

323734

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 23 522.



323734

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la obtención de mezclas herbicidas"

=====

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, República Federal Alemana.

=====

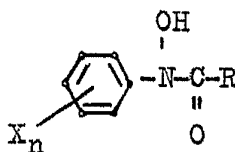
Es conocido el empleo de la propión-(3,4-dicloro)-anilida para la destrucción selectiva de malas hierbas. La desventaja del empleo de este compuesto reside en las elevadas cantidades requeridas para la aplicación en la práctica, debido a las cuales no es raro que aparezcan

5.



daños en el arroz y otras plantas cultivadas, siendo además en muchos casos tardía e insuficiente la acción herbicida del compuesto sobre ciertas malas hierbas, por ejemplo scirpus sp. y dactylis glomerata.

5. Encontróse, sin embargo, que producen un efecto herbicida rápido y satisfactorio sobre las malas hierbas las anilidas ácidas de la fórmula



10. en la cual X significa hidrógeno, halógeno o metilo, R representa un radical alquilo, alquénilo o cicloalquilo eventualmente substituido por halógeno o metilo, y n es un número comprendido entre 1 y 3.

15. Las siguientes indicaciones que constituyen el resultado de un experimento realizado a este efecto, explicarán la obtención de las nuevas anilidas de ácido oxhídrico.

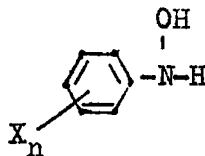
20. Después de añadir, en una atmósfera de nitrógeno, 28 partes en peso de bicarbonato sódico a 3,4-diclorofenilhidroxilamina obtenida de forma acostumbrada, mediante reducción con polvo de cinc, a partir de 58,4 partes en peso de 3,4-dicloronitrobenzol y disuelta en 400 partes en volumen de benzol, se añaden gota a gota, a una temperatura de 15 a 20°C y removiendo intensamente, 22,6 partes en peso de cloruro ciclopropancarboxílico. La mezcla se mantiene luego durante 1 hasta 2 horas a tempera-

323734



- 3 -

- tura ambiente para que pueda consumarse la reacción posterior. A continuación, se separa por filtración el producto sólido precipitado, se efectúa un lavado posterior con pequeñas cantidades de una mezcla fría de benceno y éter de petróleo y se elimina el disolvente en vacío parcial. El residuo se mezcla con agua, se libera del cloruro mediante un lavado y se seca luego a 40°C en una estufa de desecación de vacío. Obtiénense 46 partes en peso de ciclopropancarboxi N-hidroxi-(3,4-dicloro)-anilida,
5. cuyo punto de fusión está comprendido entre 123 y 125°C; cloro encontrado: 28,9 %; cloro calculado: 28,85 %. La presencia de un grupo hidroxilo se confirma mediante un análisis de infrarrojo. Las demás sustancias activas pueden obtenerse de forma análoga.
- 10.
15. Por regla general, las sustancias activas se obtienen mediante reacción de un cloruro de ácido de la fórmula R-CO-Cl, en la cual R significa un radical alquilo, alqueniilo o cicloalquilo eventualmente substituido por halógeno o metilo, con un derivado de anilina de la
20. fórmula



en la que X significa hidrógeno, halógeno o metilo y n es un número comprendido entre 1 y 3.

En cuanto a las fenilhidroxilaminas substituidas, entran en consideración la m- y p-cloro- ó bromofenilhi-



MAR. 1966

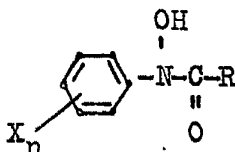
droxilamina, la 3,4-dicloro- ó 3,4-dibromofenil-, 2,4,5- ó 3,4,5-triclorofenilhidroxilamina, la 4-cloro-3-bromo- ó 3-cloro-4-bromofenil-, 3-metil-4-cloro- ó 3-metil-4-bromo- ó 4-cloro- ó 4-bromo-3-metilfenilhidroxilamina, la m- y p-toluilhidroxilamina.

5.

Por lo que respecta a los cloruros de ácido, son apropiados por ejemplo los cloruros de ácido propiónico, isobutírico, ciclopropanocarboxílico,  $\beta, \beta$ -dimetilacrílico, metacrílico,  $\alpha$ -metilpentanoico y sus derivados clorados.

10.

En el siguiente cuadro se enumeran algunas de las nuevas sustancias activas conforme a la presente invención:



$X_1$	$X_2$	$X_3$	R	Punto de fusión
4-Br	H	H	$-C_2H_5$	112 a 114°C
4-Cl	H	H	$-C_2H_5$	106 a 108°C
3-Cl	4- $CH_3$	H	$-C_2H_5$	77 a 79°C
3-Cl	4-Cl	H	$-C_2H_5$	129 a 131°C
3- $CH_3$	4-Cl	H	$-C_2H_5$	132 a 133,5°C
3-Cl	H	H	$-C_2H_5$	67,5 a 68,5°C

- 5 -  
323734



$X_1$	$X_2$	$X_3$	R	Punto de fusión
4-Br	H	H	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{CH-}$	130 a 132°C
4-Cl	H	H	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{CH-}$	118 a 120°C
3-Cl	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{CH-}$	123 a 125°C
3-CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{CH-}$	122 a 123,5°C
2-Cl	4-Cl	5-Cl	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{CH-}$	138 a 141°C
3-Cl	4-Cl	5-Cl	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{CH-}$	134 a 137°C
H	H	H	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{CH-}$	61 a 63°C
3-CH <sub>3</sub>	H	H	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{CH-}$	66 a 68°C
4-Br	H	H	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{CH-}$	88 a 90°C
4-Cl	H	H	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{CH-}$	96 a 98°C
3-Cl	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{CH-}$	102 a 104°C

323734



X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	R	Punto de fusión
H	H	H	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \backslash \\ \text{C} - \text{OH} - \\ / \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Aceite $n_D^{20} = 1,5448$
3-Cl	H	H	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \backslash \\ \text{C} - \text{CH} - \\ / \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	70 a 72 °C
3-Cl	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	102 a 104 °C
3-Cl	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \backslash \\ \text{C} = \text{CH} - \\ / \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	107 a 109 °C
3-Cl	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \backslash \\ \text{C} - \text{CH} - \\ / \\ \text{H}_7\text{C}_3 \end{array}$	94 a 95,5 °C
3-Cl	4-CH <sub>3</sub>	H	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \backslash \\ \text{C} - \\ / \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$n_D^{20} = 1,5642$
Cl	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} - \\   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$	111 a 113 °C

Las sustancias activas en la mayoría de los casos cristalinas son fáciles de transformar en productos apropiados para la destrucción de malas hierbas mediante adición de emulsionantes o dispersantes, por ejemplo productos de oxalquilación de alcoholes superiores, oxalquilfeno

323734



- 7 -

les y oxalquilnaftoles o sulfonatos alquilfenílicos gra-  
sos de peso molecular más elevado.

5. No hay tampoco inconveniente en mezclar las sub-  
stancias activas con abonos y emplearlas en forma granu-  
lada, siendo igualmente posible una aplicación simultánea  
de estos herbicidas selectivos con otros herbicidas, por  
ejemplo triazinas, derivados del ácido dicloroalquilcar-  
boxílico, ureas, uracilos, piridazonas, etc.

10. En los siguientes ejemplos se explica la aplica-  
ción de los herbicidas de la presente invención.

Ejemplo 1:

15. En la arena arcillosa introducida en macetas de  
plástico colocadas en el invernáculo se sembraron semi-  
llas de: arroz (*aryza sativa*), zanahorias (*daucus carota*),  
tomates (*solanum lycopersicum*), patatas (*solanum*  
*tuberosum*), espiguilla anual (*poa annua*), especie de  
junco (*scirpus sp.*), dactilo aglomerado (*dactylis glome-*  
*rata*), especie de mijo (*panicum grus galli*), mostaza sil-  
vestre (*sinapis arvensis*), ortiga menor (*urtica urens*),  
20. quinopodio blanco (*chenopodium album*) y hierba pajarera  
(*stellaria media*). Poco después de la brotadura de las  
plantas cultivadas, la tierra se trató con el compuesto  
ciclopropancarboxi N-hidroxi-(3,4-dicloro)-anilida (I) y  
comparativamente con el compuesto propión -(3,4-dicloro)-  
25. anilida (II), ascendiendo la cantidad aplicada por pul-  
verización en ambos casos a 3 kg/hectárea de substancia  
activa dispersada en 500 l/hectárea de agua mediante  
sulfonato de lignina sódica. Catorce días después, se  
30. constató la superioridad de I sobre II, en cuanto a la  
acción herbicida y la compatibilidad con las plantas



cultivadas. Los resultados obtenidos en este experimento se indican en la siguiente tabla:

	Substancia activa	
	I	II
<b>Plantas útiles:</b>		
Arroz	0	0-10
Zanahorias	0	30
Tomates	0	0
Patatas	0-5	10-20
<b>Malas hierbas:</b>		
Espiguilla anual	90-100	70
Especie de junco	80	40
Dactilo aglomerado	90-100	50-60
Especie de mijo	90-100	60
Mostaza silvestre	100	80
Ortiga menor	100	70-80
Quinopodio blanco	100	70-80
Hierva pajarera	100	70-80
0 = Sin efecto perjudicial		
100 = Destrucción total		

Producen el mismo efecto biológico que I los compuestos:

5.  $\beta, \beta$ -dimetilacril N-hidroxi-(3,4-dicloro)-anilida,  
 2-metilpentano-carboxil N-hidroxi-(3,4-dicloro)-anilida,  
 metacril N-hidroxi-(3,4-dicloro)-anilida,  
 $\alpha, \beta$ -dicloroisobutiro N-hidroxi-(3-cloro-4-metil)-anilida,

323734

- 9 -

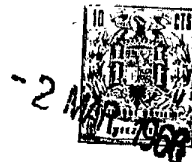


1966

- propión N-hidroxi-p-cloroanilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-(2,4,5-tricloro)-anilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-(3,4,5-tricloro)-anilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-m-metilanilida,  
5. ciclopropancarboxil N-hidroxi-p-bromoanilida,  
isobutiro N-hidroxi-(3,4-dicloro)-anilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-(3,4-dibromo)-anilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-p-bromoanilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-m-bromoanilida,  
10. isobutiro N-hidroxi-(3,4-dibromo)-anilida,  
isobutiro N-hidroxi-p-bromoanilida,  
isobutiro N-hidroxi-m-bromoanilida.

Ejemplo 2:

- Fulverizóse sobre las plantas arroz (*oryza sativa*),  
15. zanahorias (*daucus carota*), tomates (*solanum lycopersicum*),  
espiguilla anual (*poa annua*), especie de junco (*scirpus*  
sp.), dactilo aglomerado (*dactylis glomerata*), especie de  
mijo (*panicum grus galli*), ortiga menor (*urtica urens*),  
quenopodio blanco (*chenopodium album*) y hierba pajarera  
20. (*stellaria media*) el compuesto ciclopropancarboxil N-hi-  
droxi-(3,4-dicloro)-anilida (I) y comparativamente el com-  
puesto propión -(3,4-dicloro)-anilida (II), ascendiendo  
la cantidad de aplicación en ambos casos a 3 kg/hectárea  
de sustancia activa dispersada, mediante sulfonato de  
25. lignina sódica, en 500 l/hectárea de agua. En el momento  
del tratamiento, las plantas se encontraban en el primero  
y segundo estado de hojas vegetativas y presentaban una  
altura de crecimiento de 3 a 11 cm. Cuatro días después,  
se comprobó que, comparado con II, el compuesto I ejer-  
ce una acción mucho más fuerte sobre las malas hierbas  
30.



dicotiledóneas y presenta además mejor compatibilidad con las plantas cultivadas. Los resultados obtenidos en este experimento se indican en la siguiente tabla:

	Substancia activa	
	I	II
<b>Plantas útiles:</b>		
Arroz	0	15
Zanahorias	15	60
Tomates	0	10-20
<b>Malas hierbas:</b>		
Espiguilla anual	80	60
Especie de junco	80	50
Dactilo aglomerado	80	60
Especie de mijo	90	60
Ortiga menor	90-100	70
Quenopodio blanco	90-100	70
Hierba pajarera	90-100	60-70

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

5. **Producen el mismo efecto biológico que I los compuestos:**

$\beta, \beta$ -dimetilacril N-hidroxi-(3,4-dicloro)-anilida,  
 2-metilpentancarboxil N-hidroxi-(3,4-dicloro)-anilida,  
 metacril N-hidroxi-(3,4-dicloro)-anilida,  
 $\alpha, \beta$ -dicloroisobutiro N-hidroxi-(3-cloro-4-metil)-anilida,

323734

- 11 -



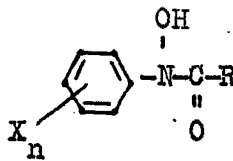
1966

- propión N-hidroxi-p-cloroanilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-(2,4,5-tricloro)-anilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-(3,4,5-tricloro)-anilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-m-metilanilida,  
5, isobutiro N-hidroxi-(3,4-dicloro)-anilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-(3,4-dibromo)-anilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-p-bromoanilida,  
ciclopropancarboxil N-hidroxi-m-bromoanilida,  
isobutiro N-hidroxi-(3,4-dibromo)-anilida,  
10. isobutiro N-hidroxi-p-bromoanilida,  
isobutiro N-hidroxi-m-bromoanilida.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente  
15. indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 3 de marzo de 1965 nº B 80.797; acogiéndose por lo tanto a los  
20. beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre : "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTEN-  
25. CION DE MEZCLAS HERBICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento para la obtención de mezclas herbicidas" caracterizado porque se mezcla una anilida ácida substituida de la fórmula



- en la cual X significa hidrógeno, halógeno o alquilo, R representa un radical alquilo, alquemilo o cicloalquilo eventualmente substituido por halógeno o metilo, y n es uno de los números del 1 hasta 3, con una carga sólida o líquida.
- 5.

2ª.- "Procedimiento para la obtención de mezclas herbicidas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

- 2 MAR. 1966

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ CUBO Y MODEX  
 E. p. J. GOMEZ CUBO Y MODEX