

AÑO 1959

Expediente núm.



247903

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad norteamericana domiciliado en Nueva York calle de 151 East 42nd Street (Estados Unidos) núm.

por:

« PROCEDIMIENTO PARA OBTENCION DE UNA COMPOSICION "SELECCIONADA HERRICIDA" »

Nº 13496

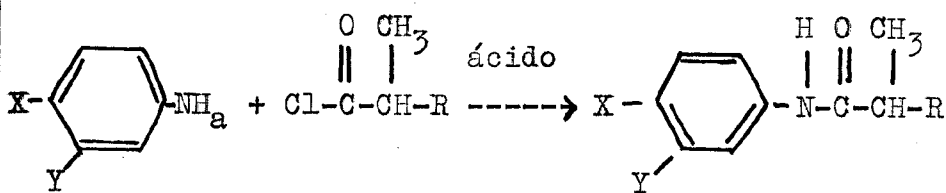
Agente Sr. GILANJO



2475033

átomos de carbono, y X e Y son clorinas o metil, pudiendo ser iguales o diferentes.

Las anilidas de esta invención pueden ser preparadas por reacción de las anilidas disustitutivas apropiadas, con un halido acílico en la presencia de un ácido aceptable. Esta reacción se ilustra mediante la ecuación siguiente:



en donde R, X e Y se definen como se indicó arriba.

Las anilinas disustituídas y la clorida acílica son reaccionadas en proporciones substancialmente esteicométricas. La reacción se produce suavemente y con rapidez, y en general, se completa en pocas horas.

La reacción, generalmente, se realiza en un disolvente orgánico, tal como el benceno, xileno, eter etílico, etc. y en presencia de un ácido aceptador como la trietilamina, el carbonato sódico, etc.

Durante la fase inicial de la reacción, la clorida acílica es añadida lentamente a la anilina disustituída en el disolvente. La temperatura del recipiente se levanta durante la adición de la clorida acílica, La temperatura máxima usualmente empleada es la temperatura de reflujo del disolvente empleado.

Después de que la reacción ha sido completada, el producto deseado puede ser separado de maneras diferentes. Por ejemplo, puede ser añadida agua a la mezcla en reacción y la mezcla completamente agitada, El disolvente puede ser separado y concentrado y el producto recuperado por filtración.

47903¹⁸



45 La mezcla en reacción puede dejarse enfriar y añadir ácido hidroclicórico al tiempo que se remueve. La capa de sol-
vente puede ser lavada con solvente cierto número de veces y el solvente lavado combinado con la capa solvente. Esta puede, entonces, ser secada con carbonato potásico, y con-
centrada. El producto deseado, cristaliza del concentrado.

50 Ahora bien: después de la adición del clorido acilico completada, puede añadirse más solvente y mantenida la mezcla a temperatura de reflujo por corto tiempo, y después se la permite enfriarse. Puede añadirse una solución de ácido hidroclicórico y la mezcla puede ser removida y alenta-
da. Puede decantarse el ácido lavado, y añadir agua caliente a la mezcla en reacción mientras se mantiene a una tempe-
55 ratura elevada, preferiblemente de unos 65° C. La capa de solvente puede ser lavada, entonces, y añadida más agua. El agua solvente azeotrópica puede ser destilada hasta que la destilación esté substancialmente libre de solvente. El re-
siduo se arroja sobre hielo despedazado, donde el producto se solidifica y puede ser recuperado.
60

Alternativamente, la mezcla en reacción puede ser enfriada el hielo y filtrada para extraer el ácido aceptor y sus sales. El filtrado puede ser concentrado, entonces, enfriado y filtrado de nuevo, para obtener el producto.

65 A la mezcla en reacción puede añadirse un solvente adicional, y puede, entonces, ser lavada como una solución ácida hidroclicórica. El ácido lavado puede ser decantado y el solvente retirado bajo presión reducida. El producto es recuperable del residuo.

70 El procedimiento indicado ilustra la manera de la cual el producto puede ser recuperado de la mezcla en reacción. Estos procedimientos son meramente ilustrativos y es

247903 18



75 obvio que la habilidad en el manejo ha de ser un factor. Los ejemplos siguientes, a fines ilustrativos, describen los procedimientos de obtención de algunos de los compuestos de esta invención:

EJEMPLO I

Preparación de N-(3,4 Diclorofenil)-2-metilpropanamida.

80 A una solución de 200 partes de 3,4-dicloroanilina y 200 partes de trietilamina en benceno, suficiente para dar un total de 1400 partes, se añadió lentamente una solución de 159 partes de 2-metil-propanoil-clorido. La reacción fué bastante vigorosa y la mezcla empezó rápidamente a refluir. A la masa sólida se le añadió 1250 partes de agua y la mezcla fué
85 agitada durante cinco minutos. La capa de benceno fué separada y concentrada hasta que la temperatura en el recipiente fué de 90°. El sólido fué separado por un filtro para dar, después de su desecación al aire, 305 partes de sólido blanco, mezclado a 124-125°. Análisis: calculado por $C_{10}H_{11}Cl_2NO$:
90 C, 51,94; H, 4,78; N, 4,03. Encontrado: C, 51,68; H, 4,83; N, 6,38.

EJEMPLO II

Preparación de N-(3,4 Diclorofenil) 2 metilexanamida

95 De acuerdo con el método del ejemplo 1º, fueron reaccionadas 224 partes de 2 metil hexanoil clorido en 500 partes de benceno con una solución de 200 partes de trietilamina en 1000 partes de benceno para dar 340 partes (92%) de un sólido blanco que se derrite a 92,5 á 94°.

EJEMPLO III

Preparación de N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metilexanamida

100 A una solución, previamente agitada, de 156 partes de 3-cloro-4-metil anilina, y 101 partes de trietilamina

247903



105 en 2000 partes de benceno, fué añadido lentamente 149 partes
de 2-metilexanoil clorido. La mezcla se mantuvo a temperatu-
ra de reflujo durante una hora y después de dejó enfriar. A
110 la solución fría se añadieron 1000 partes de 1,8% HCl acu-
so y se agitó la mezcla durante 30 minutos. La capa de ben-
ceno fué separada y la capa acuosa se extrajo dos veces con
500 partes de benceno. La solución de benceno combinada, fué
lavada con 1000 partes de agua, secada con K_2CO_3 y concen-
trada para dejar un residuo sólido, el cual cuando fué recrís-
talizado con ligroin, dió 205 partes de un producto que se
derretía a 108 - 110,5 grados. El análisis calculado para
 $C_{14}H_{10}ClNO$: C, 66,24; H 7,94. Hallado: C 66,30; H 7,57.

115 EJEMPLO IV

Preparación de N-(3,4 Diclorofenil)-2-metilpentanamida)

120 En una solución removida de ~~178~~ partes de 3,4-dicloro-
anilina y 101 partes de trietilamina, en 200 partes de bence-
no, se añadieron poco a poco 135 partes de 2-metilpentacilclori-
do. La mezcla fué calentada bajo reflujo durante una hora.
Se añadió un ciento de partes de 2% de clorido-hidrógeno acu-
so fué añadido, y agitado continuamente durante 30 minutos.
La capa de benceno fué separada y la porción acuosa fué ex-
traída dos veces, con 50 partes de benceno. La solución de
125 benceno combinada fué lavada con 100 partes de agua y secada
con carbonato potásico. Tras retirar el K_2CO_3 por filtrado,
la solución secada fué concentrada para dar 170 partes de un
sólido que se derretía a 106 á 107°. Análisis: Calculado
para $C_{12}H_{15}Cl_2NO$: C, 55,40; H 5,81; Hallado: C 54,51; H 5,56.

130 EJEMPLO V

Preparación de N-(3,4-diclorofenil)-2-metilpentanamida.

A una solución de 4375 partes de 3,4-dicloroanilina y 2730
partes de trietilamina en 8650 partes de benceno, se añadió

247903¹³



135 lentamente durante una hora, 3634 partes de 2-metilpentanoil
clorido. La temperatura de la reacción se elevó al refluj
a 81° en unos 30 minutos después de haber comenzado la agre-
gación. Cuando todo el ácido clorido fué mezclado, se añadió
una adición de benceno de 3300 partes y la mezcla fué mante-
nida en la temperatura de refluj durante una hora. Cuando
140 la mezcla se enfrió a 65°, 7800 partes de 1% de una solución
de ácido hidroclicórico fueron añadidos, y la mezcla fué remo-
vida por 30 minutos, manteniendo la temperatura sobre 65°. El
caldo ácido fué decantado y se añadieron 7500 partes
de agua caliente. La mezcla fué removida por 10 minutos, el
145 caldo fué decantado y la capa orgánica fué lavada de nuevo
con 7500 partes de agua caliente. El segundo caldo acuoso
fué decantado y se añadieron 5000 partes de agua. El agua
benceno-aceotrópica fué destirada hasta que lo destilado
quedó libre de benceno (temperatura final) 102°; el residuo
150 en el reactor, fué dejado caer rápidamente dentro de 6000
partes de hielo troceado, donde el producto quedó inmedia-
tamente solidificado para dar, después de secado al vacío,
6800 partes (94%) de un sólido que se derrite de 101,5 á
103 °C.

155 EJEMPLO VI

Preparación de N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metilpropanamida.

160 A una mezcla agitada de 101 partes de 3-cloro-4-me-
tilanhilina y 72 partes de trietilamina en 4000 partes de
eter etílico, fueron añadidas lentamente 76 partes de 2-me-
tilpropanoil clorido. La reacción fué exotérmica y la tempe-
ratura de la mezcla fué aumentada o incrementada al refluj.
El sólido separado, casi inmediatamente de haber agregado el
clórido, y la solución se tornó amarilla. Después de 30 mi-

247903



165 nutos a la temperatura de reflujo, la mezcla fué helada y filtrada para dar 115 partes de trietilamina hidrociónida. El filtrado fué concentrado a un pequeño volumen (ca. 0.1 del original) helado y filtrado para dar 140 partes de sólido que se derrite a 145-148° C. La recristalización del metanol dió 120 partes de sólido blanco que se derrite a 147-148,3°.

170 Análisis: Calculado para $C_{11}H_{14}ClNO$: Cl 16,74; encontrado Cl 16,20.

EJEMPLO VII.

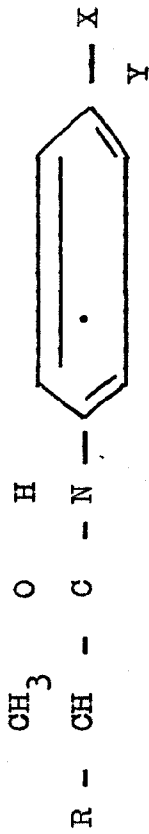
Preparación de N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metilpentanamida.

175 A una suspensión removida, de 1909 partes de 3-cloro-4-metil-anilina y 742 partes de carbonato sódico en 3000 partes de benceno, fueron añadidas 1810 partes de 2-metil-pentanoil clorido, requiriéndose 4 horas para completar la adición. La mezcla fué mantenida a temperatura de reflujo durante una hora, dejándosele permanecer así durante la noche; después se elevó la temperatura de reflujo, manteniéndose durante 3 horas. La mezcla fué enfriada; se agregó una adición de 2000 partes de benceno a dicha mezcla, y ésta se lavó con 2000 partes de 2% de una solución de ácido hidrociónico. El caldo ácido fué decantado y la capa de benceno concentrada bajo presión, para dar 2726 partes de un cuerpo amarillo, sólido, que se derritió a 74-77°. La recristalización se incrementó al punto de fusión a 79,-80°.

180 Análisis: Calculado para $C_{13}H_{17}ClNO$: C 63,84; H 7,14.

185 Hallado: C 64,09; H 6,91.

190 Las propiedades físicas de varios compuestos de esta invención se ofrecen en la lista que comprende la tabla esquemática que se muestra en la página siguiente de la presente Memoria:

TABLA II

Datos de protección con N-(disustituido fenil)-2-metilalcanamida.

Porcentaje eficaz en medida equivalente a 6 libras por acre

R	X	Y	Habichuelas-	Cereales-	Algodón-	Lino-	Avena -	Zanahorias-	Lechuga-	Mostaza-	Hierba.
230	Etil	Cl	25	0	0	100	0	0	100	100	0
	Etil	CH ₃	0	0	0	100	0	0	100	100	0
	n-Propil	Cl	100	0	100	100	100	0	100	100	100
	n-Propil	CH ₃	80	0	100	100	85	0	100	100	100
	n-Propil	CH ₃	0	0	0	50	0	0	100	100	0
235	n-Butil	Cl	0	0	50	100	50	0	100	100	0
	n-Butil	CH ₃	0	0	100	100	0	0	100	100	0

φ

247903



250

247903



Los compuestos de esta invención son útiles como pes-
 tidas, en el campo de la agricultura. Esta utilidad se de-
 muestra con referencia a la Tabla II que figura más abajo
 , la cual enseña la actividad de ciertos compuestos de es-
 ta invención sobre varias cosechas de semillas (pág, anterior)

Los compuestos de N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metil-
 pentanamida y N-(3,4 diclorofenil)-2-metilpentanamida exhi-
 ben un señalado grado de actividad de selección. Esta acti-
 vidad se ilustra más claramente con referencia a las Tablas
 III y IV que siguen. En estas tablas, la dosificación es
 expresada en libras de tóxico por acre. En estudios de in-
 vernadero, la cantidad de tóxico indicada, fué aplicada
 en el equivalente de 100 galones de agua por acre. La des-
 trucción, en el siguiente valor. El herbicida, usado en apli-
 caciones de post-emergencia.

TABLA III

N-(3-cloro-4-metilfenil) 2-metilpentanamida.

Dosificación
 Libras por acre

	<u>6</u>	<u>4</u>	<u>3</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>1/2</u>	<u>1/4</u>
Lechuga	100	100	100	100	100	100	80
Mostaza	100	100	100	100	100	100	0
Centeno	75	100	50	100	0	0	0
Cardo silvestre	100	100	100	100	100	70	50
Almorijo	100	-	100	-	-	0	0
Valeriana	-	-	-	-	100	100	100
Hierba racimosa	e	100	-	100	100	50	-
Hoja terciopelo	-	100	-	100	100	50	-
Cardos	-	-	-	-	0	-	-
Habichuelas	50	50	0	50	0	0	0
Cereales	0	0	0	0	0	0	0

247903



270

Algodón	100	100	100	100	.	0	.	0	.	0
Lino	100	100	100	100		0		0		0
Avena	85	10	0	10		0		0		0
Zanahorias	0	0	0	0		0		0		0
Garbanzos	-	0	0	0		0		0		-
Apio	40	-	20	-		0		-		-
Cebollas	100	-	100	-		-		-		-
Alfalfa	-	-	80	-		0		-		-
Guisantes	-	-	10	-		e		-		-
Pepinos	-	-	100	-		95		-		-

280

De la Tabla que antecede, se desprende que este herbicida es extremadamente tóxico para plantas como la lechuga y los pepinos, en concentraciones tan bajas como de una libra por acre. Virtualmente no es tóxico para otras plantas tales como las habichuelas, el lino, algodón y hierba en esta concentración; pero es extremadamente tóxico en concentraciones de cerca de 2 libras por acre. No tiene toxicidad alguna en las más elevadas dosis, sobre otras plantas tales como cereales, zanahorias y garbanzos, mientras que es extremadamente tóxico en semillas tales como la mostaza, la valeriana, la hierba racimosa, etc. en todas sus concentraciones.

285

TABLA IV

N-(3,4-Diclorofenil)-2-metilpentanamida.

dosificación en libras por acre.

290

	<u>6</u>	<u>4</u>	<u>3</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>1/2</u>	<u>1/4</u>	<u>1/8</u>
Lechuga	100	100	100	100	100	100	100	100
Mostaza	100	100	100	100	100	100	100	50
Hierba Rye	100	100	75	100	0	0	0	0
Hierba Grass	-	100	-	100	100	75	0	-

295

247903¹³



	Hierba Cola de Zorro	100	-	100	-	-	0	0	-
	id. arracimada	-	-	-	-	100	100	100	-
300	id. rizada	-	100	-	100	100	100	-	-
	id. terciopelo	-	100	-	100	100	100	-	-
	id. Canadá	-	-	-	-	100	-	-	-
	Habichuelas	100	100	100	50	0	0	50	0
	Cereales	0	0	0	0	0	0	0	0
305	algodón	100	100	100	100	0	0	0	0
	Lino	100	100	100	100	0	0	0	0
	Avena	100	100	0	100	0	0	0	0
	Zanahorias	0	0	0	0	0	0	0	0
	Garbanzos	-	-	20	0	0	-	-	-
310	Apio	50	-	40	-	-	-	-	-
	Cebollas	100	-	100	-	-	-	-	-
	Alfalfa	-	-	100	-	100	-	-	-
	Guisantes	-	-	40	-	100	-	-	-
	Pepinos	-	-	100	-	100	-	-	-

315 De la tabla expuesta se desprende que este herbicida es extremadamente tóxico para plantas tales como la lechuga, alfalfa y pepinos, en concentraciones tan bajas como 1 libra por acre. Es virtualmente no tóxico para otras plantas como el algodón y avenas, en esta concentración, pero es

320 extremadamente tóxico en concentraciones de cerca de 2 libras por acre. Virtualmente no tiene efecto alguno sobre plantas tales como zanahorias, cereales y apio, incluso en las más altas concentraciones, mientras que es extremadamente tóxico para semillas tales como la mostaza, hierba crab,

325 hierba pig, en concentraciones de sólo 1 libra por acre.

Las anilidas disustituídas, de esta invención, pueden ser aplicadas como un pre-emergente o como tratamiento post-emergente. En este último caso, el herbicida será apli-

24790318



330

cado al crecimiento de la planta. En el tratamiento pre-emergente, el herbicida se aplica al terreno, normalmente al terreno sembrado, antes del crecimiento de las plantas, usualmente, en el tiempo del sembrado de la cosecha . Aquí se dan referencias para la vida de la planta incluyendo los dos tratamientos pre y post-emergente.

335

Las anilidas disustituídas pueden aplicarse a la vida de la planta por cualquiera de los tratamientos convencionales, tales como en forma de emulsión, por suspensión acuosa o en circunstancias que pueda convertirse en tal.

340

Pueden prepararse concentrados estables de herbicidas en forma de emulsión acuosa, por ejemplo, mezclando cerca de 5 a 75 partes de peso de anilida, unas 25 partes de disolvente como xileno, ciclohexanona, etc., y de 1 a 15 partes de un emulsivo adecuado. A punto de usarse este concentrado, puede ser dispersado de cerca de 100 a 10000 partes de agua, para formar una emulsión apta para extenderse.

345

Una fórmula preferente de extensión, comprende un 20% de peso de xileno, del ingrediente activo.

350

Cuando la anilida esté apta para emplearse como un elemento para mojar, se fija de un 10 a 90 partes, por peso de herbicida mezclado con 90 á 10 partes de un producto apto, tal como el caolín, y de 1 á 10 partes de superficie actuante. El elemento a mojar puede ser entonces dispersado cerca de 100 a 10000 partes de agua a punto de uso y aplicadas por un medio adecuado de extensión.

355

Cuando la anilida se emplea en forma de emulsión, se halla ventajosa la composición siguiente:

COMPOSICION I

N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metilpentanamida	26.0 %
Xileno	64.0 %
Superficie actuante (alkaril polieter alcohol)	10.0 %



247903

390

cuerpo que tiene esta composición general, donde R es un grupo alquil que tiene de 1 á 8 átomos de carbono, y X e Y son clorina, o grupo metílico similar adecuado.

395

2 - Procedimiento, según reivindicación 1 caracterizado por comprender como ingrediente activo N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metilpentanamida, esencialmente.

3 - Procedimiento, según reivindicaciones precedentes caracterizado porque comprende como ingrediente activo, esencialmente, N-(3,4-diclorofenil)-2-metilpentanamida.

400

4 - Procedimiento, según reivindicaciones que anteceden, caracterizado por el hecho de que la citada composición toma esencialmente forma de suspensión acuosa.

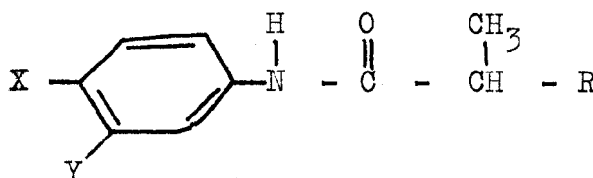
5 - Procedimiento, según reivindicaciones anteriores caracterizado esencialmente por el hecho de que la citada composición es una solución líquida emulsionable.

405

6 - Procedimiento, según reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque la composición citada es un material apto para ser empapado en agua.

410

7 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque comprende el tratamiento de desarrollo de plantas de especie deseada o no, mediante un compuesto cuyo desarrollo es



415

donde R es un alquil grupo saturado, teniendo de 1 á 8 átomos de carbono, y X é Y son clorina o grupos metil pudiendo ser en cantidades adecuadas en la concentración, la cual es fititóxica a la planta deseada, y substancialmente inofensiva al crecimiento de la planta elegida.

8 - Procedimiento, según reivindicaciones preceden-

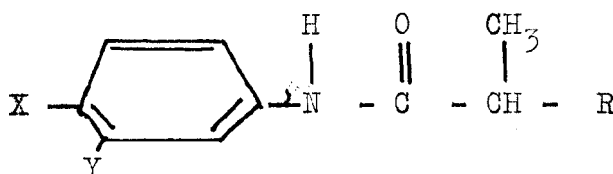
247903



420 tes caracterizado esencialmente por el hecho del empleo de N-(3,4-diclorofenil)-2-metil pentanamida, apto para el tratamiento de crecimiento de la planta escogida.

425 9 - Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se aplica N-(3-cloro-4-metil)-2-metil-pentanamida apto para el tratamiento de crecimiento de la planta escogida.

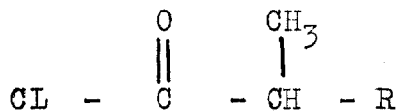
430 10 -Procedimiento, según reivindicaciones precedentes caracterizado por la preparación de nuevas anilidas disustituídas a partir de



435 donde R es un grupo alquil saturado, que contiene de 1 á 8 átomos de carbono y X é Y son clorina o grupos metílicos adecuados, que reaccionan en presencia de un ácido aceptador o anilina sustituida, teniendo la composición que sigue



440 con un hálido acílico a partir de



445 donde R, X é Y se definen como antes se expresó en las reivindicaciones precedentes.

11 - Procedimiento, según reivindicaciones anteriores. caracterizado porque el ácido receptor es esencialmente trietilamina o carbonato sódico.

12 - Procedimiento, según reivindicaciones que anteceden caracterizado porque la reacción se realiza esencialmente en un disolvente orgánico.



247303

450

13 - Procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el disolvente orgánico es esencialmente benceno, xileno y eter etílico.

14 - PROCEDIMIENTO PARA OBTENCION DE UNA COMPOSICION SELECCIONADA HERBICIDA.

455

Todo según queda descrito en la presente Memoria, que consta de diez y siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sólo cara, con un total de cuatrocientas cincuenta y nueve líneas.

Madrid 13 de marzo, 1959

p.a.

Chazarain