



COFC//AOIN

F.C. 20-3-75

411617

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-  
lidad alemana, domiciliada en l Berlin  
65, Müllerstrasse 170-172 y 4619 Bergka-  
men, Waldstrasse 14, (ALEMANIA); por:  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CIANO  
FENILCARBONATOS".

-----ooo000ooo-----

5 El invento concierne a un procedimiento para la pre-  
paración de nuevos cianofenilcarbonatos para su utilización como  
agentes herbicidas que contienen estos compuestos, y a sus mez-  
clas sinérgicas o acrecentadoras del efecto con otras sustan-  
cias activas.

10

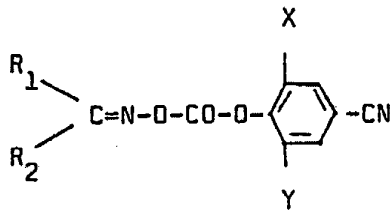
Benzonitrilos sustituidos con halógeno con efecto her-  
bicida ya son conocidos. Uno de sus representantes más importan-  
tes es el 3,5-diyodo-4-hidroxi-benzonitrilo (memoria de paten-  
te alemana número 1.266.563). No obstante, esta sustancia acti-  
va y sus derivados tienen la desventaja de un efecto insuficien-  
te, especialmente frente a la especie de mijo Echinochloa crus  
galli, que se presenta en cultivos de arroz.



# 411617

Por lo tanto, el invénto tuvo especialmente la misión de desarrollar un agente para la represión de malas hierbas apropiado para combatir la especie de mijo *Echinochloa crus galli*. Se ha encontrado ahora que compuestos de la fórmula general

5



en la que

$R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y significan un radical hidrocarbonado aromático, alifático, cicloalifático o aralifático

10

eventualmente sustituido una o varias veces;

$R_1$  significa además hidrógeno;

$R_1$  y  $R_2$  juntamente con el átomo de carbono significan un radical hidrocarbonado cicloalifático eventualmente sustituido una o varias veces; y

15

X e Y son iguales o diferentes y representan en cada caso un átomo de halógeno; son activos como herbicidas y desarrollan un sobresaliente efecto especialmente con relación a la especie de mijo *Echinochloa crus galli*.

20

Como una ventaja especial se ha de estimar en este caso el hecho de que esta mala hierba puede ser combatida sin daño para las plantas de arroz.

Además de ello el efecto de estos compuestos se extiende también contra otras malas hierbas, tales como por ejem-

411617



halógeno, tales como cloro o bromo, radicales alcoxi inferior, tales como metoxi o etoxi y otros.

5  $R_1$  y  $R_2$  pueden formar también un anillo cicloalifático de 5 a 8 miembros, tal como por ejemplo ciclohexilo o ciclooctilo y otros, que eventualmente puede estar sustituido una o varias veces con radicales alcoholo inferior, por ejemplo metilo, u otros grupos.

10 Se ha encontrado además que mezclas que contienen al menos dos compuestos no idénticos de la fórmula general caracterizada tienen un efecto que es más elevado que el efecto de los componentes individuales a igualdad de concentración de aplicación.

15 Tales mezclas manifiestan, por ejemplo, todavía en cantidades empleadas que se encuentran junto al límite de efecto mínimo de los componentes individuales, un efecto suficiente contra malas hierbas, que no pueden ser ya combatidas con cantidades empleadas correspondientes de los componentes individuales de las mezclas de acuerdo con el invento.

20 La proporción de mezcla de los componentes individuales en las mezclas puede variar dentro de amplios límites y depende en cada caso del éxito deseado de represión, de la especie de las malas hierbas que han de ser combatidas o de las plantas indeseables, de la edad de las malas hierbas o de las plantas, de las condiciones metereológicas reinantes así como  
25 de la técnica de aplicación. Por lo tanto, no es posible indicar de antemano una determinada proporción de mezcla que sea suficiente y satisfactoria de igual modo para todas las posibi-



411617

plo *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*, *Lamium amplexicaule*, *Ippomea purpurea*, *Polygonum lapathifolium*, *Centaurea cyanus*, *Amaranthus retroflexus*, *Chrysanthemum segetum*, *Setaria italica*, *Sinapis* sp. y *Solanum* sp.

5 Se ha encontrado también que los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento, tienen sobresalientes propiedades selectivas, además de para plantas de arroz, también para especies cereales de trigo, cebada, centeno y avena.

10 Las cantidades empleadas son, dependiendo del sector de aplicación y de la especie de mala hierba, de aproximadamente 0,25 a 3 kg de sustancia activa/hectárea.

Entre los sustituyentes halógeno del radical fenilo designados por X e Y en la fórmula general se han de entender especialmente átomos de yodo, cloro y bromo, pudiendo los sustituyentes ser preferiblemente iguales.

15 Entran en consideración para  $R_1$  y  $R_2$  como radicales hidrocarbonados aromáticos, por ejemplo, el radical fenilo o el radical naftilo, en calidad de radicales hidrocarbonados alifáticos, por ejemplo, los que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo y otros, en calidad de radicales hidrocarbonados cicloalifáticos los que tienen 5 a 8 átomos de carbono, tales como ciclohexilo y otros, y en calidad de radicales hidrocarbonados aralifáticos por ejemplo bencilo o feniletilo y otros, pudiendo estos radicales por ejemplo estar sustituidos de igual o diferente manera por radicales alcoholo inferior, tales como metilo o etilo; átomos de

20

25



411617

lidades, si bien por otro lado se ha manifestado que los efectos encontrados no dependen estrictamente de determinadas proporciones de mezcla. Mediante adecuados ensayos previos es por consiguiente fácilmente posible para el técnico en la materia establecer la proporción de mezcla que en cada caso sea la mejor para la finalidad proyectada.

En general la proporción de mezcla para una mezcla de dos componentes puede ser de aproximadamente 4:1 hasta aproximadamente 1:4, preferiblemente de aproximadamente 1:2 hasta aproximadamente 2:1.

La aplicación de los compuestos de acuerdo con el invento puede efectuarse, no obstante, no sólo en cada caso con las sustancias activas por sí solas, o en forma de mezcla de varias sustancias activas sino también en mezcla con otros agentes protectores de las plantas o pesticidas, por ejemplo insecticidas, fungicidas, o -dependiendo de la finalidad deseada - con otros agentes.

Si se pretende por ejemplo una ampliación del espectro de efecto, se pueden añadir también otros herbicidas, apareciendo con bastante frecuencia efectos sinérgicos.

Se ha encontrado además que mediante combinación de los compuestos de acuerdo con el invento con herbicidas hormonales a base de ácidos fenoxicarboxílicos o amidas de ácidos fenoxicarboxílicos, con compuestos de éter, especialmente difeniléteres sustituidos, triazinas sustituidas, ureas o anilidas, para la represión de malas hierbas en cereales y en arroz se pueden lograr las siguientes mejoras de los herbicidas usuales

411617



en el comercio: ampliación del espectro de efecto, mayor actividad, mayor independencia del efecto con relación a la etapa de crecimiento de las malas hierbas durante el tratamiento y, por lo tanto, una mayor seguridad general del éxito como herbicida, sobre todo en el caso de la aplicación en primavera en cereales de invierno contra gramíneas indeseables y contra malas hierbas dicotiledóneas.

Como otros participantes activos en la mezcla son apropiadas por ejemplo sustancias activas de los grupos de ésteres de ácido carbamídico y de ácido tiocarbamídico, de las anilinas sustituidas, aminotriazoles, diazinas, ácidos carboxílicos y ácidos halogenocarboxílicos alifáticos, ácidos benzoicos halogenados y ácidos fenilacéticos, hidrazidas, amidas, nitrilos, bencimidazoles, quinazolininas, derivados de dipiridilio, oxadiazinas y oxadiazolininas sustituidas, tiadiazoles y tiadiazinas sustituidos, benzoxazinas así como reguladores del crecimiento, tales como por ejemplo cloruro de 2-cloroetiltrimetilamonio.

Dependiendo de la finalidad de utilización se pueden añadir también otras sustancias, entre las cuales se han de entender por ejemplo también aditivos no fitotóxicos, que con herbicidas pueden proporcionar un aumento sinérgico del efecto, tales como agentes humectantes, emulgentes, disolventes, aditivos oleosos y otros.

Convenientemente, las sustancias activas de acuerdo con el invento o sus mezclas son utilizadas en forma de preparados, tales como polvos, agentes para espolvorear, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, con adición de sustancias de



411617

1 73

vehículo o agentes diluyentes líquidos y/o sólidos y eventualmente de agentes humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares de la dispersión.

5 Sustancias de vehículo líquidas apropiadas son, por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como benceno, tolueno, ciclohexanona, isoforona, y además fracciones de aceites minerales.

10 Como sustancias de vehículo sólidas son apropiadas tierras minerales, por ejemplo Tonsil, gel de sílice, talco, caolín, arcilla de atapulgita, piedra caliza, ácido silícico y productos vegetales, por ejemplo harinas.

15 En cuanto a sustancias tensioactivas pueden citarse: por ejemplo, lignínsulfonato de calcio, polioxietilen-octilfenoleter, ácidos naftalensulfónicos, ácidos fenolsulfónicos, condensados de formaldehído, sulfatos de alcoholes grasos y sales de ácidos grasos de metal alcalino y metal alcalino-tárreo.

20 La proporción de la o de las sustancias activas en los diferentes preparados pueden ser hecha variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, los agentes contienen aproximadamente 20 a 80% en peso de sustancias activas, aproximadamente 80 a 20% en peso de vehículos líquidos o sólidos así como eventualmente hasta 20% en peso de sustancias tensioactivas.

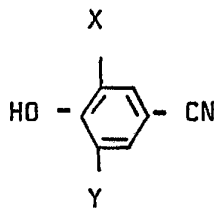
25 La aplicación de los agentes puede efectuarse de manera usual, por ejemplo con agua como vehículo en cantidades de caldo de rociado de 100 a 1000 litros/hectárea. Para la total represión de malas hierbas pueden aplicarse sin más las cantidades de caldo de rociado en parte usuales de más de 1.000 li-



411617.

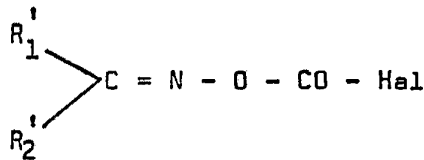
tros por hectárea. También es posible una aplicación de los agentes según el llamado "procedimiento de volumen ultrabajo". Asimismo es posible el modo de aplicación en forma de microgranulados.

5 Los nuevos compuestos caracterizados son preparados, por ejemplo, haciendo reaccionar compuestos de la fórmula general



o sus sales de metal alcalino

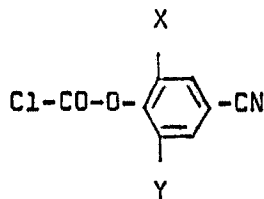
a) con halogenoformiloximas de la fórmula general



eventualmente con adición de una base orgánica terciaria, tal como por ejemplo trietilamina o N,N-dimetilanilina, o

b) en primer término con fosgeno, convenientemente utilizando un disolvente orgánico, para formar el correspondiente éster de ácido clorofórmico de la fórmula general

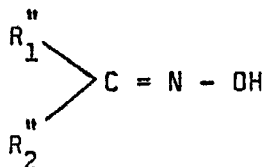
20



411617



y luego llevando a reacción a este último con una oxima de la fórmula general



5 en presencia de una base orgánica terciaria o inorgánica, tal como por ejemplo trietilamina, en donde en las fórmulas generales  $R_1^I$ ,  $R_2^I$ ,  $R_1^{II}$ ,  $R_2^{II}$  poseen los significados arriba indicados para  $R_1$  y/o  $R_2$  y Hal representa un átomo de halógeno.

10 Los siguientes Ejemplos explican la preparación de los compuestos de acuerdo con el invento.

a) 1-etiletilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato

En una solución de 3,48 g (0,04 moles) de metiletiletacetoxima y 5,6 ml de trietilamina en 50 ml de tetrahydrofurano se incorpora gota a gota con agitación a 18 hasta  
15 20°C una solución de 17,3 g de éster 2,6-diyodo-4-cianofenílico de ácido clorofórmico en 50 ml de tetrahydrofurano. Se agita ulteriormente a la temperatura ambiente durante 3 horas, luego se vierte sobre hielo y se lava la fase orgánica  
20 a 0°C con lejía de sosa diluida y con agua. Después del secado con sulfato de magnesio se concentra por evaporación bajo presión reducida. El residuo cristaliza al añadir pentano. P. de f.: 107-108°C (con descomposición).

Rendimiento: 15,0 g = 77% de la teoría.

b) Isopropilidenamino-2,6-diyodo-4-cianofenilcarbonato

25 La sal sódica preparada a partir de 18,55 g (0,05

411617



moles) de 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo es suspendida en 50 ml de acetnitrilo. Bajo agitación se incorporan gota a gota 6,75 g de cloruro de ácido acetoxim-O-carboxílico, su-  
5 biendo la temperatura a aproximadamente 30°C. Se agita ulterio-  
riormente a 50°C durante 45 minutos. Después de enfriar a la temperatura ambiente se vierte sobre hielo y se lava la fase orgánica a 0°C con lejía de sosa diluida y con agua. Se  
seca con sulfato de magnesio y se concentra por evaporación bajo presión reducida. El residuo es mezclado con 100 ml de  
10 éter y el producto de reacción es filtrado con succión.  
P. de f.: 167-168°C (con descomposición).  
Rendimiento: 10,8 g = 47% de la teoría.

c) Isopropilidenamino-2,6-dibromo-4-cianofenilcarbonato

15 A una solución de 13,85 g (0,05 moles) de 3,5-di-  
bromo-4-hidroxibenzonitrilo en 350 ml de cloroformo y 5,3 g  
(0,052 moles) de trietilamina se añade gota a gota a 0°C, con  
agitación, en el espacio de 15 minutos, una solución de 7,11  
g (0,052 moles) de cloruro de ácido 2-oximinopropan-O-carbo-  
xílico en 50 ml de cloroformo. A continuación se agita ul-  
20 terio-  
riormente a la temperatura ambiente durante 3 horas. Para  
la eliminación del clorhidrato de trietilamina que se ha for-  
mado, la mezcla de reacción es lavada tres veces, cada vez  
con 200 ml aproximadamente de agua. La fase en cloroformo  
es secada sobre sulfato de magnesio, y el disolvente es eli-  
25 minado en vacío. El producto de reacción cristalino incolo-  
ro puede ser recrystalizado en metanol. P. de f.: 145-146°C.  
Rendimiento: 16,0 g = 85% de la teoría.

411617<sup>14</sup>



d) Isopropilidenamino-2,6-dicloro-4-cianofenilcarbonato

A una solución de 11,6 g (0,062 moles) de 3,5-dicloro-4-hidroxibenzonitrilo en 250 ml de cloroformo y 6,56 g (0,065 moles) de trietilamina se añade gota a gota con agitación a 0°C, en el espacio de 15 minutos, una solución de 8,83 g (0,065 moles) de cloruro de ácido 2-oximinopropano-carboxílico en 50 ml de cloroformo. A continuación se agita ulteriormente a la temperatura ambiente durante 3 horas. Para la eliminación del clorhidrato de trietilamina que se ha formado, la mezcla de reacción es lavada tres veces, cada vez con alrededor de 200 ml de agua. La fase en cloroformo es secada sobre sulfato de magnesio. El disolvente es eliminado en vacío. El producto de reacción cristalino e incoloro puede ser recristalizado en metanol.

15 P. de f.: 96-98°C.

Rendimiento: 13,0 g = 73% de la teoría.

En la siguiente Tabla se especifican algunos otros compuestos de acuerdo con el invento.

	Compuestos de acuerdo con el invento	Constante física
20	3,3,5-trimetilciclohexen-(5)-ilidenamino-(2,6-diyodo-4-ciano-fenil)-carbonato	p. de f.: 151-152°C.
	1-etilpropilidenamino-(2,6-diyodo-4-ciano-fenil)-carbonato	p. de f.: 102-104°C.
25	1-sec-butil-etilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	$n_D^{20} = 1,5620$
	1-n-propiletilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 92-94°C.
	1-isopropiletilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 115-117°C (con descomposición)

411617



	Compuestos de acuerdo con el invento	Constante física
	1-metilpropilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 82-83°C.
5	1-metilpropilidenamino-(2,6-dicloro-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 69-70°C.
	4-metilpentiliden-2-amino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 71-72,5°C.
	1-isopropil-2-metilpropilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 91-93°C.
10	1-isopropil-4-metilpentilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 117-119°C.
	1,2-dimetilbutilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 115-117°C.
15	2-etil-1-metil-butilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 120-122°C.
	1-isobutil-3-metilbutilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 108-110°C.
	1-etilhexilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 50-52°C.
20	1-propilpentilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 102-103°C.
	Etil-propilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 71-72°C.
25	1,2-dimetilpropilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 94-97°C.
	Metil-butilidenamino-(2,6-dibromo-4-ciano-fenil)-carbonato	p. de f.: 69- 72°C.
	Metil-pentilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	$n_D^{20} = 1,5455$
30	Propil-butilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 58-62°C.
	Metil-heptilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	$n_D^{20} = 1,5348$
35	Metil-pentilidenamino-(2,6-dicloro-4-cianofenil)-carbonato	$n_D^{20} = 1,5269$

411617<sup>1</sup>



	<u>Compuestos de acuerdo con el invento</u>	<u>Constante física</u>
	1,2,2-trimetilpropilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 117-118°C.
5	Metil-hexilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	$n_D^{20} = 1,5380$
	Metil-hexilidenamino-(2,6-dicloro-4-cianofenil)-carbonato	$n_D^{20} = 1,5150$
	Diisobutilmetilenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	$n_D^{20} = 1,5239$
10	1-etil-3-metilpentilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	$n_D^{20} = 1,5360$
	Cicloptilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 134-137°C.
15	Ciclooctilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 118°C.
	Metildecilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	$n_D^{20} = 1,5178$
	3,5,5-trimetil-2-ciclohexenilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 134-142°C.
20	1-metil-2-feniletalidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 100-111°C.
	1-metil-3-fenilpropilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 142-144°C.
25	1-(4-metoxifenil)-etilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 117-119°C.
	1-ter-butiletalidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 98-100°C.
	Ciclohexilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 106-108°C.
30	1-metil-2-metil-butalidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 87°C.
	Diisopropilmetilenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 92°C.
35	Cicloheptilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 98-101°C.

411617

14



	<u>Compuestos de acuerdo con el invento</u>	<u>Constante física</u>
	Clorometil-fenilmetilenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	p. de f.: 148-151°C.
5	1-etilhexilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	$n_{20}^D = 1,5382$
	1-butil-pentilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	$n_{20}^D = 1,5305$
	1-fenoximetil-etilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	$n_{20}^D = 1,5828$
10	1,4-dimetil-pentilidénamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	$n_{20}^D = 1,5410$
	Isopropilidenamino-(2-bromo-6-yodo-4-ciano fenil)-carbonato	p. de f.: 158-159°C.
15	Isopropilidenamino-(2-cloro-6-yodo-4-ciano fenil)-carbonato	p. de f.: 149-151°C.
	Isopropilidenamino-(2-cloro-6-bromo-4-ciano fenil)-carbonato	p. de f.: 121-123°C.
	1-benzoiletalidenamino-(2,6-di-yodo-4-ciano fenil)-carbonato	p. de f.: 110-111°C.

20                    Se trata de sustancias incoloras e inodoras, la mayor parte de las veces cristalinas. Estas son insolubles en agua y en bencina y más o menos solubles en acetona, tetrahydrofurano, ciclohexanona, isoforona y dimetilformamida.

25                    Los productos de partida de los compuestos de acuerdo con el invento son de por sí conocidos o pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos, por ejemplo del siguiente modo:

e) Ester 2,6-di-yodo-4-cianofenilico de ácido clorofórmico.

30                    135,6 g (0,366 moles) de 3,5-di-yodo-4-hidroxibenzonitrilo son suspendidos en una solución de 26 ml de fosgeno en 500 ml de acetato de etilo, Bajo agitación se añade gota a gota a 0°C hasta +5°C una solución de 46,5 ml de N,N-dimetilanilina en



411617

500 ml de acetato de etilo. Después de esto se calienta a 45°C en el espacio de 15 minutos y se agita ulteriormente durante 30 minutos a esta temperatura. Después de enfriar a la temperatura ambiente se filtra, se vierte el producto filtrado sobre hielo y se lava la fase orgánica a 0°C con ácido clorhídrico diluido y con agua. Se seca con sulfato de magnesio y se concentra por evaporación bajo presión reducida. El residuo cristaliza al añadirse 500 ml de pentano. P. de f.: 154-157°C. Rendimiento: 122,7 g = 78% de la teoría.

10 La producción de los preparados dispuestos para la aplicación de los compuestos de acuerdo con el invento y sus mezclas puede llevarse a cabo de acuerdo con modos y maneras de por sí conocidos, por ejemplo mediante procedimientos de mezcla y molienda. En caso deseado los componentes individuales pueden ser mezclados también sólo un poco antes de su utilización, tal como se lleva a cabo en la práctica por ejemplo en el llamado procedimiento de mezclado en depósito.

15 Los siguientes Ejemplos explican el efecto herbicida de los compuestos de acuerdo con el invento y de sus mezclas.

20

EJEMPLO 1

En el invernadero se sembraron mijo (*Echinochloa crus galli*) y arroz acuático en macetas llenas con tierra.

Después del brote de las plantas de mijo y arroz se esperó a su desarrollo hasta la 2ª o 3ª etapa foliar. Después de esto se realizó un rociado superficial con las sustancias activas abajo especificadas en una cantidad empleada de 1 kg de sustancia activa por hectárea, suspendido o disuelto en 500 litros

25

411617



de agua/hectárea. 2 semanas después del tratamiento se evaluó el grado de daño para las plantas de acuerdo con el esquema de evaluación de 0 a 10, en el cual 0 significa "totalmente destruido" y 10 significa "no dañado".

5 Tal como puede verse en la Tabla, los compuestos de acuerdo con el invento se mostraron claramente superiores en cuanto al efecto herbicida sobre mijo y en cuanto a la compatibilidad para el arroz en comparación con agentes patrón ensayados como comparación.

	<u>Compuestos de acuerdo con el invento</u>	<u>Arroz</u>	<u>Mijo</u>
	Isopropilidenamino-2,6-diyodo-4-cianofenil-carbonato	10	0
	3,3,5-trimetilciclohexen-(5)-ilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	1
15	1-etilpropilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	0
	1-sec-butil-etilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	0
20	1-n-propiletilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	0
	1-etil-etilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	0
	1-isopropiletilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	0
25	Isopropilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	2
	Isopropilidenamino-(2,6-dicloro-4-cianofenil)-carbonato	10	2
	1-metilpropilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	2
30	4-metilpentiliden-2-amino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	4



4116171<sup>1</sup>

73

	<u>Compuestos de acuerdo con el invento</u>	<u>Arroz</u>	<u>Mijo</u>
	1-isopropil-2-metilpropilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	1
	1-isopropil-4-metilpentilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	0
5	1,2-dimetilbutilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	1
	2-etil-1-metil-butilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	1
10	1-isobutil-3-metilbutilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	1
	1-etilhexilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	0
	1-propilpentilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	2
15	Etil-propilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	2
	1,2-dimetilpropilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	1
20	Metil-butilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	1
	Metil-pentilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	3
	Propil-butilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	2
25	Metil-heptilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	3
	1-etil-3-metilpentilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	4
	1-metil-2-feniletalidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	1
30	1-metil-3-fenilpropilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	1
	1-(4-metoxifenil)-etilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	0
35	1-ter-butiletalidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	0

411617



1973

	<u>Compuestos de acuerdo con el invento</u>	<u>Arroz</u>	<u>Mijo</u>
	Cicloheptilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	2
	1-etilidexilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	1
5	1-butilpentilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	3
	1-fenoximetiletalidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	3
10	1,4-dimetilpentilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	3
	Isopropilidenamino-(2-bromo-6-yodo-4-cianofenil)-carbonato	10	0
	Isopropilidenamino-(2-cloro-6-bromo-4-cianofenil)-carbonato	10	2
15	1-benzoiletalidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	1
	<u>Agente comparativo</u>		
	3,5-diyodo-4-hidroxi-benzonitrilo	10	10
	No tratado	10	10

0 = totalmente destruido  
 10 = no dañado

20 EJEMPLO 2

Las especies de plantas especificadas en la Tabla fueron tratadas según el procedimiento de después del brote con los agentes a utilizar de acuerdo con el invento en una dosificación de 1 kg de sustancia activa/hectárea. Los agentes fueron rociados uniformemente en forma de emulsión acuosa en cantidad de 500 litros/hectárea.

25

Este ensayo muestra el sobresaliente efecto del compuesto de acuerdo con el invento sobre importantes malas hierbas junto con una buena compatibilidad para trigo, cebada, centeno y avena.

30

Compuestos de acuerdo con el invento	Centeno	Avena	Trigo	Cebada	Stellaria media	Senecio vulgaris	Matricaria chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amarantus retroflexus	Chrysanthemum segetum	Polygonum lapathifolium	Ipomoea purpurea	Galium aparine
Isopropilidenamino-2,6-diyodo-4-cianofenil-carbonato	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
3,3,5-trimetilciclohexen-(5)-ilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	1	0	2	0	0	1	0	0	0	4
1-etilpropilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-sec-butil-etilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-n-propiletalidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-etil-etilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-isopropil-etilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

411617



Compuestos de acuerdo con el invento

	Centeno	Avena	Trigo	Cebada	Stellaria media	Senecio vulgaris	Matricaria chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amarantus retroflexus	Chrysanthemum segetum	Polygonum lapathifolium	Ipomoea purpurea	Galium aparine
Isopropilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Isopropilidenamino-(2,6-dicloro-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	1	0	1	0	0	0	0	0	0	-
1-metilpropilidenamino-(2,6-dicloro-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	5	0	0	1	0	0	0	0	1	-
1-benzoiiletillidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1
Metilpentilidenamino-(2,6-dicloro-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	3	0	1	-	0	2	0	1	1	0
1,2,2-trimetilpropilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Metil-hexilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Metil-hexilidenamino-(2,6-dicloro-4-cianofenil)-carbonato	10	10	10	10	3	0	0	4	0	4	0	0	1	0

411617





Compuestos de acuerdo con el invento		Trigo	Cebada	Centeno	Avena	Stellaria media	Senecio vulgaris	Matricaria chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amarantus retroflexus	Chrysanthemum segetum	Polygonum lapathifolium	Ipomea purpurea	Galium aparine
1-metil-2-metil-butilidenamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbognato		10	10	10	10	2	0	0	0	0	3	0	0	0	0
Disopropilmetilfenilamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato		10	10	10	10	3	0	0	1	0	4	0	0	1	0
Clorometil-fenilmetilfenilamino-(2,6-dibromo-4-cianofenil)-carbonato		10	10	10	10	-	0	1	-	0	-	0	0	1	-
Isopropilidenamino-(2-cloro-6-yodo-4-cianofenil)-carbonato		10	10	10	10	3	0	0	-	0	4	0	0	0	0

0 = totalmente destruido  
 10 = no dañado

411617



411617



1 73

EJEMPLO 3

En el invernadero, las plantas abajo especificadas fueron tratadas con los compuestos de acuerdo con el invento y con mezclas de éstos en una dosificación de 0,3 kg de sustancia activa/hectárea. Los agentes fueron rociados sobre las plantas de modo uniforme en forma de emulsiones acuosas en cantidad de 500 litros/hectárea. 12 días después del tratamiento la mezcla manifestó un efecto claramente mejor que el de los componentes individuales.

10	Sustancia activa o mezclas de ellas	Proporción de mezcla	Cantidad empleada kg/ha.	Stellaria media	Centaurea cyanus	Galium aparine	Matricaria chamomille
	Isopropilidenamino-2,6-diyodo-4-cianofenilcarbonato (I)		0,3	4	8	8	4
15	3,3,5-trimetilciclohexen-(5)-ilidenamino-(2,6-diyodo-4-cianofenil)-carbonato (II)		0,3	5	1	5	0
	I + II	1 : 1	0,3	2	0	1	0
	No tratado			10	10	10	10

0 = totalmente destruido

20 10 = no dañado



411617

EJEMPLO 4

Este Ejemplo muestra el efecto sinérgico de mezclas de acuerdo con el invento, que además de los compuestos caracterizados contienen agentes conocidos de represión de malas hierbas.

5

Las plantas abajo especificadas fueron tratadas con los siguientes agentes conocidos en una dosificación de 0,3 kg de sustancia activa/hectárea.

10

- Acido 2-metil-4-clorofenoxiacético (I)
- Acido  $\alpha$ -(4-cloro-2-metilfenoxi)-propiónico (II)
- Acido  $\alpha$ -(2,4-diclorofenoxi)-propiónico (III)
- 2-cloro-4,6-dietilamino-1,3,5-triazina (IV)

15

Además de ello se trataron otras plantas con las mezclas, indicadas en la Tabla, de estos agentes conocidos con isopropilidenamino-2,6-diyodo-4-cianofenilcarbonato (A).

La cantidad empleada también fue en este caso de 0,3 kg de sustancia activa/hectárea.

20

Los agentes fueron rociados sobre las plantas de modo uniforme en forma de dispersiones acuosas con 500 litros de agua/hectárea. 18 días después del tratamiento se comprobó el grado de daño para las plantas y se evaluó de acuerdo con la clave de evaluación de 0 a 10, significando 0 = "totalmente destruido " y 10 = "no dañado".

Sustancia activa o mezcla de las mismas	Proporción de mezcla	Trigo	Cebada	Centeno	Avena	Sinapis ssp.	Senecio vulgaris	Matricaria chamomilla	Centaurea cyanus	Amarantus retroflexus	Ipomea purpurea	Polygonum lapathifolium	Chrysanthemum segetum
I + A	1 : 1	10	10	10	10	3	7	-	1	3	1	5	10
II + A	1 : 1	10	10	10	10	3	5	10	1	5	3	5	8
III + A	1 : 1	10	10	10	10	3	5	10	2	4	2	2	9
IV + A	1 : 1	9	9	9	9	0	0	0	0	0	0	0	5
No tratado		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

0 = totalmente destruido

10 = no dañado

411617





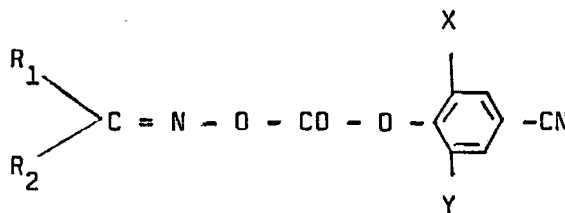
411617

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la preparación de cianofenil-carbonatos de la fórmula general

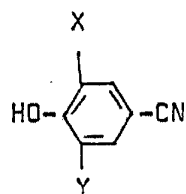
5



10

en la que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y significan un radical hidrocarbonado aromático, alifático, cicloalifático o aralifático eventualmente sustituido una o varias veces,  $R_1$  significa además hidrógeno,  $R_1$  y  $R_2$  juntamente con el átomo de carbono significan un radical hidrocarbonado cicloalifático eventualmente sustituido una o varias veces, y X e Y son iguales o diferentes y significan en cada caso un átomo de halógeno, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula general

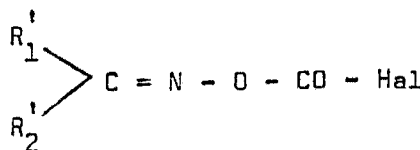
15



o sales de metal alcalino de éstos;

a) con halogenoformiloximas de la fórmula general

20

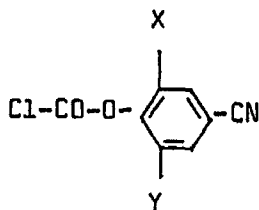




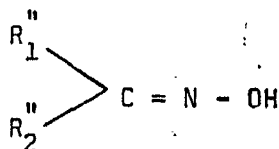
411617

eventualmente con adición de una base orgánica terciaria; o  
b) en primer término con fosgeno, convenientemente utilizando  
un disolvente orgánico para formar el correspondiente éster de  
ácido clorfórmico de la fórmula general

5



y éste se lleva a reacción con una oxima de la fórmula general



10

en presencia de una base orgánica terciaria o inorgánica, en don-  
da en las fórmulas generales  $\text{R}_1'$ ,  $\text{R}_2'$ ,  $\text{R}_1''$  y  $\text{R}_2''$  poseen los signi-  
ficados arriba designados de  $\text{R}_1$  y/o  $\text{R}_2$  y Hal representa un áto-  
mo de halógeno.

15

2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CIANOFENIL-  
CARBONATOS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Me-  
moria Descriptiva, que consta de veintisiete hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

Madrid, 14 FEB 1975

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS  
P.P.

