

10 ES	11 N.º	12 A 1
21	<b>456423</b>	
22	FECHA DE PRESENTACION	



**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 20 19 733.1	30 abril 1976	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C   A01N	

54 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para la preparaci3n de 6steres de 6cidos carbanilicos"

71 SOLICITANTE (ES)

Schering Aktiengesellschaft,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1 Berlin 05, M3llerstrasse 170-172 y 4619 Bergkamen, Waldstra  
sse 14, (Alemania)

72 INVENTOR (ES)

Dr. ERICH SCHMIDT y Dr. FRIEDRICH ARNDT

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. Carlos Fern3ndez Candelas

UNE A - 4 MOD. 3/76

**CONCEDIDA**

UTILICISE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA


- 7 DIC. 1977

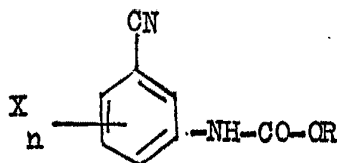
El invento concierne a un procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácidos carbanílicos, para agentes herbicidas que contienen por lo menos uno de estos compuestos.

5 Ya es sabido que determinados ésteres de ácidos carbanílicos, tales como por ejemplo éster isopropílico de ácido carbanílico y éster isopropílico de ácido 3-clorocarbanílico, tienen efecto herbicida (véase memoria de patente alemana 833.274). No obstante, estos compuestos en bajas cantidades de utilización no actúan satisfactoriamente contra malas hierbas dicotiledóneas y además de ello poseen la desventaja de una selectividad muy limitada.

10 Es misión del presente invento, por lo tanto, proporcionar un procedimiento para la preparación de un agente del tipo tomado en consideración, que tenga, incluso en bajas cantidades de utilización, un efecto herbicida intenso contra malas hierbas dicotiledóneas y además de ello posea buenas propiedades selectivas.

20 Esta misión es resuelta de acuerdo con el invento mediante un procedimiento para la preparación de un agente herbicida, que está caracterizado porque contiene al menos un compuesto de la fórmula general.





en la que

R' significa un radical hidrocarbonado alifático ;

X significa un radical alcoholo o un radical alcoxi  
o bien un átomo de halógeno; y

n significa los números 0 ó 1.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento se distinguen por un sobresaliente efecto herbicida contra malas hierbas dicotiledóneas y también contra malas hierbas monocotiledóneas , tales como por ejemplo *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*, *Matricaria chamomilla*, *Lamium amplexicaule*, *Gentaurea cyanus*, *Amaranthus retroflexus*, *Galium aparine*, *Chrysanthemum segetum*, *Ipomea purpurea*, *Polygonum lapathi* folium, *Avena fatua*, *Alopecurus myosuroides*, *Echinochloa crus galli*, *Setaria italica*, *Digitaria sanguinalis*, *Poa annua* y otras.

A causa de sus excelentes propiedades selectivas, estos compuestos pueden ser empleados sin nin-

guna dificultad en cultivos agrícolas, tales como por ejemplo alfalfa, haba enana, algodón, haba de soja, cacahuate y trigo, así como otros cultivos.

5 Se ha encontrado además que los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento tienen un efecto desfoliador y propiedades reguladoras del crecimiento en el sentido más estrecho.

10 Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento ya actúan satisfactoriamente en cantidades de utilización a partir de 0,5 Kg/ha y, dependiendo de la finalidad de utilización, pueden ser aplicados sin ningún deterioro de cultivos de plantas útiles en cantidades de 5 Kg/ha y más, tanto según el procedimiento de antes del brote como según el procedimiento de después del brote.

15 Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento pueden ser utilizados solos, en mezclas entre sí, o junto con otras sustancias activas.

20 Dependiendo de la finalidad deseada, se ofrecen para ello por ejemplo las siguientes sustancias activas herbicidas, que pueden ser añadidas eventualmente incluso sólo inmediatamente antes de la utilización de los compuestos según el invento:

25 anilinas sustituidas;  
ácidos ariloxycarboxílicos sustituidos así como sales, ésteres y amidas;  
éteres sustituidos;

- ácidos arsónicos sustituidos así como sales, ésteres y amidas;
- bencimidazoles sustituidos;
- benzotiazoles sustituidos;
- 5 benzotiadiazinondióxidos sustituidos;
- benzoxazinas sustituidas;
- benzoxazinonas sustituidas;
- benzotiazoles sustituidos;
- benzotiadiazoles sustituidos;
- 10 biurets sustituidos;
- quinoleínas sustituidas;
- carbamatos sustituidos;
- ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- 15 ácidos carboxílicos aromáticos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- carbamoilalcohiltiofosfatos o carbamoilalcohilditiofosfatos sustituidos;
- quinazolinas sustituidas;
- 20 ácidos cicloalcoholamidotiolo carboxílicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- cicloalcoholcarboxámido-tiazoles sustituidos;
- ácidos dicarboxílicos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;
- 25 dihidrobenzofuranilsulfonatos sustituidos;
- disulfuros sustituidos;
- sales de dipiridilio sustituidas;
- ditiocarbamatos sustituidos;

- ácidos ditiofosfóricos sustituidos así como sus sales,  
ésteres y amidas;  
ureas sustituidas;  
hexahidro-1H-carbotioatos sustituidos;
- 5 hidantoínas sustituidas;  
hidrazidas sustituidas;  
sales de hidrazonio sustituidas;  
isoxazolpirimidonas sustituidas;  
imidazoles sustituidos;
- 10 isotiazolpirimidonas sustituidas;  
cetonas sustituidas;  
naftoquinonas sustituidas;  
nitrilos alifáticos sustituidos;  
nitrilos aromáticos sustituidos;
- 15 oxadiazoles sustituidos;  
oxadiazinonas sustituidas;  
oxadiazolidindionas sustituidas;  
oxadiazindionas sustituidas;  
fenoles sustituidos así como sus sales y ésteres;
- 20 ácidos fosfónicos sustituidos así como sus sales, és  
teres y amidas;  
cloruros de fosfonio sustituidos;  
fosfonolcohilglicinas sustituidas;  
fosfitos sustituidos;
- 25 ácidos fosfóricos sustituidos así como sus sales, es  
teres y amidas;  
piperidinas sustituidas;  
pirazoles sustituidos;

- ácidos pirazolalcoholcarboxílicos sustituidos así co  
mo sus sales, ésteres y amidas;  
sales de pirazolio sustituidas;  
alcoholulfatos de pirazolio sustituidos;
- 5    piridazinas sustituidas;  
    piridazonas sustituidas;  
    ácidos piridincarboxílicos sustituidos así como sus  
    sales, ésteres y amidas;  
    piridinas sustituidas;
- 10    piridincarboxilatos sustituidos;  
      piridinonas sustituidas;  
      pirimidonas sustituidas;  
      ácidos pirrolidincarboxílicos sustituidos así como sus  
      sales, ésteres y amidas;
- 15    pirrolidinas sustituidas;  
      ácidos arilsulfónicos sustituidos así como sus sales,  
      ésteres y amidas;  
      estirenos sustituidos;  
      tetrahidro-oxadiazindionas sustituidas;
- 20    tetrahidrometanoindenos sustituidos;  
      tetrahidro-diazol-tionas sustituidas;  
      tetrahidro-tiadiazin-tionas sustituidas;  
      tetrahidro-tiadiazoldionas sustituidas;  
      tiadiazoles sustituidos;
- 25    amidas de ácidos tiocarboxílicos aromáticos sustituidas;  
      ácidos tiocarboxílicos sustituidos así como sus sales,  
      ésteres y amidas;  
      tiolcarbamatos sustituidos;

- ácidos tiofosfóricos sustituidos así como sus sales, ésteres y amidas;  
triazinas sustituidas;  
triazoles sustituidos;  
5 uracilos sustituidos; y  
uretídindionas sustituidas.

Además, se pueden utilizar también otros aditivos, por ejemplo aditivos no fitotóxicos, que en el caso de herbicidas proporcionan un aumento sinérgico del efecto, tales como agentes humectantes, emulgentes, 10 disolventes y aditivos oleosos.

Convenientemente, las sustancias activas caracterizadas o sus mezclas se utilizan en forma de preparados, tales como polvos, agentes para espolvorear, 15 granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, con adición de sustancias de vehículo líquidas y/o sólidas o agentes diluyentes líquidos y/o sólidos, y eventualmente de agentes humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares de dispersión.

20 Sustancias de vehículo líquidas apropiadas son, por ejemplo, agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexanona, isoforona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, y además fracciones de aceites minerales.

25 Como sustancias de vehículo sólidas son apropiadas tierras minerales, por ejemplo Tonsil, gel de sílice, talco, caolín, arcilla de atapulgita, piedra caliza, ácido silícico y productos vegetales, por --

ejemplo harinas.

5 En cuanto a sustancias tensioactivas pueden mencionarse: por ejemplo lignínsulfato de calcio, polioxietilenoalcohol-fenil-éteres, ácidos naftalenosulfónicos y sus sales, ácidos fenolsulfónicos y sus sales, condensados con formaldehído, alcohol graso-sulfatos así como ácidos bencenosulfónicos sustituidos y sus sales.

10 La proporción de la o de las sustancias activas en los diferentes preparados puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, los agentes contienen alrededor de 10 a 80% en peso de sustancias activas, alrededor de 90 a 20% en peso de sustancias de vehículo líquidas o sólidas, así como eventualmente hasta 20% en peso de sustancias tensioactivas.

15 La aplicación de los agentes puede efectuarse de modo usual, por ejemplo con agua como vehículo, en cantidades de caldo para rociar de aproximadamente 100 a 1.000 litros/hectárea. Una aplicación de los agentes según el procedimiento denominado de "volumen bajo" y de "volumen ultrabajo" es también posible, igual que lo es su aplicación en forma de los denominados microgranulados.

25 Entre los compuestos de acuerdo con el invento se distinguen por un sobresaliente efecto herbicida especialmente los que corresponden a la fórmula arriba indicada, en la que R significa un radical alcohol, alquénilo o alquinilo  $C_1-C_6$ , X significa metilo,

metoxi o cloro y n significa 0 ó 1.

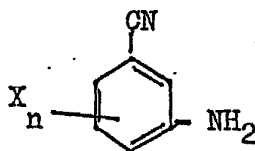
5 Como tales radicales alcoholo, alqueno y alquino se pueden mencionar por ejemplo: metilo, propilo, isopropilo, neopentilo, alilo, 2-metil-2-propeno, 2-propino y 1-metil-2-propino.

Una posición sobresaliente en lo que se refiere a las propiedades herbicidas selectivas la ocupa entre los compuestos según el invento el éster isopropílico de ácido 3-cianocarbámico.

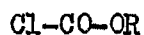
10 Los compuestos de acuerdo con el invento - hasta ahora desconocidos pueden ser preparados, por ejemplo;

a) haciendo reaccionar 3-aminobenzonitrilos de la fórmula general

15

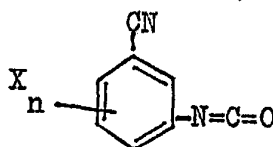


con ésteres de ácido clorofórmico de la fórmula general



en presencia de agentes fijadores de ácidos, o

20 b) haciendo reaccionar 3-cianofenilisocianatos de la fórmula general



con alcoholes de la fórmula general



teniendo R, X y n los significados arriba indicados.

Los siguientes ejemplos explican la preparación de los compuestos según el invento.

Ester isopropílico de ácido 3-cianocarbanílico

La mezcla de 11,8 g (0,1 moles) de 3-aminobenzonitrilo, 140 ml de éster etílico de ácido acético, 90 ml de agua y 2,5 g (0,063 moles) de óxido de magnesio es mezclada con agitación, gota a gota, con 13,5 g (0,11 moles) de éster isopropílico de ácido clorofórmico. Se agita posteriormente a la temperatura ambiente durante 3 horas, luego la fase acuosa se acidifica con ácido clorhídrico diluido y la fase orgánica se lava con agua a neutralidad. La fase en acetato de etilo es separada, secada sobre sulfato de magnesio, filtrada y mezclada por centrifugación. El producto bruto es recristalizado en acetato de etilo/hexano.

Rendimiento: 15,3 g = 75% de la teoría; punto de fusión : 94-96°C.

Ester ciclopentílico de ácido 3-cianocarbanílico

A la mezcla de 4,3 g (0,05 moles) de ciclo-pentanol y 0,1 ml de trietilamina en 50 ml de éster se añade gota a gota con agitación la solución de 7,2 g (0,05 moles) de 3-cianofenilisocianato en 50 ml de éster. La solución de reacción se calienta a alrededor de 30°C. Con el fin de completar la reacción se agita posteriormente durante aproximadamente 5 horas a

la temperatura ambiente. Luego se separa del disolvente por centrifugación y el residuo es recristalizado en metanol/agua.

Rendimiento : 9,3 g = 81% de la teoría; punto de fusión 101-102°C.

5

De manera análoga pueden ser preparados los siguientes compuestos de acuerdo con el invento:

	Nombre del compuesto	Constante física
10	Ester metílico de ácido 3-cianocarbanílico	Punto de fusión: 93-95°C
	Ester etílico de ácido 3-cianocarbanílico	Punto de fusión: 48-50°C
	Ester alílico de ácido 3-cianocarbanílico	Punto de fusión: 67-68°C
15	Ester metílico de ácido 5-ciano-2-metilcarbanílico	Punto de fusión: 100-101°C
	Ester etílico de ácido 5-ciano-2-metilcarbanílico	Punto de fusión: 96-97°C
	Ester propílico de ácido 5-ciano-2-metilcarbanílico	Punto de fusión: 101-102°C
	Ester alílico de ácido 5-ciano-2-metilcarbanílico	Punto de fusión: 94-95°C
20	Ester alílico de ácido 5-ciano-2-metoxicarbanílico	Punto de fusión: 90-91°C
	Ester etílico de ácido 5-ciano-2-metoxicarbanílico	Punto de fusión: 104-105°C
	Ester metílico de ácido 5-ciano-2-metoxicarbanílico	Punto de fusión: 120-121°C
25	Ester isopropílico de ácido 5-ciano-2-metilcarbanílico	Punto de fusión: 127-128°C
	Ester propílico de ácido 3-cianocarbanílico	Punto de fusión: 38-39°C
	Ester propílico de ácido 5-ciano-2-metoxicarbanílico	Punto de fusión: 60-61°C

	<u>Nombre del compuesto</u>	<u>Constante física</u>
	Ester isopropílico de ácido 5-ciano-2-metoxicarbanílico	Punto de fusión: 111-112°C
	Ester ciclohexílico de ácido 3-cianocarbanílico	Punto de fusión: 72-74°C
5	Ester neopentílico de ácido 3-cianocarbanílico	Punto de fusión: 125-126°C
	Ester (2-metil-2-propenílico) de ácido 3-ciano-carbanílico	Punto de fusión: 75-76°C
	Ester (1-metil-2-propinílico) de ácido 3-cianocarbanílico	Punto de fusión: 113-114°C
	Ester 2-propinílico de ácido 3-cianocarbanílico	Punto de fusión: 135-136°C
10	Ester isopropílico de ácido 2-cloro-5-ciano-carbanílico	Punto de fusión: 127-129°C
	Ester alílico de ácido 2-cloro-5-cianocarbanílico	Punto de fusión: 84-85°C
	Ester isopropílico de ácido 4-cloro-3-cianocarbanílico	Punto de fusión: 95-96°C

15 Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento son bien solubles en éster etílico de ácido acético, acetona y alcohol. Por el contrario, se disuelven sólo moderadamente en benceno y son prácticamente insolubles en hidrocarburos saturados y en agua.

20 Los siguientes ejemplos de realización sirven para explicar las posibilidades de administración de los compuestos según el invento.

25 Ejemplo 1.

En el invernadero los compuestos según el invento especificados en la tabla se rociaron según el -

procedimiento de antes del brote en una cantidad de -  
utilización de 5 Kg de sustancia activa/hectárea sus-  
pendidos en 500 litros de agua/hectárea, sobre remola-  
chas azucareras y tomates como plantas de ensayo.

5 Tres semanas después del tratamiento se evaluó el re-  
sultado del tratamiento, significando 0 = ningún --  
efecto y 4 = destrucción de las plantas.

	Compuestos según el invento	Mostaza	Tomate	Remolacha
10	Ester metílico de ácido 3-cianocarbanílico	4	3	-
	Ester isopropílico de ácido 3-cianocarbanílico	4	4	4
	Ester etílico de ácido 5-ciano-2-metilcarbanílico	4	4	4
15	Ester metílico de ácido 5-ciano-2-metilcarbanílico	4	4	3
	Ester propílico de ácido 5-ciano-2-metilcarbanílico	4	4	3
	Ester alílico de ácido 5-ciano-2-metilcarbanílico	-	-	3
	Ester isopropílico de ácido 2-metil-5-cianocarbanílico	4	4	4
20	Ester etílico de ácido 3-cianocarbanílico	4	4	4
	Ester alílico de ácido 3-cianocarbanílico	4	4	4
	Ester isopropílico de ácido 2-cloro-5-cianocarbanílico	4	4	3
25	Ester propílico de ácido 3-cianocarbanílico	4	4	4
	Ester alílico de ácido 2-cloro-5-ciano-carbanílico	3	4	4

Ejemplo 2.

En el invernadero las plantas especificadas fueron tratadas antes del brote con los agentes especificados en una cantidad de utilización de 1 Kg de sustancia activa/hectárea. Para este fin los agentes fueron aplicados en forma de suspensiones acuosas en cantidad de 500 litros/hectárea, uniformemente, sobre la tierra. Los resultados obtenidos tres semanas después del tratamiento muestran que el agente según el invento era mejor que el agente comparativo.

0 = total destrucción;

10 = no dañado

	<u>Compuesto según el invento</u>	<u>Agente comparativo</u>
15	Ester isopropílico de ácido 3-cianocarbánílico	Ester isopropílico de ácido 3-clorocarbánílico
	Algodón	10
	Soja	10
	Stellaria media	0
20	Senecio vulgaris	8
	Matricaria chamomilla	6
	Lamium amplexicaule	3
	Centaurea cyanus	8
	Amaranthus retroflexus	2
25	Galium aparine	1
	Chrysanthemum segetum	6
	Ipomea purpurea	3
	Polygonum lapathifolium	0
	Echinochloa crus galli	0
	Digitaria sanguinalis	0

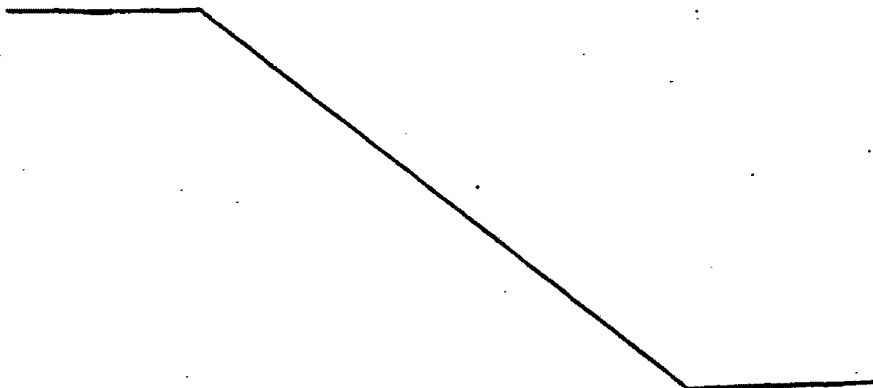
Ejemplo 3.

En el invernadero las plantas especificadas fueron tratadas antes del brote con los agentes especificados en una cantidad de utilización de 1 Kg de -  
5 sustancia activa/hectárea. Para este fin los agentes fueron aplicados uniformemente sobre la tierra en forma de suspensiones acuosas en la cantidad de 500 litros/hectárea. Los resultados obtenidos tres semanas después del tratamiento muestran que el agente según  
10 el invento era mejor selectivo que el agente comparativo.

0 = total destrucción;

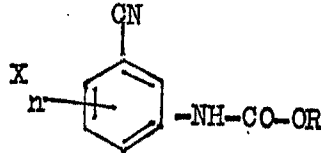
10 = no dañado

15	<u>Compuesto según el invento</u>	<u>Agente comparativo</u>	
	Ester isopropílico de ácido 3-cianocarbanílico	Ester isopropílico de ácido 3-clorocarbanílico	
	Trigo	10	6
20	Alopecurus myosuroides	0	0

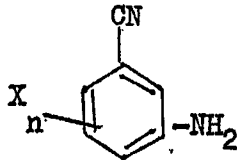


REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carbanílicos de la fórmula general



5 en la que R significa un radical hidrocarbonado alifático; X significa un radical alcohilo o un radical -alcoxi o un átomo de halógeno; y n significa los números 0 ó 1, estando previsto que R signifique un radical alcohilo, alqueniilo o alquinilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y X signifique metilo, metoxi o cloro, caracterizado porque  
10 a) se hacen reaccionar 3-aminobenzonitrilos de la fórmula general

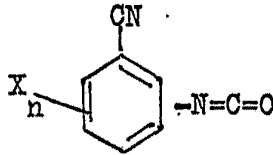


15 con ésteres de ácido cloroformico de la fórmula general

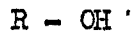


en presencia de agentes fijadores de ácidos, o porque  
b) se hacen reaccionar 3-cianofenilisocianatos de la

fórmula general



con alcoholes de la fórmula general



5 en donde R, X y n tienen los significados antes indica  
dos.

2ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE  
ESTERES DE ACIDOS CARBANILICOS".

10 Tal como se describe y reivindica en la pre  
sente Memoria Descriptiva que consta de diecisiete --  
hojas escritas a máquina por una sólo cara,

Madrid 1 MAR 1977

CARLOS FERNANDEZ CANDELAN  
P.R.