(70-72)
"	"	"	Na	(198-199) desc.
"	$C_2H_5$	"	-	(87-88)
$CH_3$	$CH_2CH=CH_2$	"	-	$n_D^{30}$ 1,5513
"	"	"	-	(84-85)
$C_2H_5$	"	"	-	$n_D^{30}$ 1,5813
"	$C_2H_5$	"	-	(136-138)

TABLA I (continuación)

Compuesto nº	R <sub>1</sub> S(O) <sub>n</sub> X-	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Sal	Constante física (p.f.) °C
46	$C_2H_5SCHCH_2-$ $CH_3$	$C_2H_5$	$CH_2CH=CH_2$	H	-	$n_D^{30,5}$ 1,5347
47	"	"	"	"	Na	
48	$CH_3$ $CH_3SC-$ $CH_3$	$C_3H_7^n$	"	"	-	$n_D^{22,5}$ 1,5424
49	$CH_3$ $C_2H_5SC-$ $CH_3$	"	"	"	-	$n_D^{24,5}$ 1,5380
50	$C_2H_5SCHCH_2-$ $CH_3$	"	"	"	-	$n_D^{33}$ 1,5305
51		"	"	"	-	$n_D^{31}$ 1,5794
52	$CH_3$ $C_2H_5SC-$ $CH_3$	$C_2H_5$	"	"	-	$n_D^{24,5}$ 1,5452
53	$CH_3$ $CH_3SC-$ $CH_3$	"	"	"	-	$n_D^{25,2}$ 1,5478
54		$C_3H_7^n$	$C_2H_5$	H	-	$n_D^{24}$ 1,5700
55		$C_2H_5$	$CH_2CH=CH_2$	"	-	$n_D^{23}$ 1,5659
56	$CH_3SCHCH_2-$ $CH_3$	$C_3H_7^n$	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{23}$ 1,5313
57	$nC_3H_7SC_2H_4-$	$C_2H_5$	"	"	-	$n_D^{21}$ 1,5339
58		"	"	"	-	$n_D^{25}$ 1,5820

1

5

10

15

20

25

30

1 TABLA I (continuación)





Compuesto nº	$R_1S(O)_nX-$	$R_2$	$R_3$
46	$C_2H_5SCHCH_2-$   CH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	$CH_2CH=CH_2$
5	"	"	"
47	"	"	"
48	CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub> SC-   CH <sub>3</sub>	$C_3H_7^n$	"
10	49 CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC-   CH <sub>3</sub>	"	"
50	$C_2H_5SCHCH_2-$   CH <sub>3</sub>	"	"
15	51  -SCH <sub>2</sub> -	"	"
52	CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC-   CH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	"
20	53 CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub> SC-   CH <sub>3</sub>	"	"
54	 -SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	$C_3H_7^n$	$C_2H_5$
55	 -SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	$C_2H_5$	$CH_2CH=CH_2$
25	56 CH <sub>3</sub> SCHCH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	$C_3H_7^n$	$C_2H_5$
57	$nC_3H_7SC_2H_4-$	$C_2H_5$	"
30	58  -SCH <sub>2</sub>	"	"

TABLA I (continuación)




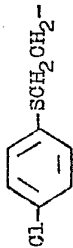
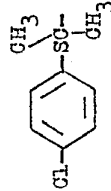
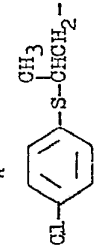
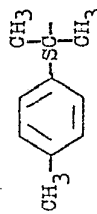
R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Sal	Constante física (p.f.) <sup>o</sup> C
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	-	n <sub>D</sub> <sup>30,5</sup> 1,5347
"	"	"	Na	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>22,5</sup> 1,5424
"	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>24,5</sup> 1,5380
"		"	-	n <sub>D</sub> <sup>33</sup> 1,5305
"		"	-	n <sub>D</sub> <sup>31</sup> 1,5794
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>24,5</sup> 1,5452
"		"	-	n <sub>D</sub> <sup>25,2</sup> 1,5478
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1,5700
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1,5659
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1,5313
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1,5339
"	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5820

TABLA I (continuación)

Compuesto n <sub>D</sub>	R <sub>1</sub> S(O) <sub>n</sub> X-	P <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Sal	Constante física (p.f.) °C
59	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SCH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	-	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5336
60	CH <sub>3</sub> SC-   CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5355
61	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5415
62	CH <sub>3</sub> SCHGH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	"	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>28</sup> 1,5365
63	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SCHGH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	"	"	Na	(133-134) desc.
64	"	"	"	"	Cu	(137-138) desc.
65	"	"	"	"	Ca	(181-182) desc.
66	"	"	"	"	Ni	(175-176) desc.
67	"	"	"	"	Fe	(137-138) desc.
68		"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>31</sup> 1,5828
69	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	(42-43)
70	"	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>31</sup> 1,5848
71		"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	(69-71)
72	"	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	(50-53)
73		"	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5810
74	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5785
75		"	"	"	-	(77,5-79)

1

5

10

15

20

25

50

TABLA I (continuación)

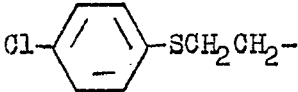
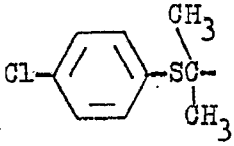
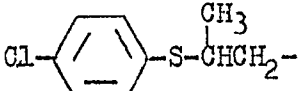
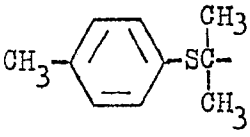
1	Compuesto nº	R <sub>1</sub> S(O) <sub>n</sub> X-	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	59	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SCH <sub>2</sub> -	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
5	60	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{SC}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	61	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
	62	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{SCHCH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	"	"
10	63	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{SCHCH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	"
	64	"	"	"
	65	"	"	"
15	66	"	"	"
	67	"	"	"
	68		"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
	69	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
20	70	"	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
	71		"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	72	"	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
25	73		"	"
	74	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	75		"	"
30				

TABLA I (continuación)

$R_2$	$R_3$	$R_4$	Sal	Constante física (p.f.) <sup>o</sup> C
$C_3H_7^n$	$CH_2CH=CH_2$	H	-	$n_D^{20}$ 1,5336
"	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{27}$ 1,5355
$C_2H_5$	"	"	-	$n_D^{27}$ 1,5415
"	"	"	-	$n_D^{28}$ 1,5365
$C_3H_7^n$	"	"	Na	(133-134) desc.
"	"	"	Cu	(137-138) desc.
"	"	"	Ca	(181-182) desc.
"	"	"	Ni	(175-176) desc.
"	"	"	Fe	(137-138) desc.
"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	$n_D^{31}$ 1,5828
$C_2H_5$	$C_2H_5$	"	-	(42-43)
"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	$n_D^{31}$ 1,5848
"	$C_2H_5$	"	-	(69-71)
"	$CH_2CH=CH_2$	"	-	(50-53)
"	"	"	-	$n_D^{25}$ 1,5810
"	$C_2H_5$	"	-	$n_D^{25}$ 1,5785
"	"	"	-	(77,5-79)

TABLA I (continuación)

Compuesto nº	R <sub>1</sub> S(O) <sub>n</sub> X-	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Sal	Constante física (p.f.) <sub>0</sub> C
76		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	-	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5700
77	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5760
78		"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1,5774
79		"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1,5798
80	"	"	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1,5790
81	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1,5734
82		"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1,5781
83	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1,5722
84		"	"	"	-	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1,5790
85	"	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1,5811
86		"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	(69-70)
87		"	"	"	-	(96-97)
88		"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5811
89	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	n <sub>D</sub> <sup>31,5</sup> 1,5732
90		"	"	"		
91	"	"	"	"		
92		"	"	"	-	(93-95)
93		"	"	"	Na	(128-130) desc.

TABLA I (continuación)

1	Compuesto nº	$R_1S(O)_nX^-$	$R_2$	$R_3$
	76		$C_3H_7^n$	$CH_2CH=CH_2$
	77	"	$C_2H_5$	"
5	78		"	$C_2H_5$
	79	"	"	$CH_2CH=CH_2$
	80		"	"
	81	"	"	$C_2H_5$
10	82		"	$CH_2CH=CH_2$
	83	"	"	$C_2H_5$
	84		"	"
15	85	"	"	$CH_2CH=CH_2$
	86		"	$C_2H_5$
	87		"	"
20	88		"	$CH_2CH=CH_2$
	89	"	"	$C_2H_5$
	90		"	"
25	91	"	"	"
	92		"	"
	93		"	"
30				



TABLA I (continuación)

Compuesto n.º	R <sub>1</sub> S(O) <sub>n</sub> X-	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Sal	Constante física (p.f.) °C
94	<chem>Clc1ccc(cc1)SC2H4-</chem>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Ca	(172-173) desc.
95	"	"	"	"	Cu	(122) desc.
96	"	"	"	"	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	(80-82)
97	"	CH <sub>3</sub>	"	"	-	(48-50)
98	<chem>Cc1ccc(cc1)SC2H4-</chem>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	<chem>C=C</chem> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1,5268
99	"	"	"	COOCH <sub>3</sub>	-	n <sub>D</sub> <sup>26,5</sup> 1,5324
100	<chem>CS(=O)(=O)c1ccc(cc1)SC2H4-</chem>	"	"	"	-	(96,5)

1

5

10

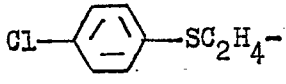
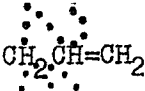
15

20

25

50

1 TABLA I (continuació)

Compuesto nº	$R_1 S(O)_n X^-$	$R_2$	$R_3$	R
5 94		$C_2H_5$	$C_2H_5$	H
95	"	"	"	"
96	"	"	"	"
97	"	$CH_3$	"	"
10 98	$C_2H_5 SC_2H_4^-$	$C_3H_7^n$		$COOC_2H_5$
99	"	"	"	$COOCH_3$
100	$CH_3 SO_2 C_2H_4^-$	"	"	"

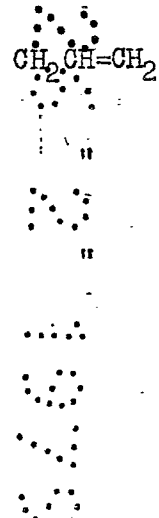
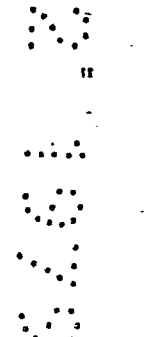

15

20

25

50

TABLA I (continuación)

$R_2$	$R_3$	$R_4$	Sal	Constante física (p.f.) <sup>o</sup> C
$C_2H_5$	$C_2H_5$	H	Ca	(172-173) desc.
"	"	"	Cu	(122) desc.
"	"	"	$N(C_4H_9^n)_4 \cdot H_2O$	(80-82)
$CH_3$	"	"	-	(48-50)
$C_3H_7^n$	$CH_2CH=CH_2$	$COOC_2H_5$	-	$n_D^{24}$ 1,5268
"	"	$COOCH_3$	-	$n_D^{26,5}$ 1,5324
"	"	"	-	(96,5)
				
				
				

1            Como se ha indicado anteriormente, los compuestos de  
esta invención presentan gran actividad herbicida. Los com-  
puestos pueden ser aplicados directamente al terreno como  
tratamiento de pre-emergencia o como tratamiento de post-  
5            emergencia al follaje de las plantas o pueden mezclarse ínti-  
mamente con la tierra. El tratamiento preferido es después  
de la emergencia del follaje de las plantas y los compues-  
tos pueden ser aplicados al terreno o al follaje en canti-  
dades de 10 g ó más por cada 10 áreas.

10            Una composición herbicida con un compuesto de esta in-  
vención como ingrediente activo puede ser formulada, mezclan-  
do vehículos adecuados en una forma generalmente utilizada  
en los productos químicos agrícolas, como polvo mojable,  
concentrado emulsionable, formulación granulada, polvo solu-  
15            ble en agua y aerosol. Como vehículos sólidos, puede utili-  
zarse la bentonita, tierra de diatomeas, apatita, yeso, tal-  
co, pirofilita, vermiculita y arcilla. Como vehículos líqui-  
dos, puede utilizarse queroseno, aceite mineral, petróleo,  
nafta disolvente, benceno, xileno, ciclohexano, ciclohexano-  
20            na, dimetilformamida, alcohol y acetona. También puede agre-  
garse un agente tensoactivo para obtener una formulación ho-  
mogénea y estable.

25            Los compuestos de esta invención también pueden apli-  
carse en mezcla con otros productos químicos que se utili-  
zan en agronomía y horticultura y que son compatibles con  
estos compuestos. Estos productos químicos pueden ser, aun-  
que sin limitarse a ellos, las clases de productos comúnmen-  
te conocidos como nutrientes de las plantas, fertilizantes,  
insecticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas y nemato-  
30

1 cidas.

5 Para mezclar el compuesto con herbicidas conocidos, se recomienda utilizar derivados de triazina como simazina, propazina y prometrin, derivados de carbamato como fenmedifam, derivados de urea como metabenzotiazuron y linuron y compuestos heterocíclicos como pirazon y lenacil.

10 La concentración del ingrediente activo en una composición herbicida de esta invención puede variar con el tipo de formulación y está comprendida, por ejemplo, entre 5 y 80 % en peso, preferiblemente 10 y 60 % en peso en los polvos mojables; 5-70 % en peso, preferiblemente 20-60 % en peso, en los concentrados emulsionables y 0,5-30 % en peso, preferiblemente 1-10 % en peso, en las formulaciones granuladas.

15 Un polvo mojable o un concentrado emulsionable así producido puede diluirse con agua hasta la concentración indicada y utilizarse como suspensión líquida o emulsión líquida para el tratamiento de la tierra o del follaje de las plantas. Además, las formulaciones granuladas pueden utilizarse directamente para el tratamiento de la tierra o del follaje.

20 A continuación incluimos algunos ejemplos no limitativos de composiciones herbicidas de acuerdo con la invención.

EJEMPLO 10

<u>Polvo mojable</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto nº 1	30
Carbón blanco	30
Tierra de diatomeas	32
Alquilsulfato sódico	8

25 Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se reducen a partículas finas para formar un polvo mojable que

30

1 contiene 30 % de ingrediente activo. En uso, se diluye a la concentración deseada con agua y se rocía en forma de suspensión.

EJEMPLO 11

5

<u>Concentrado emulsionable</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto nº 25	40
Xileno	35
Dimetilformamida	15
Polioxietilen-fenil-éter	10

10 Estos ingredientes se mezclan para formar un concentrado emulsionable que contiene 40 % del ingrediente activo. En uso, se diluye a la concentración deseada con agua, y se rocía como emulsión.

EJEMPLO 12

15

<u>Formulación granulada</u>	<u>Partes en peso</u>
Compuesto nº 69	7
Talco	38
Bentonita	10
Arcilla	38
20 Alquilsulfato sódico	7

Estos ingredientes se mezclan homogéneamente y se reducen a partículas finas. Las partículas finas se transforman en gránulos de un diámetro de 0,5 a 1,0 mm para formar una formulación granulada que contiene 7 % del ingrediente activo. En uso se aplica directamente.

25 Los efectos herbicidas de los compuestos de esta invención son ilustrados mediante los siguientes ensayos:

Ensayo 1

30 En unas macetas de 100 cm<sup>2</sup> de superficie se siembran semillas de pata de gallina, avena loca, cenizo y amaranto.

1 Cuando las plantas han crecido hasta la fase de 2-5 hojas, se rocía sobre el follaje de las mismas una suspensión acuosa preparada diluyendo un concentrado emulsionable con agua hasta la concentración establecida y las macetas se mantienen en un invernadero. Catorce días después de rociar las plantas, se evalúa el grado de daño de cada una en una escala de valores de 0 a 10, que tiene los siguientes significados:

- 5
- 0: ningún efecto
- 10: planta completamente destruída.

Los compuestos no tienen ningún efecto sobre el cenizo y el amaranto, es decir, el grado de daño es 0.

Los resultados se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

Proporción de aplicación (g/10 áreas)

15

Compuesto nº	50		25	
	pata de gallina	avena loca	pata de gallina	avena loca
1	10	10	10	10
2	10	10	8	9
4	10	10	10	10
5	10	10	8	9
6	10	10	9	9
9	10	10	9	7
10	9	10	7	9
11	10	10	10	10
12	10	10	10	10
13	10	7	10	3
15	10	10	10	10
16	10	10	10	10
18	10	10	9	9

20

25

30



TABLA II (continuación)

Proporción de aplicación (g/10 áreas)

1

5

10

15

20

25

30

Compuesto nº	50		25	
	<u>pata de gallina</u>	<u>avena loca</u>	<u>pata de gallina</u>	<u>avena loca</u>
48	10	10	10	10
49	10	10	10	10
50	10	10	10	10
53	10	10	10	9
55	10	10	9	5
56	10	10	10	10
57	10	10	10	10
60	10	10	10	10
61	10	10	10	10
68	10	10	4	10
69	10	10	10	10
70	10	10	10	10
73	10	10	8	10
74	10	10	9	10
77	9	10	5	10
78	10	10	10	10
79	10	10	10	10
80	10	10	9	10
81	10	10	10	10
82	10	9	8	4
83	10	9	9	4
84	10	10	10	10
85	10	10	9	10
86	10	10	9	10
87	10	10	9	10

1

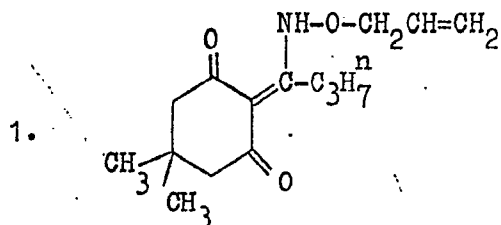
TABLA II (continuación)

Proporción de aplicación (g/10 áreas)

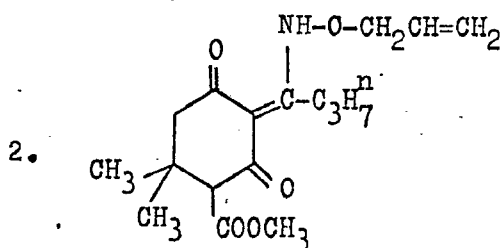
Compuesto nº	50		25	
	pata de gallina	avena loca	pata de gallina	avena loca
5	88	10	9	10
	89	10	10	10
	90	10	7	3
	92	10	10	10
	93	10	10	10
10	94	10	10	10
	95	10	9	10
	96	10	10	10
	97	10	10	10
	98	10	6	9
15	99	10	8	10
	Compuesto comparativo*			
	1	10	8	2
	2	10	9	4

20

\* Compuesto comparativo:



25



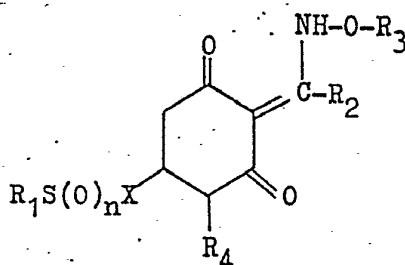
30

1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES:

5 1.- Un procedimiento para la producción de derivados  
sustituídos de ciclohexano-1,3-diona seleccionados entre  
el grupo formado por:

(a) derivados de ciclohexano de fórmula general:



15 donde

R<sub>1</sub> está seleccionado entre el grupo formado por alquilo inferior, fenilo, fenilo sustituido con halógeno, alquilo inferior o alcoxi inferior y bencilo,

R<sub>2</sub> es alquilo inferior,

20 R<sub>3</sub> está seleccionado entre el grupo formado por alquilo inferior y alqueno inferior,

R<sub>4</sub> está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno y alcoxicarbonilo inferior,

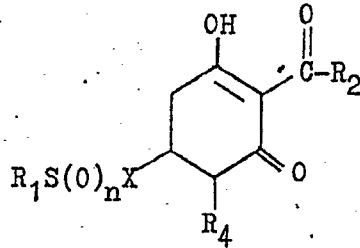
25 X es un radical alquilenos inferior lineal o ramificado y

n es 0, 1 ó 2 y

(b) sales metálicas o sales amónicas de los derivados de ciclohexano de (a), consistiendo dicho procedimiento en hacer reaccionar un compuesto de fórmula general:

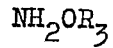
30

1



5

con un derivado amínico de fórmula general



10

donde R<sub>1</sub> está seleccionado entre el grupo formado por alquilo inferior, fenilo, fenilo sustituido y bencilo,

R<sub>2</sub> es alquilo inferior,

R<sub>3</sub> está seleccionado entre el grupo formado por alquilo inferior y alqueno inferior,

15

R<sub>4</sub> está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno y alcóxicarbonilo inferior,

X es alqueno inferior lineal o ramificado y

n es 0, 1 ó 2.

20

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde R<sub>1</sub> está seleccionado entre el grupo formado por alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo y fenilo sustituido con cloro, metilo o metoxi; R<sub>2</sub> es alquilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono; R<sub>3</sub> está seleccionado entre el grupo formado por etilo y alilo; R<sub>4</sub> es hidrógeno y X es alqueno inferior lineal o ramificado de 1 a 3 átomos de carbono.

25

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, donde R<sub>1</sub> es alquilo inferior de 1 a 3 átomos de carbono, R<sub>2</sub> es alquilo inferior de 2 a 3 átomos de carbono, y X es alqueno inferior de 2 a 3 átomos de carbono.

30

1           4.- Un procedimiento según la reivindicación 2, don-  
de  $R_1$  es fenilo o fenilo sustituido con cloro, metilo o  
metoxi,  $R_2$  es alquilo inferior de 2 a 3 átomos de carbono  
y X es alquileo inferior de 2 a 3 átomos de carbono.

5           5.- Un procedimiento según la reivindicación 3, don-  
de X es etileno.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 3; don-  
de X es alquileo inferior ramificado.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 4, don-  
10 de X es etileno.

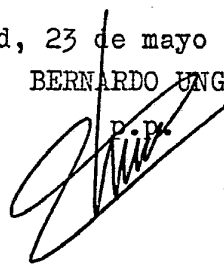
8.- Un procedimiento según la reivindicación 4, don-  
de X es alquileo inferior ramificado.

9.- Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
15 UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DERIVADOS SUSTITUI-  
DOS DE CICLOHEXANO-1,3-DIONA.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veintinueve pá-  
20 ginas mecanografiadas.

Madrid, 23 de mayo de 1978

BERNARDO UNGRIA



25

30