



10 ES	11 NUMERO	1451209 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION	

Case 5-10073/=

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
11458/75	4 Septiembre 1975	Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/A01N	
63 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETER FENILGLICXILONITRIL-2-OXIMO-CIANOMETILICO"		
71 SOLICITANTE (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Henry Martin		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN
=====

Este invento se refiere a un nuevo éter oxímico, al procedimiento para prepararlo, al empleo de dicho éter como antídoto ("safener", "Gegenmittel")

5. junto con herbicidas que perjudican determinadas plantas de cultivo, para hacer utilizable el herbicida en cuestión como herbicida selectivo, sin pérdida de su acción contra las malas hierbas, en tales cultivos de plantas; y también a los agentes que contengan dichos éteres oxímicos, eventualmente junto con un herbicida.
- .10.

- Se sabe que herbicidas de las más diversas clases de materias, como triacinas, derivados de urea, carbamatos, tiolcarbamatos, haloacetanilidas, ácidos halofenoxiacéticos, etc., no actúan selectivamente, o actúan demasiado poco selectivamente, respecto a las plantas de cultivo, o sea que además de las malas hierbas que se han de combatir dañan también más o menos las plantas de cultivo.
- 15.

- Para obviar este problema se han propuesto ya diversas materias que están capacitadas para antagonizar específicamente la acción nociva del herbicida sobre las plantas de cultivo, es decir, proteger las plantas de cultivo sin por ello afectar perceptiblemente la acción del herbicida sobre las malas hierbas que se han de combatir. Con tal fin el antídoto puede, según sus
- 20.
- 25.

- propiedades, ser empleado para el tratamiento previo de la simiente de la planta de cultivo (desinsectación de las semillas), o antes de la siembra por introducción en los surcos de sembradura, o por tratamiento previo de los plantones, o, por último, como mezcla de depósito, por sí solo o junto con el herbicida, en preemergencia o postemergencia o por varios de estos métodos. El tratamiento en preemergencia o postemergencia con el antídoto puede en tal caso efectuarse antes o después del tratamiento con el herbicida o también junto con éste. El tratamiento en preemergencia incluye tanto el tratamiento de la superficie de cultivo antes de la siembra (ppi = pre plant incorporation) como el tratamiento de las superficies de cultivo sembradas, pero todavía no brotadas.
- 5.
- 10.
- 15.

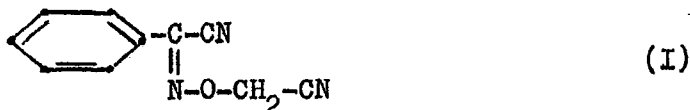
- Se ha demostrado que los antídotos propuestos suelen actuar muy "específicamente para la especie" tanto respecto a las plantas de cultivo (por ejemplo, maíz, cereales como el trigo, etc., arroz, sorgo, soja, algodón, remolacha azucarera, etc.) como respecto al tipo de materia activa del herbicida (triacinas, carbamatos, etc.) y eventualmente también respecto al tipo de aplicación (desinsectación de las semillas, aplicación de depósito en preemergencia), o sea que un antídoto determinado suele ser apto solamente para una planta de cultivo determinada y unas pocas clases de materias activas herbicidas.
- 20.
- 25.

- Así, la patente británica 1.277.557 describe el tratamiento de las semillas o los vástagos de trigo y sorgo con ciertos ésteres y amidas de ácido oxámico antes del ataque por medio de "Alachlor" (N-metoximetil-(2',6'-diethyl-cloroacetanilida). Otros lugares de la literatura (DOS 1.952.910, DOS 2.245.471, patente francesa 2.021.611) proponen antídotos para el tratamiento de los cereales y las semillas de maíz y de arroz con el fin de protegerlos del ataque de tiolcarbamatos herbicidas. La patente alemana 1.576.676 y patente norteamericana 3.131.509 hace la propuesta de hidroxí-amino-acetanilidas e hidantoinas para la protección de las semillas de los cereales frente a carbamatos como IPC, CIPC, etc.
- 5.
- 10.

- El tratamiento directo de ciertas plantas útiles en preemergencia o postemergencia sobre una superficie de cultivo con antídotos como antagonistas de ciertas clases de herbicidas está descrito en las DOS 2.141.586 y 2.218.097 y en la patente norteamericana 3.867.444.
- 15.

- Mientras que las plantas de maíz pueden protegerse admirablemente del daño de las cloroacetanilidas de acción fuertemente herbicida, como ha sido descrito, por ejemplo, en las DOS 2.212.268, 2.305.495 y 2.328.340, aportando al terreno como antídoto una dicloroacetamida N-disubstituída (DOS 2.402.983), los ensayos correspondientes en otros cultivos, como los mijos cultivados y el arroz, no han obtenido resultado.
- 20.
- 25.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que el nuevo éter oxímico de la fórmula I

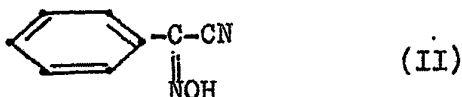


5. el cual puede designarse como \bar{O} -(cianometil)-oximino \bar{O} -
-bencilcianuro o respectivamente como \bar{O} -(cianometil)-
-oximino \bar{O} -alfa-cianotolueno o éter fenilglioxilnitril-
-2-oximo-cianometílico, tiene excelente aptitud para
proteger las plantas de cultivo, como el maíz, las
. 10. especies cereales (trigo, centeno, cebada, avena, etc.),
el algodón, la remolacha azucarera, la caña de azúcar,
la soja, etc., pero en particular los mijos cultivados
del género Sorghum, como el S. vulgare y el S. hybridum,
lo mismo que el arroz, del ataque de herbicidas de las
15. más diversas clases de materia, como triacinas, fenil-
ureas, carbamatos, derivados de ácido benzoico, ácidos
halofenoxiacéticos, etc., pero en particular de las
haloacetanilidas herbicidas y los tiolcarbamatos.

20. La fenilglioxilnitril-2-oxima libre que
forma la base de dicho éter y algunos derivados de ella
substituidos en el núcleo están descritos en la patente
norteamericana 3.799.757 como inhibidores del crecimiento
para influir en el desarrollo longitudinal del maíz, los
cereales y la soja, o sea para un campo de empleo total-
25. mente distinto.

El nuevo éter oxímico de la fórmula I se prepara según este invento por reacción de una sal (en particular una sal alcalinometálica) de la fenilglioxinitril-2-oxima de la fórmula II

5.



con un haluro de cianometilo (haloacetónitrilo) de la fórmula Hal-CH₂-CN.

10. La oxima de partida de la fórmula II es conocida y puede ser preparada, por ejemplo, según "Organic Reactions" (1953), volumen 7, páginas 343 y 373. Sabido es que las oximas pueden presentarse en dos formas estereoisómeras, la forma sin y la forma anti. También el éter oxímico de la fórmula I según este invento puede hallarse en ambas formas y como mezcla de ellas. En el

15. ámbito de esta descripción deben por consiguiente entenderse ambas formas estereoisómeras por sí solas y como mezcla en cualquier proporción mutua.

El ejemplo que sigue explica la preparación del nuevo éter oxímico de la fórmula I.

20.

Ejemplo

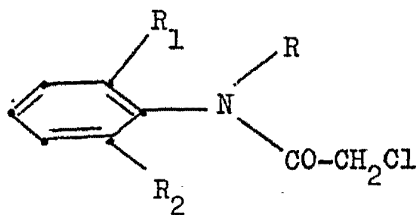
En un matraz de sulfonación de 350 cc se suspenden 33,8 g de fenilglioxilo-nitril-2-oxima (sal sódica) en 200 cc de acetonitrilo. Luego se añaden a

- gotas 15,1 g de cloroacetoni-trilo en 20 cc de aceto-nitrilo, con lo que se puede comprobar un incremento muy débil de la temperatura. A continuación se agita la suspensión por tres horas en reflujo, lo que hace
5. que la masa reaccional tome color verde claro. Después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente, se separa por succión la sal común formada y se concentra el filtrado en el evaporador giratorio. Se obtienen como residuo 31 g de producto bruto. Se disuelve éste en 200
10. cc de acetonitrilo, se le agita con carbón y se clarifica por filtración. Después de evaporar el filtrado en el evaporador giratorio, se obtienen 25,4 g de éter oxímico (68,6 % de la teoría) con punto de fusión de 53-54° C.

- Recristalizado de isopropanol, el éter fenil-glioxilonitril-2-oxim-cianometílico puro funde a 56-57° C.
- 15.

- Cloroacetanilidas utilizables como materias activas herbicidas de gran eficacia, que por sí solas dañan las plantas de cultivo, como los cereales, el maíz, el arroz y los mijos cultivados, pero que empleadas junto con el éter oxímico de este invento ya no atacan aprecia-blemente estas plantas de cultivo, aunque conservan la actividad herbicida sobre las malas hierbas, se han dado a conocer, por ejemplo, en las DOS 2.212.268, 2.305.495, 2.328.340, 2.402.983, 2.405.183 y 2.405.479.
- 20.

- El antídoto de este invento se emplea preferen-temente junto con cloroacetanilidas herbicidas que corres-ponden a la fórmula
- 25.



5. en la cual
R₁ y R₂ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, un radical de alquilo inferior, de haloalquilo inferior, de alcoxilo, de alcoxialquilo o de alquiltioalquilo o un átomo de halógeno y
10. R significa un radical alquílico de 1 a 4 átomos de C, substituído por radicales de carboxilo, de éster carboxílico, de amida carboxílica o de ciano, o un radical alcoxialquílico de la forma -A-O-R₃ en que A es un radical alquilénico de 1 a 4 átomos de C, de los que 1 ó 2 se hallan en cadena directa, y R₃ denota un radical alquílico o alquénflico inferior o un radical cicloalquílico o cicloalquilmetílico con 3 a 6 carbonos cíclicos, además de que el núcleo fenílico puede llevar todavía uno o dos substituyentes de la definición dada para R₁ y R₂ que se hallan en posición meta respecto al anilinoitrógeno.
- 15.
- 20.
25. Se emplean con preferencia cloroacetanilidas herbicidas en las que, en la fórmula anterior,

- R_1 significa hidrógeno o un radical alquílico de 1 a 4 átomos de C,
- R_2 significa un radical alquílico de 1 a 4 átomos de C y
5. R significa un radical alquílico de 1 a 4 átomos de C, substituído por radicales de éster carboxílico, o un radical alcoxi-alquílico de la fórmula $-A-O-R_3$ en la que A representa un radical alquilénico de 2 ó 3 átomos de C, de los cuales uno o dos se hallan en la cadena directa, y R_3 representa un radical alquílico o alquénico de 1 a 4 átomos de C en que el núcleo fenílico puede llevar todavía un radical alquílico o alcoxi-lico inferior en posición meta respecto al anilino-nitrógeno.
- 10.
- 15.

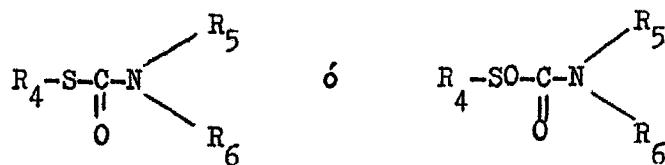
A continuación se reseñan algunas cloroacetanilidas herbicidas utilizables:

- N-(2'-metoxietil)-2,6-dimetil-cloroacetanilida
20. N-(2'-aliloxietil)-2,6-dimetil-cloroacetanilida
- N-(2'-n-propiloxietil)-2,6-dimetil-cloroacetanilida
- N-(2'-isopropiloxietil)-2,6-dimetil-cloroacetanilida
- N-(2'-metoxietil)-2-metil-6-etil-cloroacetanilida
- N-(2'-metoxietil)-2,6-dietil-cloroacetanilida
25. N-(2'-etoxietil)-2-metil-6-etil-cloroacetanilida
- N-(1'-etoxicarbonil-etil)-2,6-dimetil-cloroacetanilida
- N-(3'-metoxi-propil-(2')-2-metil-cloroacetanilida

- N-(3'-metoxi-propil-(2')-2,6-dimetil-cloroacetanilida
N-(3'-metoxi-propil-(2')-2-metil-6-etil-cloroacetanilida
N-(3'-metoxi-propil-(2')-2,6-dietil-cloroacetanilida
N-(3'-metoxi-propil-(2')-2-etil-cloroacetanilida
5. N-(2'-etoxietil)-2,6-dietil-cloroacetanilida
N-(2'-n-propoxietil)-2-metil-6-etil-cloroacetanilida
N-(2'-n-propoxietil)-2,6-dietil-cloroacetanilida
N-(2'-isopropiloxietil)-2-metil-6-etil-cloroacetanilida
éster etílico y metílico del ácido N-cloroacetil-2,6-di-
10. metilanilino-acético
éster metílico del ácido beta-(N-cloroacetil-2,6-dime-
tilanilino)-propiónico
éster etílico del ácido alfa-(N-cloroacetil-2-metil-
-6-etil-anilino)-propiónico
15. N-(3'-metoxi-propil-(2')-2,3-dimetil-cloroacetanilida
N-(2'-etoxietil)-2-metil-6-cloro-cloroacetanilida
N-(2'-metoxietil)-2-metil-6-cloro-cloroacetanilida
N-(2'-metoxietil)-2-metil-6-metoxi-cloroacetanilida.

20. Las cloroacetanilidas herbicidas que se han
citado aquí y otras de este tipo, así como su preparación,
están descritas en las declaraciones de patente alemanas
que se han mencionado antes.

25. En calidad de tiolcarbamatos que pueden emplear-
se como herbicidas, especialmente en el tratamiento previo
de las semillas con el nuevo éter oxímico, entran en con-
sideración los del tipo general



donde

5. R_4 significa un grupo alquílico inferior y R_5 y R_6 significan dos grupos alquílicos inferiores iguales, de 3 átomos de C por lo menos.

Como ejemplos cabe citar:

- el tiocarbamato de S-etil-N,N-dipropilo y
10. el tiocarbamato de S-etil-N,N-diisobutilo.

Otros ejemplos de tiolcarbamatos herbicidas utilizables pueden tomarse de las patentes norteamericanas 2.913.327, 3.037.853, 3.175.897, 3.185.720, 3.193.786 y 3.582.314.

15. La cantidad empleada de antídoto oscila entre más o menos 0,01 y más o menos 15 partes en peso por parte en peso de haloacetanilida o de tiolcarbamato. Se calcula de un caso a otro, o sea según la cloroacetanilida o el tiolcarbamato que se empleen, qué relación es la más apropiada en el aspecto de la acción más ideal para la planta de cultivo de que se trate.

20. Como ya se ha indicado al principio, para el empleo del nuevo antídoto de la fórmula I con materias activas herbicidas o mezclas de ellas de la clase de las cloroacetanilidas y/o los tiolcarbamatos entran en
25. cuenta diversos métodos y técnicas:

1) Desinsectación de las semillas

5. a) Desinsectación de las semillas con un antídoto formulado como polvo para aspersiones, por sacudimiento en un recipiente hasta la distribución homogénea por la superficie de las semillas (desinsectación en seco). Para ella se emplean alrededor de 10 a 500 g de antídoto (40 g a 2 kg de polvo para aspersiones) por 100 kg de semillas.

10. b) Desinsectación de las semillas con un concentrado emulgible del antídoto, por el método y con las cantidades indicados en a) (desinsectación húmeda).

15. c) Desinsectación por sumersión de las semillas en un caldo con 50 a 3200 ppm de antídoto durante 1 a 20 horas y secamiento consecutivo de las semillas (desinsectación por sumersión).

2) Aplicación a partir de mezcla en depósito

20. Se emplea una preparación líquida de una mezcla de antídoto y herbicida (relación mutua cuantitativa entre 10 : 1 y 1 : 10) con una cantidad de herbicida de 0,1 a 10 kg por hectárea. Esta mezcla en depósito se aplica preferentemente en preemergencia (antes o después de la siembra) o se deposita a 5 - 10 cm de profundidad en el terreno todavía sin sembrar.

3) Aplicación en el surco

5. Se introduce en los surcos sembrados, abiertos, el antídoto en forma de concentrado emulgible, polvo para aspersiones o granulado y después de cubrir los surcos se aplica en preemergencia el herbicida de la manera normal.

10. En principio, pues, el antídoto puede ser aplicado antes o después del herbicida o junto con él y su aplicación puede efectuarse a las semillas o al terreno, antes o después de la siembra, en preemergencia o, en ciertos casos, también en postemergencia después de brotadas las semillas.

15. Si el antídoto se aplica junto con el herbicida, esto se realiza utilizando un agente conforme a este invento que contenga el éter oxímico de la fórmula I y a lo menos un herbicida de la clase de las cloroacetanilidas y/o los tiolcarbamatos, junto a materias suplementarias como las de vehículo y/o agentes de distribución.

20. El procedimiento de este invento para combatir selectivamente las malas hierbas en las plantas de cultivo, especialmente en los mijos de la especie Sorghum y en el arroz, se caracteriza por tratarse las semillas de las plantas de cultivo o las superficies de cultivo destinadas a la siembra, sembradas o ya brotadas, al mismo tiempo o consecutivamente en cualquier orden de

25.

sucesión y en un intervalo de tiempo apropiado, de una parte con éter fenilglioxilonitril-2-oximo-cianometílico de la fórmula I, como antídoto protector de las plantas de cultivo o de las semillas de éstas, y de otra parte con una materia activa herbicida a lo menos, preferentemente del grupo de las cloroacetanilidas o/y los tiolcarbamatos.

Los agentes empleados para ello, que contienen herbicida y respectivamente antídoto solos o juntos, pueden hallarse en cualquier forma usual apropiada. Así, se los puede preparar de manera ya de sí conocida por mixtura-ción y molturación íntimas de la materia activa o las materias activas (incluido el antídoto) con materias de vehículo apropiadas y/o agentes de distribución apropiados, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes.

Las formas usuales de tales agentes son sólidas, como los agentes de espolvoreo, los agentes de esparcimiento y los granulados, o líquidas, como las soluciones y las dispersiones acuosas, o bien se trata de concentrados de materia activa dispersables en agua, como los polvos para aspersiones, los concentrados emulgibles o las pastas.

Además de la acción de "safener" del antídoto de la fórmula I conforme a este invento, se ha comprobado cierta contraacción antagonizante también sobre el efecto inhibidor del crecimiento que tienen ciertos reguladores

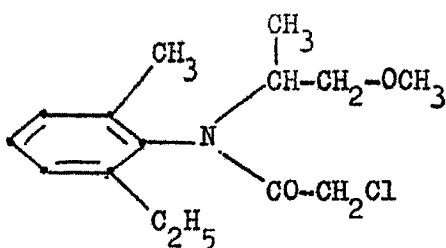
del crecimiento sobre las hierbas en la sobredosificación del inhibidor. Por otra parte, el compuesto de la fórmula I, empleado por sí solo, manifiesta acción estimulante de la germinación en ciertas semillas, como las de sorgo, arroz, etc.

5.

Para determinar la acción herbicida selectiva de un producto herbicida de punta, muy eficaz, de la serie de las cloroacetanilidas, solo y junto con el antídoto de la fórmula I conforme a este invento, se realizaron las pruebas siguientes, utilizando como materia activa herbicida la N-(3'-metoxi-propil-(2')]-2-metil-6-etil-cloroacetanilida (DOS 2.328.340) de la fórmula

10.

15.



(Substancia H)

1) Aplicación en preemergencia a partir de mezcla en depósito

20.

a) Después de la siembra

A partir de polvos formulados para aspersiones, se prepararon del herbicida (Substancia H) y el antídoto de la fórmula I conforme al invento (Substancia S) caldos generatrices acuosos (suspensiones), que se aplicaron, tanto por separado como en mezclas, en las concentraciones y las proporciones de mezcla que

25.

- se indican, inmediatamente después de la siembra de diversas variedades de mijo cultivado de la especie Sorghum hybridum (variedades "Funk", "Dekalb", "NK 222" y "DC 59") en macetas o semilleros puestos en el invernadero, a la superficie de tierra de los receptáculos sembrados. Luego se mantuvieron las macetas o los semilleros a 22-23° C, con perfecta irrigación, y al cabo de 15 días se evaluaron los resultados según la calificación siguiente:
5. en el invernadero, a la superficie de tierra de los receptáculos sembrados. Luego se mantuvieron las macetas o los semilleros a 22-23° C, con perfecta irrigación, y al cabo de 15 días se evaluaron los resultados según la calificación siguiente:
10. 9 = plantas indemnes (como las plantas testigos no tratadas)
1 = plantas completamente extintas
2 a 8 = grados intermedios de afectación.
- b) Antes de la siembra (PPI)
15. Se trató de la misma manera que en a) la tierra de las macetas y los semilleros con los caldos de las materias activas y sólo inmediatamente después se sembraron estos recipientes con semillas de la variedad "Funk" de mijo.
20. Los resultados están compendiados en la tabla que sigue.
- Los datos de concentración en kg/ha se hallan en la relación siguiente respecto a las otras unidades de medida:
25. $1 \text{ kg/ha} = 0,1 \text{ g/m}^2 = 2 \text{ mg por litro de tierra (dado que los semilleros y las macetas están llenos de tierra en 5 cm de profundidad)}$

Tabla I

Concentración de empleo en kg/ha		antes de la siembra			Clase de Sorghum hybridum después de la siembra											
		Funk b			Funk c			Dekalb			NK222			DC59		
H	S	H	H+S	S	H	H+S	S	H	H+S	S	H	H+S	S	H	H+S	S
2,0	4,0	1	9	9												
2,0	2,0	1	9	9												
4,0	16,0				1	8	9	1	8	9	1	9	9	2	9	9
4,0	8,0					6			6			6			6	
2,0	8,0				2	9	9	2	8	9	2	9	9	2	9	9
2,0	4,0					8	9		8	9		9	9		9	9

Se ve que los mijos cultivados quedan prácticamente indemnes con empleo de diversas proporciones de mezcla H : S y diversas concentraciones, mientras que con empleo del herbicida H solo resultan completamente aniquilados ya con concentraciones bajas.

5.

2) Desinsectación de las semillas (húmeda)

Se preparan concentrados emulgibles (líquidos) acuosos del antídoto de este invento y se tratan con ellos las semillas de mijo cultivado (50 g de semillas) por sacudimiento en un frasco. Las diversas concentraciones

10.

de antídoto se expresan en gramos de antídoto por 100 kg de semilla. Poco después de esta desinsectación se siembran las semillas en macetas o semilleros y luego se tratan de la manera ordinaria con caldos de aspersión

5. del herbicida H, en preemergencia y como se ha indicado en a). La evaluación de los resultados se efectúa a los 15 días de la aplicación del herbicida, según la misma calificación; los resultados están expuestos en la tabla que sigue.

10. Tabla II

Concentración de empleo

Substancia S Substancia H

Clase de Sorghum hybridum

15.	g/100 kg de semillas	Substancia S kg/ka	Funk			Dekalb			NK222			DC59		
			H	H+S	S	H	H+S	S	H	H+S	S	H	H+S	S
	150	4	1	8	8	1	5	9	1	5	8	2	5	8
20.	75	4		9	9		7	9		8	9		8	9
	37,5	4		9	9		3	9		6	9		7	9
	150	2	2	9		2	8		2	8		2	8	
25.	75	2		9			9			9			9	
	37,5	2		9			9			9			9	

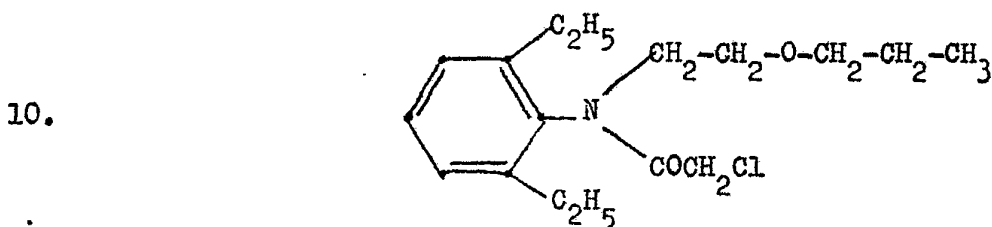
Se reconoce también aquí que con concentraciones bajas, pero suficientes para combatir las malas hierbas, de herbicida H, aún con cantidades de aplicación bajas de antídoto S, se consigue una preservación completa de los mijos cultivados. Con dosis de herbicida más altas los resultados son algo distintos según la variedad que se emplee de mijo de cultivo; para la variedad "Funk" alcanzan todavía el máximo.

Estos resultados extraordinarios han podido confirmarse también en los ensayos en el campo, en los cuales se notó que con la desinsectación de las semillas se logran efectos todavía mejores que con el método de la mezcla en depósito.

La acción antagónica del antídoto conforme a este invento no se extiende sin embargo a las malas hierbas principales que normalmente van asociadas a las plantas de cultivo, como, por ejemplo, Echinochloa, Setaria italica, Digitaria sanguinalis, etc. Estas malas hierbas son dañadas por los herbicidas empleados con tanta intensidad prácticamente como en ausencia del antídoto.

Tampoco los insecticidas, los fungicidas, etc. (como "Diazinon", "Captan", "Methoxychlor", etc.) pierden su acción por causa del antídoto; por consiguiente, tales insecticidas pueden emplearse conjuntamente en la desinsectación de las semillas.

Resultados de "safening" igualmente buenos que contra el herbicida H pueden lograrse con el éter oxímico de este invento también en el empleo de tiol-carbamatos y otras cloroacetanilidas, incluso sobre otros cultivos, como demuestra el ensayo siguiente con arroz empleando la N-[2-n-propiloxietil]-2,6-dietil-cloroacetanilida de la fórmula



como herbicida (K).

15. Se cría arroz en tierra muy húmeda hasta que las plantitas tienen 3 a 4 hojas. Luego se extraen de la tierra las plantitas y se limpian con agua las raíces para quitarles la tierra adherida. A continuación se sumergen las raíces durante 30 minutos en preparaciones acuosas que contienen 125, 32, 8 y 2 ppm (= partes de materia activa por 10⁶ partes de la "solución") del antidoto éter fenilglioxilonitril-2-oximo-cianometílico.

20. Las plantas de arroz así tratadas se plantan luego en tierra en recipientes de 12 cm x 8 cm de superficie y 15 cm de profundidad (96 cm² de superficie de tierra y 1,44 litros de volumen de tierra por recipiente).

25. A continuación se ajusta el nivel del agua a 2 cm. Al cabo de 10 días se riega con un caldo al 0,4 % del herbicida K

N-(2'-n-propiloxietil)-2,6-dietil-N-cloroacetanilida⁷,
y ello con una cantidad de caldo de 500 litros por hec-
tárea o 2 kg/ha (=0,5 cm³ de caldo por recipiente).

5. La aspersión se efectúa sobre las hojas de
las plantas de arroz y en el agua.

A los 20 días del tratamiento con el herbicida
se evalúa el ensayo.

10. La calificación se realiza con la misma escala
que en el ensayo con el mijo (9 = estado normal; 1 = plan-
ta completamente extinta).

Los resultados se exponen en la tabla que sigue.

Conc. de herbi- cida K	Conc. de anti- doto S	Toxicidad sobre el arroz		
		K (solo)	K+S	S (solo)
15. 2 kg/ha	125 ppm	4	8	9
2 kg/ha	32 ppm	4	7	9
2 kg/ha	8 ppm	4	8	9
2 kg/ha	2 ppm	4	8	9

= . =

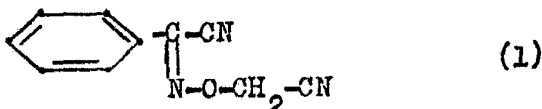
N O T A

20. Descrito el objeto del presente invento, se decla-
ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones
con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 11458/75 del
4.9.75.

REIVINDICACIONES

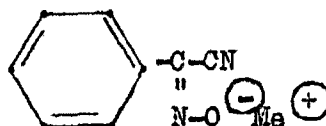
1. Procedimiento para la preparación de éter fenilglioxilonitrilo-2-oximo-cianometílico de la fórmula I

5.



caracterizado por hacerse reaccionar una sal de la fenilglioxilonitril-2-oxima de fórmula

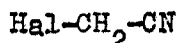
10.



en la cual Me⁺ significa un ion de metal alcalino, el equivalente de un ion de metal alcalinotérreo ó un ion

15.

amonio cuaternario, en medio disolvente inerte, bajo presión normal y a temperatura entre la ambiente y la de ebullición de la mezcla de reacción, con un haloacetnitrilo de la fórmula



20.

en la que Hal significa halógeno.

2. Procedimiento para la preparación de éter fenilglioxilonitril-2-oximo-cianometílico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 22 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

Madrid, a 3 Septiembre de 1976

p. a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSE F. NIETO