

ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

- 6 NOV. 1978

PATENTE DE INVENCION

ES	11	NUMERO	10	AI
	21	464221		
	22	FECHA DE PRESENCIA		
		17.11.77		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		750.327	13.12.76		EE.UU.
		807.954	20.6.77		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO7F/A01N		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR N,N'-METILEN-BIS- γ -O,O-DIARIL-N-FOSFONOMETILGLICINONITRILOS"

71	SOLICITANTE (S)	(09-21-1117A SP)
	MONSANTO COMPANY	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
	Gerard Anthony Dutra

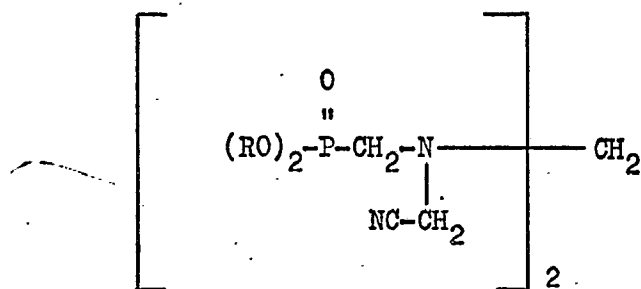
73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	(P.- 67.293)
	D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ	

Esta invención se refiere a nuevos N,N'-metilen-bis- $\left[\text{O}, \text{O-diaril-N-fosfonometilglicinonitrilos} \right]$, que son útiles como herbicidas. Esta invención se refiere además a composiciones herbicidas y a métodos herbicidas que emplean dichos bis-glicinonitrilos.

La solicitud de patente de Estados Unidos Serie No. 750.327, presentada el 13 de diciembre de 1976, describe y reivindica ciertos ésteres mono y diarílicos de N-fosfonometilglicinonitrilo, y sus sales de adición de ácido fuerte. La presente solicitud de patente describe ciertos N,N'-metilen-bis-derivados de tales compuestos. Estos derivados son por sí mismos compuestos químicos orgánicos, nuevos, y se ha encontrado que tienen utilidad particular como agentes herbicidas para después del brote.

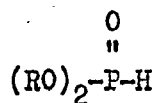
Los N,N'-metilen-bis- $\left[\text{O}, \text{O-diaril-N-fosfonometilglicinonitrilos} \right]$ de la invención pueden ilustrarse por la fórmula:



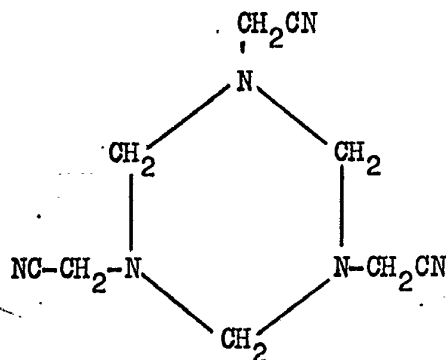
en donde R representa fenilo o naftilo, y R puede contener hasta dos sustituyentes seleccionados de halógeno, alcohol inferior, alcoxi inferior y alcoholtilio inferior. Como se emplea en esta memoria descriptiva, el término "inferior" designa aquellos radicales alcohol de cadena recta o ramificada que tienen hasta 4 átomos de carbono. Los radicales al

cohilo preferidos son aquellos que tienen no más de 2 átomos de carbono, y el halógeno preferido es cloro.

Se ha encontrado que los N,N'-metilen-bis-compuestos de la presente invención pueden prepararse ya sea concurrentemente con o secuencialmente a partir de los O,O-diaril-N-fosfonometilglicinonitrilos de la solicitud de patente anteriormente mencionada. La preparación concurrente se realiza formando una mezcla que consiste esencialmente de un éster de ácido fosforoso de la fórmula



en donde R es como se ha definido anteriormente y 1,3,5-tri-cianometilhexahidro-1,3,5-triazina (también denominado trímero de N-metilenglicinonitrilo) de la fórmula



Dicha mezcla se calienta a una temperatura suficientemente elevada para iniciar y soportar la reacción del éster de ácido fosforoso con la triazina, para producir los productos deseados.

Aunque no es necesario un disolvente en el procedimiento de la presente invención, es a menudo deseable emplear un disolvente por conveniencia y facilidad de reac-

ción. Es también útil un disolvente para controlar la temperatura de la reacción. El disolvente empleado es uno en el que la triazina sea soluble y que no reaccione con ninguno de los reactivos. Tales disolventes inertes incluyen acetonitrilo, acetato de etilo, tetrahidrofurano y similares.

Se ha encontrado que la temperatura de reacción puede ser tan baja como aproximadamente 25°C a aproximadamente 110°C. Puede emplearse una temperatura superior pero no se obtienen ventajas commensuradas con ello, ya que la reacción se completa esencialmente cuando la temperatura alcanza aproximadamente 85°C.

Como puede verse de las fórmulas anteriores de los reactivos, la relación del éster de ácido fosforoso a triazina debe ser de 3 a 1 para obtener los mejores resultados. Podrían emplearse relaciones mayores o menores, pero no se obtienen con ello ventajas commensuradas, ya que a mayores relaciones el exceso del éster de ácido fosforoso tendría que separarse y a menores relaciones de éster a triazina es posible la formación de un subproducto.

La reacción se conduce generalmente a presión atmosférica por economía. Sin embargo, pueden emplearse presiones mayores o menores, aunque no se reconocen con ello ventajas commensuradas.

Se permite que la reacción prosiga hasta que todo el éster de ácido fosforoso y la triazina se consumen tal como se determina mediante análisis de resonancia magnética nuclear. Si tal análisis muestra la presencia de impurezas en la forma de materiales de partida o solvente en exceso, sin reaccionar, la mezcla de reacción puede someter

se a concentración bajo vacío. Después, el producto deseado se aísla y se purifica por procedimientos de cristalización o cromatográficos. Debe tenerse cuidado, durante estos últimos procedimientos, de evitar la hidrólisis de la porción de éster de la molécula.

Usando un enfoque secuencial, se prepara primero el O,O-diaril-N-fosfonometilglicinonitrilo de conformidad con los métodos descritos en dicha solicitud de patente. Este producto se mezcla después con una fenilazometina con impedimento y se calienta bajo vacío. Se cree que se forma un aducto azoico intermediario, después de lo cual se continúa el calentamiento hasta que se completa el desprendimiento de la anilina con impedimento. La mezcla de reacción se trata entonces para aislar el metilen-bis-producto deseado.

Las fenilazometinas con impedimento que son útiles en la práctica de esta invención son aquéllas en las cuales el anillo fenílico contiene sustituyentes en ambas posiciones orto. Estos sustituyentes pueden ser ambos alcoholos inferior, excepto para el caso del 2,6-di-t-butilo. Además, puede emplearse un halógeno o un sustituyente alcoxil inferior en una posición orto, siendo el otro dicho alcoholo inferior. Pueden también estar substituídas otras posiciones del anillo. Ejemplos de los grupos fenilo con impedimento incluyen, 2-metil-6-etilo, 2,6-dietilo, 2-metil-6-t-butilo, 2-cloro-6-t-butilo, 2-bromo-6-t-butilo, 2-metoxi-6-t-butilo y similares. Se ha encontrado generalmente que sin el impedimento anteriormente definido, el reactivo de azometina se trimerizará a una hexahidrotiazina.

Los reactivos del glicinonitrilo preparados de

conformidad con los métodos descritos en dicha solicitud de patente, contendrán a menudo impurezas fenólicas que pueden interferir con la producción de los metilen-bis-compuestos deseados de esta invención. Se prefiere por lo tanto preparar primero una sal de ácido fuerte del glicinonitrilo que precipita para permitir la separación sencilla de dichas impurezas. Esta sal se neutraliza por lo tanto para obtener el reactivo del glicinonitrilo deseado. Debe tenerse cuidado, durante la neutralización, de evitar la hidrólisis de los grupos de éster arílico.

La reacción del glicinonitrilo y la azometina empieza a temperatura ambiente, con base en el análisis por resonancia magnética nuclear. Pueden emplearse temperaturas hasta de aproximadamente 125°C, aunque se prefiere un intervalo de aproximadamente 60 a 80°C. Aunque la reacción prosigue bien a presión atmosférica, la anilina con impedimento que se forma puede entonces reaccionar con el producto deseado para dar un aducto indeseado. Se prefiere por lo tanto, separar dicha anilina con impedimento a medida que se produce, y esto se logra muy eficientemente usando condiciones de presión reducida, con lo cual la anilina destila durante la reacción.

La relación molar del glicinonitrilo a azometina es preferiblemente de aproximadamente 2 a 1. Pueden emplearse relaciones mayores o menores, pero estas pueden reducir los rendimientos del producto causando mezclas con los materiales de partida sin reaccionar y dicho aducto azoico intermediario. Si se desea, puede usarse un catalizador básico, aunque la reacción procede hasta el producto deseado, en ausencia del mismo.

Los siguientes experimentos sirven para ilustrar más la invención, siendo todas las partes, partes en peso, a menos que se establezca otra cosa específicamente.

EJEMPLO 1

Se añadieron 10 ml de una solución en acetonitrilo de 8,7 g (0,03 moles) de fosfito de di(3,4-dimetilfenilo) a 50 ml de una solución en acetonitrilo de 2,04 g (0,01 moles) de 1,3,5-tricianometil-hexahidro-1,3,5-triazina, y la mezcla se calentó a 55°C durante 90 horas. La filtración del sólido presente y la evaporación del disolvente dieron un aceite color borgoña que, por análisis de rnm contenía el producto deseado y el aminor de este producto. La cromatografía de 8 g del aceite sobre 450 g de gel de sílice con fracciones de 60 ml de 50% de ciclohexano/50% de acetato de etilo dió 0,0-di(3,4-dimetilfenil)-N-fosfonometilglicinonitrilo en las fracciones 30-41. Las fracciones 20-25 de la columna cromatográfica, por evaporación del solvente, dieron 1,62 g de un aceite, $n_D^{22} = 1,5387$. La cristalización de este aceite en tetracloruro de carbono-isooctano produjo un sólido blanco identificado como N,N'-metileno-bis-(0,0-di(3,4-dimetilfenil)N-fosfonometilglicinonitrilo), p.f. 79-80°C.

EJEMPLO 2

100 ml de una solución en acetonitrilo de 10,7 g (0,04 moles) de fosfito de di(m-tolilo) y 2,72 g (0,0133 moles) de 1,3,5-tricianometil-hexahidro-1,3,5-triazina, se calentó a 50°C durante 3 días. La solución se volvió de un color rojo vino, y el disolvente se evaporó dejando 12,4 g

de un aceite rojo (92,4% de recuperación): Se cromatografía ron 9,0 g del aceite sobre gel de sílice eluida con 60% de ciclohexano/40% de acetato de etilo, tomándose fracciones de 60 ml. Las fracciones 45-63 fueron de 0,0-di(m-tolil)-N-fosfonometilglicinonitrilo puro. Las fracciones 28-40 de la cromatografía se evaporaron al vacío para producir un sólido que tenía un punto de fusión de 113-114°C, e identificado como N,N'-metilen-bis-0,0-di(m-tolil)-N-fosfonometilglicinonitrilo₇, que dió el siguiente análisis.

Calculado: C: 62,50; H, 5,69; N, 8,32

Encontrado: C; 62,58; H, 5,72; N, 8,23

EJEMPLO 3

Se calentaron 30,4 g (0,082 moles) de fosfito de di(p-metiltiofenilo) y 5,6 g (0,0275 moles) de 1,3,5-tricianometil-hexahidro-1,3,5-triazina a 80°C, durante 1 hora. El aceite pardo-rojizo oscuro, resultante, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se disolvió en 200 ml de tetracloruro de carbono. Esta solución se agregó a 30 g de gel de sílice, se agitó y se filtró, y después se agregó de nuevo a 20 g de gel de sílice con agitación y filtración. La mitad de la solución resultante se adhirió sobre gel de sílice (12,5 g) y se cromatografió sobre gel de sílice (450 g) eluida con 60% de ciclohexano/40% de acetato de etilo (fracciones de 60 ml). Las fracciones 28-39 se reunieron para dar 1,2 g de N,N'-metilen-bis-0,0-di(p-metiltiofenil)-N-fosfonometilglicinonitrilo, $n_D^{22} = 1,6151$.

EJEMPLO 4

Se agregaron 234 g (1,0 moles) de fosfito de di-

fenilo a 300 ml de solución en acetonitrilo de 68 g (0,333 moles) de 1,3,5-tricianometil-hexahidro-1,3,5-triazina, a 75-82°C, durante 3 horas. La solución se enfrió y se concentró al vacío para dar un aceite negro que fue principalmente el glicinonitrilo.

Una muestra de 101 g de este aceite, se adhirió sobre gel de sílice (que se disolvió en cloroformo, se añadió más sílice y se evaporó el disolvente), y este material se cromatografió sobre 1,1 kg de gel de sílice eluyendo con cloroformo (fracciones de 1 litro). Las fracciones 13-14 se reunieron, se concentraron y se recrystalizaron en diclorometano-ciclohexano para dar 51 g de 0,0-difenil-N-fosfonometilglicinonitrilo.

Las fracciones 11-12 se reunieron, se concentraron a un aceite, y los sólidos se separaron por filtración. Las aguas madres de las fracciones 11-12 se cromatografiaron sobre gel de sílice (760 g), se eluyó con 60% de ciclohexano/40% de acetato de etilo (fracciones de 100 ml). Las fracciones 40-49 se reunieron y recrystalizaron en tetracloruro de carbono frío para dar N,N'-metilen-bis-0,0-difenil-N-fosfonometilglicinonitrilo, p.f. 98-99°C. El producto dió el siguiente análisis:

Calculado: C: 60,39; H: 4,90; N: 9,09

Encontrado: C: 60,59; H: 4,79; N: 8,97

EJEMPLO 5

Una mezcla de 78,05 g (0,258 moles) de 0,0-difenil-N-fosfonometilglicinonitrilo y 21,06 g (0,129 moles) de 2,6-dietilfenilazometina se colocó en un aparato de destilación de Kugelrohr con una cantidad catalítica (aproximi-

madamente 10 mg) de metóxido de sodio. La mezcla se calentó a 65-75°C bajo vacío (0,02-0,07 mm) durante aproximadamente 1 hora. La destilación de la 2,6-dietilanilina se inició casi inmediatamente, y continuó durante casi 1 hora. Se interrumpió el vacío, y se agregaron 500 ml de tetracloruro de carbono hasta que cristalizó el aceite. La solución caliente se filtró y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los sólidos se recogieron y se lavaron con tetracloruro de carbono frío, y las aguas madres se concentraron para producir sólidos adicionales que se reunieron para un total de 72,5 g. El producto se identificó como N,N'-metilen-bis- α , α -difenil-N-fosfonometilglicinonitrilo, p.f. 100-100,5°C.

EJEMPLO 6

Se preparó una mezcla de 7,4 g (0,02 moles) de O,O-di(p-metoxifenil)-N-fosfonometilglicinonitrilo y 1,63 g (0,01 moles) de 2,6-dietilfenilazometina, y tuvo lugar una pequeña reacción exotérmica. Después de aproximadamente 1/2 hora, la mezcla se colocó en un aparato de destilación de Kugelrohr, y se calentó a 60-70°C bajo vacío (0,1 mm) durante aproximadamente 1/2 hora, mientras se destilaba 2,6-dietilanilina. El producto restante se enfrió, se agitó y se disolvió en tetracloruro de carbono caliente. La solución se filtró, después de lo cual se agregó éter al aceite residual y se decantó dos veces. Se agregó cloroformo al aceite, y la concentración dió entonces un producto identificado como N,N'-metilen-bis- α , α -di(p-metoxifenil)-N-fosfonometilglicinonitrilo en forma de prismas rojo-canela, p.f. 90-92°C. Este producto dió el siguiente resultado de análisis:

Calculado: C: 57,07; H: 5,20; N: 7,61

Encontrado: C: 57,06; H: 5,22; N: 7,63

EJEMPLO 7

Se preparó una mezcla de 2,8 g (0,007 moles) de 0,0-di(4-cloro-3-metilfenil)-N-fosfonometilglicinonitrilo y 0,57 g (0,0035 moles) de 2,6-dietilfenilazometina, y tuvo lugar una reacción exotérmica ligera. La mezcla se colocó en un aparato de destilación de Kugelrohr y se calentó a 75-80°C bajo vacío (0,1 mm) durante aproximadamente 1/2 hora, mientras se destilaba 2,6-dietilanilina. El aceite restante se enfrió y después se cristalizó en tetracloruro de carbono/metilciclohexano-éter, para producir un sólido blanco. El producto se identificó como N,N'-metilen-bis-0,0-di(4-cloro-3-metilfenil)-N-fosfonometilglicinonitrilo, p.f. 89,5-90,5°C. Este producto dió el siguiente análisis:

Calculado: C: 51,87; H: 4,23; N: 6,91

Encontrado: C: 51,77; H: 4,25; N: 7,01

EJEMPLO 8

La actividad herbicida para después del brote de diversos compuestos de esta invención se demuestra como sigue. Los ingredientes activos se aplican en forma de rociado a muestras de 14 a 21 días de edad de diversas especies de plantas. El rociado, una solución en agua o en disolvente orgánico-agua que contiene el ingrediente activo y un agente tensioactivo (35 partes de sal de butilamina de ácido dodecylbencensulfónico y 65 partes de aceite de tall condensado con óxido de etileno en la relación de 11 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de tall), se aplica a

las plantas en diferentes juegos de bandejas a varios regímenes (kg por hectárea) de ingrediente activo. Las plantas tratadas se colocan en un invernadero y se observan los efectos y se registran después de aproximadamente 2 semanas o aproximadamente 4 semanas. Los datos se dan en los cuadros I y II.

El índice de actividad herbicida para después del brote usado en las Tablas I y II es como sigue:

<u>Respuesta de la Planta</u>	<u>Indice</u>
0-24% de daños	0
25-49% de daños	1
50-74% de daños	2
75-99% de daños	3
Matanza total	4
La especie no se encontró presente en el momento del tratamiento	≠

En dichas Tablas, SDT indica semanas después del tratamiento, y las especies de plantas tratadas están representadas, cada una, por una letra clave, como sigue:

A - Abrojo Canadiense	K - Pasto de Granja
B - Cadillo	L - Soja
C - Hoja Aterciopelada	M - Remolacha azucarera
D - Dondiego de Día	N - Trigo
E - Chual	O - Arroz
F - Hierba Picante	P - Sorgo
G - Junco de Almendra	Q - Alforfón Silvestre
H - Gramilla	R - Hemp Sesbania
I - Pasto Johnson	S - Panicum Spp
J - Bromo Velloso	T - Pasto Silvestre

TABLA I

<u>Compuesto</u>	<u>SDT</u>	<u>kg/h</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>
1	2 4	11,2 11,2	1 1	1 2	1 1	1 2	2 4	1 2	1 2	1 2	1 2	1 2	2 3
2	2 4	5,6 5,6	1 1	1 2	1 1	1 1	2 4	1 2	0 2	0 1	1 1	1 1	2 2
3	2 4	11,2 11,2	0 0	1 1	0 0	0 0	1 1	0 1	0 0	0 0	0 0	0 0	0 1
4	2 4	11,2 5,6	2 2	2 3	1 1	1 1	4 4	3 4	2 2	1 2	1 1	1 1	3 3
6	2 4	5,6 5,6	1 3	2 3	1 0	1 3	3 4	4 4	2 3	3 4	4 4	0 1	2 3
7	2 2	11,2 5,6	1 1	1 1	1 1	1 1	3 # 4	1 1	0 0	0 0	0 0	0 0	2 1
	2 2	11,2 5,6	2 1	1 1	1 1	1 1	4 3	1 1	0 1	0 1	1 2	0 0	1 3

De los resultados de ensayo presentados en las Tablas I y II, puede verse que la actividad herbicida para después del brote de los compuestos de esta invención en su mayor parte, es de naturaleza general. En ciertos casos específicos, sin embargo, se demuestra alguna selectividad. En este aspecto, debe reconocerse que cada especie individual seleccionada para los ensayos anteriores es un miembro representativo de una familia reconocida de especie de planta.

Las composiciones herbicidas de esta invención, incluyendo concentrados que requieren dilución antes de la aplicación a las plantas, contienen de 5 a 95 partes en peso de al menos un ingrediente activo y de 5 a 95 partes en peso de un auxiliar en forma líquida o sólida, por ejemplo, de aproximadamente 0,25 a 25 partes en peso de agente humectante, de aproximadamente 0,25 a 25 partes en peso de un dispersante y de 4,5 a aproximadamente 94,5 partes en peso de un extendedor líquido inerte, v.gr. agua, siendo todas las partes en peso con respecto a la composición total. Si se requiere, pueden reemplazarse de aproximadamente 0,1 a 2 partes en peso del extendedor líquido inerte por un inhibidor de corrosión, o un agente antiespumante, o ambos. Las composiciones se preparan mezclando el ingrediente activo con un auxiliar, que incluye diluyentes, extendedores, vehículos y agentes acondicionadores para proporcionar composiciones en la forma de sólidos en partículas finamente divididas, nódulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Así pues, el ingrediente activo puede usarse con un auxiliar tal como un sólido finamente dividido, un líquido de

origen orgánico, agua, un agente humectante, un agente dispersante, un agente emulsificante o cualquier combinación adecuada de estos. Desde el punto de vista económico y por conveniencia, el diluyente preferido es agua.

Las composiciones herbicidas de esta invención, particularmente líquidos y polvos solubles, contienen preferiblemente como agente acondicionador uno o más agentes tensioactivos en cantidades suficientes para dar una composición dada fácilmente dispersable en agua o en aceite. La incorporación de un agente tensioactivo en las composiciones mejora grandemente su eficacia. Por el término "agente tensioactivo" se entiende que se incluyen en el mismo, agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes de suspensión y agentes emulsificantes. Pueden usarse con igual facilidad agentes aniónicos, catiónicos y no iónicos.

Los agentes humectantes preferidos son alcohol benceno y alquilnaftalensulfonatos, alcoholes grasos sulfatados, aminas o amidas de ácido, ésteres de ácido de cadena larga de isetionato de sodio, ésteres de sulfosuccinato de sodio, ésteres de ácido graso sulfatado o sulfonado, sulfonatos de petróleo, aceites vegetales sulfonados, derivados polioxietilénicos de fenoles y alcoholfenoles (particularmente isooctilfenol y nonilfenol) y derivados polioxietilénicos de ésteres de monoácido graso superior de anhídridos de hexita (v.gr. sorbitán). Los dispersantes preferidos son metilcelulosa, poli(alcohol vinílico), ligninsulfonato de sodio, alcoholnaftalensulfonatos polímeros, naftalensulfonato de sodio, bis-naftalensulfonato de polimetileno y N-metil-N-(ácido de cadena larga)-tauratos

de sodio.

Las composiciones de polvo dispersadas en agua pueden prepararse conteniendo uno o más ingredientes activos, un extendedor sólido inerte y uno o más agentes humectantes y dispersantes. Los extendedores sólidos inertes son usualmente de origen mineral, tales como las arcillas naturales, tierra de diatomeas y minerales sintéticos derivados de sílice y similares. Ejemplos de tales extendedores incluyen caolinitas, arcilla de atapulgita y silicato de magnesio sintético. Los polvos dispersables en agua de esta invención contienen usualmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 partes en peso de ingrediente activo, de aproximadamente 0,25 a 25 partes en peso de agente humectante, de aproximadamente 0,25 a 25 partes en peso de dispersante y de 4,5 a aproximadamente 94,5 partes en peso de extendedor sólido inerte, siendo todas las partes en peso de la composición total. Si se requiere, puede reemplazarse de aproximadamente 0,1 a 2 partes en peso del extendedor sólido inerte por un inhibidor de corrosión o un agente antiespumante, o ambos.

Pueden prepararse suspensiones acuosas mezclando en conjunto y moliendo un lodo acuoso de ingrediente activo insoluble en agua, en presencia de agentes dispersantes para obtener un lodo concentrado de partículas muy finamente divididas. La suspensión acuosa y concentrada, resultante, está caracterizada por su tamaño de partículas extremadamente pequeño, de manera que cuando se diluye y se rocía, su cubrimiento es muy uniforme y contiene usualmente de 5 a aproximadamente 95 partes en peso de ingrediente activo, de

aproximadamente 0,25 a 25 partes en peso de dispersante, y de aproximadamente 4,5 a 94,5 partes en peso de agua.

Los aceites emulsificables son usualmente soluciones de ingrediente activo en disolventes no miscibles con agua o parcialmente miscibles con agua, con un agente tensioactivo. Los disolventes adecuados para el ingrediente activo de esta invención incluyen hidrocarburos e éteres, ésteres o cetonas no miscibles con agua. Las composiciones de aceite emulsificable contienen generalmente de aproximadamente 5 a 95 partes de ingrediente activo, de aproximadamente 1 a 50 partes de agente tensioactivo y de aproximadamente 4 a 94 partes de solvente, siendo todas las partes en peso con base en el peso total del aceite emulsificable.

Aunque las composiciones de esta invención pueden contener también otros aditivos, por ejemplo, fertilizantes, fitotóxicos y reguladores del crecimiento de las plantas, pesticidas y similares usados como auxiliares o en combinación con cualquiera de los auxiliares anteriormente descritos, se prefiere emplear las composiciones de esta invención solas con tratamientos secuenciales con los otros fitotóxicos, fertilizantes y similares, para obtener un efecto máximo. Por ejemplo, el campo podría rociarse con una composición de esta invención, ya sea antes o después de ser tratada con fertilizantes, otros fitotóxicos y similares. Las composiciones de esta invención pueden también mezclarse con los otros materiales, v. gr. fertilizantes, otros fitotóxicos, etc., y aplicarse en una sola aplicación. Los productos químicos útiles en combinación con

los ingredientes activos de esta invención, ya sea simultánea o secuencialmente incluyen, por ejemplo, triazinas, ureas, carbamatos, acetamidas, acetanilidas, uracilos, ácidos acéticos, fenoles, tiolcarbamatos, triazoles, ácidos benzoicos, nitrilos y similares.

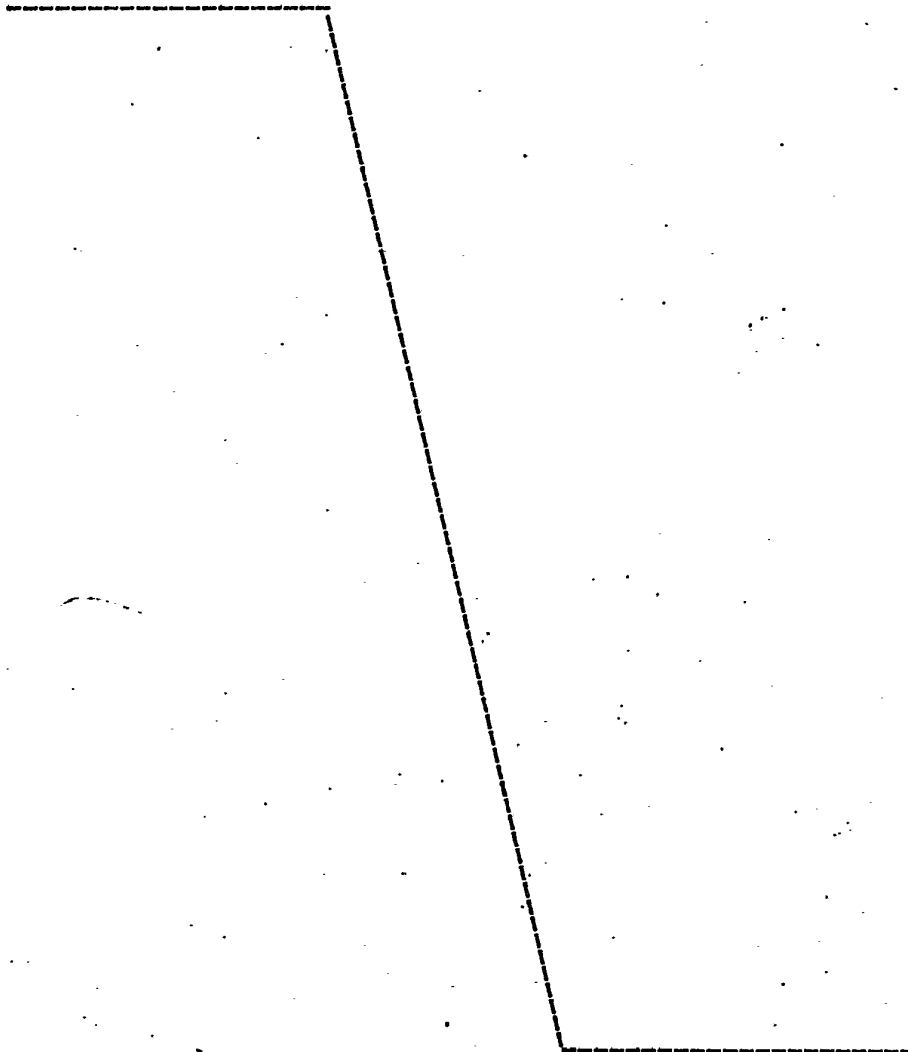
Los fertilizantes útiles en combinación con los ingredientes activos incluyen, por ejemplo, nitrato de amonio, urea, potasa, y superfosfato.

Cuando se opera de conformidad con la presente invención, se aplican cantidades efectivas de los glicinonitrilos a las plantas, o a las partes de las mismas, en cualquier forma conveniente. La aplicación de composiciones líquidas y sólidas en partículas a plantas o al suelo, puede realizarse por métodos convencionales, v.gr., espolvoreadores mecánicos, aspersores mecánicos y manuales y espolvoreadores de aspersión. Las composiciones pueden también aplicarse desde aviones como un polvo denso o una aspersión debido a su efectividad a bajas dosis.

La aplicación de una cantidad efectiva de los compuestos de esta invención a la planta es esencial y crítica para la práctica de la presente invención. La cantidad exacta de ingrediente activo que va a emplearse depende de la respuesta deseada en la planta así como de otros factores como la especie de planta y la etapa de desarrollo de la misma, y la cantidad de precipitación pluvial así como el compuesto específico empleado. En el tratamiento foliar para el control del crecimiento vegetativo, los ingredientes activos se aplican en cantidades de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 25 ó más kg por hectárea. Una cantidad efec

tiva de represión fitotóxica o herbicida es aquella cantidad necesaria para la represión global o selectiva, es decir, una cantidad fitotóxica o herbicida. Se cree que todo experto en la técnica puede determinar fácilmente, de las enseñanzas de esta memoria descriptiva, incluyendo los ejemplos, el régimen de aplicación aproximado.

Aunque la invención se describe con respecto a modificaciones específicas, los detalles de la misma no deben interpretarse como limitaciones excepto en la extensión indicada en las siguientes reivindicaciones:



1

5

REIVINDICACIONES

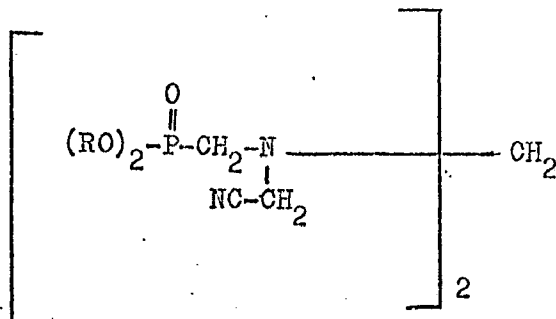
10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para preparar N,N'-metilen-bis- $\overline{O,O}$ -diaril-N-fosfonometilglicinonitrilos de la fórmula

20



25

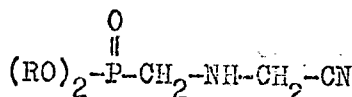
30

en donde R representa fenilo o naftilo, y puede contener

22048

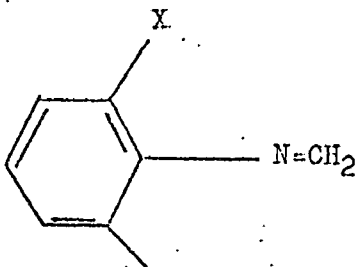
**POOR
QUALITY**

1 hasta dos substituyentes seleccionados de halógeno, alco-
 hilo inferior, alcoxi inferior y alcoholitio inferior, ca-
 5 racterizado porque comprende formar una mezcla de fenilazo-
 metina con impedimento y un compuesto de la fórmula



10 en donde R tiene el mismo significado que antes, y calen-
 tar bajo vacío hasta que cese el desprendimiento de la
 anilina con impedimento.

15 2ª.- Un procedimiento de conformidad con la rei-
 vindicación 1ª, caracterizado además porque dicha fenilazo-
 metina impedida tiene la fórmula



20 en donde X es alcoholo inferior e Y es alcoholo inferior,
 halógeno o alcoxi inferior, con tal que X e Y no pueden
 25 ser ambos t-butilo.

3ª.- Un procedimiento de conformidad con la rei-
 vindicación 2ª, caracterizado además porque se agrega a la
 mezcla una cantidad catalítica de una base.

30 4ª.- Un procedimiento de conformidad con la rei-
 vindicación 2ª, caracterizado además porque X e Y son etilo

1 5ª.- Un procedimiento para preparar N,N'-meti-
len-bis- $\sqrt{0,0}$ -diaril-N-rofonometilglicinonitrilos/.

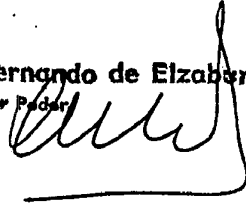
Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tece y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 12.SEI.1978

P.A.

10
Fernando de Elzaburu
Por Poder



15

20

25

30

22048

jga

POOR
QUALITY