

972

376289

PATENTE DE INVENCION

376289

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u> <u>A-01</u>
SUBCLASE <u>F</u> <u>N</u>

Nit 24-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:



Procedimiento para la obtención de esteres
de ácidos amidotionofosfóricos.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en: 509 Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

=====

BAD ORIGINAL

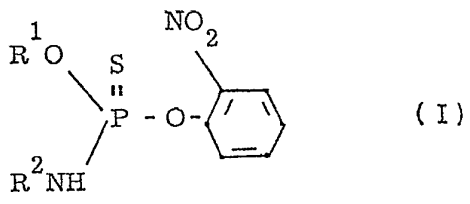
- 6 FEB 1970

1

La presente invención se relaciona con ciertos nuevos ésteres de ácidos amidotionofosfóricos, con un procedimiento para su preparación y con su aplicación como herbicidas.

5

La presente invención provee ésteres de ácidos amidotionofosfóricos de la siguiente fórmula general



10

en la cual

R¹ es un radical alquilo con 1 a 3 átomos de carbono y R² es un radical alquilo con 4 o 5 átomos de carbono.

15

De acuerdo con la Patente norte-americana No. 3.074.790, es conocido que por ejemplo amidotioato de ácido O-(2,4-diclorofenil)-O-metil-N-isopropilfosfórico tiene actividad herbicida.

20

Ahora, sorprendentemente se ha encontrado que compuestos de la fórmula general (I) tienen una fuerte actividad herbicida, especialmente una excelente acción combatidora de malezas en campos acuáticos.

25

Sorprendentemente, los compuestos de la fórmula (I), en la cual R² es un radical alquilo ramificado con 4 átomos de carbono, son particularmente eficaces contra malezas en campos acuáticos, malezas de la familia de gramíneas, malezas de hojas

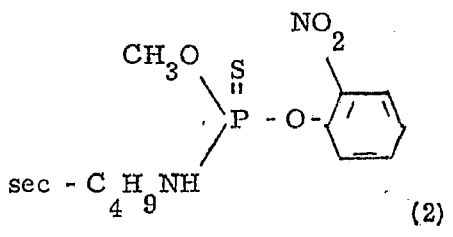
376289

26 FEB 1973

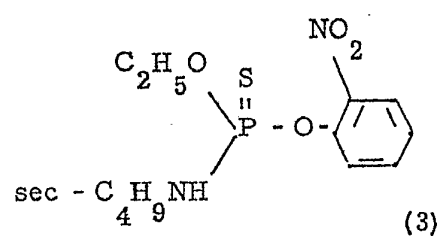
Tabla I.

Fórmula estructural

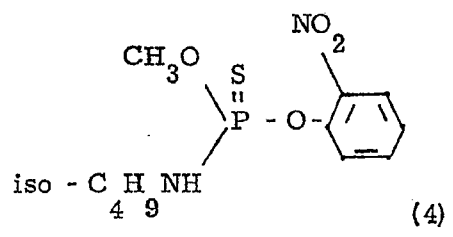
nombre químico.



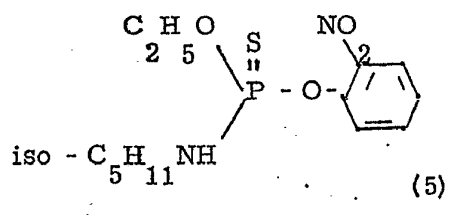
amidotioato de ácido O-(2-nitro-fenil)-O-metil-N-sec-butilfosfórico



amidotioato de ácido O-(2-nitro-fenil)-O-etil-N-sec-butilfosfórico



amidotioato de ácido O-(2-nitro-fenil)-O-metil-N-iso-butilfosfórico



amidotioato de ácido O-(2-nitro-fenil)-O-iso-pentilfosfórico

376289



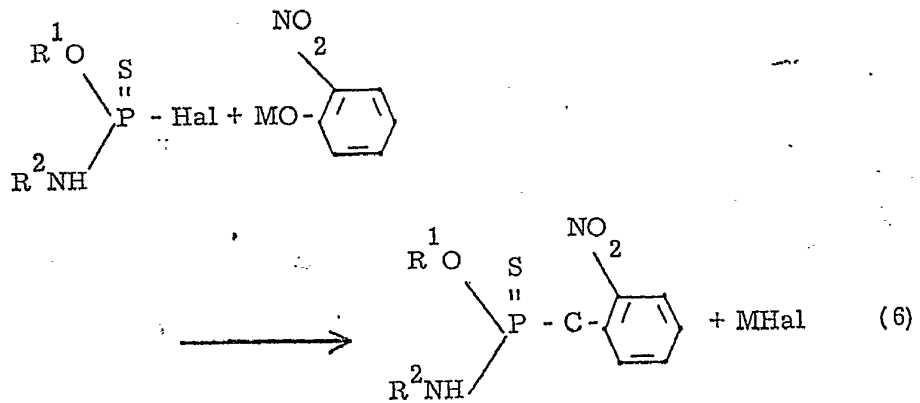
1

La invención provee un procedimiento para la
producción de un compuesto de la fórmula general (I), en el cual
un halogenuro de éster de ácido O-alquil-N-alquilamidotionofosfórico
se hace reaccionar con 2-nitrofenol, preferiblemente en presencia de
5 un agente ligador de ácidos, o con una sal de 2-nitrofenol.

5

El siguiente esquema de reacción ilustra el proce-
dimiento:

10



15

en el cual

Hal es halógeno, preferiblemente cloro, y

M es nitrógeno, metal alcalino o amonio.

20

A título de ejemplo, se detalla el procedimiento
en el Ejemplo 1.

25

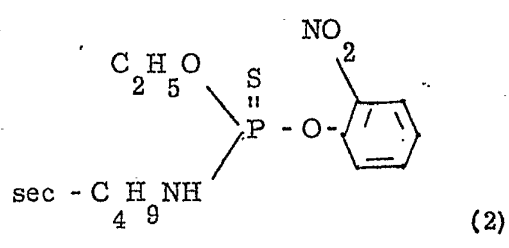
376289



1

Ejemplo 1.

5



10

15

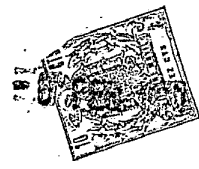
20

Se disolvieron 14 g (0,1 mol) de 2-nitrofenol en 100 ml de acetonitrilo y a la solución se agregaron 14 g de carbonato de potasio anhidro. A 50-60°C bajo agitación fuerte se agregaron gota a gota 21,6 g (0,1 mol) de cloruro de éster de ácido O-etil-N-sec-butilamidotionofosfórico. Se siguió agitando la mezcla durante 5 horas a 70°C para completar la reacción. Se separó por filtración la sal inorgánica producida y se destiló el filtrado para remover el disolvente. Se disolvió el residuo en 100 ml de benceno y se lavó la solución bencénica con una solución acuosa al 1% de carbonato de sodio y se la secó sobre sulfato de sodio anhidro. Después de la eliminación del benceno por destilación, se obtuvieron 25,8 g de amido-

tioato de ácido O-(2-nitrofenil)-O-etil-N-sec-butilfosfórico, una substancia oleosa del $n_D^{20} = 1,5319$.

25

Los compuestos activos de acuerdo con la presente invención pueden ser elaborados en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones pueden ser producidas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose los compuestos activos con diluyentes, va-



1 le decir, sustancias diluyentes o de vehículo líquidas o sólidas,
discrecionalmente con el empleo de agentes superficialmente acti-
vos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso
de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse, por
5 ejemplo, también disolventes orgánicos como disolventes auxilia-
res.

Como sustancias diluyentes o de vehículo líquidas,
preferiblemente se utilizan hidrocarburos aromáticos, tales como xi-
lenos o benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clo-
10 robencenos; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes,
tales como metanol o butanol, o disolventes fuertemente polares, ta-
les como dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo, así como agua.

Como sustancias diluyentes o de vehículo sólidos,
preferiblemente se utilizan minerales naturales molidos, tales como
15 caolines, arcillas, talco, creta o montmorillonita, o minerales sin-
téticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso o sili-
catos.

Ejemplos preferidos de emulsivos incluyen emul-
sivos no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y
20 ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejem-
plo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos,
y ejemplos preferidos de agentes dispersantes incluyen lignina, le-
jías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Los compuestos pueden ser aplicados en mezcla con
25 las sustancias auxiliares que son generalmente utilizadas para pro-

376289



1 ductos químicos para la agricultura, tales como agentes esparci-
dores, emulsivos, humectantes, adhesivos, etc. Además, pueden
ser aplicados en mezcla con otros herbicidas, por ejemplo compues-
tos fenoxi, compuestos de clorofenol, carbamatos, compuestos de
5 éter difenílico, compuestos de urea o compuestos de triacina, y
también con agentes reguladores de crecimiento de plantas, insec-
ticidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas y otros productos quí-
micos para la agricultura y con fertilizantes. La aplicación mixta
especialmente con herbicidas fenoxi, por ejemplo ésteres de MCP
10 (ácido 2-metil-4-clorofenoxi-acético), es eficaz y produce efectos
sinérgicos.

Por ello, la invención provee una composición her-
bicida que contiene como ingrediente activo un compuestos de acuer-
do con la invención en mezcla con una sustancia diluyente o de vehícu-
15 lo sólido o en mezcla con una sustancia diluyente o de vehículo líqui-
da que contiene un agente superficialmente activo.

La invención también provee un método de comba-
tir malezas, que comprende aplicar a las malezas o su ambiente de
vida un compuesto de acuerdo con la invención solo o en forma de una
20 composición que contiene como ingrediente activo un compuesto se-
gún el invento en mezcla con una sustancia diluyente o de vehículo
sólido o líquida.

El invento también provee plantas cultivadas o de
cosecha protegidas contra daños causados por malezas, por ser
25 cultivadas en áreas, a las cuales inmediatamente antes del tiempo



1 de crecimiento y/o durante el tiempo de crecimiento de las mismas, un compuesto según la invención fué aplicado solo o en mezcla con una substancia diluyente o de vehículo sólida o líquida.

5 El método de la presente invención es ilustrado por los siguientes Ejemplos 2 a 6.

Ejemplo 2.

5% del compuesto (2) de la presente invención y 95% de una mezcla de talco y arcilla son elaborados, por mezclamiento y trituración, en una formulación de polvo que se aplica como tal por espolvoreo.

Ejemplo 3.

15 20% del compuesto (3) de la presente invención, 75% de una mezcla de "Zeeklite" y de arcilla, 3% de la sal sódica del ácido alquilbencenosulfónico y 2% de la sal sódica del ácido dinaftilmetanodisulfónico son elaborados, por mezclamiento y trituración, en una formulación de polvo mojable que se aplica diluída con agua.

Ejemplo 4.

20 20% del compuesto (4) de la presente invención, 75% de xileno y 5% de Sorpol (nombre comercial de un producto de Toho Kagaku Kogyo K. K.) son elaborados, por mezclamiento y agitación, en una formulación de concentrado emulsionable que se aplica diluída con agua.

Ejemplo 5.

25 Se disuelve el compuesto (3) de la presente inven-

376289



1
5
10
15
20
25

ción en xileno bajo calentamiento. La solución es rociada sobre
gránulos de arcilla bajo rotación y mezclamiento, de modo que
aproximadamente un 10% del ingrediente activo puede ser incor-
porado en los gránulos.

Ejemplo 6.

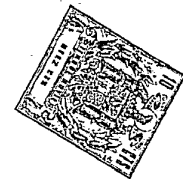
3 partes del compuesto (3) de la presente inven-
ción, 1,5 partes de éster etílico de MCP (ácido 2-metil-4-cloro-
fenoxi-acético) y 95,5 partes de bentonita son mezcladas bien. La
mezcla con un contenido de 10% de agua es granulada. Se la aplica
a la superficie del suelo de campos acuáticos.

Las composiciones del presente invento contienen
generalmente 0,1 a 95% en peso, preferiblemente 0,5 a 90% en peso
de compuesto activo.

La aplicación puede ser efectuada por métodos usua-
les, por ejemplo, por riego, rociada, pulverización, espolvoreo o
esparcimiento.

El tiempo de aplicación más apropiado es de antes
de la germinación de las malezas a extirpar. Particularmente, si
la aplicación es efectuada principalmente antes de la germinación
de las plantas cultivadas, las condiciones generales del cultivo no
son tan importantes, pero sí son de importancia la cantidad del com-
puesto activo a aplicar por unidad de superficie y el método de apli-
cación.

Las cantidades del compuesto activo a utilizar
de acuerdo con esta invención pueden variar dentro de un margen



1 bastante amplio. Dependen de varios factores, por ejemplo, de la
condición del cultivo, del suelo, de las malezas y del tiempo, así
como de la finalidad de la aplicación. Los compuestos de la pre-
5 sente invención tienden a ejercer una acción herbicida no selecti-
va, cuando son utilizados en una cantidad mayor de 500 g por 10 a,
pero tienden a ejercer una acción herbicida selectiva, cuando son
utilizados en cantidades menores apropiadas.

La acción herbicida sobresaliente de los compues-
tos de la presente invención, así como su superioridad como herbi-
10 cidas a los compuestos anteriormente conocidos quedan claramente
demostradas por los siguientes Ejemplos A y B.

Ejemplo A. Ensayo con malezas de campos acuáticos.

Método de ensayo:

15 Después de llenar macetas de 1/5000 a, con tierra
de un campo acuático, plantas de arroz acuático nacidas de semillas
(variedad Kinmaze) en el estado de desarrollo de 3 a 4 hojas fueron
transplantadas bajo condiciones de inundación. Después de que estas
plantitas echaron raíces, se plantaron mijo de gallina y junco y se
sembraron semillas de malezas de hojas anchas. Los compuestos
20 de la presente invención elaborados en una formulación de concen-
trado emulsionable o de polvo mojable, fueron rociados en las can-
tidades de 500, 250 y 125 g de ingrediente activo por 10 a. Al cabo
de 3 semanas, se investigó el efecto herbicida contra mijo de galli-
na, junco y malezas de hojas anchas y la fitotoxicidad para plantas
25 de arroz acuático. Los resultados aparecen en la Tabla A.

376289

372



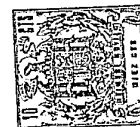
Valuación:	<u>Eficacia herbicida</u>	<u>fitotoxicidad</u>
	5 eficacia máxima	5 fitotoxicidad máxima
	4 grán eficacia	4 fitotoxicidad elevada
	3 media eficacia	3 fitotoxicidad medio elevada
	2 poca eficacia	2 media fitotoxicidad
	1 eficacia pequeñísima	1 baja fitotoxicidad
	0 ninguna eficacia	0 ninguna fitotoxicidad

Tabla A.

Eficacia herbicida contra malezas de campos acuáticos y fitotoxicidad para plantas de arroz.

Com-puesto	cantidad de ingr. act. g/10a	<u>efecto herbicida</u>			<u>fitotoxicidad</u>
		mijo de gallina	junco	malezas de hojas anchas	arroz
	500	5	5	5	0
(2)	250	5	5	5	0
	125	5	4	5	0
	500	5	5	5	0
(3)	250	5	5	5	0
	125	5	4-5	5	0
	500	5	5	5	0
(4)	250	5	5	5	0
	125	5	4	4-5	0

376289



Com- puesto	cantidad de ingr. act. g/10a	efecto herbicida			fitotoxicidad
		mijo de gallina	junco	malezas de hojas anchas	arroz
	500	5	5	5	0
(5)	250	5	4	4	0
	125	4	3	4	0
PCP	500	5	3	5	0
(producto co- mercial, com- paración)	250	3	0	2	0
	125	1	0	0	0
NIP	500	5	5	5	3
(producto co- mercial, com- paración)	250	5	5	5	1
	125	3	1	2	0
sin tratamiento	-	0	0	0	0

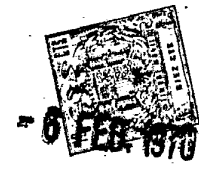
Notas: 1. Los números de los compuestos en la Tabla A correspon-
den a aquellos en la Tabla I.

2. Malezas de hojas anchas son: *Monochoria vaginalis*, *Rotala indica*, *Lindernia pyxidaria*, *Dopatrium junceum*, etc.

3. PCP: pentaclorofenol (producto comercial).

4. NIP: éter 2,4-diclorofenil-4' -nitrofenílico (producto comer-
cial).

376289



1 Ejemplo de ensayo B. Ensayo con malezas en campos altos.

Método de ensayo:

Después de llenar macetas de 30 x 30 cm con tierra de cenizas volcánicas diluvianas, se sembraron semillas de las malezas abajo mencionadas, de arroz seco (variedad Hataminori) y de legumbres. Después de cubrir las semillas con tierra, los compuestos de la presente invención elaborados en la formulación de concentrado emulsionable o de polvo mojable, fueron rociados sobre la superficie del suelo en cantidades de 400, 200 y 100 g de ingrediente activo por 10 a. Al cabo de 3 semanas, se investigó la eficacia herbicida contra todas las clases de malezas y la fitotoxicidad contra arroz seco y varias legumbres. Los resultados aparecen en la Tabla B.

Valuación:	<u>Eficacia herbicida</u>	<u>fitotoxicidad</u>
15	5 eficacia máxima	5 fitotoxicidad máxima
	4 grán eficacia	4 fitotoxicidad elevada
	3 media eficacia	3 fitotoxicidad medio elevada
	2 poca eficacia	2 media fitotoxicidad
	1 eficacia pequenñsima	1 baja fitotoxicidad
20	0 ninguna eficacia	0 niñguna fitotoxicidad

376289

25

1000000

26 FEB 1971

26 FEB 1971

Tabla B.

Eficacia herbicida contra malezas de campos altos y fitotoxicidad para varias plantas.

Com- puesto	cantidad de ingr. act. g/10a llina	eficacia herbicida				fitotoxicidad					
		poten- tilla	carri- cera	ana- ranto sily.	verdo- laga	arroz seco	rába- no jap.	pepi- no	toma- te	zana- horia	
(2)	400	5	5	5	5	5	0	1	0	0	0
	200	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
	100	5	4-5	5	5	5	0	0	0	0	0
	400	5	5	5	5	5	0	1	0	0	0
(3)	200	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
	100	5	4-5	5	5	5	0	0	0	0	0
	400	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
(4)	200	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
	100	5	4	4-5	5	5	0	0	0	0	0
	400	5	5	5	5	5	0	1	0	0	0
(5)	200	5	5	4	5	5	0	0	0	0	0
	100	5	4	4	3-4	5	0	0	0	0	0

370289

370289

Tabla B.

Eficacia herbicida contra malezas de campos altos y fitotoxicidad para varias plantas.

Com- puesto	cantidad de ingr. act. g/10a	mijo de ga- llina	eficacia herbicida					arroz seco	fito- rába- no jap.
			poten- tila	carr- cera	âma- ranto silv.	verdo- laga			
	400	5	5	5	5	5	0	0	
(2)	200	5	5	5	5	5	0	0	
	100	5	4-5	4-5	5	5	0	0	
	400	5	5	5	5	5	0	0	
(3)	200	5	5	5	5	5	0	0	
	100	5	4-5	4-5	5	5	0	0	
	400	5	5	5	5	5	0	0	
(4)	200	5	5	5	5	5	0	0	
	100	5	4	4-5	5	5	0	0	
	400	5	5	5	5	5	0	1	
(5)	200	5	5	4	5	5	0	0	
	100	5	4	4	3-4	5	0	0	

376289



10 FEB 1971

campos altos y fito-

arroz seco	fitotoxicidad			
	rába- no jap.	pepi- no	toma- te	zana- horia
0	0	1	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	1	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	1	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0

376289



Com - puesto	cantidad de ingr. act. g/10a	eficacia herbicida			fitotoxicidad						
		mijo de ga- llina	poten- tila	carri- cera	ama- ranto silv.	verdo- laga	arroz seco	rába- no jap.	pepi- no	toma- te	zanaho- ria
CAT (producto comercial, com- paración)	100 50	5 4	5 4	5 5	5 5	5 5	2 0	3 1	2 1	2 1	2 1
NIP (producto comercial, com- paración)	400 200	5 5	5 5	5 4	5 5	5 5	3 0	1 0	5 2	5 2	5 3
sin tratamiento	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Notas: 1. Los números de los compuestos en la tabla B corresponden a aquellos en la tabla I.

2. CAT: 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-1,3,5-triacina.

376289

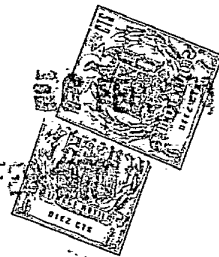
376289

Com- puesto	cantidad de ingr. act. g/10a	mijo de ga- llina	eficacia herbicida			verdo- laga
			poten- tila	carri- cera	ama- ranto silv.	
CAT (producto comercial, com- paración)	100	5	5	5	5	5
	50	4	4	5	5	5
NIP (producto comercial, com- paración)	400	5	5	5	5	5
	200	5	5	4	5	5
sin tratamiento	-	0	0	0	0	0

Notas: 1. Los números de los compuestos en la tabla B corresponden a.

2. CAT: 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-1,3,5-triacina.

376289



fitotoxicidad

	verdo- laga	arroz seco	rába- no jap.	pepi- no	toma- te	zanaho- ria
5	2	3	2	2	2	
5	0	1	1	1	1	
5	3	1	5	5	5	
5	0	0	2	2	3	
0	0	0	0	0	0	

responden a aquellos en la tabla I.

376289

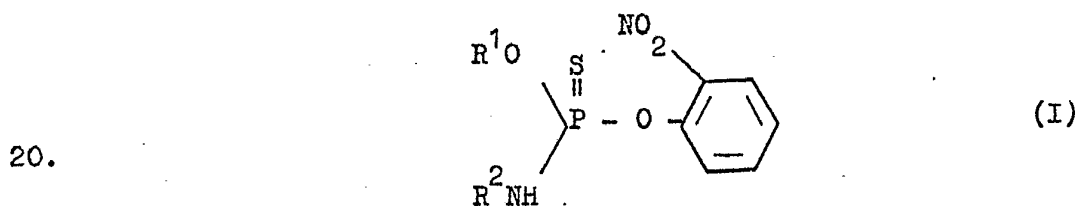


N O T A

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

5. detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Japón, con fecha de 14 de febrero de 1969, nº Sho 44-10486, acogiéndose 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 obtención de esteres de ácidos amidotionofosfóricos; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.

15. 1.- Procedimiento para la obtención de esteres de ácidos amidotionofosfóricos de fórmula general



25. en la cual R¹ es un radical alquilo con 1 a 3 átomos de carbono y R² es un radical alquilo con 4 ó 5 átomos de carbono, caracterizado porque un halogenuro de éster de ácido O-alquil-N-alquilamidotionofosfórico se hace reaccionar con 2-nitrofenol o una sal de 2-nitrofenol.--

2.- Procedimiento según la reivindica-

376289



ción 1, caracterizado porque 2-nitrofenol se utiliza en presencia de un agente ligador de ácidos.

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el halogenuro es un cloruro.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la sal de 2-nitrofenol, el catión es hidrógeno, un metal alcalino ó amonio.

10. 5.- Procedimiento para la obtención de esteres de ácidos amidotiofosfóricos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 FEB. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ACEBO Y MODER
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

376289