

335267



4 EN

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24 056

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la obtención de
un herbicida".

.=.=.=.=.=.=.=..

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

.=.=.=.=.=.=.=..

5. Es conocido el empleo del compuesto N-3,4-
diclorofenilcarbamato de metilo como sustancia activa
herbicida (véase la patente belga 612 550).- También
es de conocimiento general el hecho de que la 2-cloro-
-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina se utiliza como herbi-

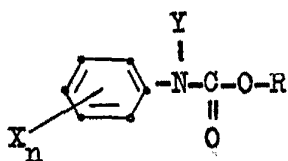
335267

- 2 -



cida total (véase la primera publicación de patente alemana 1 011 904). No obstante, su acción respectiva no satisface en todos los respectos.

5. Encontróse, sin embargo, que son herbicidas eficaces los compuestos de fórmula general I



- en la que X significa halógeno o el grupo trifluorometilo, nitro, carboxilo, hidroxilo, metoxilo, cianógeno, metilsulfonilo o alquilo, n es un número entre 0 y 5, R representa un radical alifático o fenilo eventualmente sustituido por halógeno, hidroxilo, metoxilo, cianógeno o carboxilo, o un radical bencilo eventualmente sustituido por el grupo nitro, o un radical cicloalifático o el radical del furfurool, Y significa un radical alquilo eventualmente sustituido por halógeno o cianógeno, o el radical cianógeno o el radical fenilo o piridino o un radical cicloalifático o el radical $-\text{CO}-\text{R}_1$, donde R_1 significa un radical alquilo eventualmente sustituido por halógeno o fenilo, pudiendo éste último a su vez estar eventualmente sustituido por halógeno, o un radical fenilo eventualmente sustituido por halógeno, o Y representa el radical $-\text{OR}_2$, donde R_2 es hidrógeno o un radical fenilo eventualmente sustituido por halógeno o alquilo, o el radical $-\text{CO}-\text{R}_3$, donde R_3 es un radical alquilo eventualmente sustituido por halógeno o por un radical fenoxi sustituido eventualmente a su vez por halógeno o al-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

335267

- 3 -



quilo, o un radical fenilo eventualmente sustituido por halogeno, o un radical piridino eventualmente sustituido por halogeno o el grupo amino, o R_2 significa

el radical $-\text{CO}-\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{R}_4 \\ \diagdown \text{R}_5 \end{matrix}$, donde R_4 representa un radi-

5. cal alquilo o un radical fenilo eventualmente sustituido por halogeno, y R_5 es hidrogeno o R_5 tiene los mismos significados que R_4 .

10. Los compuestos a emplear conforme a la presente invencion se obtienen con facilidad mediante reaccion de fenilhidroxilaminas con los esterés halogeno-(cloro)-carbonicos de alquilo o bien de buten-(1)-il-(3) o bien los correspondientes esterés de buten-(1)-il-(3) halogenado o bien de butin-(1)-il-(3) halogenado.

15. Como todos los demas compuestos a emplear conforme a la presente invencion se preparan segun procedimientos analogos, se describe a continuacion mas en detalle la obtencion del metil-N-hidroxi-N-3,4-diclorofenil-carbamato:

20. 117 partes en peso de 3,4-dicloronitrobenceno se disuelven en tolueno y se transforman, por reduccion, en 3,4-diclorofenil-hidroxilamina. En una atmosfera de nitrogeno y bajo agitacion se aaden a esta disolucion 79 partes en peso de quinoleina y se introducen lentamente y gota a gota, a una temperatura de entre 25 y 30°C, 56 partes en peso de clorocarbonato de metilo. Terminada la adicion del ester, se calienta la mezcla de reaccion a 34-40°C y se la mantiene durante 4 horas a esta temperatura para agitarla a con-
- 25.

335267 - 4 -



tinuación durante 12 horas a temperatura ambiente.

Se acidifica luego la disolución con ácido clorhídrico, se lava la capa orgánica en un embudo de separación y se elimina el disolvente a vacío. Después de recrystalizar el residuo dos veces en ciclohexano y benceno,

5. se obtienen 56 partes en peso de metil-N-hidroxi-3,4-diclorofenilcarbamato (punto de fusión: 79 hasta 80°C).

10. De entre los compuestos objeto de la presente invención, adecuados para emplearse como controladores del crecimiento de plantas, se citan los siguientes:

N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-carbamato de isopropilo

N-3-clorofenil-N-hidroxi-carbamato de butin-(1')-il-(3')

15. $n_D^{25} = 1,5550$

N-3-clorofenil-N-hidroxi-carbamato de buten-(1')-il-(3')

$$n_D^{25} = 1,2305$$

N-3-cloro-4-metilfenil-N-hidroxi-carbamato de 2'-clorobuten-1'-il-3'

20. N-4-cloro-3-metilfenil-N-hidroxi-carbamato de 1',1',2'-tricloro-buten-1'-il-3'

N-3,4-dimetilfenil-N-hidroxi-carbamato de 1',2'-dibromobuten-1'-il-3'

25. N-3,4-dimetilfenil-N-hidroxi-carbamato de 1',2'-diyodobuten-1'-il-3'

N-4-bromofenil-N-hidroxi-carbamato de 1',2'-dibromobuten-1'-il-3'

N-4-cloro-3-trifluórmetilfenil-N-hidroxi-carbamato de isopropilo

30. N-3-cloro-4-bromofenil-N-hidroxi-carbamato de isopropilo

335267 - 5 -



- N-3-cloro-4-flúorfenil-N-hidroxi-carbamato de metilo
N-fenil-N-hidroxi-carbamato de isopropilo P.F. 52-54°C
 α, α -diclorobutirato del N-3-clorofenil-N-hidroxi-carbamato de 4'-bromobutin-2'-ol-1'
5. α, α -dicloropropionato del N-hidroxi-pentaclorofenil-carbamato de isopropilo
 α, α, β -tribromopropionato del N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-carbamato de butin-1'-ol-3'
10. Tricloroacetato del N-2,6-dinitro-4-triflúormetilfenil-N-hidroxi-carbamato de 2',3',3'-tricloroalilo
Yodoacetato del N-2,6-dinitro-4-metilsulfonilfenil-N-hidroxi-carbamato de butenol
2,3,6-triyodobenzoato del N-3-nitrofenil-N-hidroxi-carbamato de m-clorofenilo
15. 2-cloro-4-metilfenoxiacetato del N-3,4-dibromofenil-N-hidroxi-carbamato de β -hidroxietilo
2,3,6-triclorofenoxiacetato del N-3,4-diyodofenil-N-hidroxi-carbamato de β -metoxietilo
4-amino-3,5,6-tricloropicolinato del N-4-carboxifenil-
20. N-hidroxi-carbamato de β -cianoetilo
N¹-dimetilcarbamato del N-3-cianofenil-N-hidroxi-carbamato de m-nitrobencilo
N-3-clorofenil-N-hidroxi-carbamato de isopropilo
P.F. 48 - 50°C
25. N-fenil-N-hidroxi-carbamato de butin-(1')-il-(3')
 $n_D^{25} = 1,3580$
N-3-clorofenil-N-hidroxi-carbamato de 4-cloro-butin-(2')-il-(1')
 $n_D^{25} = 1,2885$
N¹-diisopropilcarbamato del N-4-hidroxifenil-N-hidroxi-
30. carbamato de p-carboxifenilo

335267 - 6 -



- N'-clorofenilcarbamato del N-2,3,6-triclorofenil-N-hidroxi-carbamato de β -cloroetilo
- N-3,4-difluorfenil-N-ciano-carbamato de m-metoxifenilo
- N-3,4-dimetilfenil-N- β -cianoetil-carbamato de ciclohexilo
5. N-3-metilfenil-N- β -bromoetil-carbamato de furfuroil
- N-3-bromo-4-metilfenil-N-metoxi-carbamato de isobutilo
- N-4-cloro-3-metilfenil-N-2,4-diclorofenoxi-carbamato de terc.-butilo
10. N-3-yodofenil-N-bromoacetil-carbamato de sec.-butilo
- N-3-bromofenil-N-tricloroacetil-carbamato de isopropilo
- N-p-metoxifenil-N-2,3,6-triclorobenzoil-carbamato de butin-1'-ol-3'
- N-fenil-N- β -(2,6-dibromofenil)-acetil-carbamato de metilo
15. N-difenil-carbamato de isopropilo
- N-ciclohexil-N-fenilcarbamato de isopropilo
- N-piridil-N-fenilcarbamato de isopropilo.

- Los productos controladores del crecimiento vegetal conforme a la presente invención pueden aplicarse en forma de disoluciones, emulsiones, suspensiones, o polvo. La forma de aplicación en cada caso más apropiada depende de la finalidad del empleo de los compuestos, siendo, sin embargo, importante que esté asegurada siempre la fina distribución de la sustancia activa.
- 20.
- 25.

- Como agentes auxiliares para obtener disoluciones directamente pulverizables, entran en consideración las fracciones de aceites minerales de punto de ebullición mediano hasta elevado, por ejemplo,
- 30.



queroseno o aceite Diesel, además de aceites de alquitrán mineral y aceites de procedencia vegetal o animal, como asimismo hidrocarburos cíclicos tales como tetrahidronaftalina y naftalinas alquiladas.

5. Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables), a los que se añade agua. Para obtener emulsiones, las sustancias pueden homogeneizarse en agua en su forma inicial o en forma disuelta en un disolvente, con ayuda de humectantes o dispersantes. No hay tampoco inconveniente en preparar, a partir de la sustancia activa, un emulgente o dispersante y eventualmente un disolvente, concentrados diluibles con agua. Los compuestos de suficiente basicidad pueden emplearse también en forma de sales en disolución acuosa, después de salificados con ácidos.
- 10.
- 15.

- Para obtener los productos en forma de polvo, las sustancias activas se mezclan o se muelen junto con una carga sólida.
- 20.

- No hay inconveniente en aplicar las sustancias activas junto con otros herbicidas de acción selectiva, por ejemplo, ureas, anilidas de ácido, uracilos, piridazonas, derivados halogenados de ácidos fenoxicarboxílicos, ácidos α, α -dicloroalquilcarboxílicos, y otros.
- 25.

- Los siguientes ensayos comparativos demuestran la superioridad de las mezclas conforme a la presente invención, en comparación con las sustancias activas conocidas.
- 30.

Ejemplo 1:

- En la arena arcillosa introducida en macetas de plástico (8 cm de diámetro) colocadas en el invernadero, se sembraron semillas de zea mays (maíz), hordeum vulgare (cebada), triticum sativum (trigo), oryza sativa (arroz), beta vulgaris (remolachas), sinapis arvensis (mostaza silvestre), chenopodium album (ceni-
 5. zo), urtica urens (ortiga menor), stelleria media (pamplina de canarios), poa annua (espiguilla anual), alopecurus myosuroides (alopecuro).
 10.

- La tierra así preparada se trató a continuación con 4 kg/hectárea de N-3,4-diclorofenil-N-hidroxicarbamato de metilo (I) y, a título de comparación, con 4 Kg/hectárea de N-3,4-diclorofenil-carbamato de metilo (II), empleándose las sustancias activas en
 15. forma dispersada en 500 litros de agua por hectárea. Cuatro a cinco semanas después, se pudo constatar que el producto I había ejercido un efecto herbicida más fuerte que producto II. La acción herbicida respecti-
 20. va se indica en la siguiente tabla:

	Sustancia activa	
	I	II
<u>Plantas útiles:</u>		
Maíz	0	0
25. Cebada	0-10	10-20
Trigo	0-10	20
Arroz	0	0
Remolachas	10	30-40



335267

Substancia activa

I II

Malas hierbas:

	Mostaza silvestre	90-100	80
5.	Cenizo	80	70
	Ortiga menor	90-100	70
	Pamplina de canarios	80	60-70
	Espiguilla anual	80	70
	Alopecuro	70-80	60

10. 0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

Producen el mismo efecto biológico que el compuesto I mencionado en los ejemplos 1, 2, 3 y 4:

N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-carbamato de isopropilo

N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-carbamato de butin-(1)-

15. il-(3)

N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-carbamato de buten-(1)-

il-(3)

N-3-cloro-4-metilfenil-N-hidroxi-carbamato de metilo

N-4-cloro-3-metilfenil-N-hidroxi-carbamato de metilo

20. N-3,4-dimetilfenil-N-hidroxi-carbamato de metilo

N-3-metilfenil-N-hidroxi-carbamato de metilo

N-3-clorofenil-N-hidroxi-carbamato de metilo

N-3-trifluórmetilfenil-N-hidroxi-carbamato de metilo.

Ejemplo 2:

25. En el invernadero, las plantas zea mays

(maíz), hordeum vulgare (cebada), triticum sativum

(trigo), oryza sativa (arroz), beta vulgaris (remola-

335267 - 10 -



chas), *sinapis arvensis* (mostaza silvestre), *chenopodium album* (cenizo), *urtica urens* (ortiga menor), *stellaria media* (pamplina de canarios), *poa annua* (espiguilla anual), *alopecurus myosuroides* (alopecuro) se trataron, en el momento de haber alcanzado una altura de crecimiento de entre 3 y 15 cm, con 4 kg/hectárea de N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-carbamato de metilo (I) y, comparativamente, con 4 kg/hectárea de N-3,4-diclorofenil-carbamato de metilo (II), aplicándose

5. ambos compuestos en forma dispersada en 500 litros de agua por hectárea. Al cabo de 3 a 4 semanas, se mostró que el producto I había producido un efecto herbicida más fuerte que el producto II. En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos:

10.

15.	Sustancia activa	
	I	II
<u>Plantas útiles:</u>		
	Maíz	0
	Cebada	10
20.	Trigo	0-10
	Arroz	0
	Remolachas	10
<u>Plantas inútiles:</u>		
	Mostaza silvestre	90-100
25.	Cenizo	90-100
	Ortiga menor	90-100
	Pamplina de canarios	90
	Espiguilla anual	90-100
	Alopecuro	80-90

335267-11-



0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

Ejemplo 3:

- Un terreno experimental en el que se había sembrado mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), cenizo (*chenopodium album*), ortiga menor (*urtica urens*), pamplina de canarios (*stellaria media*), espiguilla anual (*poa annua*), alopecuro (*alopecurus myosuroides*) se trató, el mismo día de la siembra, con 7,5 kg/hectárea de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-carbamato de metilo (I) y, comparativamente, con 7,5 kg/hectárea de 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina (II), empleándose los productos en forma dispersada en 500 litros de agua por hectárea. Tres a cuatro semanas después se mostró que las malas hierbas de hojas anchas y las de hojas estrechas sobre las que se había pulverizado el compuesto I habían sido completamente destruidas, mientras que la sustancia activa II había matado sólo parte de las malas hierbas.

Ejemplo 4:

- Sobre un terreno agrícola útil cubierto de mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), cenizo (*chenopodium album*), ortiga menor (*urtica urens*), pamplina de canarios (*stellaria media*), espiguilla anual (*poa annua*), alopecuro (*alopecurus myosuroides*) se pulverizó, en el momento de haber alcanzado las malas hierbas una altura de entre 3 y 8 cm, el producto N-3,4-diclorofenil-N-hidroxi-carbamato de metilo (I) y, comparativamente, el compuesto 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina (II), ascendiendo las cantidades en ambos
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

335267

- 12 -



335267

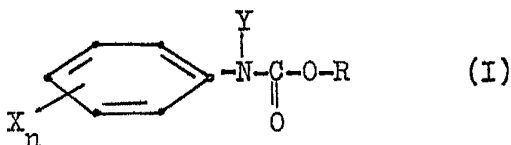
- casos aplicadas a 7,5 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 litros de agua por hectáreas. A los 8 días de efectuada la aplicación, las malas hierbas de hojas anchas y de hojas estrechas tratadas con el compuesto I ya mostraron señales marcadas de destrucción, mientras que las plantas sobre las que se había pulverizado el producto II, experimentaban todavía crecimiento normal. Tres semanas después, casi todas las plantas resultaron completamente muertas.

10.

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 indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 7 de enero de 1966, número: B 85 309, acogándose, por lo tanto, a los 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 OBTENCION DE UN HERBICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la obtención de un herbicida que contiene un compuesto de fórmula I



30.

335267

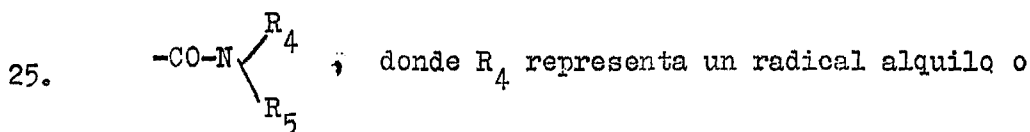
335267 - 13 -



14 ENE 1967

en la que X significa halógeno o el grupo trifluormetilo, nitro, carboxilo, hidroxilo, metoxilo, cianógeno, metil-sulfonilo o alquilo, n es un número entre 0 y 5, R representa un radical alifático o fenilo eventualmente sustituido por halógeno, hidroxilo, metoxilo, cianógeno o carboxilo, o un radical bencilo eventualmente sustituido por el grupo nitro, o un radical cicloalifático o el radical del furfurol, Y significa un radical alquilo eventualmente sustituido por halógeno o cianógeno, o el radical cianógeno o el radical fenilo o piridino o un radical cicloalifático o el radical -CO-R₁, donde R₁ significa un radical alquilo eventualmente sustituido por halógeno o fenilo, pudiendo este último a su vez estar eventualmente sustituido por halógeno, o un radical fenilo eventualmente sustituido por halógeno, o Y representa el radical -OR₂, donde R₂ es hidrógeno o un radical fenilo eventualmente sustituido por halógeno o alquilo, o el radical -CO-R₃, donde R₃ es un radical alquilo eventualmente sustituido por halógeno o por un radical fenoxi sustituido eventualmente a su vez por halógeno o alquilo, o un radical fenilo eventualmente sustituido por halógeno, o un radical piridino eventualmente sustituido por halógeno o el grupo amino, o R₂ significa el radical

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

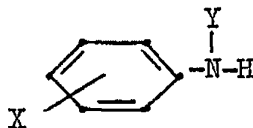


un radical fenilo eventualmente sustituido por halógeno y R₅ es hidrógeno o R₅ tiene los mismos significados que R₄, caracterizado porque en una primera etapa se prepara el compuesto de fórmula I mediante reacción de un compues

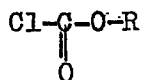
30.

335267

to de fórmula II



en la que X e Y tienen los significados arriba indicados con un éster de ácido clorocarbónico de fórmula general III



5.

en la que R tiene los significados arriba indicados y, a opción, en una segunda etapa, el compuesto de fórmula I se mezcla con un material de carga sólido ó líquido.

10. 2.- Procedimiento para la obtención de un herbicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 4 ENE 1967

BADISCHE ANZEIN- & SODA-FABRIK
AGTIENGESELLSCHAFT.

A large, stylized signature or scribble.