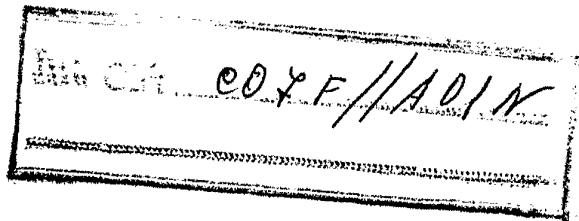


440199

P.-61070

09-21-0997A  
SP

27 OCT. 1975



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

A nombre de MONSANTO COMPANYY

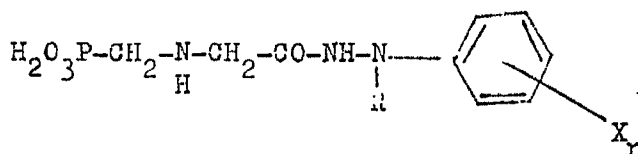
entidad norteamericana

establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,  
Missouri 63166, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DERIVADOS  
DE N-POSFONOMETILGLICINA"

Esta invención se refiere a una nueva clase de compuestos químicos orgánicos. Más particularmente, esta invención se refiere a ciertos derivados novedosos de N-fosfometilglicina. Los derivados específicos de la presente son las fenilhidrazinas en las cuales el anillo puede estar substituido y en las cuales el átomo de nitrógeno terminal puede contener también un grupo alquilo. Se ha encontrado que esta clase de compuestos exhibe actividad herbicida deseable cuando se aplica a ciertas variedades de plantas indeseables (yerbas). Tales compuestos producen también ciertas respuestas reguladoras deseables, no letales, cuando se aplican a plantas de maíz.

Los compuestos novedosos de la presente invención pueden representarse por la fórmula estructural



en donde R es hidrógeno, metilo o etilo, n es cero, 1 ó 2, y X es metilo, nitro, cloro o bromo. Los compuestos

preferidos son aquellos en los cuales R es hidrógeno.

Los compuestos de la fórmula anterior se preparan haciendo reaccionar una fenilhidrazina con un éster o una amida de N-fosfonometilglicina. En esta reacción, se prefiere utilizar el éster metílico o etílico con el fin de facilitar la separación del subproducto alcóhólico. El glicinato o la glicinamida de partida se obtienen de la manera descrita en la patente de los Estados Unidos 3.799.758.

Los siguientes ejemplos ilustrativos, no limitativos demostrarán ulteriormente a aquellos expertos en la técnica, la forma en la cual pueden prepararse los compuestos específicos de la invención.

EJEMPLO I

Se carga en un recipiente de reacción adecuado, y se calienta sobre un baño de vapor durante aproximadamente 2,5 horas, una mezcla de 3,66 g (0,02 moles) de N-fosfonometilglicinato de metilo y 9,0 g (0,083 moles) de fenilhidrazina. Se forma un aceite rojo viscoso y se tritura con 50 ml de éter. Se forma un precipitado cristalino anaranjado en el éter, y se filtra. El precipitado se disuelve después en 12 ml de ácido acético caliente sobre un baño de vapor. Se forma un precipitado amarillo

5 cristalino y no se redisuelve después de la adición de  
5 ml de ácido acético. El lodo resultante se extingue  
con 100 ml de metanol, se deja reposar durante varias  
horas, y finalmente se filtra. Después de lavar con me-  
tanol y éter, el producto obtenido es fenilhidrazida de  
N-fosfonometilglicina, p.f. 251-253°C (descomposición).  
El análisis elemental muestra 41,48% de carbono y 5,50%  
de hidrógeno contra los valores calculados de 41,70% y  
5,44% para  $C_9H_{14}N_3O_4P$ .

10

#### EJEMPLO II

15 Se calienta durante aproximadamente 4 horas  
a 110-130°C, una mezcla de 2,87 g (0,0157 moles) de N-  
-fosfonometilglicinato de metilo y 9,7 g (0,0548 moles)  
de 2,5-diclorofenilhidrazina. La mezcla de reacción se  
trata con 75 ml de éter y se filtra. Después se trata  
con 18 ml de ácido acético caliente sobre un baño de va-  
por, y se forma un lodo espeso. Este lodo se extingue  
20 con 100 ml de metanol y se deja enfriar. La mezcla se  
filtra, y los sólidos se lavan con metanol, y después  
con 150 ml de agua a la temperatura de reflujo. Esto es  
seguido por filtración, tratamiento de los sólidos con  
etanol caliente, filtración adicional, y después lavado  
25 con metanol y éter. El polvo beige obtenido se seca al

aire durante la noche, y el producto es 2,5-diclorofenil-  
hidrazida de N-fosfonometilglicina, p.f. 273-275°C (des-  
composición). El análisis elemental muestra 32,75% de  
carbono y 3,67% de hidrógeno contra los valores calcula-  
5 dos de 32,95% y 3,69% para  $C_9H_{12}Cl_2N_3O_4P$ .

### EJEMPLO III

Una mezcla de 4,57 g (0,025 moles) de N-fos-  
10 fonometilglicinato de metilo y 12,4 g (0,102 moles) de  
1-metil-1-fenilhidrazina, se calienta durante aproxima-  
damente 6 horas a 120-145°C. La masa de reacción oscura  
se trata con 15 ml de ácido acético caliente sobre un ba-  
ño de vapor y se deja reposar durante varios días. La ma-  
15 sa semi-sólida se lava con 100 ml de metanol y se filtra.  
Los sólidos se tratan en agua hirviente durante aproxima-  
damente 2 horas, se enfrían y se filtran de nuevo. El pro-  
ducto, obtenido como un polvo café, es 2-metil-2-fenilhi-  
drazida de N-fosfonometilglicina, p.f. mayor que 200°C  
20 (chamuscado). El análisis elemental muestra 43,76% de car-  
bono, 5,76% de hidrógeno y 15,34% de nitrógeno contra va-  
lores calculados de 43,96%, y 15,38% para  $C_{10}H_{16}N_3O_4P$ .

En una prueba para demostrar actividad herbi-  
cida de pre-emergencia, se planta un espectro de especies  
25 de plantas, como semillas en un suelo de superficie de

buena calidad, en una charola de aluminio. Una solución que contiene el compuesto que va a probarse se rocía sobre el suelo después de la siembra, y la charola se coloca en un invernadero junto con una charola de control no tratada. Dos semanas después del tratamiento, se compara el número de plantas de cada especie en las charolas tratada y no tratada. A un régimen de aplicación de 5,6 kg/hectárea, el compuesto del ejemplo III controló de 25 a 50% de la hoja aterciopelada, chual, junco de almendra, pasto de granja, junto con 50 a 75% de Dondiego de día. El abrojo canadiense, cadillo, yerba picante, pasto bobo, pasto Johnson y bromo velloso, las otras especies de planta en el espectro de prueba, permanecieron sin ser afectadas por el tratamiento. Al mismo régimen, el compuesto del ejemplo I controló substancialmente todo el pasto Johnson, pero ninguna de las otras especies, y el compuesto del Ejemplo II no exhibió control sobre las especies de plantas probadas.

Se siguen los mismos procedimientos de prueba para demostrar actividad de post-emergencia, excepto que las especies de planta se desarrollan en el invernadero durante dos semanas antes del tratamiento, y la aplicación se realiza al follaje de la planta. En esta prueba, el compuesto del ejemplo III fue ineficaz a un régimen de 11,2 kg/ha. Con el compuesto del ejemplo II a 4,48 kg/ha,

se observó un control de 25 a 50% sobre seis especies, 50 a 75% sobre dos especies y un control substancialmente completo sobre chual. La yerba picante no estuvo presente en esta prueba, y no se notó efecto sobre el bromo velloso. El mismo compuesto a 11,2 kg/ha mostró mayor control de todas las especies de prueba. Utilizando el compuesto del ejemplo I en esta prueba de post-emergencia, el control de todas las especies de plantas a ambos regímenes fue igual o mejor que el control mostrado por el compuesto del ejemplo II. Aquí, de nuevo, la yerba picante no estuvo presente en la prueba. El compuesto del ejemplo I se probó también contra otro espectro de especies de plantas, incluyendo algunas de las mismas plantas que en la prueba precedente, a varios regímenes inferiores. Se observó actividad herbicida significativa a regímenes de 1,12 y 0,224 kg/ha, y se observó una cantidad limitada de actividad a 0,11 kg/ha.

Con el fin de demostrar la actividad reguladora del crecimiento de las plantas de los compuestos de esta invención, se desarrolló un número de plantas de maíz de la variedad Pioneer 3567 de semillas en una charola de aluminio durante un período de una semana. La altura de cada planta de maíz se mide después hasta la parte superior del verticilo. Se prepara una solución al 1% de un producto químico de esta invención en acetona,

y se mezcla una porción de 2 ml de dicha solución con 0,8 ml de acetona y 2,8 ml de una mezcla en agua con 0,05% de aerosol OT. La solución resultante se rocía después sobre las plantas en la charola a varios regímenes de aplicación. Las plantas de una charola de control, sembradas al mismo tiempo que en la charola de prueba, se miden también, pero no reciben aplicación de producto químico. Las charolas se transfieren a un invernadero y se les suministra agua desde abajo en un banco de arena. Cada charola se fertiliza con 40 ml de una solución al 1,5% de Rapid-Gro aproximadamente dos días después del tratamiento.

Dos semanas después del tratamiento, se mide de nuevo la altura de cada planta en las charolas hasta la parte superior del verticilo. Después de determinar el incremento de altura promedio de las plantas en la charola de control no tratada, se encuentra que por lo menos dos terceras partes de las plantas de maíz tratadas con el compuesto del ejemplo I muestran 25% o más de reducción de estatura por comparación directa a regímenes de aplicación de 1,34, 3,36 y 6,72 kg/ha. Se observan los mismos resultados con el compuesto del ejemplo II a los dos regímenes superiores. En dos pruebas de este último compuesto a regímenes de 0,67 y 1,34 kg/ha, se observó la relación de estatura anteriormente anotada en una

prueba pero no en la otra. Además, el compuesto del ejemplo III no produjo tal reducción de estatura a un régimen de 6,72 kg/ha.

5 Las composiciones reguladoras o fitotóxicas de esta invención, incluyendo concentrados que requieren dilución antes de aplicarse a las plantas, contienen por lo menos un ingrediente activo y un auxiliar en forma líquida o sólida. Las composiciones se preparan mezclando el ingrediente activo con un auxiliar, incluyendo di-  
10 luyentes, extendedores, vehículos y agentes acondicionadores para proveer composiciones en la forma de sólidos en forma de partículas finamente divididas, gránulos, pastillas, soluciones, dispersiones o emulsiones. De tal manera, el ingrediente puede utilizarse con un auxiliar  
15 tal como un sólido finamente dividido, un líquido de origen orgánico, agua, un agente humectante, un agente dispersante, un agente emulsificante o cualquier combinación adecuada éstos.

20 Las composiciones reguladoras o fitotóxicas de esta invención, particularmente líquidos y polvos humectables, contienen preferiblemente como agente acondicionador uno o más agentes tensioactivos en cantidades suficientes para hacer fácilmente dispersable en agua o en aceite una composición dada. La incorporación de un  
25 agente tensioactivo en las composiciones mejora grande-

mente su eficacia. Por el término "agente tensioactivo" se entiende que se incluye en la presente agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes de suspensión y agentes emulsificantes. Pueden utilizarse con igual facilidad agentes aniónicos, catiónicos y no iónicos.

Los agentes humectantes preferidos son alquilbencen- y alquilnaftalensulfonatos, alcoholes grasos sulfatados, aminas o amidas de ácido, ésteres de ácido de cadena larga e isetionato de sodio, ésteres de sulfosuccinato de sodio, ésteres de ácido graso sulfatado o sulfonado, sulfonatos del petróleo, aceites vegetales sulfonados, derivados polioxietilénicos de alquilfenoles (particularmente isooctilfenol y nonilfenol) y derivados polioxietilénicos de los ésteres de monoácido graso superior de anhidridos de hexitol (v.gr, sorbitán). Son dispersantes preferidos metilcelulosa, alcohol polivinílico, ligninsulfonatos de sodio, alquilnaftalensulfonatos poliméricos, naftalensulfonato de sodio, bis-naftalensulfonato polimetilénico y N-metil-N-(ácido de cadena larga) tauratos de sodio.

Los polvos humectables son composiciones dispersables en agua que contienen uno o más ingredientes activos, un extendedor sólido inerte y uno o más agentes humectantes y dispersantes. Los extendedores sólidos inertes son usualmente de origen mineral, tales como arcillas

naturales, tierra diatomícea y minerales sintéticos derivados de sílice y similares. Incluyen ejemplos de tales extendedores, caolinitas, arcilla de atapulgita y solicato de magnesio sintético. Las composiciones de  
5 polvos humectables de esta invención contienen usualmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 partes en peso de ingrediente activo, de aproximadamente 0,25 a 25 partes en peso de agente humectante, de aproximadamente 0,25 a 25 partes en peso de dispersante y de 4,5  
10 a aproximadamente 94,5 partes en peso de extendedor sólido inerte, todas las partes estando en peso de la composición total. Cuando se requiere, puede reemplazarse de aproximadamente 0,1 a 2 partes en peso del extendedor sólido inerte por un inhibidor de corrosión o agente antiespumante o ambos.  
15

Pueden prepararse suspensiones acuosas mezclando y moliendo conjuntamente un lodo acuoso de ingrediente activo insoluble en agua, en presencia de agentes dispersantes, para obtener un lodo concentrado de partículas muy finamente divididas. La suspensión acuosa concentrada, resultante, está caracterizada por su tamaño  
20 de partículas extremadamente pequeño, de manera que cuando se diluye y se rocía, el cubrimiento es muy uniforme.

Los aceites emulsificantes son usualmente soluciones de ingrediente activo en solventes no miscibles  
25

con agua o parcialmente miscibles con agua junto con un agente tensioactivo. Los solventes adecuados para el ingrediente activo de esta invención incluyen hidrocarburos y éteres, ésteres o cetonas no miscibles con agua.

5 Las composiciones de aceite emulsificante contienen generalmente de aproximadamente 5 a 95 partes de ingrediente activo, de aproximadamente 1 a 50 partes de agente tensioactivo y de aproximadamente 4 a 94 partes de solvente, todas las partes estando en peso con base en  
10 el peso total del aceite emulsificante.

Los gránulos son composiciones en partículas físicamente estables que comprenden el ingrediente activo adhiriéndose a o distribuyéndose a través de una matriz básica de un extendedor en forma de partículas finamente  
15 divididos inertes. Con el fin de ayudar a la lixiviación del ingrediente activo de las partículas, puede estar presente en las composiciones un agente tensioactivo, tal como aquellos listados anteriormente. Las arcillas naturales, pirofilitas, illita y vermiculita son ejemplos de  
20 clases operables de extendedores minerales en forma de partículas. Los extendedores preferidos son las partículas porosas, absorbentes, preformadas tales como atapulgita en forma de partículas preformadas y tamizadas o vermiculita en forma de partículas, expandida con calor, y las  
25 arcillas finamente divididas tales como arcillas de caolín,

atapulgita hidratada o arcillas bentoníticas. Estos extendedores se rocían o mezclan con el ingrediente activo para formar los gránulos reguladores del crecimiento de las plantas o fitotóxicos.

5 Las composiciones granuladas de esta invención contienen generalmente de aproximadamente 5 partes a aproximadamente 30 partes en peso de ingrediente activo por 100 partes en peso de arcilla y de 0 a aproximadamente 5 partes en peso de agente tensio-  
10 activo por 100 partes en peso de arcilla en forma de partículas. Las composiciones granuladas reguladoras del crecimiento de las plantas o fitotóxicas, preferidas, contienen de aproximadamente 10 partes a aproximadamente 25 partes en peso de ingrediente activo por 100  
15 partes en peso de arcilla.

Cuando se operan de conformidad con la presente invención, se aplican cantidades efectivas de los reguladores o tóxicos a partes de las plantas o al medio de crecimiento de las plantas en cualquier forma conveniente. La aplicación de composiciones reguladoras de  
20 crecimiento de las plantas, líquidas y sólidas en forma de partículas, a las porciones de las plantas que se encuentran por arriba del terreno, puede realizarse por métodos convencionales, v.gr, espolvoreadores mecánicos,  
25 aspersores manuales y de bombeo, y espolvoreadores de

aspersión. Las composiciones pueden también aplicarse desde aeroplanos como un polvo o una aspersión debido a su efectividad a bajas dosis. La aplicación de las composiciones reguladoras de las plantas o tóxicas, al medio de crecimiento de la planta, se realiza usualmente incorporando las composiciones en el suelo u otros medios en el área en donde se desea la modificación de las plantas.

La aplicación de una cantidad reguladora o tóxica efectiva para las plantas, de los compuestos de esta invención a la planta es esencial y crítica para su práctica. La cantidad exacta de ingrediente activo que va a emplearse depende de la respuesta deseada en la planta así como de otros factores tales como la especie de planta y la etapa de desarrollo de la misma, y la cantidad de caída pluvial así como el ingrediente activo específico aplicado. En el tratamiento foliar para la modificación no letal del crecimiento vegetativo, los ingredientes activos se aplican en cantidades de aproximadamente 0,11 a aproximadamente 11,2 kg/ha. En tratamientos en los cuales los compuestos de esta invención se utilizan para matar, o evitar la emergencia de plantas indeseables (yerbas), las aplicaciones pueden realizarse a regímenes de aproximadamente 0,011 a aproximadamente 11,2 kg/ha. De tal manera, la cantidad efectiva

para cada respuesta puede establecerse mejor en términos de esa respuesta, v.gr, una cantidad reguladora de las plantas para modificación general, o una cantidad letal para acción herbicida. Se cree que todo experto en la técnica puede determinar fácilmente de las enseñanzas de esta especificación, incluyendo los ejemplos, el régimen de aplicación apropiado para los propósitos particulares.

En general, las composiciones de esta invención pueden contener de aproximadamente 5 a 95 partes de ingrediente activo, de aproximadamente 1 a 50 partes de agente tensioactivo, y de aproximadamente 4 a 94 partes de solvente, todas las partes estando en peso con base en el peso total de la composición.

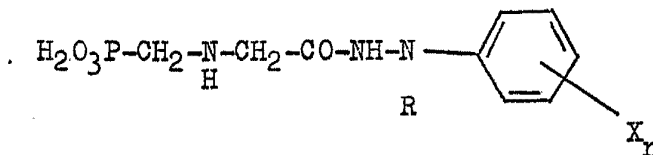
Aunque la invención ha sido descrita en la presente con respecto a ciertos ejemplos representativos para propósitos de ilustración de su práctica, no debe interpretarse como limitada a los mismos. Aquellos expertos en la técnica reconocerán fácilmente que pueden hacerse variaciones y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de esta invención.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 14 de Agosto de 1974, bajo el N° 497.450, 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:

1ª.- Un procedimiento para la producción de derivados de N-fosfonometilglicina, aplicables como herbicidas y agentes fitotóxicos para controlar vegetación que tiene la fórmula



en donde R es hidrógeno, metilo o etilo, n es 0, 1 ó 2, y X es metilo, nitro, cloro o bromo, caracterizado porque comprende hacer reaccionar fenilhidrazida o fenilhidrazida sustituida, con un éster o una amida de N-fos

fonometilglicina.

2ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE  
DERIVADOS DE N-POSFONOMETILGLICINA".

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

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 FEB. 1976

P.A.

Alberto de Elzabero  
Por Poder.

