

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑫ 452.592	
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
	⑭ 21-10-76	

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO		
Sho 50-126 322	22 de Octubre de 1.975	Japón

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑤② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COYF/AOIN	

④④ TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES ORGANICOS DE ACIDOS FOSFORICOS.

⑦① SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana

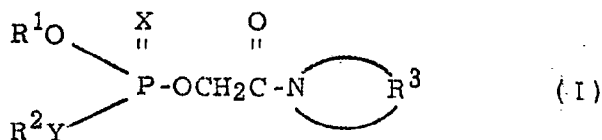
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

⑦② INVENTOR (ES)
MASAHIRO AYA, JUNICHI SAITO, TOYOHICO KUME, KAZUOMI YASUI

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

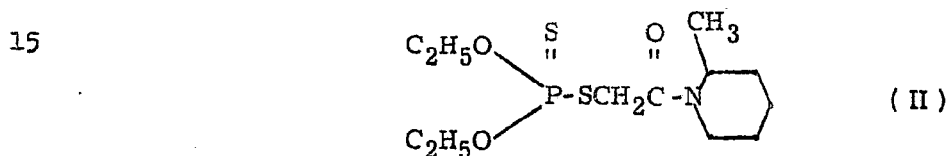
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones herbicidas, a base de nuevos ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos, útiles en la lucha contra las malezas. Particularmente se refiere a composiciones herbicidas que contienen, como sustancia activa, un éster orgánico de ácido fosfórico de fórmula



en la cual representan

- R<sup>1</sup> alquilo de bajo peso molecular, ciclohexilo o fenilo,
  - R<sup>2</sup> alquilo de bajo peso molecular,
  - R<sup>3</sup> alquileo con 6 átomos de carbono y
- X e Y oxígeno o azufre.

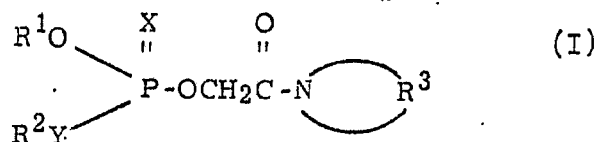
De la patente canadiense No. 710. 340 es conocido, por ejemplo, un compuesto de la fórmula



que tiene acción herbicida.

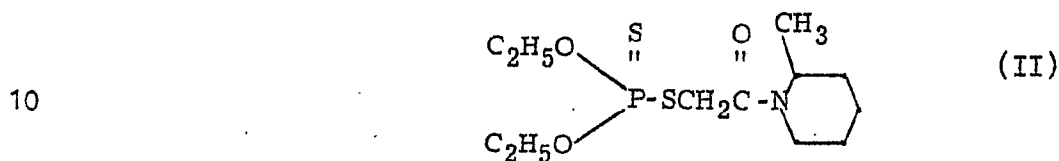
Se ha encontrado que los compuestos arriba indicados de fórmula general I tienen un efecto muy bueno para combatir malezas en arrozales, por ejemplo contra malezas gramíneas, malezas de hojas anchas y malezas perennes, y que además muestran una eficacia herbicida selectiva, sin que actúen fitotóxicamente sobre plantas de cultivo cultivadas, tales como arroz, porotos de soya, re-

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos, útiles en la lucha contra las malezas, de fórmula:



5 en la que R<sup>1</sup> es alquilo de bajo peso molecular, ciclohexilo o fenilo; R<sup>2</sup> es alquilo de bajo peso molecular; R<sup>3</sup> es alquileo con 6 átomos de carbono; y X e Y son oxígeno o azufre.

Por la patente canadiense N<sup>o</sup> 710.340 es conocido, por ejemplo, un compuesto de la fórmula



que tiene acción herbicida.

15 Se ha encontrado que los compuestos arriba indicados de fórmula general I tienen un efecto muy bueno para combatir malezas en arrozales, por ejemplo contra malezas gramíneas, malezas de hojas anchas y malezas perennes, y que además muestran una eficacia herbicida selectiva, sin que actúen fitotóxicamente sobre plantas de cultivo cultivadas, tales como arroz, porotos de soya, remolachas azucareras, algodón.

20 El presente invento se basa en un procedimiento para preparar compuestos específicos de fórmula (I) que tienen un efecto herbicida sobresaliente en la lucha contra las malezas que se presentan en arrozales, tanto antes como después de la germinación de las malezas.

25 Los compuestos obtenidos según el proceso de la invención no tienen ninguna fitotoxicidad para plantas de arroz en comparación con PCP, NIP (2,4-diclorofenil-4'-nitrofeniléter) o herbicidas, similares aplicados hasta ahora en arrozales, pero son extraordinariamente eficaces en la lucha contra las

malezas.

Los compuestos obtenidos según el proceso de la invención superan ampliamente a los compuestos convencionales y análogos de fórmula (II), en virtud de que, según la cantidad de dosificación aplicada, tienen un excelente efecto herbicida selectivo en la lucha contra malezas tanto antes como después de la germinación de las semillas de las malezas.

Los compuestos obtenidos según el proceso de la invención tiene un efecto herbicida no selectivo cuando son aplicados en cantidades grandes (6 a 30 Kg de sustancia activa por hectárea), mientras que en la aplicación en pequeñas cantidades (0,1 a 6 Kg de sustancia activa por hectárea) muestran un efecto herbicida selectivo sobresaliente. Como "malezas" en el sentido más amplio se entienden todas las plantas indeseadas que crecen en áreas cultivadas y no cultivadas.

En la aplicación en cantidades de 0,1 a 6 Kg de sustancia activa por hectárea, los compuestos obtenidos según la invención tienen como ya se ha mencionado, un efecto herbicida selectivo sobresaliente; sin dañar las plantas de arroz, son particularmente bien apropiados para combatir las siguientes malezas ocurrentes en arrozales:

Malezas dicotiledóneas: (nombres latinos)

*Rotola 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. á Bouché.

Las malezas arriba citadas son ejemplos típicos. La aplicación de las sustancias activas según el invento, sin embargo, no está limitada a estas plantas. Las sustancias activas pueden ser empleadas también para otras malezas de este tipo.

El procedimiento de la invención para preparar dichas sustancias activas comprende:



En el esquema de reacción precedente,  
R<sup>1</sup> representa grupos alquilo de bajo peso molecular, tales como  
metilo, etilo, n- o iso-propilo y n-, iso-, sec- o ter-butilo, ci-  
clohexilo o fenilo; R<sup>2</sup> significa los grupos alquilo de bajo peso mole-  
5 cular indicados para R<sup>1</sup>; R<sup>3</sup> representa un grupo 1-metilpentametileno  
o 1-metilhexametileno y M<sup>1</sup> representa hidrógeno o un átomo de  
un metal alcalino como sodio o potasio.

Son ejemplos de los cloruros de fosforilo  
de fórmula ( III ) que constituyen las sustancias de partida de los  
10 compuestos según la invención:

cloruro de O-etil-S-n-propilditiofosforilo,  
cloruro de O-iso-propil-S-etiltiofosforilo,  
cloruro de O-etil-S-metiltiofosforilo,  
cloruro de O-sec-butil-S-etiltiofosforilo,  
15 cloruro de O-ciclohexil-S-metiltiofosforilo,  
cloruro de O-fenil-S-etiltiofosforilo y  
cloruro de O-fenil-O-etilfosforilo.

Como ejemplos de las amidas de ácido  
glicólico de fórmula ( IV ) o de sus sales sean mencionadas la 2-me-  
20 tilpiperidida del ácido glicólico, la hexametenimida del ácido glicó-  
lico o sus sales de sodio o de potasio.

Es recomendable realizar el procedimien-  
to para la producción de las sustancias activas según el invento en  
presencia de un disolvente o diluyente. Para este propósito son apro-  
25 piados todos los disolventes o diluyentes inertes.

Como ejemplos de tales disolventes o diluyentes pueden mencionarse: agua, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, eventualmente clorados, tales como por ejemplo hexano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroína, benceno, 5 tolueno, xileno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro de etileno, tricloroetileno y clorobenceno; éteres, tales como éter dietílico, éter metiletilico, éter diisopropílico, éter dibutílico, óxido de propileno, dioxano y tetrahidrofurano; cetonas, tales como por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; 10 nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo y acrilonitrilo; alcoholes, tales como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanol y etilenglicol; ésteres, tales como por ejemplo acetato de etilo y acetato de amilo; amidas, tales como por ejemplo dimetilformamida y dimetilacetamida; sulfonas y sulfóxidos, 15 tales como sulfóxido de dimetilo y tetrametilensulfona, y bases, tales como piridina.

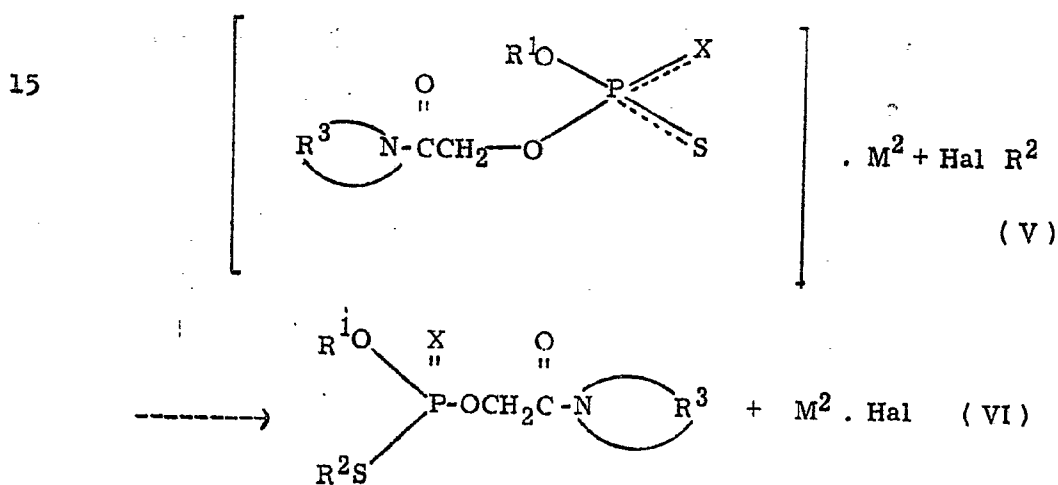
Como ya se ha mencionado, la reacción según el invento puede ser llevado a cabo en presencia de un agente ligador de ácido. Ejemplos del mismo son compuestos corrientes en 20 el comercio, tales como hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y alcoholatos de los metales alcalinos, aminas terciarias, tales como trietilamina, dietilamina y piridina.

Los productos finales preparados según el procedimiento de la invención, pueden ser obtenidos con buen rendimiento y elevado grado de pureza, si las amidas del ácido glicólico 25

en forma de sus sales, preferiblemente en forma de las sales de metales alcalinos o de amonio de las correspondientes amidas de ácido glicólico, se hacen reaccionar con un monoclouro-diéster del ácido fosfórico.

5 El procedimiento según la invención puede ser realizado dentro de un margen amplio de temperatura. Por lo general, es realizado a temperaturas de  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, preferiblemente a temperaturas de 0 a  $100^{\circ}\text{C}$ . La reacción procede ventajosamente a la presión normal, pero puede ser llevada a cabo también a una presión mayor o reducida.

Los ésteres de ácidos tiolfosfóricos de acuerdo con la invención pueden ser obtenidos según el siguiente esquema de reacción:



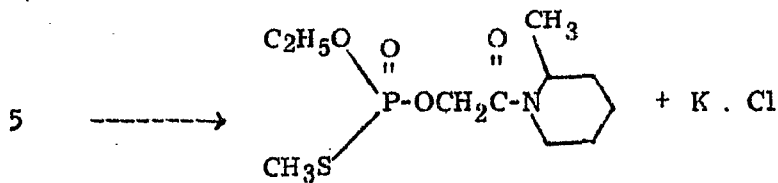
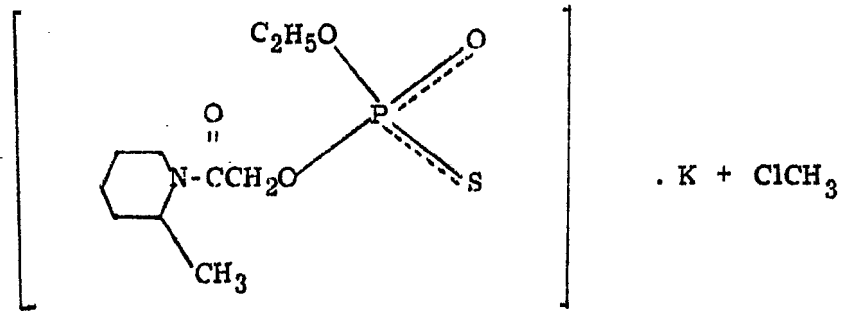
en cuyas fórmulas

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y  $\text{X}$  tienen los significados indicados para la fórmula (I),

$\text{M}^2$  representa un metal alcalino o un grupo amonio y

Hal un halógeno.

El procedimiento arriba indicado es explicado más detalladamente en base al siguiente ejemplo típico:



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

10 Ejemplos de fosfatos de fórmula ( V ) que constituyen las sustancias de partida para los compuestos según la invención son

- 15 Ditiófosfato de O-etil-O-(2-metilpiperidinocarbonilmetilo),  
 tiófosfato de O-etil-O-(2-metilpiperidinocarbonilmetilo),  
 tiófosfato de O-iso-propil-O-(2-metilpiperidinocarbonilmetilo),  
 tiófosfato de O-sec-butil-O-(2-metilpiperidinocarbonilmetilo),  
 tiófosfato de O-ciclohexil-O-(2-metilpiperidinocarbonilmetilo),  
 tiófosfato de O-fenil-O-(2-metilpiperidinocarbonilmetilo).

Como ejemplos de los halogenuros de fórmula (VI) sean citados:

cloruro de metilo, bromuro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de n-propilo y bromuro de n-propilo.

5 En la producción de los compuestos según la invención pueden aplicarse los disolventes o diluyentes precedentemente mencionados.

10 Si un compuesto según la invención es aplicado como herbicida, puede ser aplicado directamente diluído con agua o puede ser transformado en diversos preparados, conjuntamente con una sustancia química auxiliar agrícola según procedimientos usuales para productos químicos para la agricultura. Estos preparados pueden ser aplicados como tales o diluídos en cada caso con agua hasta la concentración deseada.

15 Como "sustancias químicas auxiliares agrícolas" han de entenderse disolventes y/o diluyentes inertes (cargas o vehículos en polvo) que sirven para transferir la sustancia activa a las malezas y/o su ambiente de vida.

20 Además pueden aplicarse diversos agentes tensioactivos y/o materiales orgánicos, tales como por ejemplo 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:

25 Como ejemplos de disolventes pueden mencionarse: agua, disolventes orgánicos, tales como por ejemplo hidro-

carburos alifáticos y alicíclicos, tales como n-hexano, nafta industrial, tal como éter de petróleo o nafta soluble; fracciones de petróleo, tales como parafina, kerosene, 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, tricloro-etileno, dibromuro de etileno y clorobenceno; alcoholes, tales como por ejemplo alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico y etilenglicol; éteres, tales como por ejemplo éter etílico, óxido de etileno y dioxano; éteres alcohólicos, tales como por ejemplo etilenglicol monometiléter; cetonas, tales como por ejemplo acetona e isoforona; ésteres, tales como por ejemplo acetato de etilo y acetato de amilo; amidas, tales como por ejemplo 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; pirofillita; mica; yeso; calcita; vermiculita; dolomita; apatita, sales apagadas; cal de magnesio; tierra silíceas; 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, por ejemplo ésteres

de ácidos alquilsulfúricos, tales como sulfato de laurilo y sodio; ácidos arilsulfónicos, tales como por ejemplo alquilarilosulfonato y alquilnaftalenosulfonato de sodio; los tensioactivos catiónicos, tales como por ejemplo alquilaminas, tales como laurilamina, cloruro de esteariltrimetilamonio y cloruro de alquildimetilbencilamonio; alquilaminas polioxietilenadas; los tensioactivos no iónicos, por ejemplo éteres polioxietilenglicólicos, tales como el polioxietil-alquilaril-éter y el polioxietil-alquilfeniléter; ésteres polioxietilenglicólicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos; ésteres de alcoholes polivalentes, tales como monolaurato de sorbitan polioxietileno y los tensioactivos anfóteros.

Ejemplos de materias primas orgánicas son agentes estabilizadores, difusores (adhesivos), tales como por ejemplo jabones agrícolas, cal de caseína, alginato de sodio, alcohol polivinílico (PVA), agentes de remojo, resina de cumarona o de indeno y éter polivinilbutílico; agentes impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados (Freon); 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 por ejemplo sulfato de zinc, cloruro de hierro y sulfato de cobre; agentes prolongadores de efecto, tales como ter-fenilo 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 por ejemplo concentrados emulsionables, en polvos mojables, pastillas, polvos hidrosolubles, suspensiones y soluciones, polvos secos y 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 por ejemplo insecticidas, fungicidas, acaricidas, nematodocidas, agentes antivirósicos, herbicidas, reguladores del crecimiento de plantas y sustancias de cebo, tales como por ejemplo ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos, carbamatos, ditio- o tiolcarbamatos, compuestos orgáni-

cos clorados, dinitro-compuestos, compuestos orgánicos de azufre u organometálicos, antibióticos, éteres difenólicos sustituidos, derivados de la urea 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 aplicadas según los procedimientos usuales para el empleo de productos químicos en la agricultura; por ejemplo 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, fumigación, tratamiento del suelo, tal como recubrimiento, aplicación de tiras, recubrimiento con polvo, recubrimiento y finalmente por inmersión. Pueden ser aplicadas también según el procedimiento de volumen ultrabajo que permite un contenido de sustancia activa de 95 a 100 %.

La cantidad a aplicar por unidad de superficie asciende a aproximadamente 10 a 100 g de sustancia activa por cada 10 áreas, preferiblemente 30 a 600 g/10 áreas. Según necesidad, sin embargo, estas cantidades pueden también ser mayores o menores.

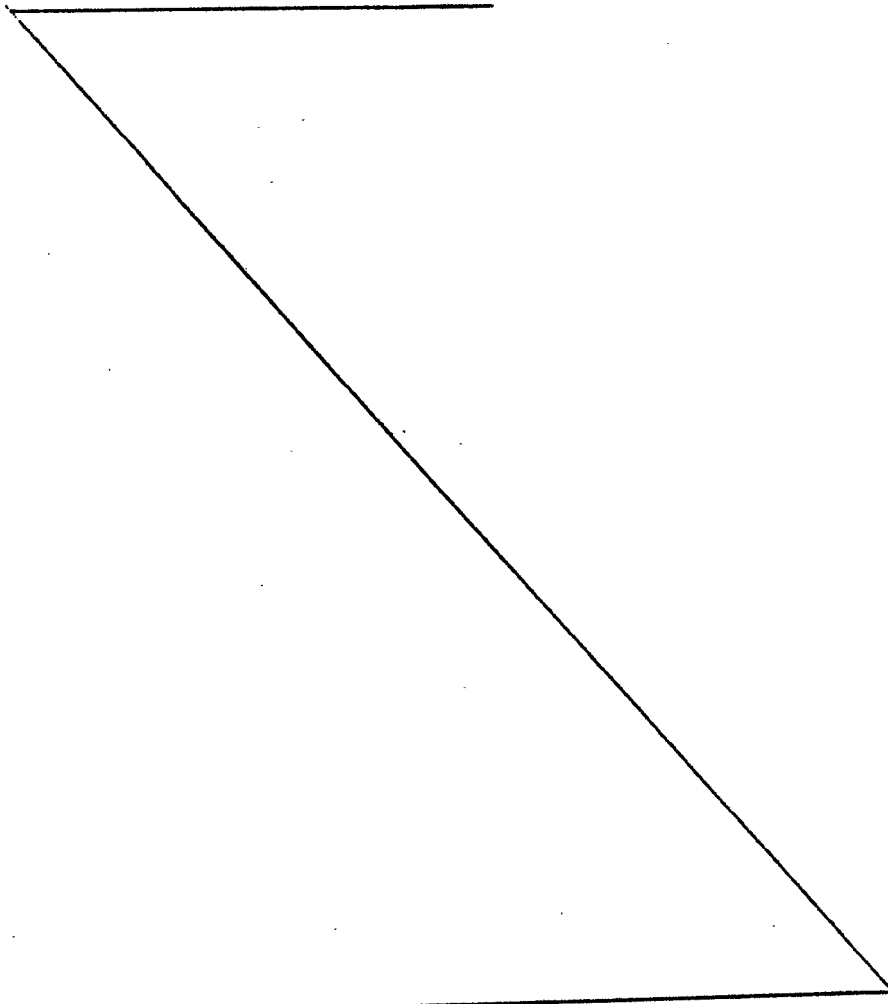
Constituye el objeto de la presente invención la provisión de composiciones herbicidas que contienen un compuesto de fórmula ( I ) como sustancia activa, un disolvente y/o un diluyente (carga o vehículo en polvo) y/o un agente tensioactivo y eventualmente materiales (materias primas) orgánicas.

Otro objeto de la invención es un procedi-

miento para combatir malezas, según el cual los compuestos de fórmula ( I ) son aplicados a las malezas y/o su ambiente de vida, solos o con el disolvente y/o diluyente (carga o vehículo en polvo) y/o el agente tensioactivo y eventualmente con las materias primas orgánicas.

5

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



Ejemplo 1 : (polvos mojable).

15 partes del compuesto No. 2 según la invención, 80 partes de una mezcla de tierra de infusorios - caolín (proporción 1:5) y 5 partes del emulsionante polioxietilénalquilfeniléter fueron molidos a polvo; el polvo mojable fué diluido con agua y pulverizado sobre las malezas y/o su ambiente de vida.

Ejemplo 2 : (concentrado emulsionable).

30 partes del compuesto No 6 según la invención, 30 partes de xileno, 30 partes de metilnaftaleno y 10 partes de polioxietilénalquilfeniléter, son transformadas bajo agitación en un concentrado emulsionable que, diluido con agua, fué pulverizado sobre las malezas y/o su ambiente de vida.

Ejemplo 3: (polvo seco)

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

Ejemplo 4:(polvo seco)

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

Ejemplo 5:(granulado)

25 partes de agua fueron agregadas a una mezcla de 10 partes del compuesto No. 1 según la invención, de 10 partes

de bentonita de 78 partes de una mezcla de talco y arcilla (proporción 1:3 y de 2 partes de sulfonato de lignina.

La mezcla formada fué bien comprimida y transformada mediante una granuladora de extrusión en partículas de 375 a 750  $\mu$ . El granulado obtenido después del secado a 40-50°C fué pulverizado sobre las malezas y/o su ambiente de vida.

Ejemplo 6: (granulado)

95 partes de partículas de arcilla de un tamaño de grano dentro del margen de 0,2 a 2 mm fueron introducidas en una mezcladora rotativa; entonces 5 partes del compuesto No.7 según la invención disueltas en un disolvente orgánico fueron rociadas durante la agitación sobre las partículas de arcilla en la mezcladora. El producto formado fué homogeneizado y transformado por secado a 40-50°C en un granulado, que fué pulverizado sobre las malezas y/o su ambiente de vida.

Ejemplo 7 : (preparado aceitoso)

0,5 partes del compuesto No.8 según la invención, 20 partes de un compuesto aromático de elevado punto de ebullición y 9,5 partes de kerosén fueron transformadas bajo agitación en un preparado aceitoso que fué pulverizado sobre las malezas y/o su ambiente de vida.

De la comparación entre las substancias activas conocidas de la literatura y las substancias activas según el invento resulta que las substancias activas según el invento muestran un efecto ampliamente mejor, unido a una muy baja toxicidad para ani-

males de sangre caliente y, por ésto, son de gran valor práctico,

El efecto excelente de las sustancias activas según el invento surge manifiestamente bien de los siguientes ejemplos de aplicación que ilustran la aplicación en arrozales.

5 Ejemplo A

Tratamiento del agua antes de la germinación de las semillas de malezas que crecen arrozales bajo condiciones de inundación (ensayo en macetas).

Preparación de la sustancia activa

10 Vehículo: 5 partes en peso de acetona,

Emulsionante: 1 parte en peso de éter benciloxipoliglicólico.

Por mezclado de 1 parte en peso de la sustancia activa con el vehículo y el emulsionante en las cantidades arriba indicadas, se prepara un concentrado emulsionable, que es aplicado diluido con agua.

15

Procedimiento de ensayo:

Unas macetas de Wagner (1/5000 de un área) son llenadas con tierra de un arrozal. Entonces se plantan 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). Luego se siembran en las macetas las semillas de *Echinochloa crus-galli*, *Cyperus sp.*, malezas de hojas anchas y *Eleocharis acicularis* y las macetas se mantienen mojadas. A los 2 días de la plantación, las macetas son sumergidas en agua hasta 3 cm debajo del nivel del agua. En cada caso se aplica a las macetas una cantidad determinada del compuesto se-

20

25

gún la invención indicada en la Tabla 1, en forma de un concentra-  
do emulsionable . Entonces se deja escurrir el agua de las mace-  
tas en cada caso unos 2 a 3 cm durante dos días. Luego vuelven a  
sumergirse las macetas hasta una profundidad de 3 cm debajo del ni-  
vel del agua. A las cuatro semanas del tratamiento con los productos  
5 químicos, se evalúan el efecto herbicida y la fitotoxicidad para las  
plantas de arroz según las siguientes escalas:

En comparación con el área testigo no tratada,  
el efecto de la sustancia activa según la invención es evaluado como

10 sigue:

grado de destrucción:

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

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

20	5	más de un 90% (daño total)
	4	más de un 50%
	3	más de un 30%
	2	menos de un 30%
	1	menos de un 10%
25	0	0% (ninguna fitotoxicidad)

Los resultados de los ensayos pueden verse en la Tabla 1.

TABLA I

Resultados de los ensayos con el tratamiento del agua antes de inundados.

Compuesto No.	cantidad de substancia activa por unidad de superficie	efecto		fitotoxicidad
		Echinochloa crus-galli	Eleocharis acicularis	
1	4	5	5	0
	2	5	5	
	1	5	5	
2	4	5	5	0
	2	5	5	
	1	5	5	
3	4	5	5	0
	2	5	5	
	1	5	5	
4	4	5	5	0
	2	5	5	
	1	5	4	
5	4	5	5	0
	2	5	5	
	1	4	4	

la germinación de las semillas de malezas en arrozales

fitotoxicidad

Cyperus sp. malezas de hojas anchas plantas de arroz

TABLA 1

Resultados de los ensayos con el tratamiento del agua antes de inundados.

la gerri

Compuesto No.	cantidad de sustancia activa por unidad de superficie	<u>efecto</u>		Cyper sp.
		Echinochloa crus-galli	Eleocharis acicularis	
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	4	4	5



TABLA 1  
- (continuación)

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

Compuesto No.	cantidad de substancia activa por unidad de superficie	efecto		fitotoxicidad
		Echinochloa crus-galli	Eleocharis acicularis	
6	4	5	5	0
	2	5	5	0
	1	5	5	0
7	4	5	5	0
	2	5	5	0
	1	5	5	0
8	4	5	5	0
	2	5	5	0
	1	5	5	0
(II) compuesto de comparación	4	5	5	4
	2	4	4	3
	1	3	3	1

Cyperus sp. malezas de hojas anchas plantas de arroz

TABLA 1

Resultados de los ensayos con el tratamiento del agua antes de inundados.

- (co  
la ger

Compuesto No.	cantidad de substancia activa por unidad de superficie	<u>efecto</u>		Cyper sp.
		Echinochloa crus-galli	Eleocharis acicularis	
6	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
7	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
8	4	5	5	5
	2	5	5	5
	1	5	5	5
(II) compuesto de comparación	4	5	5	5
	2	4	4	4
	1	3	3	4

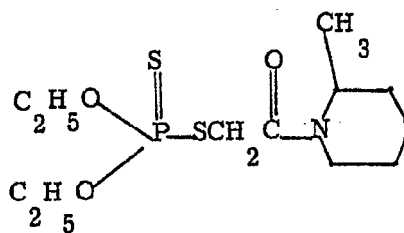
- (continuación)

la germinación de las semillas de malezas en arrozales

	<u>fitotoxicidad</u>	
Cyperus sp.	malezas de hojas anchas	plantas de arroz
5	5	0
5	5	0
5	5	0
-----		
5	5	0
5	5	0
5	5	0
-----		
5	5	0
5	5	0
5	5	0
-----		
5	3	4
4	2	3
4	0	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.
- 5 2) Malezas de hojas anchas son; *Monochoria vaginalis* Presl., *Rotala indica* Koehne, *Lindernia Pyxidaria* L, o similares.
- 3) (II) como compuesto de comparación se aplicó el compuesto de fórmula



10 ya conocido por la patente canadiense N°710.340.

Ejemplo B:

Tratamiento del agua después de la germinación de las semillas de malezas en arrozales bajo condiciones de inundación (ensayo en macetas).

15 Procedimiento de ensayo:

Unas macetas de Wagner (1/5000 de un área) son llenadas con tierra de un arrozal. Entonces se planta en cada maceta 2 plantas de arroz (variedad Kinmaze) en el estado de desarrollo, de 2 a 3 hojas. En las macetas se siembran las semillas de *Echinochloa crus-galli*; *Cyperus* sp., malezas de hojas anchas y *Eleocharis acicularis* L., y las macetas se mantienen mojadas. Cuando la *Echinochloa crus-galli* ha alcanzado el estado de desarrollo de 2

20 hojas (al cabo de aproximadamente 7 a 9 días), se aplica a las mace-

tas una determinada cantidad de sustancia activa (véase Tabla 2) en forma de un concentrado emulsionable. Al tiempo del tratamiento, cada maceta es sumergida hasta 6 cm debajo del nivel del agua.

5 Después del tratamiento se quitan de las macetas cada vez 2 a 3 cm de agua durante dos días luego se sumergen las macetas a una profundidad de 3 cm debajo del nivel del agua. A las 4 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 se ven en la Tabla 2.

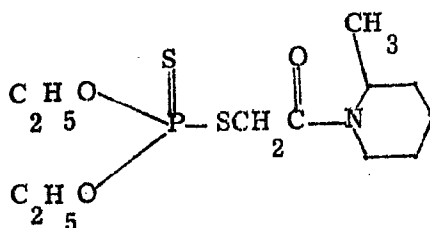
TABLA 2

Tratamiento del agua después de la germinación de las semillas bajo condiciones de inundación

Compuesto No.	cantidad de sustancia activa por unidad de superficie	efecto			Fitotoxicidad	
		Echinochloa crus-galli	Eleocharis acicularis	Cyperus sp.	malezas de hojas anchas	plantas de arroz
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	4	5	4	0
6	4	5	5	5	5	0
	2	5	5	5	5	0
	1	5	5	4	4	0
(II) compuesto de comparación	4	4	4	5	3	4
	2	3	2	3	0	3
	1	1	1	2	0	0

Notas:

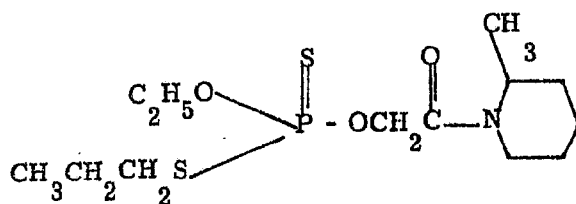
- 1) Los números de los compuestos en la tabla precedente corresponden a los números indicados en los siguientes ejemplos de preparación y en la Tabla 3.
- 5 2) Malezas de hojas anchas son: *Monochoria vaginalis* Presl, *Rotala indica* Koehne, *Lindernia Pyxidaria* L, o similares.
- 3) (II) como compuesto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



10

ya conocido por la patente canadiense No. 710.340.

Ejemplo de preparación 1:

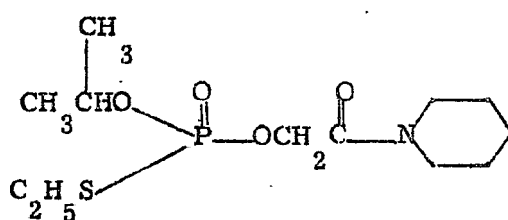


( Compuesto No. 1 )

- 15 2,8 g de carbonato de potasio anhidro fueron agregados a una solución de 4,4 g (0,02 moles) de cloruro de  $\phi$ -etil-S-n-propilditiofosforilo, 3,2 g (0,02 moles) de 2-metilpiperidida del ácido glicólico y 20 ml de tolueno. La solución formada entonces fué agitada durante 18 horas a la temperatura de 30 a 35°C. Terminada la reacción, la mezcla de reacción fué enfriada hasta la temperatura

ambiente y lavada con agua, con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5% y con agua, entonces la capa orgánica fué separada y deshidratada con sulfato de sodio anhidro. Después de la deslaci3n del tolueno fueron obtenidos como producto final 5,5 g de ditioato de O-etil-S-n-propil-O-(2-metil-piperadincarbonilmetil)-fosforilo.  $n_D^{20}$  : 1,5310.

Ejemplo de preparación 2:



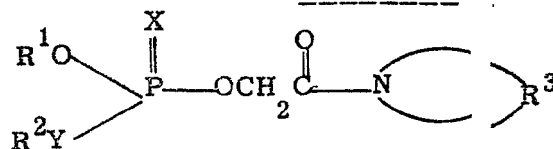
(compuesto No. 2)

En una solución de 4,1 g (0,02 moles) de cloruro de O-iso-propil-S-etiltiofosf3rilo, 3,2 g (0,02 moles) de 2-metilpiperidida del 1cido glic3lico y 20 ml de tolueno, fueron distribuidos 2,1 g (0,02 moles) de trietilamina a la temperatura de 20-30°C, la soluci3n formada fué 1gitada durante una hora. Entonces fué 1gitada adicionalmente durante una hora a 50-60°C y durante otra hora a 80°C. Terminada la reacci3n, la mezcla de reacci3n fué enfriada hasta la temperatura ambiente y lavada con agua, con HCl diluido, con una soluci3n de NaOH al 5% y con agua, y la capa org1nica fué separada. Seg3n el procedimiento descrito en el Ejemplo de preparaci3n 1 fueron obtenidos como producto final, 5,5 g de tioato fosf3rico de O-iso-propil-S-etil-O-(2-metilpiperidinocarbonilmetilo),  $n_D^{20}$  : 1,4967.



Según procedimientos similares fueron preparados los compuestos citados

TABLA 3



Compuesto No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X
3	$\text{C}_2\text{H}_5-$	$\text{CH}_3-$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	O
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	$\text{C}_2\text{H}_5-$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	O
5		$\text{CH}_3-$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	O
6		$\text{C}_2\text{H}_5-$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	O
7		$\text{C}_2\text{H}_5-$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	O
8		$\text{C}_2\text{H}_5-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5$	O

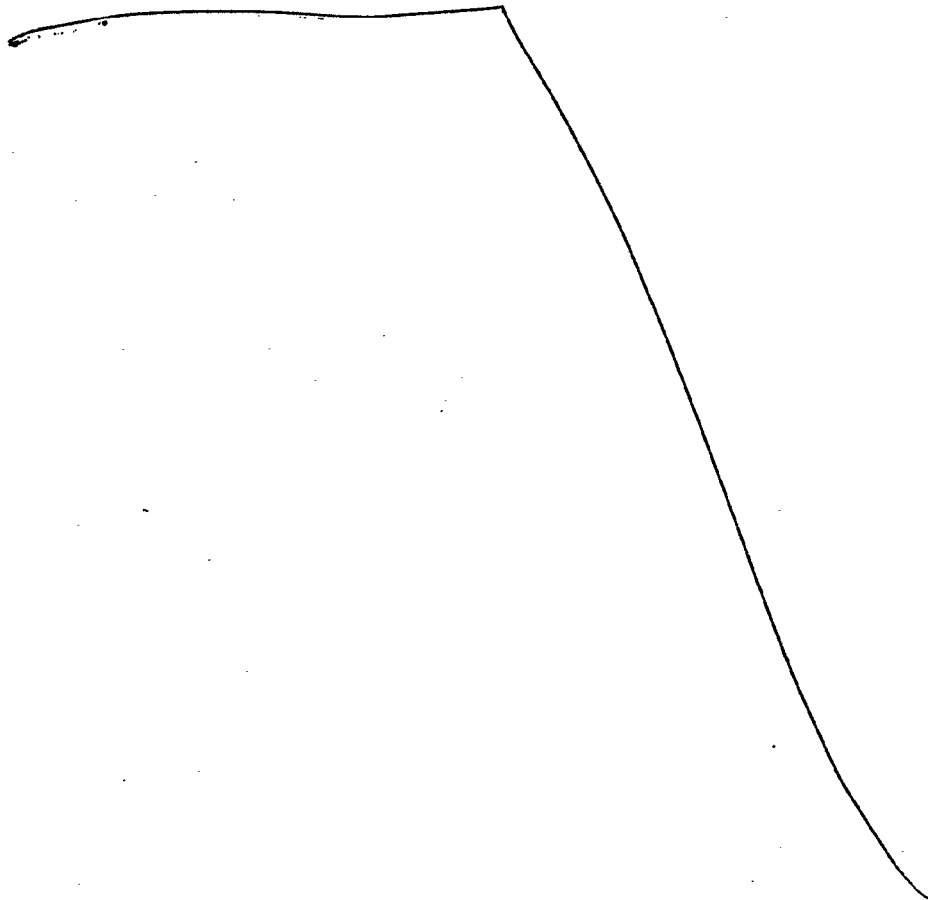
OS citados en la siguiente Tabla 3.

3

$R^3$

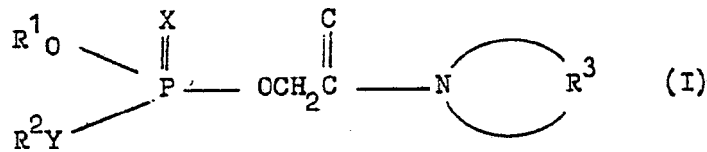
X	Y	$n_D^{20}$
O	S	$n_D^{20}$ 1,4985
O	S	$n_D^{20}$ 1,4942
O	S	$n_D^{20}$ 1,5120
O	S	$n_D^{20}$ 1,5412
O	O	$n_D^{20}$ 1,5095
${}^2\text{-C}_2\text{H}_2$ O	O	$n_D^{20}$ 1,5556

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.

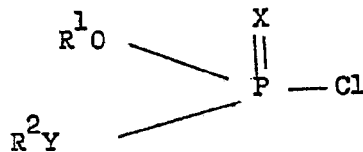


REIVINDICACIONES

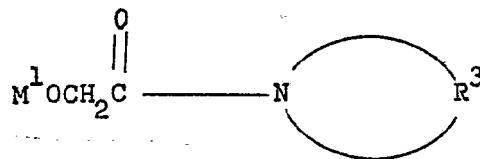
1. Procedimiento para preparar ésteres orgánicos de ácido fosfóricos de fórmula general



5 en la que R<sup>1</sup> es alquilo de bajo peso molecular, ciclohexilo o fenilo, R<sup>2</sup> es alquilo de bajo peso molecular, R<sup>3</sup> es alquileo con 6 átomos de carbono y X e Y son oxígeno o azufre; caracterizado porque un cloruro de fosforilo de fórmula



10 en la cual R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X e Y tienen los significados indicados para la fórmula (I), se hace reaccionar con una amida del ácido glicólico de fórmula



15 en la cual R<sup>3</sup> tiene el significado arriba indicado y M<sup>1</sup> es hidrógeno o un metal, o con una de sus sales convenientemente en presencia de un disolvente o diluyente inerte, a temperaturas entre -20°C, y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, particularmente entre 0 y 100°C.

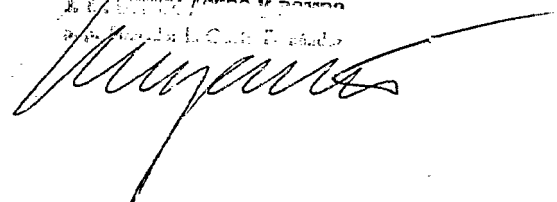
20 2. Procedimiento para preparar ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 7 ABR. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

D. F. GONZÁLEZ / PRESIDENTE  
D. F. GONZÁLEZ / PRESIDENTE

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name of the president.