



19	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	c 452.591		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			21-10-76		

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		Sho 50-126 321	22 de octubre de 1.975		Japón

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO4F/A01N		

64	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para preparar ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

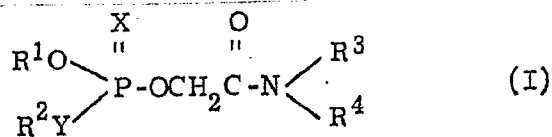
72	INVENTOR (ES)
	Masahiro Aya, Junichi Saito, Toyohiko kume, Kazuomi Yasui.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

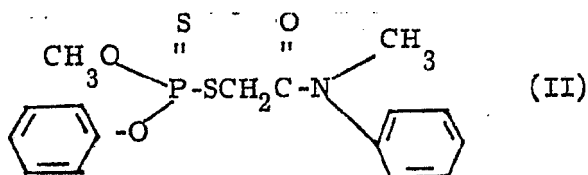


La invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos, útiles para combatir malezas, de fórmula



5 en la que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo de bajo peso molecular, un grupo ciclohexilo o un grupo fenilo, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son grupos alquilo de bajo peso molecular, R<sup>4</sup> es un grupo ciclohexilo o un grupo fenilo y X e Y son oxígeno o azufre.

10 Por la patente norteamericana No. 3.385.689, por ejemplo, es conocido un compuesto de fórmula



con efecto herbicida.

15 Se ha encontrado ahora un procedimiento para preparar ésteres O-(aminocarbonilmetílicos N,N-sustituídos de ácidos fosfóricos de fórmula (I), que tienen un efecto herbicida excelente, particularmente contra malezas que crecen en arrozales, tales como por ejemplo malezas gramíneas, de hojas anchas y perennes, siendo este efecto selectivo y no teniendo los mencionados compuestos ninguna fitotoxicidad para plantas cultivadas, por ejemplo  
20 arroz porotos de soya, remolachas azucareras, algodón.

Los compuestos de fórmula (I) obtenidos mediante el procedimiento de la invención tienen un excelente efecto herbicida en el tratamiento de malezas en arrozales, tanto antes como después de la germinación de las semillas de las malezas.

25 Los compuestos obtenidos según el procedimiento de la invención no tienen ninguna fitotoxicidad para plantas de

arroz, a diferencia de PCP, NIP (éter 2,4-diclorofenil-4'-nitrofenílico) u otras sustancias hasta ahora a menudo aplicadas como herbicidas en arrozales; a pesar de ello son sumamente eficaces para combatir las malezas.

5 Los compuestos obtenidos según el procedimiento de la invención superan ampliamente a los compuestos convencionales y a compuestos de una constitución análoga de fórmula (II), en virtud de que, en la aplicación tanto antes como después de la germinación de las semillas de las malezas, tienen un excelente efecto herbicida selectivo.

10 Los compuestos obtenidos según el procedimiento de la invención cuando son aplicados en cantidades grandes, es decir, de 6 a 30 kg de sustancia activa por hectárea, tienen un excelente efecto herbicida no selectivo, mientras que en la aplicación en cantidades pequeñas, es decir de 0,1 a 6 kg de sustancia activa por hectárea, tienen un excelente efecto herbicida selectivo, como "malezas" se entienden aquí todas las plantas indeseadas que crecen en campos de producción de plantas cultivadas y no cultivadas.

20 Los compuestos obtenidos según el procedimiento de la invención muestran un excelente efecto herbicida selectivo cuando son aplicados en cantidades apropiadas, por ejemplo de 0,1 a 6 kg de sustancia activa por hectárea, como antes se ha mencionado. Son particularmente bien apropiados para el empleo en arrozales y, sin dañar las plantas de arroz, puede ser aplicados con buen efecto contra las siguientes malezas: Malezas dicotiledóneas: *Rotala indica* Koehne, *Lindernia pyxidaria* L. y *Polygonum* sp. Malezas monocotiledóneas: *Echinochloa crus-galli* Beauv, var, *Monochoria vaginalis* Presl, *Eleocharis acicularis* L., *Cyperus* sp., *Sagittaria pygmaea* Mig, *Potamogeton distinctus* A.Benn., y *Alisma canaliculatum* A.Br. a Bouché.

30 Las malezas arriba indicadas son ejemplos típicos. pero la aplicación de las sustancias activas según el invento no está limitada a estas plantas. Las sustancias activas pueden ser empleadas también para otras malezas de esta clase.



En el esquema de reacción arriba citado,  $R^1$

significa un radical alquilo de bajo peso molecular, tal como metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, sec- o ter-butilo, ciclohexilo o fenilo,  $R^2$  y  $R^3$  representan los grupos alquilo de bajo peso molecular citados para  $R^1$ , y  $M^1$  significa hidrógeno o álcali, tal como sodio y potasio.

5

Como ejemplos de los cloruros de fosforilos de

fórmula (III) sean mencionados:

cloruro de O,O-dietiltionofosforilo,

cloruro de QO-di-n-propilfosforilo,

10

cloruro de O,O-di-n-butilfosforilo,

cloruro de O-fenil-O-etilfosforilo,

cloruro de O-fenil-O-etiltionofosforilo,

cloruro de O-fenil-O-n-propilfosforilo,

cloruro de O-fenil-O-n-butilfosforilo,

15

cloruro de O-etil-S-n-propiltiofosforilo,

cloruro de O-n-butil-S-metiltiofosforilo o

cloruro de O-ciclohexil-S-metiltiofosforilo o similares.

Ejemplos de las amidas del ácido glicólico de

fórmula (IV) o sus sales son:

20

N-metilanilida del ácido glicólico,

N-etilanilida del ácido glicólico,

N-isopropilanilida del ácido glicólico,

N-metil-N-ciclohexilamida de ácido glicólico o

25

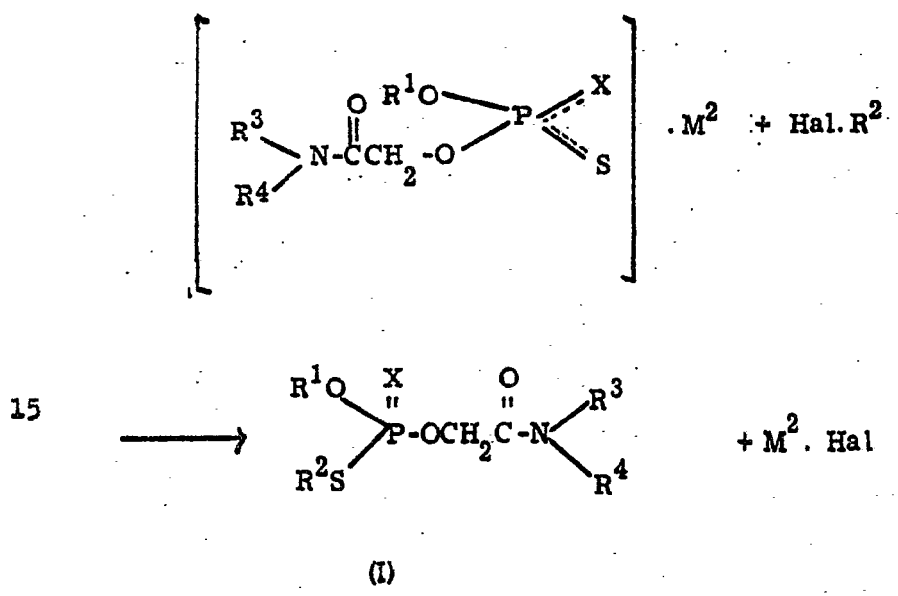
sus sales potásicas o sódicas.



pureza, haciendo reaccionar las amidas del ácido glicólico en forma de sus sales, preferiblemente las sales de metales alcalinos de la correspondiente amida del ácido glicólico, como monoclóruo diéster del ácido fosfórico.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser llevado a cabo dentro de un margen amplio de temperaturas. Por lo general, se realiza el procedimiento a temperaturas entre -20°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, preferiblemente entre 0 y 100°C. Es recomendable realizar el procedimiento a la presión normal; 10 sin embargo, se lo puede llevar a cabo a una presión mayor o menor .

Los ésteres de ácidos tiofosfóricos aplicables como sustancias activas según el invento, pueden ser producidos también según el siguiente esquema de reacción (para el caso de Y = S):



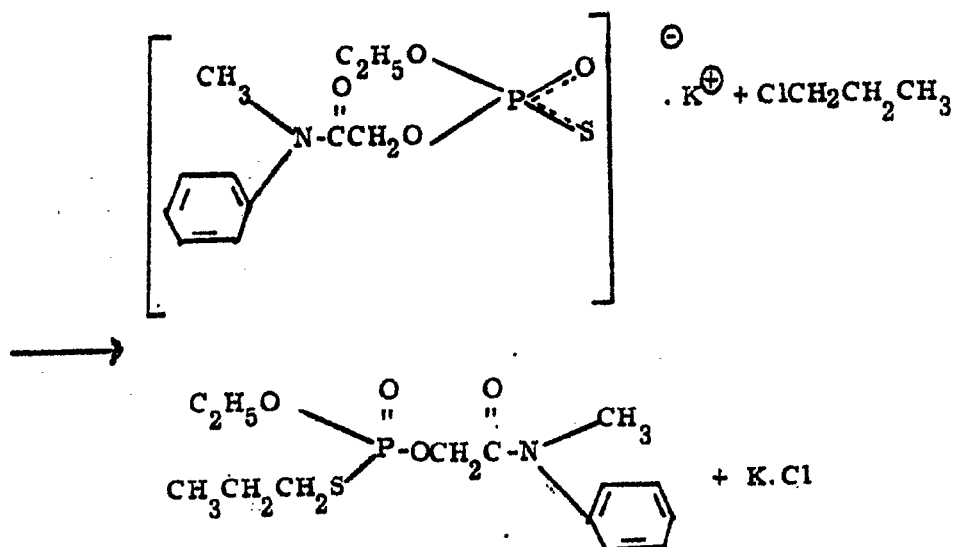
en cuyas fórmulas

$R^1, R^2, R^3, R^4$  y  $X$  tienen los significados indicados para la fórmula (I),

$M^2$  representa un metal alcalino o amonio y

5 Hal representa halógeno.

El procedimiento es explicado más detalladamente en base al siguiente ejemplo de realización:



10

En el precitado esquema de reacción,  $M^2$  significa un álcali, tal como potasio o sodio o un grupo amonio, y Hal un halógeno, tal como cloro o bromo.

15

Ejemplos de tiosulfatos de la fórmula (V) son O-etil-O-(N-metil-anilincarbonilmetil)-, O-n-butil-O-(N-metil-anilincarbonilmetil)- y O-ciclohexil-O-(N-metil-anilincarbonilmetil)-tiosulfatos de potasio, sodio o amonio.

Como ejemplos de los halogenuros de fórmula (VI) sean mencionados: cloruro de metilo, bromuro de metilo, cloruro

de n-propilo y bromuro de n-propilo.

En la producción de los compuestos según la invención pueden aplicarse los disolventes y diluyentes precedentemente citados .

5 Si los compuestos de acuerdo con la invención son aplicados como agentes herbicidas, pueden ser empleados directamente diluídos con agua o pueden ser elaborados en una preparación mediante una sustancia química auxiliar usual en la agricultura según un procedimiento generalmente usado para la obtención de productos químicos agrícolas. Estas preparaciones pueden ser aplicadas como tales  
10 o previa dilución con agua hasta la concentración deseada.

Como "sustancias químicas auxiliares usuales en la agricultura" han de entenderse aquí todos los disolventes y/o diluyentes usuales (cargas o vehículos en polvo). Estas sustancias auxiliares son empleadas para aplicar la sustancia activa a las malezas o  
15 su ambiente de vida.

Además pueden aplicarse diversos agentes tensioactivos y/o materiales orgánicos, tales como p. ej. agentes estabilizadores, difusores (adhesivos), impelentes y agentes sinérgicos o similares. Los mismos son aplicados para conservar, aumentar y acelerar el efecto de las sustancias activas según el invento.  
20

Como ejemplos de disolventes pueden mencionarse: agua, disolventes orgánicos, tales como p. ej. hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, tales como n-hexano, nafta industrial, tal como éter de petróleo o nafta soluble; fracciones de petróleo , tales como  
25

parafina, kerosén, aceite ligero, mediano y pesado; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno y naftas aromáticas; hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloruro de etileno, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, dibromuro de etileno y clorobenceno; alcoholes, tales como p. ej. alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico y etilenglicol; éteres, tales como p. ej. éter etílico, óxido de etileno y dioxano; éteres alcohólicos, tales como p. ej. etilenglicol monometiléter; cetonas, tales como p. ej. acetona e isoforona; ésteres, tales como p. ej. acetato de etilo y acetato de amilo; amidas, tales como p. ej. dimetilformamida y dimetilacetamida, y sulfóxidos, tales como sulfóxido de dimetilo.

Ejemplos de diluyentes (cargas o vehículos en polvo) son polvos vegetales, polvos minerales, arcillas, tales como caolín, montmorillonita y attapulguita; talco; pirofilita, mica; yeso; calcita; vermiculita; dolomita; apatita, cales apagadas; cal de magnesio; tierra silícea; sales inorgánicas, tales como carbonato de calcio; azufre; piedra pómez; polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso y óxido de aluminio sintético; y resinas sintéticas, tales como resina fenólica, resina de urea y resina de cloruro de vinilo.

Como ejemplos de agentes tensioactivos sean mencionados los tensioactivos aniónicos, p. ej. ésteres de ácidos alquil-sulfúricos, tales como sulfato de laurilo y sodio; ácidos arilsulfónicos, tales como p. ej. alquilarilosulfonato y alquilnaftalenosulfonato de sodio; los tensioactivos catiónicos, tales como p. ej. alquilaminas, tales como laurilamina, cloruro de esteariltrimetilamonio y cloruro de alquildimetil-

bencilamonio; alquilaminas polioxietilenadas, los tensioactivos no iónicos, p. ej. éteres polioxietilenglicólicos, tales como el polioxietilenoalquilaril-éter y el polioxietilenoalquilfeniléter; ésteres polioxietilenglicólicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos; ésteres de alcoholes polivalentes, tales como monolaurato de sorbitán polioxietilenado y los tensioactivos anfóteros.

Ejemplos de materias primas orgánicas son agentes estabilizadores, difusores (adhesivos), tales como p. ej. jabones agrícolas, cal de caseína, alginato de sodio, alcohol polivinílico (PVA), agentes de remojo, resina de cumarona o de indeno y éter polivinilbutilico; agentes impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados (Freón); agentes de fumigación, tales como nitrito, polvo de zinc y dicianidamida; agentes formadores de oxígeno, tales como perclorato y dicromato; agentes reductores de la fitotoxicidad, tales como p. ej. sulfato de zinc, cloruro de hierro y sulfato de cobre; agentes prolongadores de efecto, tales como terfenilo clorado; estabilizadores de dispersión, tales como caseína, tragacanto, carboximetilcelulosa (CMC) y alcohol polivinílico (PVA), así como agentes sinérgicos y similares.

Los compuestos según la invención pueden ser elaborados según diversos procedimientos usuales en la preparación de productos químicos para la agricultura.

Pueden ser elaborados en preparados líquidos, tales como p. ej. concentrados emulsionables, en polvos mojables, pastillas, polvos hidrosolubles, suspensiones y soluciones, polvos secos,

polvos granulados, preparados de fumigación, granulados, aerosoles y agentes de apresto.

Las composiciones herbicidas pueden contener las sustancias activas arriba indicadas en cantidades de 0,1 a 95 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 90 % en peso .

En la aplicación práctica de los preparados precedentemente indicados y de las preparaciones listas para el uso, el contenido de sustancia activa generalmente está dentro de un margen de 0,01 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,05 a 10 % en peso.

El contenido de sustancia activa depende del tipo y de la forma de aplicación del preparado, de la finalidad, del tiempo y del lugar de la aplicación y de las condiciones de crecimiento de las malezas.

Según la necesidad los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser aplicados también conjuntamente con otros productos químicos agrícolas, tales como p. ej. insecticidas, fungicidas, acaricidas, nematocidas, agentes antivirósicos, herbicidas, reguladores del crecimiento de plantas y sustancias de cebo, tales como p. ej. ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos, carbamatos, ditio- o tiolcarbamatos, compuestos orgánicos clorados, dinitro-compuestos, compuestos orgánicos de azufre u organometálicos, antibióticos, éteres difenólicos substituídos, derivados de la úrea y derivados de la triazina y/o fertilizantes.

Las preparaciones listas para el uso u otras que contienen las sustancias activas según el invento, pueden ser apli-

5      cadas según los procedimientos usuales para el empleo de productos  
químicos en la agricultura; p. ej. en el caso de preparaciones líquidas,  
por rociado, pulverización, nebulización y espolvoreo, o en forma  
de granulados, por tratamiento de las superficies del agua, riego, fu-  
migación, tratamiento del suelo, tal como recubrimiento, aplicación de  
tiras, recubrimiento con polvo, recubrimiento y finalmente por inmer-  
sión. Pueden ser aplicadas también según el procedimiento de volumen  
ultrabajo que permite un contenido de sustancia activa de 95 a 100 %.

10      La sustancia activa es aplicada en cantidades  
aproximadas de 0,1 a 10 kg por hectárea, preferiblemente de aproxima-  
damente 0,3 a aproximadamente 6 kg por hectárea. Según la necesidad  
sin embargo, se pueden exceder o quedar debajo de estas cantidades.

15      Constituye el objeto de la presente invención tam-  
bién la provisión de composiciones herbicidas que contienen los com-  
puestos de fórmula (I) como sustancia activa, un disolvente o un dilu-  
yente (carga o vehículo en polvo) y/o un agente tensioactivo y eventual-  
mente materias primas orgánicas.

20      Un objeto ulterior de la invención es la aplicación  
de los herbicidas, según la cual los compuestos de fórmula (I) sales o  
mezclados con el disolvente o el diluyente (carga o vehículo en polvo)  
y/o con el agente tensioactivo y con las materias primas orgánicas even-  
tualmente presentes, se hacen actuar sobre las malezas o su ambiente  
de vida.

25      La invención es explicada más detalladamente en  
base a los siguientes ejemplos que de ninguna manera son limitativos.

Ejemplo 1 (polvo mojable).

5 15 partes del compuesto No. 6 según la invención, 80 partes de una mezcla de tierra de infusorios y caolín (proporción 5:1) y 5 partes de un emulsionante, (polioxietilenaquilfenil-éter) son molidas a polvo mojable que es diluído con agua y aplicado a las malezas y/o su ambiente de vida.

Ejemplo 2. (concentrado emulsionable)

10 30 partes del compuesto No. 11 según la invención, 30 partes de xileno, 30 partes de metilnaftaleno y 10 partes de polioxietilenaquilfenil-éter, son mezcladas bajo agitación y transformadas en un concentrado emulsionable que, diluído con agua, es rociado sobre las malezas y/o su ambiente de vida.

Ejemplo 3. (polvo seco)

15 2 partes del compuesto No. 4 según la invención y 98 partes de una mezcla de talco y arcilla (proporción 1:3) son molidas a polvo; el polvo seco así preparado es aplicado a las malezas y/o su ambiente de vida.

Ejemplo 4 (polvo seco)

20 1,5 partes del compuesto No. 13 según la invención, 0,5 partes de fosfato de isopropilo e hidrógeno (PAP) y 98 partes de una mezcla de talco y arcilla (proporción 1:3) son molidas a polvo; el polvo seco formado es aplicado a las malezas y/o su ambiente de vida.

Ejemplo 5 (granulado)

25 25 partes de agua son agregadas a una mezcla

de 10 partes del compuesto No. 10 según la invención, de 10 partes de bentonita y de 78 partes de una mezcla de talco y arcilla (proporción 1:3) y de 2 partes de ligninsulfonato.

La mezcla formada es bien comprimida y, mediante una granuladora de extrusión, es transformada en un granulado de partículas finas que pasan por una abertura de malla de 0,83 a 0,37 mm) y es secada a 40-50°C; el granulado así obtenido es pulverizado sobre las malezas y/o su ambiente de vida.

Ejemplo 6 (granulado)

95 partes de partículas de arcilla con una distribución de tamaños de grano de 0,2 a 2 mm son introducidas en una mezcladora rotativa, y 5 partes del compuesto No. 12 según la invención disueltas en un disolvente orgánico son rociadas sobre las partículas de arcilla en la mezcladora en rotación. El producto formado es homogeneizado y secado a 40-50°C y el granulado así producido es aplicado a las malezas y/o su ambiente de vida.

Ejemplo 7 (preparado aceitoso)

0,5 partes del compuesto No. 3 según la invención, 20 partes de un compuesto aromático de elevado punto de ebullición y 79,5 partes de kerosén son transformadas bajo agitación en un preparado aceitoso que fué aplicado a las malezas y/o su ambiente de vida.

De una comparación entre sustancias activas de la misma clase conocidas de la literatura y las sustancias activas según el invento, resulta que las sustancias activas según el invento

son de un efecto substancialmente mejorado, pero muestran una menor toxicidad para animales de sangre caliente y, por esto, son de gran valor práctico.

5 El efecto excelente de las sustancias activas según el invento se deduce de los resultados de los ejemplos de aplicación de las sustancias activas para combatir malezas ocurrentes en arrozales a continuación indicados.

Ejemplo 8

10 Tratamiento del agua antes de la germinación de las semillas de malezas de arrozales en campos inundados (ensayo en macetas).

Preparación de la composición de sustancia activa:

Vehículo: 5 partes en peso de acetona.

15 Emulsionante: 1 parte en peso de éter benciloxi poliglicol-éter

Con 1 parte en peso de la sustancia activa, con el vehículo y con el emulsionante en las cantidades arriba indicadas y con agua, se prepara la composición de sustancia activa que entonces se diluye con agua.

20 Procedimiento de ensayo:

Unas macetas de Wagner (1/5000 de área) fueron llenadas con tierra de un arrozal. Entonces se plantaron en cada maceta 2 plantas de arroz (variedad Kinmaze) en el estado de desarrollo de 2 a 3 hojas (de aproximadamente 10 cm de altura). Subsiguientemente se introdu-  
25 jeron las semillas de Echinochloa crus-galli, Cyperus sp. y Eleocharis

acicularis y de malezas de hojas anchas en cada maceta que se mantuv  
mojada. A los dos días de la plantación, cada maceta es sumergida  
en 3 cm debajo del nivel de agua. Entonces se aplica el compuesto se-  
gún la invención en forma de un concentrado emulsionable en la canti-  
5 dad indicada en la Tabla 1. Después del tratamiento, durante dos días ,  
de cada maceta se quitan 2 a 3 cm del agua, luego vuelven a inundarse  
las macetas a una profundidad de 3 cm debajo del nivel del agua. A  
las cuatro semanas del tratamiento con los productos químicos, se  
evalúan el efecto herbicida de la sustancia activa y su fitotoxicidad pa-  
10 ra las plantas de arroz según la siguiente escala.

En comparación con el área testigo no trata-  
da, el efecto de la sustancia activa según la invención es evaluado  
como sigue:

	grado de destrucción:
15	más de un 95 %
5	más de un 95 %
4	más de un 80 %
3	más de un 50 %
2	más de un 30 %
20	1 más de un 10 %
0	0 menos de un 10 %

En comparación con el área testigo no tratada, la fitotoxicidad  
para plantas de arroz es evaluada como sigue:

	5	más de un 90 % (daño total)
25	4	más de un 50 %
	3	más de un 30 %
	2	menos de un 30 %
	1	menos de un 10 %
	0	0 % (ninguna fitotoxicidad)

Los resultados de los ensayos pueden

verse en la Tabla 1.

T A B L A 1.-

Resultados de los ensayos con el tratamiento del agua antes de la germinación de las semillas de malezas en arrozales inundados

Compu- to No.	cantidad de substan- cia activa por unidad de superficie	E F E C T O			fitotoxici- dad plantas de arroz	
		Echinochloa crus-galli	Eleocharis acicularis	Cyperus sp.		malezas de hojas anchas
1	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	5	5	0
2	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	5	4	0
3	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	5	5	0
4	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	4	0
	1	5	4	5	4	0
5	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	5	4	0
6	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	5	5	0

Los resultados de los ensayos pueden

verse en la Tabla 1.

TABLA 1.-

Resultados de los ensayos con el tratamiento del agua antes de la germinación de las malezas en arrozales inundados

Compuesto No.	cantidad de sustancia activa por unidad de superficie	EFECTO		
		Echinochloa crus-galli	Eleocharis acicularis	Cyperus sp.
1	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
2	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
3	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
4	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	4	5
5	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
6	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5

: la germinación de las semillas de

Cyperus sp.	malezas de hojas anchas	fitotoxicidad plantas de arroz
5	5	0
5	5	0
5	5	0
5	5	0
5	5	0
5	5	0
5	4	0
5	5	0
5	5	0
5	5	0
5	5	0
5	4	0
5	5	0
5	5	0
5	5	0

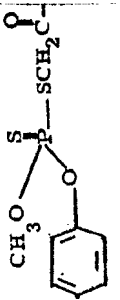
TABLA 1. (Continuación)

Resultados de los ensayos con el tratamiento del agua antes de la sembradura y la desinfección de las semillas de malezas en arrozales inundados

Compuesto no.	Cantidad de substancia activa por unidad de superficie	E F E C T O			fitotoxicidad	
		Echinochloa crus-galli	Eleocharis acicularis sp.	Cyperus sp.	Malezas de hojas anchas	Plantas de arroz
7	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	5	4	0
8	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	4	0
	1	5	4	5	4	0
9	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	5	4	0
10	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	5	4	0
11	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	5	4	0
12	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	5	5	0
13	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	5	5	0
(II) compuesto de comparación	4	5	5	5	5	4
	2	5	5	5	4	3
	1	3	3	3	2	1

Notas:

- 1) Los números de los compuestos en la tabla precedente corresponden a los números indicados en los siguientes ejemplos de preparación y en la Tabla 3.
- 2) Malezas de hojas anchas son: Monochoria vaginalis Presl, Rotalica indica Koehne, Lindernia pyxidaria L. o similares.
- 3) (II) como compuesto de comparación se aplicó el compuesto dado conocer en la Patente norteamericana No. 3.385.689 de fórmula



(II)

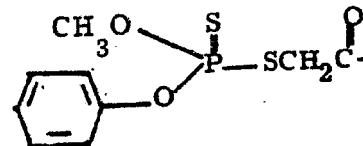
TABLA 1. (Continuación)

Resultados de los ensayos con el tratamiento del agua antes de la germinación de malezas en arrozales inundados

Compuesto no.	Cantidad de sustancia activa por unidad de superficie	E F E C T O		
		Echinochloa crus-galli	Eleocharis acicularis	Cyperus sp.
7	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
8	4	5	5	5
	2	5	4	5
	1	5	5	5
9	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
10	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
11	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
12	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
13	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
(II) compuesto de comparación	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	3	3	3

Notas:

- 1) Los números de los compuestos en la tabla precedente corresponden a los siguientes ejemplos de preparación y en la Tabla 3.
- 2) Malezas de hojas anchas son : Monochoria vaginalis Presl, Rotala indica
- 3) (II) como compuesto de comparación se aplicó el compuesto dado de fórmula



uación

minac

us

en a k

indio cono





Ejemplo 9.

Tratamiento del agua después de la germinación de las semillas de malezas de arrozales en campos inundados (Ensayo en macetas).

5 Procedimiento de ensayo.

Unas macetas de Wagner (1/5000 de un área) se llenaron con tierra de un arrozal. Entonces en cada maceta se plantaron 2 plantas de arroz (variedad Kinmaze) en el estado de desarrollo de 2 a 3 hojas (aproximadamente 10 cm de altura). Además se introdujeron en las macetas las semillas de *Echinochloa crus-galli*, *Cyperus sp.*, malezas de hojas anchas y *Eleocharis acicularis* L. y se mantuvieron las macetas con ambiente mojado. A aproximadamente 8 a 9 días de la siembra de las semillas de malezas, cuando la *Echinochloa crus-galli* había alcanzado el estado de desarrollo de 2 hojas (a unos 7 a 8 días de la inoculación), la sustancia activa según el invento fué aplicada a las macetas en la cantidad indicada en la Tabla 2. Al tiempo del tratamiento las macetas se mantuvieron a una profundidad de 6 cm debajo del nivel del agua.

Después de este tratamiento, se dejaron escurrir de las macetas durante dos días cada vez 2 a 8 cm de agua, luego se las volvió a inundar a una profundidad de 3 cm debajo del nivel del agua. A las cuatro semanas del tratamiento con los productos químicos, se evaluaron el efecto herbicida y la fitotoxicidad para las plantas de arroz según las escalas indicadas en el Ejemplo 1. Los resultados de los ensayos pueden verse en la Tabla 2.

T A B L A 2.

Tratamiento del agua después de la germinación de las semillas de malezas en campos inundados

Com- puesto No.	cantidad de sustancia activa por unidad de superficie kg/ha	E F E C T O			fitotoxicidad plantas de arroz
		Echinochloa crus-galli	Eleocharis acicularis	Cyperus sp.	
1	4	5	5	5	0
2	5	5	5	5	0
1	5	5	5	5	0
4	5	5	5	5	0
2	5	5	5	5	0
1	5	5	4	5	0
12	4	5	5	5	0
2	5	5	5	5	0
1	5	5	4	5	0
(ii) compes- to de com- paración	4 2 1	5 3 1	5 3 2	5 4 3	4 2 0

TABLA 2.

Tratamiento del agua después de la germinación de las semillas de ma

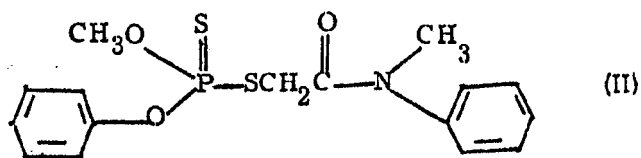
Com- puesto No.	cantidad de sustancia activa por unidad de superficie kg/ha	E F E C T O			ma hoj
		Echinochloa crus-galli	Eleocharis acicularis	Cyperus sp.	
1	4	5	5	5	
	2	5	5	5	
	1	5	5	5	
3	4	5	5	5	
	2	5	5	5	
	1	5	4	5	
12	4	5	5	5	
	2	5	5	5	
	1	5	4	5	
(II)					
compues- to de com- paración	4 2 1	5 3 1	5 3 2	5 4 3	

de malezas en campos inundados

malezas de hojas anchas	fitotoxicidad plantas de arroz
5	0
5	0
5	0
5	0
5	0
4	0
5	0
5	0
4	0
4	4
2	2
1	0

Notas:

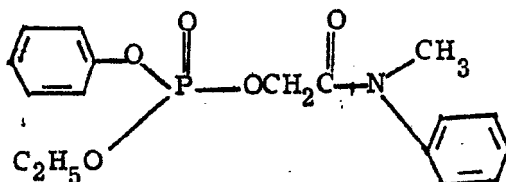
- 1) Los números de los compuestos en la tabla precedente corresponden a los números indicados en los siguientes ejemplos de preparación y en la Tabla 3.
- 5 2) Malezas de hojas anchas son: *Monocharia vaginalis* Presl, *Rotala indica* Koehne, *Lindernia Pyxidaria* L. o similares.
- 3) (II) como compuesto de comparación se aplicó el compuesto dado a conocer en la Patente norte-americana No. 3.385.689 de fórmula



10

El procedimiento para la producción de los compuestos según la invención es explicado más detalladamente en base a los siguientes ejemplos de preparación.

Ejemplo de preparación 1.



15

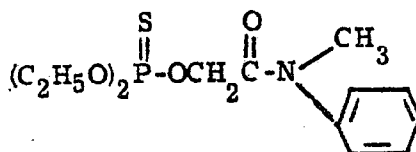
Compuesto No. 1.

Una solución de 4,6 g (0,02 moles) de cloruro de O-fenil-O-etilfosforilo, 3,3g (0,02 moles) de N-metil-anilida del ácido glicólico y 20 ml de tolueno, es mantenida a una

temperatura de 20 a 30°C. Entonces la solución es agitada bajo adición de 2,1 g (0,02 moles) de trietilamina durante una hora. Luego es agitada durante una hora a 50-60°C y durante otra hora a 80°C. Terminada la reacción, la mezcla de reacción es enfriada hasta la temperatura ambiente y lavada con agua, con ácido clorhídrico diluido, con una solución acuosa de hidróxido de potasio al 5 % y con agua; la capa orgánica es separada y deshidratada con sulfato de sodio anhidro. Después de la destilación del tolueno se obtienen, como producto final, 5,4 g de fosfato O-fenil-O-etil-O-(N-metil-anilincarbonilmetílico).  
n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5362.

Ejemplo de preparación 2.

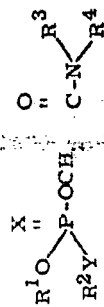
0,96 g (0,02 moles) de un hidruro de sodio oleoso al 50 % son agregados a una mezcla consistente en 3,77 g (0,02 moles) de cloruro de O,O-dietil-tionofosforilo, 3,3 g (0,02 moles) de N-metilanilida del ácido glicólico y 20 ml de tetrahydrofurano; la solución formada es agitada durante 6 horas a 40-45°C. Después de la realización del procedimiento descrito en el Ejemplo de preparación 1, se obtienen como producto final 3,3 g de tioato fosfórico de O,O-dietil-O-(N-metil-anilincarbonilmetilo).  
n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5305.

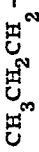



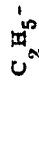



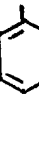

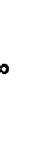



Compuesto No. 2.







TAB. A 3.

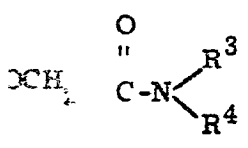







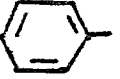
Compuesto No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
4		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -		0	0	1.4875
5		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -		0	0	1.4822
6		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -		S	0	1.5617
7		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -		0	0	1.5360
8		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -CH-   CH <sub>3</sub>		0	0	1.5330
9		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -		0	0	1.5161

T A B L A 3.

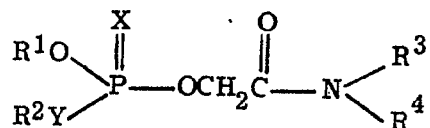
Compuesto No.	$  \begin{array}{c}  \text{R}^1\text{O} \quad \text{X} \\  \quad \quad \quad \parallel \\  \text{R}^2\text{Y} \quad \text{P-OCH}_2 \\  \quad \quad \quad \diagdown  \end{array}  $			$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{C-N}  \end{array}  $
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	
4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH	
5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH	
6		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C	
7		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub>	
8		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH	
9		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	C	

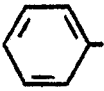
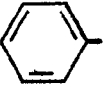

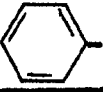
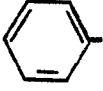
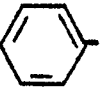
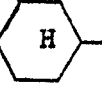
AB A 3.



R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
CH <sub>3</sub> -		0	0	1.4875
CH <sub>3</sub> -		0	0	1.4822
CH <sub>3</sub> -		S	0	1.5617
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -		0	0	1.5360
CH <sub>3</sub> -CH-   CH <sub>3</sub>		0	0	1.5330
CH <sub>3</sub> -		0	0	1.5161

T A B L A 3. (Continuación)

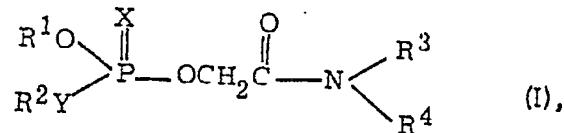


Compues to No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
10		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -		O	O	1,5274
11		CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -		O	S	1,5382
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -		O	S	1,5322
13		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> -		O	O	1,5134

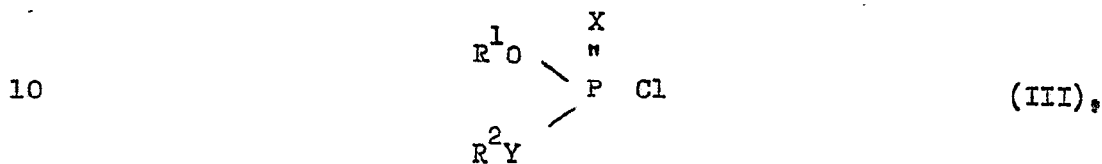
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

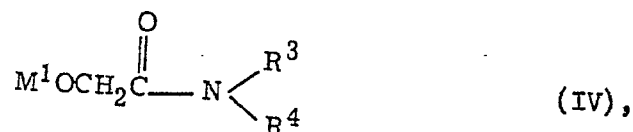
1.- Procedimiento para preparar ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos, de fórmula



5 en la que  $\text{R}^1$  es un grupo alquilo de bajo peso molecular, un grupo ciclohexilo o un grupo fenilo,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son grupos alquilo de bajo peso molecular,  $\text{R}^4$  es un grupo ciclohexilo o un grupo fenilo y X e Y son oxígeno o azufre; caracterizado porque un cloruro de fosforilo de fórmula:



en la cual  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , X e Y tienen los significados indicados, se hace reaccionar con una amida del ácido glicólico de fórmula:



15 en la cual  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  tienen los significados indicados y  $\text{M}^1$  representa hidrógeno o un metal alcalino; en caso dado en presencia de un disolvente o diluyente inerte y en caso dado en presencia de un agente ligador de ácido, a temperaturas entre  $-20^\circ\text{C}$ , y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, con  
20 preferencia entre 0 y  $100^\circ\text{C}$ .

2.- Procedimiento para preparar ésteres or-

gánicos de ácidos fosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 26 ABR. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GONZÁLEZ ACEROS Y FERNÁNDEZ  
p. p. Eduardo L. Costa Fernández

