



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	485328	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	24 OCT. 1978		

PATENTE DE INVENCION

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

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 28 46 437.1		25 de octubre 1978		República Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07F 9/165 // A01N 9/36		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE N-METILANILIDA DEL ACIDO O-ETIL-S-N-PROPILO-DITIOFOSFORILOXI-ACETICO, DE EFECTO HERBICIDA.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Heinz Förster., Dr. Wolfgang Hofer., Dr. Ludwig Eue.

73	TITULAR (ES)

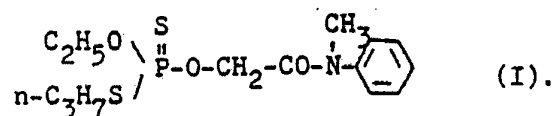
74	REPRESENTANTE
	D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

La invención se refiere a la nueva N-metil-anilida del ácido O-etil-S-n-propil-ditiofosforiloxi-acético, a un procedimiento para su obtención y a su empleo como herbizida.

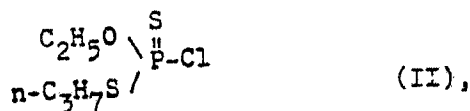
5 Ya es conocido que determinadas amidas del ácido fosforiloxi-acético tales como por ejemplo la N-metil-anilida del ácido O-n-butil-S-metil-tiofosforiloxi-acético, tienen propiedades herbizidas (véase publicación alemana DOS 2.647.568).

10 El efecto de los compuestos conocidos, sin embargo, no es totalmente satisfactorio; en especial no se logra un efecto satisfactorio contra las clases de las hierbas galio (Galium sp.) en concentraciones de sustancia activa y cantidades de aplicación reducidas.

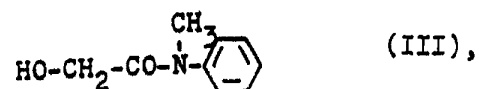
15 Se ha descubierto ahora la N-metil-anilida del ácido O-etil-S-n-propil-ditiofosforiloxi de fórmula



20 El nuevo compuesto de fórmula I se obtiene si cloruro del ácido O-etil-S-n-propil-ditiofosfórico de fórmula



se hace reaccionar con N-metilanilida del ácido hidroxiaético de fórmula

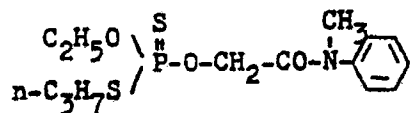
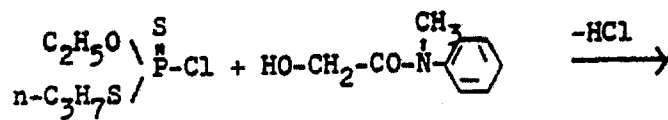


5 en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia de diluyentes.

La nueva N-metilanilida del ácido O-etil-S-n-propil-ditiofosforiloxi se caracteriza por una alta eficacia herbizida.

10 Sorprendentemente muestra el nuevo compuesto (I) un efecto considerablemente más fuerte contra las clases de hierbas de galio (*Galium* sp.) y tiene mejor compatibilidad con respecto a las plantas útiles, tales como por ejemplo trigo, soja, remolacha y maíz que los otros compuestos conocidos por el actual estado de la técnica de constitución
15 análoga e igual dirección de eficacia.

La reacción que transcurre durante la obtención del nuevo compuesto (I) se puede esquematizar mediante el siguiente esquema de fórmulas:



5 El cloruro del ácido O-etil-S-n-propil-ditiofosfórico (II) es conocido (véase publicación alemana DAS 2.642.982). Asimismo se conoce la N-metilanilida del ácido hidroxiaacético (III) a emplear como ulterior compuesto de partida (véase publicación alemana DOS 2.647.568).

10 El procedimiento para la obtención de la N-metilanilida del ácido O-etil-S-n-propil-ditiofosforiloxiacético de la presente invención se realiza preferentemente empleando disolventes o diluyentes adecuados. Como tales entran prácticamente en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. Entre estos se encuentran especialmente los

15 hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en caso dado clorados tales como bencina, benceno, tolueno, xileno, cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, los éteres, tales como dietil- y dibutiléter, tetrahydrofurano y dioxano, las cetonas, tales como acetona,

20 metiletil-, metilisopropil- y metilisobutilcetona, los nitró-

los, tales como acetonitrilo y propionitrilo, los alcoholes tales como metanol, etanol, n- e isopropanol, así como en caso dado el agua como ulterior componente diluyente.

5 Como aceptores de ácido se pueden emplear todos los aceptores de ácido usuales. Se han acreditado especialmente los hidróxidos, carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como hidróxido sódico y potásico, carbonato sódico y potásico, metilato o bien etilato sódico y potásico, además, las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, 10 por ejemplo, trietilamina, trimetilamina, dimetilaminilina, dimetilbencilamina y piridina.

La temperatura de reacción puede variar dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre -10 y + 100°C, preferentemente a 0 hasta 80°C. El procedimiento 15 de la presente invención se realiza por lo general a presión normal.

Para la realización del procedimiento de la presente invención se emplean los productos de partida generalmente en cantidades equimolares. Un exceso de uno u otro 20 reactante no aporta ninguna ventaja esencial. La reacción se efectúa por lo general en un diluyente adecuado, en presencia de un aceptor de ácido y la mezcla de reacción se agita durante varias horas a la temperatura necesaria. Después se vierte la mezcla de reacción en agua, se extrae con un 25 disolvente no miscible con agua, tal como por ejemplo tolueno,

5 se lava con lejía sólida diluida y después con agua, la fase orgánica se seca y se filtra. El producto oleinoso que queda después de separar el disolvente por destilación en vacío no se puede destilar sin que se descomponga, pero mediante así llamada "iniciación de la destilación", es decir, mediante un prolongado calentamiento bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas se puede liberar de los últimos componentes volátiles y purificar de esta manera. Para la caracterización sirve el índice de refracción.

10 Las sustancias activas de la presente invención influyen en el crecimiento de las plantas y, por lo tanto, se pueden emplear como defoliantes, desecantes, agentes para matar las hierbas malas, agentes inhibidores de la germinación y, especialmente, como agente para la destrucción de las hierbas malas. Bajo hierbas malas, en el más amplio sentido, se han de entender todas las plantas que crecen en lugares donde son indeseadas. El hecho de que las sustancias de la presente invención actúen como herbicidas totales o selectivos depende esencialmente de la cantidad empleada.

20 Las sustancias activas de la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, en las plantas siguientes: Hierbas malas dicotiledóneas de las clases: Sinapis, Lepidium, Galium Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoja, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium,

25

Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Geleopsis, Papaver, Centaurea.

5 Cultivos de dicotiledóneas de las clases: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cuburbita.

10 Hierbas malas monocotiledóneas de las clases: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monocharia, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Uschaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

15 Cultivos de monocotiledóneas de las clases: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

20 El empleo de las sustancias activas según la presente invención no está sin embargo limitado en forma alguna a estas clases, sino que se extiende en igual forma también sobre otras plantas.

Los compuestos son adecuados, en dependencia de la concentración, para combatir totalmente las hierbas malas, por ejemplo, en instalaciones industriales y viarias y en caminos y plazas con y sin crecimiento de árboles. Asi-

mismo se pueden emplear los compuestos para combatir las hierbas malas en cultivos permanentes, por ejemplo, en instalaciones forestales, de árboles de adorno, de árboles frutales, viñedos, árboles cítricos, nogales, de plátanos, de café, de goma, de palmas de aceite, de cacao, de frutos de vallas y de lúpulo y para combatir las hierbas malas en forma selectiva en los cultivos mono anuales.

Las sustancias activas de la presente invención muestran especialmente, además de un efecto muy bueno contra hierbas, también un amplio efecto herbicida en las hierbas malas de hoja ancha. Se puede realizar un empleo selectivo de las sustancias activas según la presente invención, preferentemente en remolacha, plantaciones de soja, algodón, arroz, y otras clases de cereales.

Las sustancias activas se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos, pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos para las semillas, materiales naturales y sintéticos impregnados con la sustancia activa, encapsulamientos finisimos en materiales polimeros.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, esto es, con disolventes líquidos,

gases licuados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsio-
nantes y/o dispersantes, y/o agentes espumantes. En el caso
de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por
ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolven-
tes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmen-
te en consideración: los aromáticos, tales como xileno, tolueno,
benceno o alquilnaftalenos, los aromáticos clorados y los hi-
drocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos,
cloroetilenos o cloruro metilénico, los hidrocarburos alifa-
ticos, tales como ciclohexano, o las parafinas, por ejemplo,
las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como
butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas,
tales como la acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o
ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como
dimetilformamida y sulfoxido dimetilico, así como el agua.

Como excipientes sólidos entran en considera-
ción: los minerales naturales molidos, tales como caolinas,
arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o
tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molidos, tales
como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y
silicatos; como excipientes sólidos para granulados: minerales
naturales rotos y fraccionados, tales como calcita, mármol,
piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sin-
téticos de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados

de materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de
nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como
agentes de emulsión y/o generadores de espuma: los emulsi-
nantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxi-
lénicos de ácido graso, éteres polioxi-
lénicos de alcohol
graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicol-éter, alquilsul-
fonatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina;
como agentes de dispersión: por ejemplo, lignina, lixivias
iones sulfíticas y celulosa metilica.

En las formulaciones se pueden emplear adhesi-
vos, tales como celulosa carboximetilica, polimeros naturales
y sintéticos pulverulentos, granulados o en forma de látex,
tales como goma arábica, alcohol polivinilico, acetato de
polivinilo.

Se pueden emplear colorantes, tales como pig-
mentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de
titanio, azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como
colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianinicos y nutrien-
tes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro,
cobalto, molibdeno y zinc.

Las formulaciones contienen por lo general
entre un 0,1 y 95% en peso de sustancia activa, preferente-
mente entre un 0,5 y 90%.

Las sustancias activas según la presente inven-
ción se pueden emplear como tales o en forma de sus formula-

ciones también en mezcla con herbicidas conocidos para combatir las hierbas malas, siendo posible una formulación terminada o una mezcla en tanque. También es posible una mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias protectoras contra la ingestión por pájaros, sustancias de crecimiento, nutrientes de las plantas y medios mejoradores de la estructura del terreno.

Las sustancias activas se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de éstas mediante ulterior dilución, tales como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados listos para su utilización. La aplicación se realiza en la forma usual, por ejemplo, por riego, inyección, pulverización, esparción o espolvoreo.

Las sustancias activas de la presente invención se pueden aplicar tanto antes como después de brotar la planta. La aplicación se efectúa preferentemente antes de brotar la planta, esto es por el procedimiento de previo-emergence. También se pueden incorporar en el terreno antes de la siembra.

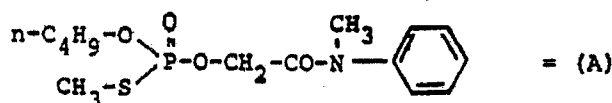
La cantidad de sustancia activa empleada puede oscilar entre amplios márgenes. Depende esencialmente de la clase del efecto deseado. Por lo general se encuentran las cantidades de aplicación entre 0,1 y 10kg de sustancia activa por ha, preferentemente entre 0,1 y 5 kg/ha.

La sustancia activa según la presente invención no solo posee propiedades herbicidas sino que, además, también una eficacia insecticida; así se puede emplear, por ejemplo, para las plagas perjudiciales para la higiene y los alimentos.

5

Los buenos efectos herbicidas de la sustancia activa (I) de la presente invención y sus posibilidades de empleo selectivas se desprenden de los ejemplos a continuación. Aquí se empleó el compuesto indicado a continuación como medio comparativo (A);

10



(N-metilanilida del ácido O-n-butil-S-metil-tiofosforiloxiacético).

EJEMPLO A.-

15

Ensayo pre-emergence.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

20

Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla una parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, se agrega la cantidad de emulsionante señalada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Semillas de las plantas de ensayo se siembran en terreno normal y después de 24 horas se riega con el preparado de sustancia activa. Aquí se mantiene convenientemente constante la cantidad de agua por unidad de área. La concentración de sustancia activa en el preparado no tiene aquí importancia, lo decisivo es solo la cantidad de aplicación de sustancia activa por unidad de área. Después de tres semanas se evalúa el grado de daños de las plantas en porcentos de daños en comparación con el desarrollo del control sin tratar.

Significan:

0% = ningún efecto (igual que el control sin tratar),

100% = destrucción total.

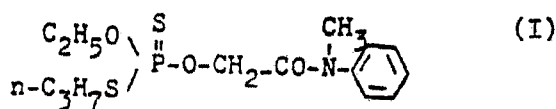
Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

T A B L A A (Ensayo pre-emergence)

Sustancia activa	Cantidad de sustancia activa empleada kg/ha	Trigo	Soja	Remolacha	Amaranthus	Galium	Portulaca
(A)	5,0	60	20	20	100	20	90
5 conocido	2,5	40	0	10	80	0	90
(I)	5,0	0	10	0	100	70	100
	2,5	0	0	0	90	50	100

EJEMPLO DE OBTENCION.-

10



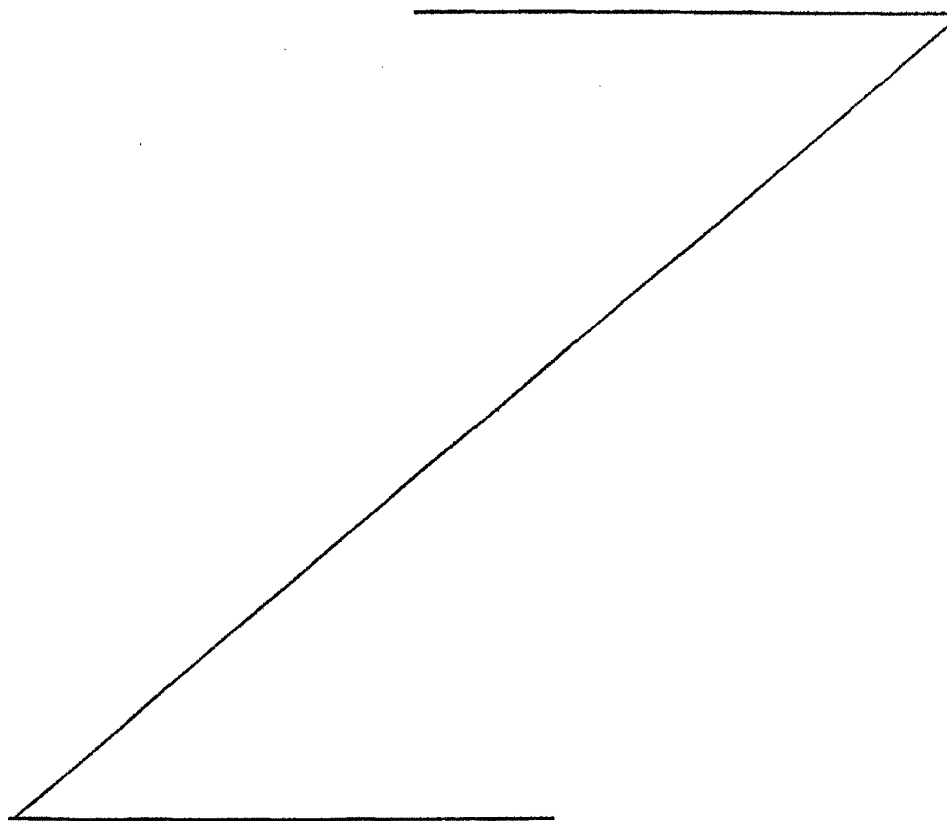
15

20

3,3 g (0,06 moles) de hidróxido potásico se presentan en 100 cc de isopropanol y a una temperatura inferior entre 0 y 5°C se mezcla con 8,2 g (0,05 moles) de N-metilnilida de ácido hidroxiaacético y 11,9 g (0,05 moles) de cloruro de ácido O-etil-S-n-propil-ditiofosfórico (al 91,4%). La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a 5°C y durante 2 horas a temperatura ambiente. Después se vierte en 250 cc de agua y se extrae dos veces, cada una con 150 cc de tolueno. La fase orgánica se lava dos veces, cada

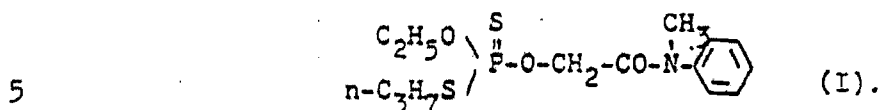
una con 5 cc de lejía sódica 2-n y después neutro con agua, se seca sobre sulfato sódico, se filtra, se concentra a una temperatura del baño de 40°C y se inicia la destilación durante 30 minutos en el evaporados de vapor a 40°C. Como
5 residuos se obtienen 16 g (92,4% de la teoría) de N-metilani-
lida del ácido O-etil-S-n-propil-ditiofosforiloxi-acético como aceite amarillo palido con el índice de refracción
 $n_D^{26} : 1,5495$.

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

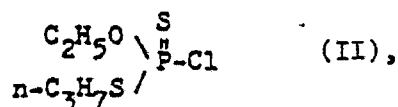


REIVINDICACIONES

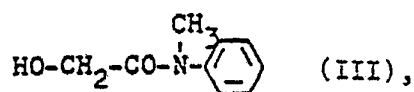
1.- Procedimiento para la obtención de N-metilanilida del ácido O-etil-S-n-propil-ditiofosforiloxi-acetilco, de efecto herbicida, de fórmula:



caracterizado porque cloruro del ácido O-etil-S-n-propil-ditiofosfórico de fórmula



10 se hace reaccionar con N-metilanilida de ácido hidroxialcético de fórmula



15 en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia de diluyentes.

2.- Procedimiento para la obtención de N-metilanilida del ácido O-etil-S-N-propil-ditiofosforiloxi-acetilco, de efecto herbicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 24 OCT. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBU
D. de Fidejazo, J. Suarez Diaz

