

L7



F.e. 29-4-75
COFC // A01N

415670

15670

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 DI
CLOBENZALDEHIDOXIMCARBONATOS".

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a un procedimiento para la pre-
paración de nuevos 2,6-diclorobenzaldehidoximcarbonatos para
su utilización como agentes herbicidas que contienen estos
compuestos en calidad de sustancias activas.

5

Hasta ahora se han conocido sólo pocos compuestos
que sean apropiados para la inhibición o regulación del cre-
cimiento de plantas con el fin de combatir el crecimiento in-
deseable de plantas. De estas llamadas sustancias inhibito-
rias ha de citarse a modo de ejemplo el 2,6-diclorobenzonitri
lo (memoria de patente de los Estados Unidos número 3.027.248),
el cual sin embargo no siempre satisface las exigencias esta-

10



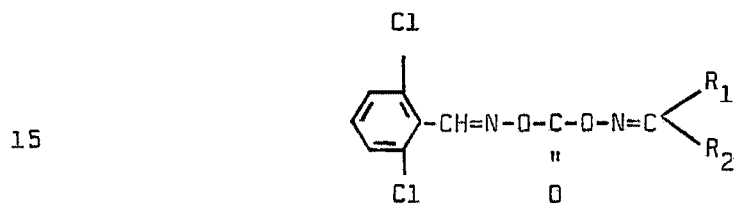
415670

blecidas en la práctica.

Otra sustancia inhibitoria del crecimiento es la hidrazida de ácido maleico (1,2-dihidropiridazin-3,6-diona), una sustancia activa que inhibe sobre todo el crecimiento de hierbas de hoja estrecha (memoria de patente alemana número 815.192). No obstante, en su utilización se ha manifestado como desventajoso el hecho de que el efecto es insuficiente en el caso de cantidades aplicadas comparativamente bajas.

Por lo tanto, el invento tiene en lo esencial la misión de desarrollar un agente más activo en comparación con las sustancias inhibitorias conocidas.

Se ha encontrado ahora que compuestos de la fórmula general



en que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y en cada caso representan un radical hidrocarbonado aromático, alifático, cicloalifático o aralifático eventualmente sustituido una o varias veces, o en que R_1 y R_2 representan conjuntamente con el átomo de carbono un radical hidrocarbonado cicloalifático eventualmente sustituido una o varias veces, tienen efecto herbicida, y poseen un mejor efecto contra el crecimiento indeseable de plantas que el de los agentes conocidos.



415670

5 Para R_1 y R_2 , como radicales hidrocarbonados aromá-
ticos entran en consideración por ejemplo el radical fenilo
o el radical naftilo, como radicales hidrocarbonados alifá-
ticos se consideran por ejemplo los que tienen 1 a 12 átomos
de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo,
butilo y otros, en calidad de radicales hidrocarbonados ciclo-
alifáticos se consideran los que tienen 5 a 8 átomos de car-
bono, tales como ciclohexilo y otros, y en calidad de radi-
cales hidrocarbonados aralifáticos se consideran por ejemplo
10 bencilo o feniletilo y otros, pudiendo estos radicales estar
sustituídos, por ejemplo, de igual o diferente manera por ra-
dicales alcoholo inferior, tales como metilo o etilo, átomos
de halógeno, tales como cloro o bromo, radicales alcoxi infe-
rior, tales como metoxi o etoxi y otros.

15 R_1 y R_2 pueden formar también un anillo cicloalifá-
tico de 5 a 8 miembros, tal como por ejemplo ciclohexilo o
ciclooctilo y otros, que eventualmente puede estar sustitui-
do una o varias veces por radicales alcoholo inferior, por
ejemplo metilo, u otros grupos.

20 Los compuestos obtenidos por el procedimiento de
acuerdo con el invento, manifiestan sobre todo un efecto inhi-
bitorio intenso sobre tejido meristemático en crecimiento,
tales como lugares de vegetación y juntas radicales, impi-
den además la formación de cotiledones y el crecimiento de
25 gérmenes, y hacen posible por consiguiente combatir especies
monocotiledóneas y dicotiledóneas de plantas. Entres estas se
pueden citar especialmente *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*,

415670



1974

Matricaria chamomilla, Lamium amplexicaule, Centaurea cyanus,
Amaranthus retroflexus, Galium aparine, Chrysanthemum sege-
tum, Avena fatua, Alopecurus myosuroides, Echinochloa crus
galli, Setaria italica, Agropyron repens, Cynodon dactylon,
5 Cyperus esculentus, Cyperus rotundus, Sorghum halepense, Ipo
mea purpurea, Polygonum lapathifolium, Digitalia sanguina-
lis, Lolium perenne, Setaria faberii, Rumex crispus, Taraxa
cum officinale y Artemisia vulgaris.

Además se ha manifestado que mediante utilización
10 de los compuestos de acuerdo con el invento se reprime el
crecimiento de los brotes de malas hierbas perennes, cuando
el tratamiento se efectúa antes de o simultáneamente con el
comienzo de formación de renuevos. De este modo es posible,
por ejemplo, combatir las especies Agropyron repens, Artemi-
15 sia vulgaris, Rumex crispus, Taraxacum officinale, Cynodon
dactylon, Sorghum halepense, Cyperus esculentus, Cyperus ro-
tundus, Pteridium aquilinum y Equisetum ssp. Esto significa
un progreso técnico esencial, ya que especialmente las cita-
das malas hierbas se reproducen en algunas regiones en una
20 extensión tal que ponen en tela de juicio el aprovechamiento
económicamente aceptable de las superficies agrarias.

Otra ventaja esencial en el caso de la utilización
de los compuestos de acuerdo con el invento estriba en su
compatibilidad especial frente a plantas de cultivo, que no
25 son perjudicadas por los tratamientos. Así, se pueden comba-
tir por ejemplo malas hierbas en explotaciones fruteras, ba-
yas, árboles ornamentales, plantas ornamentales, arbustos or

415670⁴⁷



namentales y en arroz de planta, sin ningún daño para estos cultivos.

Para los fines descritos son apropiados, entre los compuestos de acuerdo con el invento, especialmente aquellos en los que en la fórmula general caracterizada los radicales R_1 y R_2 son iguales y representen un radical alcohilo con 1 a 3 átomos de carbono, tal como metilo, etilo o propilo, o el radical fenilo.

Las cantidades aplicadas, dependiendo del sector de aplicación y de la especie de planta, se encuentran entre aproximadamente 1 y 5 kg de sustancia activa/hectárea; para la total represión de malas hierbas y para combatir plantas acuáticas pueden utilizarse convenientemente incluso cantidades aplicadas mayores, hasta de aproximadamente 10 kg de sustancia activa/hectárea o en casos especiales incluso en cantidades aún mayores.

Los compuestos de acuerdo con el invento pueden ser aplicados tanto aisladamente como también en mezclas entre ellos, además de ello también en mezcla con otros agentes de protección de plantas y agentes pesticidas. Si se pretende una ampliación adicional del espectro de efecto pueden añadirse por ejemplo también otros herbicidas, pudiéndose esperar aumentos sinérgicos del efecto.

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

415670



tivos oleosos y otros.

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

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.

En cuanto a sustancias tensioactivas pueden citarse: por ejemplo lignínsulfonato de calcio, polioxi-etileno-octilfenoléter, ácidos naftalensulfónicos, ácidos fenolsulfónicos, condensados de formaldehído, 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 aproximadamente 20 a 80% en peso de sustancias activas, aproximadamente 80 a 20% en peso de vehículos líquidos o sólidos así como eventualmente

415670



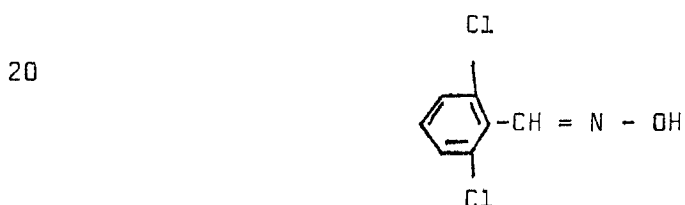
373

hasta 20% en peso de sustancias tensioactivas.

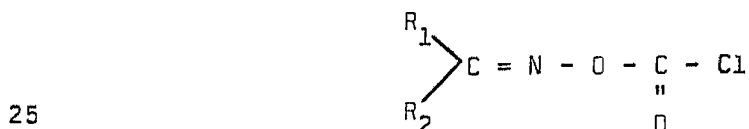
La aplicación de los agentes puede efectuarse de modo usual, por ejemplo con agua como vehículo, en cantidades de caldo de rociado de 100 a 1000 litros/hectárea. Para la total represión de malas hierbas pueden aplicarse también sin ninguna dificultad las cantidades de caldo de rociado, en parte usuales,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

La aplicación se lleva a cabo, por ejemplo, rociando o esparciendo los agentes dispuestos para la aplicación sobre la tierra todavía libre de malas hierbas. Por medio de una incorporación de los agentes en la tierra se aumenta en general la actividad de éstos.

Los nuevos compuestos reivindicados son preparados, por ejemplo, haciendo reaccionar 2,6-diclorobenzaldehidoxima de la fórmula



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



415670



utilizando un disolvente orgánico inerte, tal como por ejemplo cloroformo, cloruro de metileno o dietiléter, y eventualmente en presencia de un aceptador de ácidos tal como por ejemplo una base orgánica terciaria, preferiblemente trietilamina, teniendo R_1 y R_2 los significados arriba citados.

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

Isopropilidenamino-(2,6-diclorobencilidenamino)-carbonato.

10 A una solución de 19 g (0,1 moles) de 2,6-diclorobenzaldehidoxima y 10,1 g (0,1 moles) de trietilamina en 200 ml de cloroformo se añade gota a gota, con intensa agitación, a -10°C hasta -5°C , una solución de 13,55 g (0,1 moles) de cloruro de ácido 2-oximinopropan-0-carboxílico en 50 ml de
15 cloroformo. Una vez terminada la adición gota a gota, se deja reposar la mezcla de reacción a 0°C durante una hora. La mezcla de reacción es vertida en agua helada y la fase orgánica es lavada tres veces con agua helada. Se seca con sulfato de magnesio y se concentra por evaporación bajo presión reducida. El residuo es tratado con metanol.

Rendimiento: 20,2 g = 70% de la teoría.

P. de f. $83-86^{\circ}\text{C}$.

Este compuesto puede prepararse también del siguiente modo:

25 A una suspensión de 4,24 g (0,02 moles) de 2,6-diclorobenzaldehidoxima sódica en 100 ml de cloruro de metileno se añade gota a gota con intensa agitación a -15°C una solu-

415670



ción de 2,71 g (0,02 moles) de cloruro de ácido 2-oximinopropano-carboxílico en 50 ml de cloruro de metileno. Se agita durante 3 horas a -5 hasta 0°C. La mezcla de reacción es filtrada y el cloruro de metileno es eliminado en vacío. El residuo incoloro es recristalizado en metanol.

Rendimiento: 3,7 g = 64% de la teoría.

Difenilmetilnamino-(2,6-diclorobencilidenamino)-carbonato.

A una suspensión de 19 g (0,1 moles) de 2,6-diclorobenzaldehidoxime en 200 ml de cloroformo se añade gota a gota simultáneamente, bajo intensa agitación, a -15°C hasta -10°C, una solución de 25,97 g (0,1 moles) de cloruro de ácido benzofenonoxim-o-carboxílico en 70 ml de cloroformo y una solución de 10,1 g (0,1 moles) de trietilamina en 50 ml de cloroformo. Una vez terminada la adición se deja reposar la mezcla de reacción a 0°C durante una hora. La mezcla de reacción es vertida en agua helada y la fase orgánica es lavada tres veces con agua helada. Se seca con sulfato de magnesio y se concentra por evaporación bajo presión reducida. El residuo es tratado con metanol.

Rendimiento: 28,2 g = 68% de la teoría.

P. de f.: 92-101°C.

De acuerdo con este procedimiento puede prepararse por ejemplo también 1-feniletilidenamino-(2,6-diclorobencilidenamino)-carbonato de p. de f. 107-110°C.

Los compuestos de acuerdo con el invento son sustancias la mayor parte de las veces cristalinas, prácticamente

415670



incoloras e inodoras. Son insolubles en agua y en bencina y más o menos solubles en acetona, tetrahidrofurano, ciclohexanona, isoforona y dimetilformamida.

5 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.

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 modos y maneras de por sí conocidos, por ejemplo por procesos de mezclado o molienda. 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.

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

EJEMPLO 1:

20 Los compuestos especificados en la Tabla fueron rociados en el invernadero en una dosificación de 3 kg de sustancia activa/hectárea sobre tierra no cubierta de plantas y luego se incorporan en la tierra. En este caso los compuestos estaban presentes en forma de suspensiones acuosas, que eran aplicadas en cantidad de 500 litros/hectárea. A continuación se efectuó la siembra de las plantas especificadas en la Tabla.

25

415670



	Compuestos de acuerdo con el invento			Agente comparativo	Testigos no tratados
	Difenilmetilenamino-(2,6-diclorobencilidenamino)-carbonato	Isopropilidenamino-(2,6-diclorobencilidenamino)-carbonato	1-Feniletilidenamino-(2,6-diclorobencilidenamino)-carbonato	Hidrazida de ácido maleico	
Coliflor	0	0	0	1	10
Remolacha azucarera	0	0	0	3	10
Tomate	0	0	0	2	10
Zanahoria	0	0	0	5	10
Cebolla	0	0	0	4	10
Pepino	0	0	0	5	10
Alfalfa	0	0	0	2	10
Espinaca	0	0	0	5	10
Judía de mata	0	0	0	1	10
Algodón	0	0	0	5	10
Haba de soja	0	0	0	5	10
Girasol	0	0	0	1	10
Patata	0	0	0	0	10
Maíz	0	0	0	5	10
Trigo	0	0	0	5	10
Cebada	0	0	0	10	10
Centeno	0	0	0	5	10
Avena	0	0	0	5	10
Arroz	0	0	0	5	10
Col medular	0	0	0	1	10
Colza invernal	0	0	0	-	10
Guisantes	0	0	0	1	10
Sorgo de siembra	0	0	0	2	10

415670



1973

	Compuestos de acuerdo con el invento			Agente comparativo	Testigos no tratados
	Difenilmetilenamino-(2,6-diclorobencilidenamino)-carbonato	Isopropilidenamino-(2,6-diclorobencilidenamino)-carbonato	1-feniletilidenamino-(2,6-diclorobencilidenamino)-carbonato	Hidrazida de ácido maleico	
<i>Stellaria media</i>	0	0	0	10	10
<i>Senecio vulgaris</i>	0	0	0	8	10
<i>Matricaria chamomilla</i>	0	0	0	5	10
<i>Lamium amplexicaule</i>	0	0	0	1	10
<i>Centaurea cyanus</i>	0	0	0	2	10
<i>Amaranthus retroflexus</i>	0	0	0	3	10
<i>Galium aparine</i>	0	0	0	-	10
<i>Chrysanthemum segetum</i>	0	0	0	2	10
<i>Avena fatua</i>	0	0	0	3	10
<i>Alopecurus myosuroides</i>	0	0	0	3	10
<i>Echinochloa crus galli</i>	0	0	0	3	10
<i>Setaria italica</i>	0	0	0	3	10
<i>Cyperus esculentus</i>	0	0	0	10	10
<i>Ipomea purpurea</i>	0	0	0	2	10
<i>Polygonum lapathifolium</i>	0	0	0	8	10
<i>Digitaria sanguinalis</i>	0	0	0	3	10
<i>Setaria faberii</i>	0	0	0	8	10

0 = totalmente destruido o inhibido

10 = no dañado

415670



EJEMPLO 2:

Los compuestos especificados en la Tabla fueron ro-
 ciados en el invernadero antes del brote de las plantas en una
 dosificación de 3 kg de sustancia activa/hectárea. Los agen-
 tes fueron aplicados en forma de suspensión acuosa en canti-
 dad de 500 litros/hectárea. La evaluación se efectuó 4 sema-
 nas después del tratamiento determinando el grado de daño pa-
 ra las plantas, evaluándose de acuerdo con la clave de eva-
 luación de 0 a 10 en que 0 = "totalmente destruido o inhibi-
 do" y 10 = "no dañado".

Los valores de ensayo muestran la mejor inhibición
 del brote de las plantas cuando se utiliza el agente de acuer-
 do con el invento.

Compuesto de acuerdo con el invento.	Rumex crispus	Taraxacum officinale	Artemisia vulgaris	Daucus carota	Vicia cracca	Rubus caesius	Poa pratensis	Festuca rubra	Bromus ssp.	Agropyron repens
15 Isopropilidenamino-(2,6-diclorobencilidenamino)-carbonato	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<u>Agente comparativo</u>										
2,6-diclorobenzonitrilo	0,5	0	1	0	2	3	0	0	0	3
No tratado	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

0 = totalmente destruido o inhibido
 10 = no dañado

415670



EJEMPLO 3:

En un ensayo de experimentación se roció papel de filtro seco con los compuestos seguidamente citados en cantidades aplicadas que correspondían a una aplicación de 0,04, 0,02, 0,01 y 0,005 kg de sustancia activa/hectárea en forma de una suspensión acuosa, en una cantidad de 500 litros/hectárea.

En cada caso 1, 3 y 6 días después del tratamiento se colocaron sobre el papel, por cada miembro de ensayo, 125 semillas de ballico y se llevaron a germinación humedeciendo con agua.

A partir de los resultados encontrados se deduce que el agente de acuerdo con el invento tiene un efecto inhibitorio de la germinación más intenso y más largamente duradero que el agente conocido.

Compuesto de acuerdo con el invento	Cantidad aplicada kg de sustancia activa/hectárea	Germinación en %		
		1 día después del tratamiento	3 días después del tratamiento	6 días después del tratamiento
Isopropilidenamino-(2,6-diclorobencilidena	0,04	0	0	0
mino)-carbonato	0,02	0	2	0
	0,01	16	33	59
<u>Agente comparativo</u>				
20 2,6-diclorobenzonitrilo	0,04	0	2	2
	0,02	25	32	52
	0,01	80	85	90
No tratado		97	92	90

EJEMPLO 4:

En un ensayo en invernadero se rociaron los compues

415670



tos seguidamente citados en una dosificación de 3 kg de sustancia activa/hectárea sobre las plantas de cultivo especificadas en la Tabla. Los compuestos fueron aplicados en forma de suspensiones acuosas en cantidad de 500 litros/hectárea. Tras 4 semanas se efectuó la comprobación del grado de daño para las plantas de acuerdo con las claves de evaluación de 0 a 10, en que 0 = "totalmente destruido o inhibido" y 10 = "no dañado".

Los resultados del ensayo demuestran la muy buena compatibilidad del agente a utilizar de acuerdo con el invento.

Compuesto de acuerdo con el invento	Plantícula de menzano	Sarmientos de 2 años	Coliflor	Alfalfa	Judía de mata	Algodón	Cacahuete	Girasol	Patata	Col medular	Guisantes
Isopropilidenamino-(2,6-diclorobencilidenamino)-carbonato	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<u>Agente comparativo</u>											
2,6-diclorobenzonitrilo	6*	3*	5	4	5	4	10	5	0	3	5
No tratado	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

- 0 = totalmente destruido o inhibido
- 10 = no dañado
- * = daños en el brote

415670



utilizando un disolvente orgánico inerte y eventualmente en presencia de un agente aceptador de ácidos, teniendo R_1 y R_2 los significados arriba citados.

5 2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DICLORO-BENZALDEHIDOXIMCARBONATOS".

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

Madrid, 7 JUN 1973

CARLOS FERRER CANDELA
P.P.