

415398



F. E. 6-6-75

Int. Cl.º: CO7C//A 01N

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
CIANOFENOXIACETONITRILOS".

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a un procedimiento para la pre-
paración de nuevos 4-cianofenoxiacetonitrilos, para su utili-
zación como agentes herbicidas que contienen estos compuestos
en calidad de sustancias activas.

5

Ya se conocen benzonitrilos sustituidos con halóge-
no que tienen efecto herbicida, por ejemplo el 3,5-diyodo-4-
hidroxi-benzonitrilo (memoria de patente alemana nº 1.266.563).

10

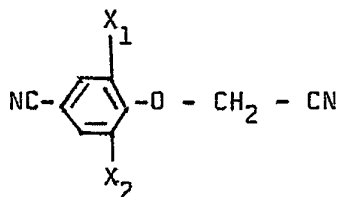
Esta sustancia activa y sus derivados encuentran utilización
especialmente para combatir las malas hierbas en cultivos de
cereales, pero tienen la desventaja de que les falta o es in-
suficiente la selectividad en otros cultivos agrícolas impor-
tantes.



Por lo tanto, el invento se estableció predominantemente la misión de desarrollar un herbicida que también actúe selectivamente en otros cultivos.

Se ha encontrado ahora que compuestos de la fórmula general

5



en la que X_1 y X_2 son iguales o diferentes y representan átomos de halógeno, son activos como herbicidas y especialmente se utilizan en zanahorias, sorgo de siembra, guisantes, alfalfa y cacahuets, sin daño para estos tipos de plantas de cultivo.

10

15

Entre los sustituyentes halógeno del radical fenilo designados con X_1 y X_2 en la fórmula general se han de entender de modo especial átomos de yodo, bromo y cloro, pudiendo los sustituyentes preferiblemente ser iguales.

20

El efecto herbicida de los compuestos reivindicados obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento se extiende contra numerosas especies de malas hierbas, tales como por ejemplo *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*, *Matricaria chamomilla*, *Lamium amplexicaule*, *Centaurea cyanus*, *Amaranthus retroflexus*, *Galium aparine*, *Chrysanthemum segetum*, *Ipomea purpurea*, *Polygonum lapathifolium*, *Sinapis ssp.* y *Solanum ssp.*

25



La aplicación se efectúa en general según el proceso de después del brote, siendo las cantidades de aplicación de aproximadamente 1 a 5 kg de sustancia activa/hectárea, dependiendo del sector de aplicación y del tipo de ma-
5 las hierbas.

Se ha encontrado además que mezclas de los compuestos de acuerdo con el invento con otros herbicidas desarrollan con bastante frecuencia un efecto sinérgico, de modo que con su utilización resultan ventajas adicionales. Como tales
10 participantes en las mezclas, activos como herbicidas, han de citarse, por ejemplo: ácidos carboxílicos y sus derivados, tales como ácido 2,3,6-triclorobenzoico y sus sales, ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico y sus sales, ácido 2,4-dicloro-
fenoxiacético y sus sales y ésteres, ácido 2-metil-4-cloro-
15 fenil- α -propiónico, sus sales y ésteres, ácido 2,2-dicloro-
propiónico y sus sales y ésteres; derivados de ácido carbámico, tales como N-(3,4-diclorofenil)-carbamato de metilo, fenoles, tales como dinitro-orto-(sec-butil)-fenol y sus sales; ureas sustituidas, tales como 1-(3'-(N-metil-N-fenilcar-
20 bamoiloxi)-fenil)-3,3-dimetil-urea; triazinas sustituidas, tales como 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina; derivados de difeniléter, tales como 2,4-dicloro-4'-nitro-
feniléter; anilidas, tales como N-(4-clorofenil)- α,α -dimetil-
amida de ácido valérico; uracilos, tales como 3-ciclohexil-
25 4,5-trimetilenuracilo; nitrilos, tales como 2,6-diclorobenzonitrilo, así como herbicidas orgánicos a base de hidrazida de ácido maleico, 3-amino-1,2,4-triazol, N-(1,1-dimetil-2-



propil)-3,5-diclorobenzamida, N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-trifluorometilanilina, ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico y sales de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio.

5 Dependiendo de la finalidad de utilización pueden añadirse también otras sustancias, dentro de 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.

10 Convenientemente, las sustancias activas de acuerdo con el invento o sus mezclas son aplicadas en forma de preparados, tales como polvos, agentes para esparcir, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, añadiendo vehículos o diluyentes líquidos y/o sólidos y eventualmente agentes humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares de dispersión.

20 Vehículos líquidos apropiados son, por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como benceno, tolueno, ciclohexanona, isoforona, y además fracciones de aceite mineral.

Como vehículos sólidos 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.

25 En cuanto a sustancias tensioactivas pueden citarse: por ejemplo, ligninsulfonato de calcio, polioxietilen-octilfenoléter, ácidos naftalensulfónicos, ácidos fenolsulfónicos,

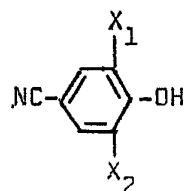


condensados de formaldehido, sulfatos de alcoholes grasos y sales de metal alcalino y alcalino-térreo de ácidos grasos.

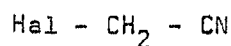
La proporción de la o las sustancias activas en los diferentes preparados puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, los agentes contienen alrededor de 20 a 80% en peso de sustancias activas, alrededor de 80 a 20% en peso de vehículos líquidos o sólidos, así como eventualmente hasta 20% en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

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 ninguna dificultad las cantidades de caldo de rociado, en parte usuales, de más de 1000 litros por hectárea. También es posible una aplicación de los agentes según el llamado "procedimiento de volumen ultra bajo". Asimismo es posible el modo de aplicación en forma de microgranulados.

Los compuestos de acuerdo con el invento pueden ser preparados por ejemplo haciendo reaccionar compuestos de la fórmula general



o sus sales de metal alcalino, por ejemplo la sal sódica o potásica, con un compuesto de la fórmula general

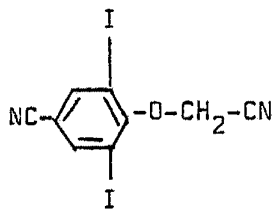




convenientemente cloroacetnitrilo, utilizando un disolvente orgánico, tal como por ejemplo acetona o dimetilsulfóxido, y eventualmente en presencia de un aceptador de ácidos, tal como por ejemplo carbonato de potasio o carbonato de sodio, en donde en las fórmulas generales los radicales X_1 y X_2 poseen los significados arriba citados y Hal representando un átomo de halógeno.

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

10 (2,6-diyodo-4-cianofenoxi)-acetonitrilo



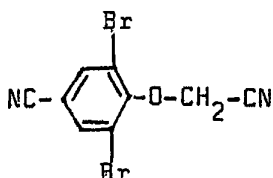
Una mezcla de 37,1 g (0,1 moles) de 2,6-diyodo-4-cianofenol, 9,82 g (0,13 moles) de cloroacetnitrilo, 13,82 g (0,1 moles) de carbonato de potasio y 150 ml de dimetilsulfóxido es agitada a 80°C durante 12 horas. La mezcla de reacción es vertida en agua helada y es sometida a extracción con cloroformo. Se seca con sulfato de magnesio y se concentra hasta sequedad por evaporación en vacío. El producto bruto es tratado con isopropiléter. El producto puede ser recristalizado en metanol.

Rendimiento: 25,7 g = 63% de la teoría.

P. de f.: 153-154°C.



(2,6-dibromo-4-cianofenoxi)-acetonitrilo



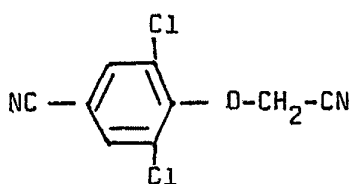
5 Una mezcla de 13,85 g (0,05 moles) de 2,6-dibromo-4-ciano-fenol, 15,2 g (0,2 moles) de cloroacetonitrilo, 7,9 g (0,056 moles) de carbonato de potasio y 100 ml de acetona es puesta en ebullición a reflujo durante 12 horas con agitación. A continuación se filtra y el producto filtrado se concentra
10 hasta sequedad por evaporación en vacío. El residuo es recristalizado en metanol.

Rendimiento: 12,1 g = 77% de la teoría.

P. de f. : 126-129°C

(2,6-dicloro-4-cianofenoxi)-acetonitrilo

15



20

Una mezcla de 5,2 g (0,028 moles) de 2,6-dicloro-4-cianofenol, 11,4 g (0,15 moles) de cloroacetonitrilo, 4,6 g (0,033 moles) de carbonato de potasio y 50 ml de acetona es puesta en ebullición a reflujo durante 16 horas, con agitación. A continuación se filtra y el producto filtrado se concentra hasta sequedad en vacío. El residuo es recristalizado en metanol.



Rendimiento: 3,6 g = 58% de la teoría.

P. de f. : 111-112°C.

Otros compuestos de acuerdo con el invento están especificados en la siguiente Tabla:

	<u>Compuesto de acuerdo con el invento.</u>	<u>Constante física</u>
5	2-cloro-6-yodo-4-cianofenoxi-acetonitrilo	P. de f. : 137-138°C
10	2-cloro-6-bromo-4-cianofenoxi-acetonitrilo	P. de f. : 115-116°C
	2-bromo-6-yodo-4-cianofenoxi-acetonitrilo	P. de f. : 119-121°C

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento son sustancias cristalinas, prácticamente incoloras e inodoras. Son insolubles en agua y en bencina y más o menos solubles en acetona, tetrahydrofurano, ciclohexanona, isoforona y dimetilformamida.

Los productos de partida para la preparación 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.

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

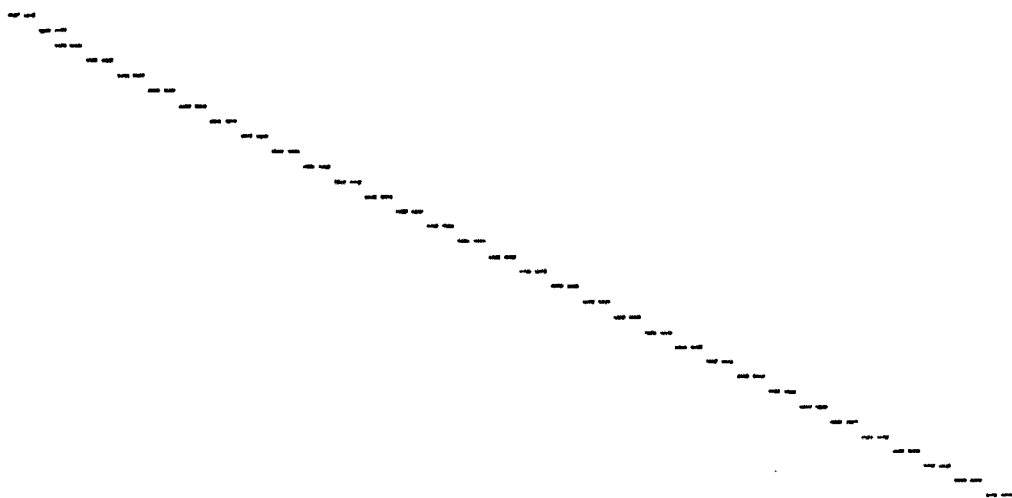


El siguiente Ejemplo explica el efecto herbicida de los compuestos de acuerdo con el invento.

EJEMPLO

5 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 como suspensión acuosa en cantidad de 500 litros/hectárea. 14 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, en que 10 0 = "totalmente destruído" y 10 = "no dañado".

15 Los resultados encontrados muestran un efecto herbicida de los compuestos de acuerdo con el invento igual o incluso mejor en comparación con los de los herbicidas conocidos, y al mismo tiempo que los compuestos de acuerdo con el invento poseen una compatibilidad acrecentada para las plantas de cultivo.



Compuestos de acuerdo con el invento.	Avena	Centeno	Cebada	Trigo	Guisantes	Zanahoria	Alfalfa	Cacahuete	Sorgo de siembra	Stellaria Media	Senecio vulgaris	Matricaria chamomilla	Lamium amplexicaule	Centaurea cyanus	Amaranthus retroflexus	Chrysanthemum segetum	Solanum ssp.	Sinapis ssp.
2,6-dibromo-4-cianofenoxi-acetonitrilo	10	10	10	10	-	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,6-diiodo-4-cianofenoxi-acetonitrilo	10	10	10	10	10	10	-	10	10	0	0	0	0	1	0	0	0	0
2,6-dicloro-4-cianofenoxi-acetonitrilo	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2-cloro-6-yodo-4-cianofenoxi-acetonitrilo	10	10	10	10	-	10	-	10	10	1	0	0	0	0	1	-	0	0
2-cloro-6-bromo-4-cianofenoxi-acetonitrilo	10	10	10	10	10	10	-	10	10	2	0	0	5	0	0	0	0	0
2-bromo-6-yodo-4-cianofenoxi-acetonitrilo	10	10	10	10	10	10	-	10	10	0	0	1	0	0	-	-	1	0

0 = totalmente destruido

10 = no dañado



Agente comparativo	3,5-dibromo-4-hidroxi-benzonitrilo	3,5-diiodo-4-hidroxi-benzonitrilo	Testigos no tratados
Avena	10	10	10
Centeno	10	10	10
Cebada	10	10	10
Trigo	10	10	10
Guisantes	5	8	10
Zanahoria	0	2	10
Alfalfa	-	3	10
Cacahuete	-	7	10
Sorgo de siembra	8	-	10
Stellaria Media	2	0	10
Senecio vulgaris	0	0	10
Matricaria chamomilla	0	1	10
Lamium amplexicaule	0	0	10
Centaurea cyanus	0	0	10
Amaranthus retroflexus	0	0	10
Chrysanthemum segetum	0	0	10
Solanum ssp.	0	0	10
Sinapis ssp.	0	0	10

0 = totalmente destruido
 10 = no dañado.

415398



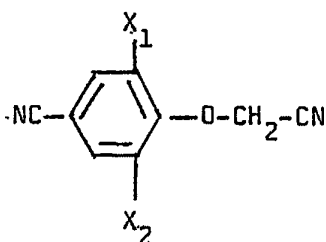


-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

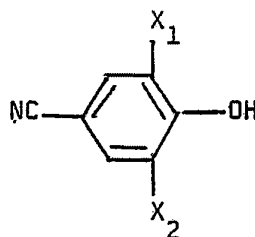
1.- Procedimiento para la preparación de cianofenoxia cetonitrilos de la fórmula general

5

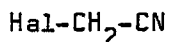


en la que X₁ y X₂ son iguales o diferentes y representan átomos de halógeno, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de la fórmula general

10



o sus sales de metal alcalino, con un compuesto de la fórmula general



15

convenientemente cloroacetonitrilo, utilizando un disolvente orgánico, y eventualmente en presencia de un agente aceptador de ácidos, en donde en las fórmulas generales los radicales



X_1 y X_2 poseen los significados arriba citados y Hal representa un átomo de halógeno.

2.-PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CIANOFENOXIA
CETONITRILOS.

5

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAY. 1973