

436229

-2 ABR. 1975

P.- 59.578

VI-Pat. Abt.
4642/rei
(Co 7401)

AOIN 9/22

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE,
G.M.B.H.

entidad alemana

establecida en Zielstattstr. 20, 8 München 70, República
Federal Alemana

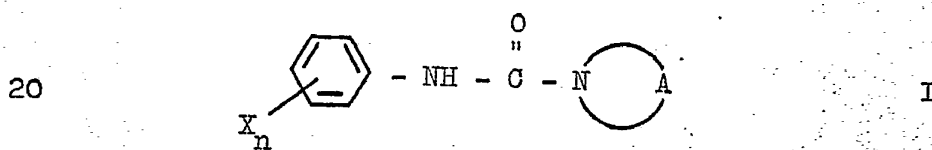
por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CARBOXANILIDO-
-4-METIL-PIPERIDINAS"

(Clase Internacional C07d)

12-2-75.

El invento concierne a nuevos herbicidas a base de las carboxanilidopiperidinas en sí conocidas. Estos son importantes especialmente como herbicidas para maíz pero también como herbicidas para mijo y para algodón.

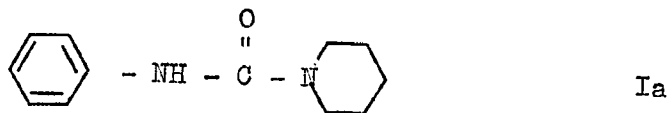
Derivados de N-fenil-N'-dialcoholurea tales como, por ejemplo, el compuesto N-3,4-diclorofenílico, son conocidos desde hace mucho tiempo como herbicidas, predominantemente con pequeña selectividad. Además de ello se conocen también derivados de N-fenil-urea, en los cuales los dos grupos alcoholo situados junto al N' pertenecen a un anillo (por ejemplo morfolina, patente de los Estados Unidos 2.913.322). También a partir de la DOS 2.053.333 se han conocido sustancias activas como herbicidas, en las cuales junto al N' los radicales alcoholo forman un anillo:



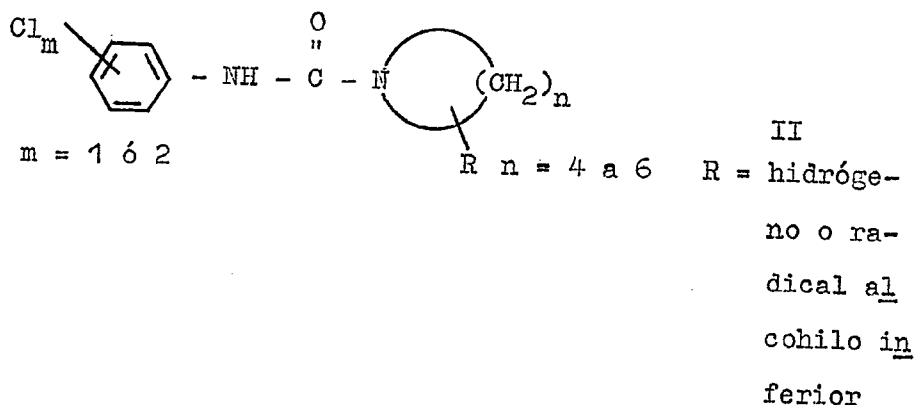
representando A los radicales alcoholeno y pudiendo representar X diferentes sustituyentes. Estos compuestos muestran una selectividad frente a remolachas. Una de

25
30-1-75.

estas sustancias mencionadas como herbicidas para remolachas es la carboxanilidopiperidina:



Además, a partir de la DOS 2.163.380 se conocen herbicidas que están sustituidos con cloro en el radical fenilo y en los cuales el anillo N' puede estar sustituido eventualmente con radicales alcohilo

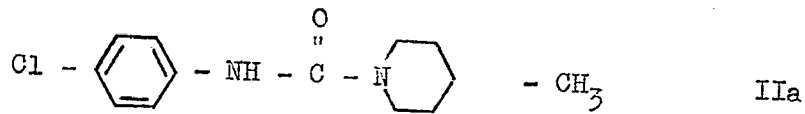


15

Tales compuestos muestran selectividad frente a muchas plantas de cultivo. Un ejemplo de esta clase de compuestos es la carboxi-4-cloroanilido-4-metilpiperidina

20

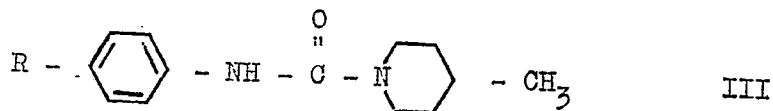
30-1-75.



5 cuya pequeña toxicidad frente a plantas de arroz se describe en la DOS 2.163.380 (página 15, compuesto 2).

Fue misión del presente invento encontrar herbicidas, especialmente herbicidas para maíz, con selectividad y efecto excelentes, que además de ello tuviesen corta persistencia en la tierra, ya que el herbicida para maíz usual Atrazin (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) tenía ciertamente buena actividad pero larga persistencia en la tierra.

Objeto del invento son herbicidas que están caracterizados por un contenido de carboxanilido-4-metilpiperidina de la fórmula general



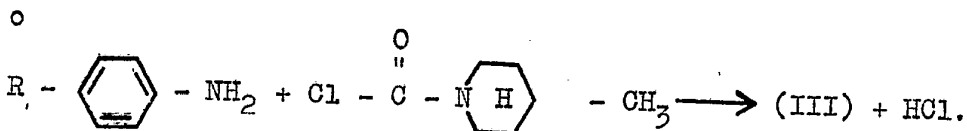
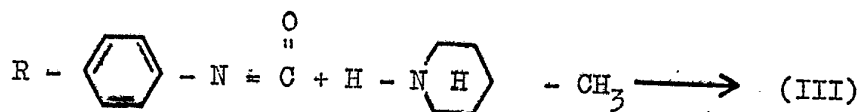
20 pudiendo ser R un radical hidrógeno o un radical flúor.

Se prefiere en este caso el compuesto en que R = hidrógeno a causa de su actividad, incluso mejor, y de las posibilidades más fáciles y favorables para su preparación.

25
30-1-75.

De modo sorprendente, precisamente las carboxanilidopiperidinas de acuerdo con el invento y todavía no descritas hasta ahora como herbicidas, tomadas del gran número de los compuestos posibles de esta clase de sustancias, manifiestan un efecto herbicida muy bueno y una selectividad excelente frente al maíz, y también, por ejemplo, frente a mijo, arroz y algodón. Además de ello, hay que hacer resaltar el hecho de que los herbicidas reivindicados, a igualdad de espectro de efectos, tienen una persistencia en la tierra muchísimo menor (10 - 16 semanas) que el mejor herbicida para maíz hasta ahora conocido, a saber Atrazín (6 - 18 meses). Una ventaja adicional de los herbicidas reivindicados consiste en que éstos, aplicados según el procedimiento de antes del brote, respetan solamente al maíz pero, empleados según el procedimiento de después del brote, ya no atacan ni siquiera a la cebada.

La preparación de los compuestos se efectúa de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo de los dos siguientes modos:



25
30-1-75.

Los dos herbicidas de acuerdo con el inven-
to constituyen sustancias sólidas. El compuesto fluora-
do tiene un punto de fusión de 137°C, y el compuesto en
que R = hidrógeno tiene un punto de fusión de 111-112°C.

5

Las sustancias activas de acuerdo con el
invento pueden ser aplicadas como tales. No obstante, en
general, las sustancias son formuladas de acuerdo con
los métodos conocidos, por ejemplo para formar concen-
trados en emulsión, pastas, polvos para rociar, agentes
10 para espolvorear y granulados, con el fin de obtener
agentes herbicidas apropiados para la aplicación al
habitat de las plantas. Los herbicidas pueden ser apli-
cados también en forma de soluciones en disolventes or-
gánicos, por ejemplo acetona o tolueno.

15

En general, los agentes tienen un conteni-
do de sustancia activa de 0,1 a 95 % en peso. Los con-
centrados en emulsión, las pastas y los polvos para ro-
ciar son diluídos usualmente con agua, con el fin de
llegar de este modo a obtener los caldos de rociado uti-
lizados efectivamente. En este caso se emplean concen-
20 traciones de aproximadamente 0,0001 - 5% en peso, pre-
feriblemente de 0,05 - 2,5 % en peso de sustancia acti-
va. Por cada hectárea se aplican en general cantidades
de 1 a 9 kg, preferiblemente 2 a 6 kg de sustancia ac-
tiva.

25

30-1-75.

A los agentes herbicidas se pueden añadir también, en caso necesario, otros productos químicos agrícolas, tales como por ejemplo fertilizantes o pesticidas, y se pueden aplicar conjuntamente.

5

Los concentrados en emulsión consisten en general en 10 a 60% en peso de sustancia activa, en 2 a 25 % en peso de agentes auxiliares de dispersión tales como, por ejemplo, alcoholbencenosulfonato de sodio, dodecylbencenosulfonato de calcio, alcoholpoliglicoléteres, productos de condensación de alcoholfenol y óxido de etileno, y alcoholnaftalénsulfonatos de sodio, así como disolventes orgánicos, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, xileno y nafta aromática y/o disolventes alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo cetonas, tales como acetona o ciclohexanona; alcoholes, tales como alcohol etílico, alcohol isopropílico, o éter.

10

15

20

25

Los polvos para rociar contienen la mayor parte de las veces 10 a 80% en peso de compuestos activos, algunos tantos por ciento en peso de agentes auxiliares de dispersión, tal como ya se han descrito, así como 20 a 80% en peso de componentes inertes tales como, por ejemplo, caolín, montmorillonita, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, kieselgur, ácido silícico altamente disperso, tierra de batán.

Los agentes para espolvorear consisten la mayor parte de las veces en 5 a 25% en peso de sustancia activa así como en los componentes inertes ya mencionados.

5 En las formulaciones en forma de polvo, la sustancia activa es mezclada íntimamente con las restantes sustancias, a continuación es molida por un molino de martillos o por otro dispositivo de molienda apropiado hasta un grado de finura de granos por lo menos inferior a 20 μ , se mezcla de nuevo y finalmente se purifica y limpia a través de un tamiz.

10 La actividad de los herbicidas de acuerdo con el invento no está limitada a las malas hierbas que se indican en los ejemplos, sino que las sustancias actúan en general contra especies monocotiledóneas tales como por ejemplo: (se mencionan sus nombres latinos) Agrostis alba, Poa compressa, Agrostis vulgaris, Vicia cracca, Nardus stricta; especies de mijo silvestres, por ejemplo Digitaria spp. y Digitaria sanguinalis; así como especies dicotiledóneas tales como Stellaria media, Alopecurus, Veronica officinalis, Matricaria chamomilla, Galinsoga parviflora, Urtica ssp., Chenopodium album, y otras.

25 Ejemplo 1.

30-1-75. Se ensayó el efecto para antes del brote

de los dos compuestos reivindicados y de dos herbicidas conocidos con estructuras análogas, tratando semillas en una cubeta de material sintético durante 24 horas después de la siembra con una formulación de polvo para rociar en dilución acuosa:

30% en peso de sustancia activa;

15% en peso de pez de celulosa;

50% en peso de caolín;

5% en peso de agente humectante a base

de alcoholarilsulfonato (Pernilac de la firma Pennsalt). La evaluación (0 = ningún daño, 10 = plantas totalmente destruidas) se efectuó 4 semanas después del tratamiento. Las cantidades de aplicación, referidas a una hectárea pueden verse en la tabla. Se utilizaron las siguientes semillas: cebada estival, mostaza, remolacha azucarera, avena silvestre (Avena fatua), ranúnculo bulboso (Galium apparine), aciano (Centaurea cyanus) y maíz.

De la Tabla 1 se deduce con claridad la superioridad de los herbicidas de acuerdo con el invento.

Ejemplo 2.

Según el procedimiento de después del brote se roció sobre plantas con una edad de 14 días (maíz, mostaza, remolacha azucarera, ranúnculo bulboso (Galium apparine), aciano (Centaurea cyanus), avena silvestre

25
30-1-75.

(Avena fatua), cebada estival) una suspensión acuosa de la formulación de polvo para rociar que se menciona en el Ejemplo 1. Las plantas fueron evaluadas la última vez 4 semanas después del rociado (0 = ningún daño, 10 = planta destruida). Los resultados están recopilados en la Tabla 2. En ella se hace manifiesta la clara superioridad de los herbicidas de acuerdo con el invento.

5

Ejemplo 3.

Concentrado en emulsión:

10

10 - 60% en peso de sustancia activa

2 - 20% en peso de emulgente a base de alcoholbenceno-sulfonato y/o alcoholpoliglicoléter

0 - 50% en peso de hidrocarburo aromático, por ejemplo xileno

15

10 - 90% en peso de disolvente alifático o cicloalifático, por ejemplo ciclohexanona o isopropanol.

Ejemplo 4.

Polvo para rociar

10 - 70% en peso de sustancia activa

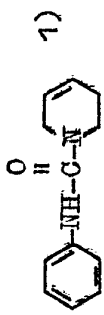
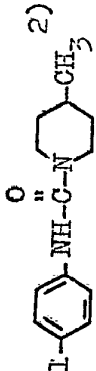
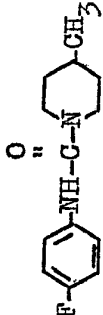
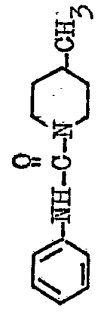
20

1 - 20% en peso de agente humectante, por ejemplo ligninsulfonato o alcoholarilsulfonato

30 - 80% en peso de material de carga, por ejemplo caolín, tierra de batán, etc.

30-1-75.

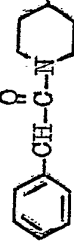



Tabla 1

Fórmula	kg/ha	Cebada	Mostaza	Remolacha azucarera	Avena silvestre	Renúnculo bulboso	Aciano	Maíz
Ia 	2 4 6	3 6 7	8 10 10	2 4 6	4 7 7	0 1 3	6 10 10	0 2 1
IIa Cl 	2 4 6	0 0 0	3 7 9	5 8 9	0 2 5	0 1 4	2 4 7	0 0 1
IIIa F 	2 4 6	6 7 8	10 10 10	10 10 10	8 9 10	7 9 9	10 10 10	1 2 2
IIIb 	2 4 6	8 8 8	10 10 10	10 10 10	10 9 10	8 8 9	8 10 10	1 1 2

1) Compuesto comparativo de la DOS 20 53 333

2) Compuesto comparativo de la DOS 21 63 380

Tabla 2

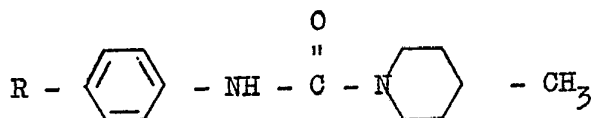
Fórmula	kg/ha	Cebada	Mostaza	Remolacha azucarera	Avena silvestre	Ranúnculo bulboso	Aciano	Maíz
Ia 	2 4 6	0 0 0	1 2 3	0 2 3	0 0 0	0 0 2	0 0 1	0 0 0
IIa Cl 	2 4 6	1 4 6	7 8 8	5 7 8	3 5 6	5 5 5	7 8 8	5 9 10
IIIa F 	2 4 6	1 3 5	8 8 9	7 8 8	4 6 7	7 7 7	8 9 9	7 6 8
IIIb 	2 4 6	0 1 1	10 9 10	6 6 10	5 6 10	8 8 8	8 10 10	1 2 1

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 3 de Abril de 1974, bajo el Nº P 24 16 139.5, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

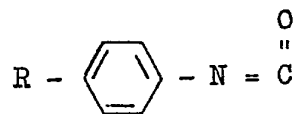
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de carboxanilido-4-metil-piperidinas de la fórmula general III



en donde R puede ser un radical hidrógeno o un radical flúor, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto de la fórmula

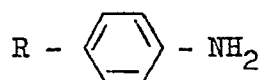
15
12-2-75.



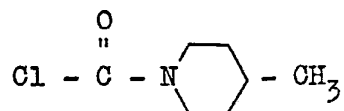
con un compuesto de la fórmula



o bien hacer reaccionar un compuesto de la fórmula



con un compuesto de la fórmula



en las que R tiene los significados antes citados.

5

2a.- Procedimiento para la preparación de carboxanilido-4-metil-piperidinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

8

12-2-75.

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

Madrid,

P. A. - 2 ABR. 1975

Fernando de Eizaburu
For Póster.

12-2-75.
G.D.S.