

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 883-Sp.

374004

SECCION TECNICA
CLASIFICACION C.
CLASE <u>A:01</u>
SUBCLASE <u>N</u>



## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MEDIO HERBICIDA  
A BASE DE DERIVADOS DE 2,4-DICIANO-6-NITROFENILO.

*Solicitante* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,  
República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a nuevos derivados de 2,4-diciano-6-nitrofenilo que tienen propiedades herbicidas, así como a varios procedimientos para su preparación.

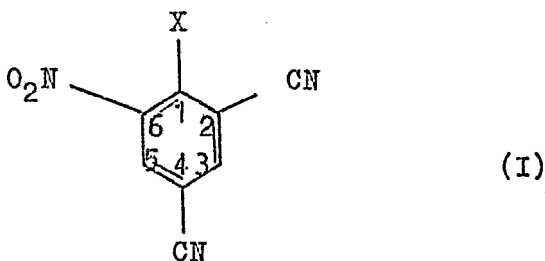
5. Ya se ha dado a conocer que monocianodinitrobenzenos pueden encontrar aplicación como herbicidas



(Patente alemana publicada nº 1.203.536).

Además, es conocida la aplicación herbicida de monocianodinitroanilinas (compárese: Patente norteamericana nº 3.257.190).

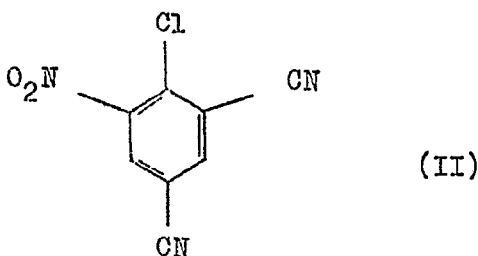
5. Ahora se ha encontrado que los nuevos derivados de 2,4-diciano-6-nitrofenilo de la fórmula general:



10. en la cual X representa uno de los restos  $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{N} \\ \text{R}' \end{matrix}$  y  $-\text{O}-\text{R}''$  representando R hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, alquenoilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo, R' hidrógeno, alquilo o alquenoilo, o R y R' conjuntamente con el átomo de nitrógeno, un resto heterocíclico y R'' alquilo; muestran fuertes propiedades herbicidas.

15. Además, se ha encontrado que los derivados de 2,4-diciano-6-nitrofenilo de acuerdo con la fórmula (I) son obtenidos, si

(a) 1-cloro-2,4-diciano-6-nitrobenzono de la fórmula:

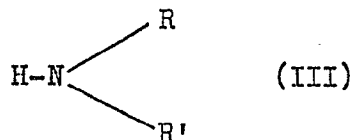


374004

- 3 -



se hace reaccionar con compuestos de la fórmula:

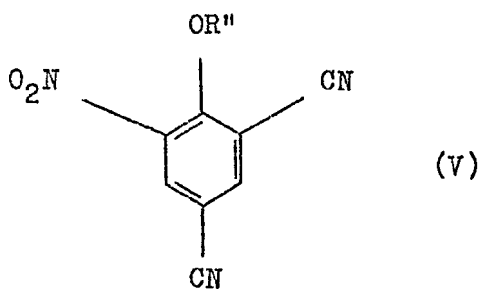


en la cual R y R' tienen los significados arriba indicados, o con alcóxidos de la fórmula



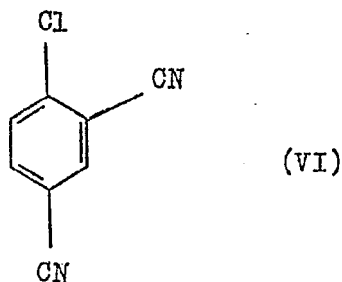
en la cual R'' tiene el significado arriba indicado y M representa un átomo de un metal alcalino, o

(b) 1-alcóxi-2,4-diciano-6-nitrobenzeno de la fórmula:

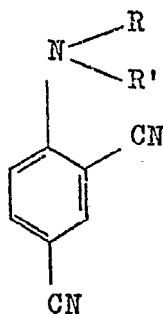


10. en la cual R'' tiene el significado arriba indicado se hace reaccionar con compuestos de la fórmula (III) o

(c) 1-cloro-2,4-dicianobenceno de la fórmula:



se hace reaccionar con compuestos de la fórmula (III) y el producto obtenido de la fórmula:

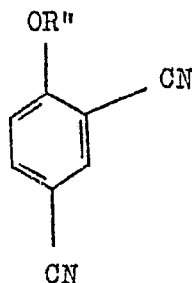


(VII)

en la cual R y R' tienen los significados arriba indicados, se somete a la nitración, o

5.

(d) 1-alcoxi-2,4-diciano-benceno de la fórmula:



(VIII)

en la cual R'' tiene el significado arriba definido, es sometido a la nitración.

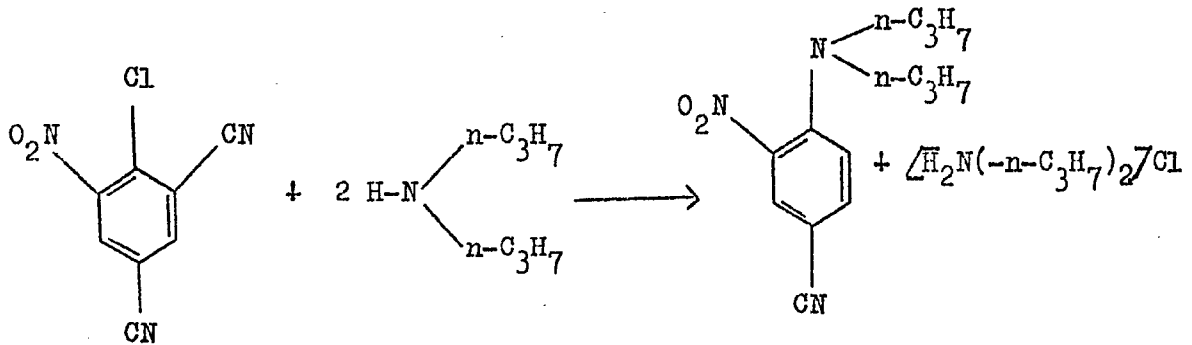
10.

Es sorprendente que los derivados de 2,4-diciano-6-nitrofenol tienen propiedades herbicidas más fuertes que los derivados de monocianodinitrofenilo anteriormente conocidos, y son también selectivamente bien eficaces.

15.

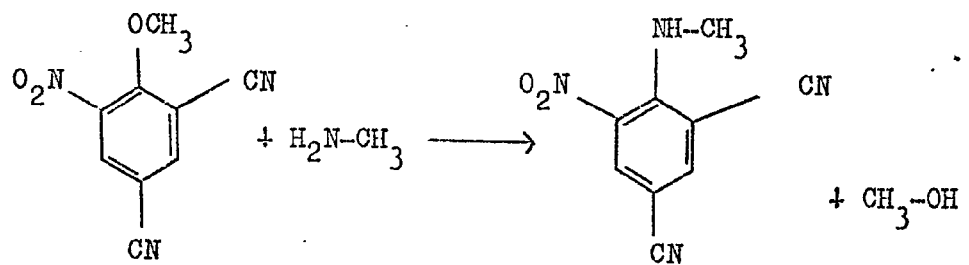
Si se aplica el 1-cloro-2,4-diciano-6-nitro-benceno de la fórmula (II) como sustancia de partida,

el desarrollo de la reacción según el procedimiento (a) puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



(IX)

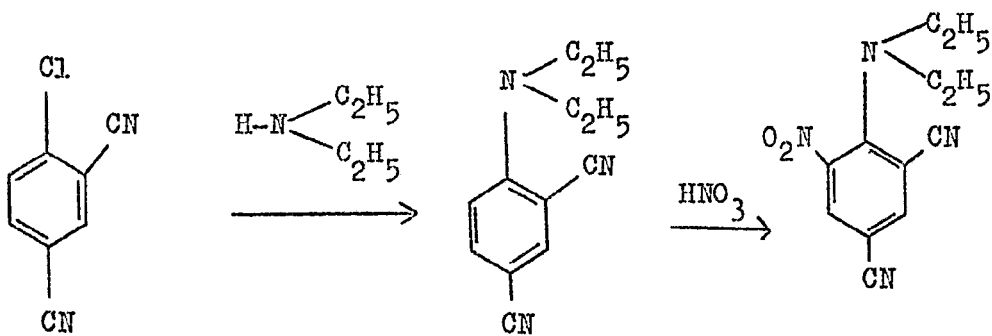
Si de acuerdo con el procedimiento (b), se emplea el 2,4-diciano-6-nitroanisol como sustancia de partida, la reacción puede representarse como sigue:



(X)

Si se parte de 1-cloro-2,4-dicianobenceno, el desarrollo de la reacción del procedimiento (c) puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

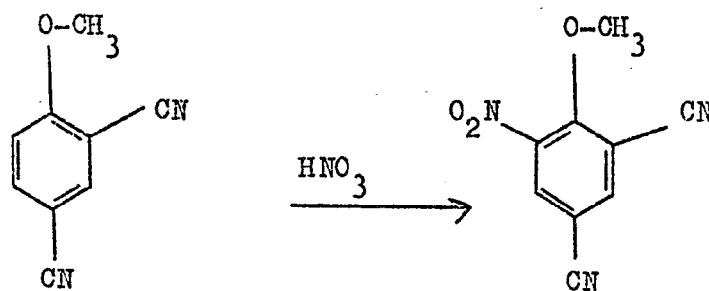
- 6 -  
374004



(XI)

Si finalmente según el procedimiento (d), se aplica el 2,4-dicianoanisol como sustancia de partida, el desarrollo de la reacción puede ser representado como sigue:

5.



(XII)

El compuesto (VI) empleado como sustancia de partida es conocido.

En la fórmula (V), R" representa preferiblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Como ejemplos sean mencionados: 1-metoxi-2,4-diciano-6-nitrobenceno y 1-etoxi-2,4-diciano-6-nitrobenceno.

10.

-7-  
374004



En la fórmula (VIII), R" representa preferiblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Como ejemplos sean mencionados: 1-metoxi-2,4-diciano-6-nitrobenceno y 1-etoxi-2,4-diciano-6-nitrobenceno.

5. Los compuestos (III) aplicados como sustancias de partida son conocidos. En la fórmula (III), R representa preferiblemente hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxialquilo con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alquenilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, aralquilo con 1 a 2 átomos de carbono en el radical alquilo; además, fenilo eventualmente sustituido por cloro, bromo, trifluorometilo y/o metilo; R' representa preferiblemente hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y alquenilo con 1 a 4 átomos de carbono. R y R' pueden formar con el átomo de nitrógeno y eventualmente todavía con átomos de oxígeno y de azufre un anillo de 5 ó 6 miembros. Como ejemplos de compuestos (III), aquí sean mencionados.
- 10.
- 15.
20. Amoniaco, metilamina, etilamina, n-propilamina, 2-hidroxietilamina, 2-metoxietilamina, iso-butilamina, ter-butilamina, alilamina, ciclohexilamina, bencilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-n-butilamina, dialilamina, anilina y morfolina.
25. Los alcóxidos (IV) aplicados como sustancias de partida también son conocidos. En la fórmula (IV), R" representa preferiblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y M un átomo de metal alcalino, de preferencia, sodio o potasio. Como ejemplos de alcóxidos (IV) sean mencionados metilato de sodio, metilato de potasio y
- 30.



etilato de sodio.

374004

5. Como disolventes para la reacción (a) entran en consideración principalmente disolventes orgánicos inertes; a ellos pertenecen los hidrocarburos, tales como benceno o tolueno, los éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano o dioxano, los ésteres, tales como éster etílico de ácido acético y nitrilos, tales como acetonitrilo. Para la reacción (b) son apropiados, de preferencia, alcoholes, tales como metanol,
10. o cetonas, tales como acetona o metiletilcetona. Lo mismo vale para la primera etapa en la reacción (c). Para la nitración (segunda etapa de reacción en el procedimiento (c) y para la reacción (d) pueden emplearse los disolventes usuales para reacciones de nitración (por
15. ejemplo ácido sulfúrico o ácido acético glacial).

- Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja en la reacción (a) y en la primera etapa de la reacción (c) entre 40° y 120°C, preferiblemente entre 60° y 100°C,
20. en la reacción (b) entre 20° y 100°C, de preferencia, entre 40° y 80°C, en la segunda etapa de la reacción (c) y en la reacción (d) entre -20° y +60°C, preferiblemente entre -10°C y +40°C.

- En la realización de los procedimientos según la invención se trabaja preferiblemente en relaciones estequiométricas.
- 25.

La elaboración de las mezclas de reacción es efectuada en forma usual.

- Las sustancias activas muestran una fuerte potencia herbicida. Por ello, pueden encontrar aplicación
- 30.

- 9 -  
374004



- para combatir malezas y han de ser aplicadas preferiblemente para la destrucción selectiva de malezas. Es particularmente considerable el buen efecto contra especies de mijo, por ejemplo las especies Panicum, Echinochloa, Digitaria y Setaria. Bajo malezas en el sentido más amplio se entienden todas las plantas que crecen en lugares donde no son deseados. La cuestión de la actuación de las sustancias activas como herbicidas totales o selectivas, depende esencialmente de la cantidad aplicada.
- 5.
- 10.

Las sustancias activas según el invento pueden ser aplicadas, por ejemplo para las siguientes plantas:

- 15.
- 20.
- Dicótilos, tales como mostaza (Sinapis), berro (Lepidium), amor de hortelano (Galium), álsine (Stellaria), camomila (Matricaria), galinsoga (Galinsoga), pata de ganso (Chenopodium), ortiga (Urtica), zuzón (Senecio), algodón (Gossypium), remolachas (Beta), zanahorias (Daucus), habas (Phaseolus), patatas (papas) (Solanum), café (Coffea); monocótilos, tales como fleo (Phleum), poa (Poa), cañuela (Festuca), eleusine (Eleusine), almorejo (Setaria), cizaña (Lolium), bromo (Bromus), mijo de gallina (Echinochloa), maíz (Zea), arroz (Oryza), avena (Avena), cebada (Hordeum), trigo (Triticum), mijo (Panicum), caña de azúcar (Saccharum).

- 25.
- Es particularmente ventajosa la aplicación para combatir malezas en cereales, maíz y algodón.

- 30.
- Las sustancias activas según el invento pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en

374004 - 10 -



- la forma usual, por ejemplo, mezclando las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, es decir, agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, por ejemplo, en el caso de usarse el agua como diluyente, eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos (por ejemplo xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo clorobencenos), parafinas (por ejemplo fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales (por ejemplo caolines, arcillas, talco, creta) y polvos minerales sintéticos (por ejemplo ácido silícico altamente disperso, silicatos); como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplos lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas o mezcladas con ellas en la aplicación.

30. Por lo general, las formulaciones contienen en-

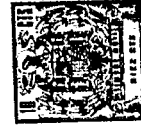
374004<sup>11</sup> -



tre 0,1 % y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 % y 90 % en peso.

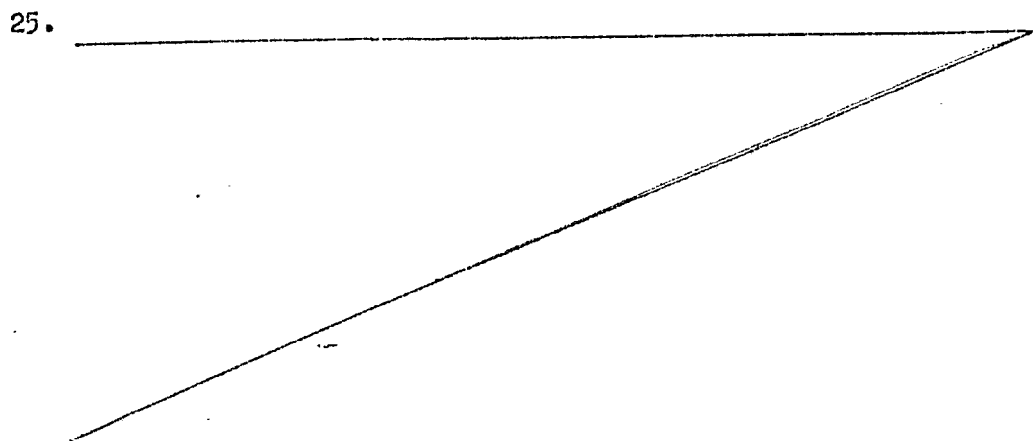
- Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, como formulaciones o formas de aplicación preparadas de las mismas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en condición lista para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por pulverización, rociada, espolvoreo o distribución.
- 5.
10. En la aplicación de los compuestos como herbicidas totales, las cantidades de sustancia activa son de 40 a 80 kg/ha. En la aplicación para la destrucción selectiva de malezas, las cantidades de aplicación están entre 1 y 20 kg/ha, preferiblemente entre 2 y 10 kg/ha.
15. Las sustancias activas pueden ser aplicadas tanto antes, como también después de la brotación de las plantas cultivadas y de las malezas, principalmente antes de la brotación.
20. Las sustancias activas según el invento muestran también propiedades insecticidas y fungicidas.
- Ejemplo A
- Ensayo de aplicación antes de la brotación.
- Disolvente: 5 partes en peso de acetona
- Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-éter.
- 25.
30. Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

374004 - 12 -



- Semillas de las plantas de ensayo son sembradas en un suelo normal y al cabo de 24 horas son regadas con la preparación de sustancia activa, manteniéndose convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de superficie. La concentración de la sustancia activa con la preparación no es de importancia, decisiva es tan solo la cantidad de aplicación de la sustancia activa por unidad de superficie. Al cabo de tres semanas, se determina el grado de daño sufrido por las plantas de ensayo y se lo clasifica con los índices 0 a 5 que tienen los siguientes significados:
- 0 ningún efecto,
  - 1 leves daños o atraso del crecimiento,
  - 2 daños manifiestos o inhibición del crecimiento,
  - 3 graves daños y desarrollo tan solo deficiente o brotación de tan solo un 50 % de las plantas,
  - 4 plantas parcialmente destruidas después de la germinación o brotación de tan solo un 25 % de las plantas,
  - 5 plantas totalmente muertas o sin brotación,

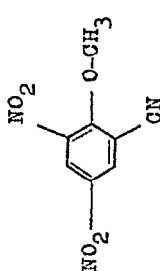
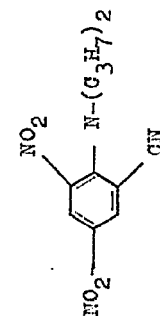
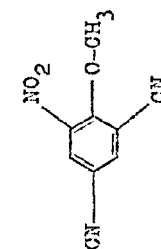
Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados surgen de la siguiente tabla:



374004

T a b l a

Ensayo de aplicación antes de la brotación

Preparado	Cantidad de aplicación de sust. act. Kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Galinsoga	Stal-laria	Metri-caria	Iolium	maíz	algodón	avena
 (conocido)	10 5	3 1	1 1	1 1	1 1	2 2	1 1	0 0	1 1	1 1
 (conocido)	10 5	2 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
 (conocido)	10 5	5 5	5 4	3 0	3 1	3 3	3 1	0 0	2 1	2 1

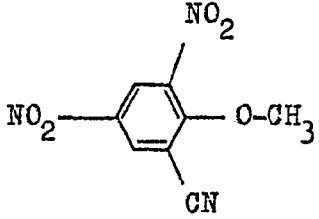
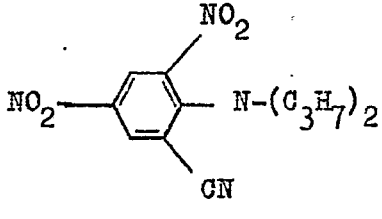
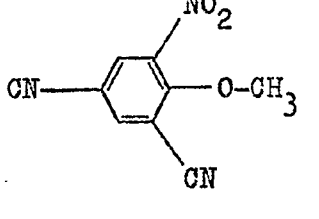
374004

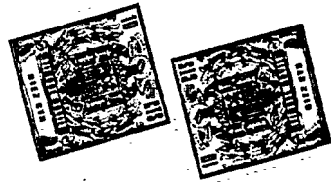


374004

T a b l a

Ensayo de aplicación antes de la brotación

Preparado	Cantidad de aplicación de sust. act. Kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Galinsoga	Stellaria
	10	3	1	1	1
	5	1	1	1	1
(conocido)					
	10	2	0	0	0
	5	0	0	0	0
(conocido)					
	10	5	5	3	3
	5	5	4	0	1



374004

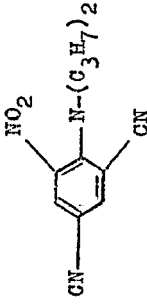
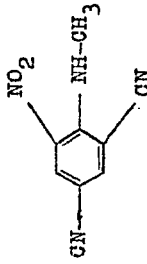
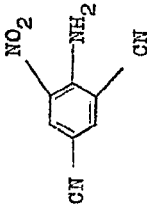
1

Galinsoga	Stellaria	Matricaria	Lolium	maíz	algodón	avena
1	1	2	1	0	1	1
1	1	2	1	0	1	1
0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0
3	3	3	3	0	2	2
0	1	3	1	0	1	1

374004

T a b l a (Continuación)

Ensayo de aplicación antes de la brotación

Preparado	Cantidad de aplicación de sust. act. kg/ha	Echino- podium	Cheno- podium	Galin- soga	Stel- laria	Matri- caria	Lolium	maíz	algodón	avena
	10	5	5	3	4	3	3	1	0	3
	5	4	4	0	2	2	1	0	0	2
	10	5	3	5	3	4-5	5	0	1	1
	5	5	2	4-5	1	3	4-5	0	0	0
	10	5	5	5	5	5	5	1	1	2
	5	5	4	5	4	5	5	0	0	1

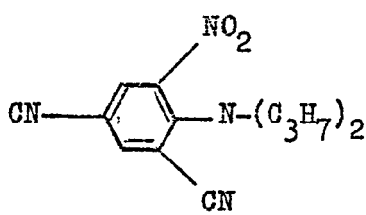
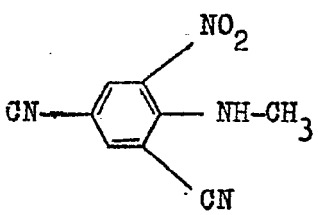
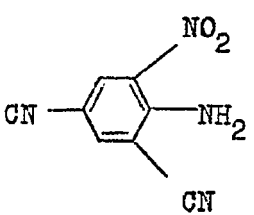


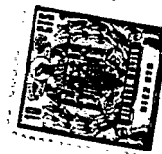
374004

374004

T a b l a (Continuación)

Ensayo de aplicación antes de la brotación

Preparado	Cantidad de aplicación de sust. act. kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Galinsoga	Stellaria
	10	5	5	3	4
	5	4	4	0	2
	10	5	3	5	3
	5	5	2	4-5	1
	10	5	5	5	5
	5	5	4	5	4



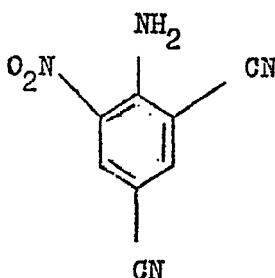
374004

- Galin- 1 soga	Stel- laria	Matri- caria	Lolium	maíz	algodón	avena
3	4	3	3	1	0	3
0	2	2	1	0	0	2
5	3	4-5	5	0	1	1
4-5	1	3	4-5	0	0	0
5	5	5	5	1	1	2
5	4	5	5	0	0	1



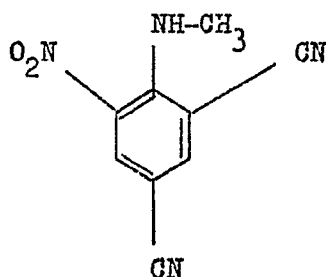
Ejemplo 1

374004



5. En la solución caliente de 60°C de 81,2 g (0,4 moles) de 2,4-diciano-6-nitroanisol en 500 cm<sup>3</sup> de metanol se introduce una corriente animada de amoniaco y se calienta la mezcla de reacción todavía durante 2 horas a 60°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión el producto anaranjado precipitado, se lava el residuo de filtración con agua y subsiguientemente con metanol y se
10. lo seca. Se obtienen 65 g (86 % de la teoría) de 2,4-diciano-6-nitroanilina, P.f. = 228°C.

Ejemplo 2



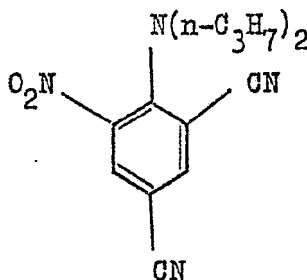
15. Se disuelven 203 g (1 mol) de 2,4-diciano-6-nitroanisol en 2000 cm<sup>3</sup> de metanol. A esta solución se agregan lentamente bajo agitación a 50-60°C 150 g de una solución acuosa al 40 % de metilamina y se agita la mez-

374004<sup>-16-</sup>



5. cla de reacción todavía durante 2 horas a 60°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión el producto amarillo formado, se lava el residuo de filtración con agua y subsiguientemente con metanol y se lo seca. Se obtienen 186 g (92 % de la teoría) de 2,4-diciano-6-nitro-N-metil-anilina, P.f. = 168°C.

Ejemplo 3






10. Se disuelven 20,7 g (0,1 mol) de 2,4-diciano-6-nitro-clorobenceno en 400 cm<sup>3</sup> de benceno. A esta solución se agregan gota a gota bajo agitación 20,4 g (0,02 moles) de di-n-propilamina y se agita la mezcla de reacción todavía durante una hora a 80°C. Después del enfriamiento, se recoge por succión el hidrocioruro de di-n-
15. -propilamina precipitado y se concentra el filtrado benecónico por evaporación en el vacío hasta la sequedad. El residuo sólido, después de su recristalización en ciclohexano, da 22 g (81 % de la teoría) de 2,4-diciano-6-nitro-N,N-di-n-propilanilina en forma de agujitas de color
20. amarillo dorado del P.f. = 105 - 107°C.

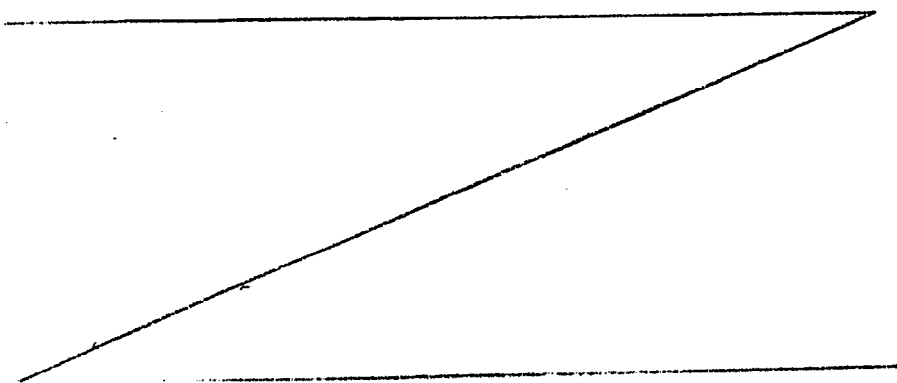
En forma correspondiente se preparan los siguientes compuestos de la fórmula general (I):



374004

X P.f. 90

- 4)  $\text{OCH}_3$  123-124
- 5)  $\text{OC}_2\text{H}_5$  94
- 6)  $\text{NH-C}_2\text{H}_5$  130-132
- 7)  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  87-88
- 8)  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  129-131
- 9)  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$  147-148
- 10)  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$  86-87
- 11)  $\text{NH-C(CH}_3)_3$  128-130
- 12)  $\text{NH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$  107-108
- 13)  $\text{NH-C}_6\text{H}_{11}$  132-134
- 14)  $\text{NH-CH}_2\text{-}$   136-137
- 15)  $\text{N(CH}_3)_2$  165-166
- 16)  $\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$  102
- 17)  $\text{N(n-C}_4\text{H}_9)_2$  81
- 18)  $\text{N(CH}_2\text{-CH=CH}_2)_2$  87-88
- 19)  $\text{NH-}$   175
- 20)  $\text{N}$    $\text{O}$  200-201



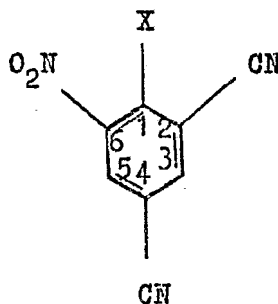


NOTA

374004

- 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.
- También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el nº P 18 11 717.4 de 29 de noviembre de 1.968, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MEDIO HERBICIDA A BASE DE DERIVADOS DE 2,4-DICIANO-6-NITROFENILO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la preparación de un medio herbicida a base de derivados de 2,4-diciano-6-nitrofenilo de fórmula:



en la cual X representa uno de los restos  $\begin{matrix} & R \\ & / \\ -N & \\ & \backslash \\ & R' \end{matrix}$   $\begin{matrix} & \\ & Y \end{matrix}$

374004



5. -O-R'' representando R hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, alqueno, cicloalquilo, aralquilo o arilo, R' hidrógeno, alquilo o alqueno, o R y R' conjuntamente con el átomo de nitrógeno, un resto heterocíclico y R'' alquilo, se mezclan con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo o con materiales de carga sólidos e inertes, en caso dado, contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales.
- 10.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes se emplean aromatos, aromatos clorados, parafinas, alcoholes, aminas o derivados amínicos; como materiales de carga sólidos, las
15. molturaciones de minerales naturales o molturaciones de minerales sintéticos y como materiales tensioactivos emulsionadores no ionógenos o aniónicos o lignina desliviaciones sulfíticas o celulosa metilica.

20. 3.- Procedimiento para la preparación de un medio herbicida a base de derivados de 2,4-diciano-6-nitrofenilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid, 10 DIC. 1971

FABRIK FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
D.º. Firmado: F. Hernández Ruiz