

171 SEP 1963

P.- 23.922

A 67607  
E.L.U.S. 165316/236455  
IJ(AMS)

Rehecha II



**MEMORIA DESCRIPTIVA**

que se presenta para unir a la solicitud

de

**P A T E N T E     D E     I N V E N C I O N**

formulada el 7 de enero de 1963, con el número 283.974

en

**E S P A Ñ A**

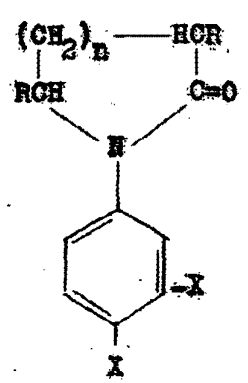
por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana  
establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia,  
Pensilvania, E. U. A., por:

**\*UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION HERBICIDA\***

Esta invención se refiere a un método de preparar una  
composición herbicida que comprende una lactama. Las lac-  
tamas utilizables en la presente invención son las que tie-  
nen grupos N-fenilo con sustituyentes cloro, metilo, se-  
5     toxi o metiltio en las posiciones 3 y 4 y que tienen tam-  
bién por lo menos un sustituyente metilo en el anillo de  
lactama en las posiciones alfa u omega.

El método de la presente invención se caracteriza más  
específicamente, por mezclar una lactama de la fórmula:



donde R es hidrógeno o un grupo metilo, con la condición  
 de que, por lo menos uno de éstos, sea un grupo metilo,  
 10 X es cloro, metilo, metoxi o metiltio, con la condi-  
 ción de que, si un X es metoxi o metiltio, el otro X es  
 cloro, y  
 n es el número 1 ó 2 y un vehículo agrónomicamente  
 aceptable.

15 En el desarrollo de cosechas o plantas económicas, or-  
 namentales o útiles de algún otro modo, el cultivador de  
 tales plantas ha comprobado que es imprescindible el com-  
 batir la maleza con medios químicos. Durante las últimas  
 décadas, se han introducido en escala comercial varios pro-  
 20 ductos químicos herbicidas y reguladores del crecimiento  
 vegetal, para combatir la maleza y otros usos afines. Los  
 agentes actualmente conocidos son de tal naturaleza que si-  
 guen presentándose deficiencias de diversos tipos al usar-  
 los como herbicidas, surgiendo normalmente situaciones en  
 25 las que se necesita un nuevo herbicida para un caso especí-  
 fico, para el que, o bien no existía previamente ningún con-  
 trol o bien éste resultaba inadecuado. Como consecuencia,  
 se necesitan nuevos materiales fitotóxicos que sean acti-  
 vos a dosis de aplicación bajas, que no sean permanentemen-  
 30 te retenidos por el terreno, y que posean actividades efec-



tivas y selectivas tanto con relación a la maleza como con relación a las cosechas.

Entre los primitivos tipos de agentes para controlar el desarrollo vegetal figuraban el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y el ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-F), incluyendo sus derivados. Para aplicaciones específicas, por ejemplo para combatir diferentes tipos de maleza de hoja ancha en plantas monocotiledóneas, estos compuestos han sido eficaces para combatir la maleza; pero, pueden resultar excesivamente fitotóxicos para las cosechas agronómicas y ejercer efectos secundarios indeseables. Un compuesto análogo, el ácido benzotiazol-2-oxiacético, tiene las propiedades reguladoras del crecimiento del 2,4-D y del 2,4,5-F.

Es bien sabido que el grupo urea es una unidad efectiva en compuestos herbicidas, particularmente en los de tipo esterilizantes del terreno. Parece indiferente que el grupo urea esté en una cadena normal o en una estructura heterocíclica, aunque las ureas que han alcanzado importancia comercial son todas del tipo de cadena normal.

Entre otros tipos heterocíclicos de agentes propuestos como herbicidas y modificadores del crecimiento vegetal, figuran: 1) los herbicidas selectivos, 3-amino-1,2,4-triazol (amitrol), varias triazinas 2,4,6-sustituídas, simétricas (p.ej. simazina), y el dibromuro de 1,1'-etileno-2,2'-dipiridilio (Diquat), 2) los herbicidas y defoliantes de pre-emergencia basados en sales del ácido 3,6-endoxehexahidroftálico (endosul), y 3) los reguladores del crecimiento vegetal, ácido 5-indolacético e indoles análogos, 1,2-dihidropiridazina-3,6-diona (MH), y ácido giberélico.



Se ha propuesto antes de ahora emplear varias cloro-  
anilidas de ácidos carboxílicos para controlar el desarro-  
llo vegetal y, aunque algunos miembros específicos de es-  
ta clase son útiles para el control de plantas en desarro-  
5 llo, las anilidas que hasta ahora se habían propuesto no  
han proporcionado una actividad de pre-emergencia efectiva.  
Aunque hay muchos lugares en que la actividad de post-emer-  
gencia es muy útil, existen otros en que es insuficiente.  
Con acción de post-emergencia solamente, las malas hierbas  
10 que se están desarrollando por encima del terreno mueren,  
pero poco después, pueden brotar nuevas malas hierbas y  
empezar a madurar una nueva cosecha de éstas que, poste-  
riormente, exige un segundo tratamiento.

Sería mucho mejor si, con un sólo tratamiento, pudie-  
15 ra controlarse, no solamente la maleza desarrollada, sino  
también la que pudiera brotar posteriormente. En contras-  
te con las anilidas anteriormente conocidas, se ha descu-  
bierto que los compuestos del presente invento poseen a  
la vez potente actividad de pre-emergencia y de post-emer-  
20 gencia, y por lo tanto, pueden usarse de modo eficaz como  
tratamiento herbicida único para controlar la maleza a lo  
largo de un período prolongado de tiempo y, en algunos ca-  
sos, incluso durante toda la temporada de crecimiento.

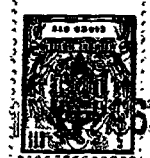
Hace relativamente poco tiempo, con ocasión de estu-  
25 dios técnicos referentes a estructuras químicas, se dió  
cuenta de que podían prepararse 1-(3-cloro-fenil)- y  
1-(4-clorofenil)-2-pirrolidinas y 1-(3-tolil)- y  
1-(4-tolil)-2-pirrolidinas, compuestos éstos a los que  
les falta todo sustituyente en el anillo pirrolidina.  
30 Sin embargo, se ha encontrado que estos compuestos carecen



de actividad herbicida dentro de dosis prácticas de aplicación y/o están esencialmente desprovistos de actividad de pre-emergencia. Por consiguiente, no pueden realizar los objetivos presentes.

5           Como las propiedades de las N-fenil-2-pirrolidinonas conocidas indican que estos productos son inadecuados como herbicidas, resultó sorprendente e inesperado el descubrimiento de que, mediante dos clases de cambios en las estructuras, podría llegarse a compuestos excepcionalmente eficaces en actividad de post-emergencia y dotados también de actividad de pre-emergencia. Cualquier clase de cambio de estructura tomado individualmente es incapaz de dar un agente herbicida adecuado. Estos cambios son la introducción del grupo metilo en las posiciones 3 y/o 5 del anillo 2-pirrolidinona y la introducción de los dos sustituyentes del tipo adecuado en las posiciones 3 y 4 del núcleo fenilo. Se ha encontrado que los mismos cambios se aplican a las N-fenil-lactamas que contienen un anillo 2-piperidina para dar agentes herbicidas efectivos.

10           Nosotros hemos preparado compuestos que tienen un átomo de cloro o un grupo metilo en el anillo 1-fenilo de las 1-fenil-2-pirrolidinonas y hemos examinado su efecto frente a las malas hierbas y a las cosechas agronómicas. Estos estudios han incluido 1-(3-clorofenil)-2-pirrolidinona, 1-(3-clorofenil)-3-metil-2-pirrolidinona, 1-(4-clorofenil)-3-pirrolidinona, 1-(4-clorofenil)-3-metil-2-pirrolidinona y las estructuras análogas. 1-(3-metilfenilo) y 1-(4-metilfenilo). Los compuestos que tienen un sustituyente 3-metilo en el núcleo pirrolidinona presentaron alguna ligera acción herbicida. Pero, en todo caso, la



cantidad de control herbicida ha sido insuficiente para que puedan considerarse herbicidas prácticos.

Es significativo que la introducción de otros sustituyentes, por ejemplo nitro o bromo, en lugar de un grupo cloro, metilo, metoxi o metiltio del anillo fenilo, sea incapaz de proporcionar una estructura con actividad herbicida suficiente para ser útil. Además, los cambios en la posición de los grupos sustituyentes en el anillo fenilo conducen a compuestos ineficientes. Los compuestos con 3 grupos metilo en las posiciones  $\alpha$  y  $\omega$  en el anillo heterocíclico son herbicidas relativamente débiles. El reemplazamiento de los sustituyentes metilo en  $\alpha$  u  $\omega$  en el anillo lactama por otros grupos, incluyendo etilo, conduce a compuestos relativamente inactivos como herbicidas. También puede mencionarse que compuestos análogos que tienen anillos lactama de 4 y de 7 miembros, son herbicidas insatisfactorios. En resumen, estos hechos demuestran hasta qué punto tiene que ser específica una estructura para conseguir el equilibrio requerido de propiedades herbicidas deseables.

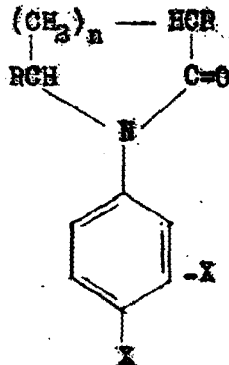
Interesa proporcionar nuevos agentes herbicidas que posean actividad selectiva de post-emergencia y de pre-emergencia, que sean efectivos y activos a dosis de aplicación bajas, que controlen eficazmente un gran número de plantas nocivas, que permanezcan eficaces durante un período de tiempo relativamente prolongado, pero que, al mismo tiempo no sean esterilizantes del terreno y desaparezcan de una temporada a otra, y que, mediante dosis de aplicación, tiempo de aplicación o método de aplicación, puedan usarse para el control selectivo de la maleza en una di-



versidad de cosechas agronómicas.

Tales objetos pueden conseguirse con compuestos de la fórmula general

5



10

donde R, X, y n tienen la significación indicada anteriormente. Los compuestos de esta estructura pueden identificarse como lactamas. Específicamente, cuando n es 1, hay presente una estructura 2-pirrolidinona y, cuando n es 2, se trata de una 2-piperidinona. Los compuestos de la fórmula anterior en que el grupo metilo está presente en la posición 3 del anillo lactama son los preferidos.

15

Como ilustrativos de los compuestos utilizados en este invento están los siguientes:

20

- 1-(3,4-diclorofenil)-3-metil-2-pirrolidinona,
- 1-(3,4-dimetilfenil)-3-metil-2-pirrolidinona,
- 1-(3-metil-4-clorofenil)-3-metil-2-pirrolidinona,
- 1-(3-cloro-4-metilfenil)-3-metil-2-pirrolidinona,
- 1-(3,4-diclorofenil)-5-metil-2-pirrolidinona y
- 5-metil-2-pirrolidinonas comparables a las anteriores,
- 1-(3,4-diclorofenil)-3,5-dimetil-2-pirrolidinona y
- 3,5-dimetil-2-pirrolidinonas comparables a los compuestos anteriores,

25

1-(3-cloro-4-metoxifenil)-3-metil-2-pirrolidinona,

30

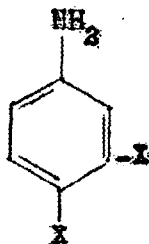
1-(3-cloro-4-metiltiofenil)-3-metil-2-pirrolidinona,



- 1-(3-metoxi-4-clorofenil)-5-metil-2-pirrolidinona,  
 1-(3-cloro-4-metoxifenil)-3-metil-2-piperidinona,  
 1-(3,4-diclorofenil)-3-metil-2-piperidinona,  
 1-(3,4-dimetilfenil)-3-metil-2-piperidinona,  
 5 1-(3-cloro-4-metilfenil)-3-metil-2-piperidinona,  
 1-(3-metil-4-clorofenil)-3-metil-2-piperidinona,  
 1-(3,4-diclorofenil)-6-metil-2-piperidinona y  
 1-(3,4-diclorofenil)-3,6-dimetil-2-piperidinona y análogos  
 comparables a los compuestos anteriores.

10 El procedimiento para preparar las lactamas utilizables en la presente invención, se lleva a cabo por reacción de una anilina sustituida con una lactona, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar una anilina sustituida de la fórmula:

15

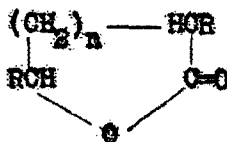


(I)

20

donde X es cloro, metilo, metoxi, o metiltio,  
 con la condición de que si un X es metoxi o metiltio,  
 el otro X es cloro,  
 con una lactona de la fórmula:

25



(II)

donde R es hidrógeno o un grupo metilo, con la condición  
 de que por lo menos uno de estos R sea un grupo metilo.

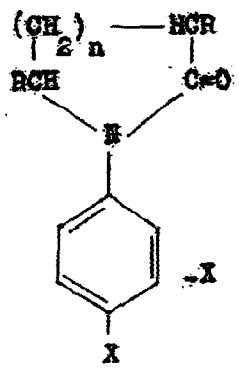
30

y



n es el número 1 ó 2,  
 eliminando así agua y produciendo una lactama de la fórmula:

5  
 10



(III)

donde H, X y n tienen la significación dada arriba.

Se mezclan convenientemente proporciones aproximadamente equivalentes estequiométricamente de los dos materiales de partida y la mezcla se calienta entre unos 100° C. y 250° C. Si se desea, puede realizarse el calentamiento en presencia de un catalizador ácido para acelerar la reacción. Se escinde agua y se volatiliza. El agua puede absorberse en un tubo de desecación, recogerse en un refrigerante de reflujo provisto de un colector, o expulsarse bajo presión reducida. Si se volatiliza también un reaccionante, puede hacerse volver por reflujo, o puede suministrarse exceso de reaccionante a la mezcla de reacción. Si se desea, puede usarse un líquido azeotrópico que sirve a la vez como disolvente y como agente auxiliar para eliminar el agua.

Pueden escogerse catalizadores ácidos entre materiales de naturaleza ácida tales como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácidos arenosulfónicos, ácido sulfúrico, cloruro de cinc, ácido fórmico, trifluoruro de boro y mezclas de sustancias ácidas, por ejemplo, mezclas de ácido



sulfúrico-ácido arenosulfónico. Se prefieren los hidrácidos halogenados.

Si se desea, en el caso de que se use un catalizador ácido, puede destruirse el catalizador por un agente alcalino, por ejemplo, cal, sosa cáustica, carbonato sódico e amoníaco. Además, el uso corriente de carbón decolorante ayuda a eliminar impurezas, particularmente sustancias de color.

La cantidad de catalizador ácido basada en el peso de la anilina de partida puede variar desde 0,1 %, aproximadamente, hasta 5 %, aproximadamente, en peso. Como se ha indicado arriba, los catalizadores ácidos aceleran la velocidad de reacción. También permiten llevar a cabo la reacción hasta completarla a temperaturas algo más bajas. Así, por ejemplo, en presencia de un catalizador, la temperatura de reacción puede variar desde 100° C. hasta unos 175° C. con velocidades de reacción favorables y conversiones satisfactorias.

El producto puede obtenerse en forma de un residuo y los compuestos de este invento pueden usarse en esta forma, incluso aunque no sean puros. Pero, si se desea, pueden purificarse por métodos apropiados, utilizándose la cristalización cuando los productos son sólidos, y la destilación a presiones bajas cuando los productos son aceites.

Las lactamas de este invento presentan excelente actividad herbicida de post-emergencia sobre una variedad de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas. En ensayos herbicidas típicos, en los que intervinieron por lo menos siete malas hierbas diferentes de tipo de hierba y



diez de tipo de hoja ancha, se obtuvo control prácticamente completo de ambos tipos de maleza a dosis de aplicación entre 0,226 kg y 3,071 kg/ 0,4047 Ha., y con la serie de compuestos de 3-metil-2-pirrolidínoa, se consiguió control casi completo a dosis de 0,226-1,814 por cada 0,4047 Ha. Esta serie de 1-(fenil 3,4-dianstítuido) -3-metil-2-pirrolidínoas se caracteriza además por excelente actividad de pre-emergencia que, unida con actividad notable de post-emergencia, hace que estos compuestos sean excepcionales.

Para que los herbicidas sean útiles en la práctica para el control de maleza en cosechas en desarrollo, tienen que ser de acción selectiva; es decir, tiene que haber cosechas agronómicas que los toleren. Se ha encontrado que las cosechas tales como zanahorias, algodón, cacahuate, patatas, arroz, maíz de campo, maíz dulce, hierba Sudán, y caña de azúcar son tolerantes a dosis prácticas de aplicación de varios compuestos de este invento cuando se aplican como herbicidas de pre-emergencia o de post-emergencia, y que otras cosechas más, tales como las de alfalfa, cebada, garbanzos, frijol de Lima, avena, guisantes, centeno, cártamo, habas reventonas, soja, sorgo, tomates, y trigo, son tolerantes a la aplicación de pre-emergencia a dosis prácticas. Se ha comprobado también que las aplicaciones directas tempranas de post-emergencia son particularmente ventajosas porque se consigue un control excelente de la maleza con dosis muy bajas de estos herbicidas.

Para el uso práctico de las lactamas de este invento como herbicidas, conviene formularlas y extenderlas luego para aplicación. Pueden formularse como líquidos, por ejemplo, como concentrado en emulsión o como un preparado sólido.



lido, por ejemplo, un polvo mojable, o formulación granu-  
lar mediante el empleo de un vehículo agrónomicamente acep-  
table. Con la denominación "vehículo agrónomicamente acep-  
table" se alude a cualquier sustancia que pueda usarse pa-  
5 ra disolver, dispersar, o difundir el producto químico  
contenido en el mismo sin perjudicar la eficacia del agen-  
te tóxico y que no ocasiona ningún daño permanente al me-  
dio ambiente, tal como, por ejemplo, el terreno, el equi-  
po y las cosechas agrónomicas. Para el uso final, los con-  
10 centrados en emulsión y los polvos mojables se extienden  
con agua y los polvos y las formulaciones granulares se  
diluyen con vehículos sólidos inertes. Los materiales ex-  
tendidos pueden aplicarse a un área que se quiere prote-  
ger contra la maleza, como herbicidas de pre-emergencia  
15 e de post-emergencia, de cualquier manera que se desee,  
por ejemplo, en una corriente de aire o en un rociado aque-  
so o con un aplicador granular.

Para uso como herbicida, estas lactamas deben apli-  
carse en una cantidad suficiente para ejercer la acción  
20 herbicida deseada, y, si se desea una acción selectiva,  
la cantidad aplicada será menor que la que es fitotóxica  
para la cosecha agrónomica. Pueden aplicarse entre los  
límites de 0,226 kg. a 2,071 kg. por cada 0,4047 Ha. del  
ingrediente activo, usualmente de 0,226 kg. a 4,535 kg.  
25 por cada 0,4047 Ha., y, preferiblemente, de 0,453 kg. a  
3,528 kg. por cada 0,4047 Ha. Pueden emplearse convenien-  
temente formulaciones sólidas extendidas que contengan de  
1 % a 20 % de los tóxicos, o rocíos líquidos que con-  
tengan de 0,1 % a 10 %. La elección de la concentración  
30 y la dosis de aplicación en cada caso determinado depen-



derán de varios factores, tales como el estado de desarrollo de la vegetación presente, el tipo de composición herbicida empleado, y el método de aplicación.

Pueden prepararse formulaciones de concentrado en emulsión disolviendo las lactamas de este invento en un disolvente orgánico agrónomicamente aceptable y añadiendo un agente emulsificante soluble en disolvente. Los disolventes convenientes son usualmente imiscibles con agua. Pueden usarse hidrocarburos, hidrocarburos clorados, cetonas, ésteres, alcoholes y amidas. Entre los disolventes útiles figuran: tolueno, xileno, naftas, percloroetileno, ciclohexanona, isoforona y dimetilformamida o mezclas de los mismos. Los disolventes preferidos se encuentran entre las clases de los hidrocarburos aromáticos y las cetonas. Corrientemente se emplean mezclas de disolventes. Los surfactantes útiles como agentes emulsificantes pueden constituir aproximadamente de 0,5 % a 10 % en peso del concentrado en emulsión y pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico. Los surfactantes aniónicos incluyen sulfonatos o sulfatos de alcoholes, sulfonatos de alchilareno, tal como dodecibencenosulfonato cálcico, o sulfosuccinatos, tal como dodecibencenosulfonato cálcico o dietilsulfosuccinato sódico. Entre los surfactantes catiónicos figuran sales alchilamónicas de ácido graso y alchil-quaternarios de ácido graso tal como hidrocloreuro de laurilamina o cloruro de laurildimetilbencilamonio. Entre los agentes emulsificantes no iónicos que pueden usarse figuran aductos de óxido de etileno de alchil-fenoles, alcoholes grasos, mercaptanos e ácidos grasos tales como ésteres de polietilenglicol de



ácido esteárico o éteres de polietilenglicol de alcohol  
palmitílico o de octilfenol que tienen de unos 7 a 100 gru-  
pos éter. La concentración de los ingredientes activos pue-  
de variar de 10 % a 80 % pero es preferible que esté en-  
5 tre 25 % y 50 %. Una formulación típica de concentrada en  
emulsión es la preparada a partir de 25 partes en peso de  
una de las lactamas de este invento, 47 partes en peso de  
isoforona, 23 partes de xileno y 5 partes en peso de un  
agente emulsificante obtenido por mezcla de 36 partes  
10 de octilfenoxipolietoxietanol que tiene 16 grupos éter,  
42 partes de dodecilsulfonato cálcico, y 20 partes  
de disolventes para los mismos, incluyendo metanol y xi-  
leno.

Se preparan formulaciones de polvo mejable incorpo-  
15 rando las lactamas en un vehículo sólido finamente divi-  
dido, inerte, y un surfactante que puede ser uno o más  
agentes emulsificantes, mojanter, dispersantes o de espar-  
cimiento, o sus mezclas. Las lactamas están usualmente  
presentes entre los límites de 10 a 50 % en peso, y los  
20 surfactantes entre 0,5 y 10 % en peso. Pueden usarse oc-  
mumente vehículos sólidos para mezclado con las lactamas  
entre las clases de las arcillas existentes en estado na-  
tural, silicatos, y sílicea, sales y carbonatos, y vehicu-  
los orgánicos. Son típicas de estas sustancias: caolín,  
25 tierra de batán, talco, tierra de diatomeas, oal magné-  
sica, dolomita, harina de cáscara de nuez, polvo de taba-  
co, y aserrín. Entre los agentes emulsificantes y mojan-  
ter comumente usados figuran alcoholifenoles polietoxi-  
lados, alcoholes grasos, ácidos grasos, y alcoholaminas,  
30 sulfonatos de alcoholareno, y sulfosuccinatos de dialco-



hilo; los agentes de esparcimiento incluyen materiales ta-  
les como laurato de glicerol manitan, y un condensado de  
poliglicerol y ácido oleico modificado con anhídrido ftá-  
lico; y entre los agentes dispersantes figuran materiales  
5 tales como la sal sódica del copolímero de anhídrido ma-  
leico y una olefina, por ejemplo, diisobutileno, ligni-  
sulfonato de sodio, y formaldehído-naftalenosulfonatos de  
sodio. Se prepara un polvo mojable típico mezclando 25  
partes de una de las lactamas de este invento, 70 partes  
10 en peso de carbonato magnésico, 5 partes en peso de un  
surfactante sólido que contiene 40 % en peso de octilfe-  
noxipolietoxietanol que tiene unas 10 unidades éter, y  
60 % en peso de carbonato magnésico.

Se preparan composiciones sólidas en forma de polvos  
mezclando las lactamas de este invento con vehículos iner-  
tes corrientemente empleados para la fabricación de pol-  
vos plaguicidas para uso agrícola, por ejemplo: talcos,  
arcillas en partículas finas, pirofillita, tierra de dia-  
tomáceas, carbonato magnésico, o harinas tales como las  
20 de soja, madera, trigo, semilla de algodón, y cáscara de  
nuez. Se preparan comúnmente concentrados en polvo en que  
las lactamas están presentes entre límites de 20 % a 80 %  
y luego se extienden con una cantidad adicional de sólido  
hasta 1 %, aproximadamente, a 20 %, para aplicación final  
25 como herbicidas. Se prepara, por ejemplo, un concentrado  
de polvo típico, con 40 partes en peso de una de las lac-  
tamas de este invento y 60 partes en peso de talco para  
espolvorear.

Se obtienen formulaciones granuladas incorporando  
30 las lactamas de este invento en formas granular o de pil-



doras, de vehículos agrónomicamente aceptables tal como arcillas granulares, vermiculita, carbón vegetal, tusa de maíz molido, o salvado en límites de tamaños desde malla 8 a 60 (tamaños de la serie de tamices U.S. Standard). Puede hacerse que estas formulaciones granulares contengan la lactama en proporción de entre 1 y 50 % en peso. Se prepara una formulación granular típica incorporando 10 partes de una de las lactamas de este invento con 90 partes de vermiculita de malla 30-60.

Un método conveniente para la preparación de una formulación sólida consiste en impregnar el tóxico lactama sobre el vehículo sólido por medio de un disolvente volátil, tal como acetona. De esta manera, pueden incorporarse también agentes auxiliares tal como fertilizantes, activadores, sinérgicos, adhesivos y varios surfactantes. Por otra parte, pueden usarse plaguicidas, incluyendo insecticidas y fungicidas, en unión con los agentes herbicidas de este invento o mezclados con ellos.

Para evaluar las lactamas examinadas por este invento se utilizó un procedimiento corriente de invernadero para comparar la actividad herbicida de los compuestos. Este procedimiento comprende plantar cosechas y maleza en el terreno en semilleros de cajón dejando germinar las semillas y que se desarrollen los brotes, y tratando las plantas resultantes con un rociado acuoso del compuesto que se ensaya durante unas dos semanas después de haber plantado las semillas. Los rociados se aplican a una dosis de vehículo normal a razón de, aproximadamente, 199,26 l. por cada 0,4047 Ha., y se varía la concentración para dar dosis deseadas tales como entre 0,453 kg. y 4,535 kg.



por cada 0,4947 Ha. Al cabo de unas dos semanas después de la aplicación de los agentes herbicidas, se evalúan el estado de desarrollo y los efectos fitotóxicos. Este tipo de ensayo constituye un ensayo de post-emergencia; un ensayo análogo en el que se aplican los compuestos examinados inmediatamente después de que se han plantado las semillas, es un ensayo de pre-emergencia.

Las especies monocotiledóneas (denominadas abreviadamente "mono" en la Tabla I) usadas en estos estudios abarcan: garranchuelo, mijo, avena loca, hierba de las "huertas", rye grass, hierba Sudés, y trigo.

Las especies dicotiledóneas usadas (abreviadamente "Di" en la Tabla I) incluyen: frijoles, pamplino, hidrolápatas menor, lino, malva de la India, arrucile silvestre, mostaza, quenopodio, acedera, y zanahoria silvestre, (dauco).

Los resultados se registran como promedio de muertes por ciento para la totalidad de las plantas ensayadas. La Tabla I da datos registrados para 1-(3,4-diclorofenil)-3-metil-2-pirrolidinona (Compuesto I), 1-(3-cloro-4-metilfenil)-3-metil-2-pirrolidinona (Compuesto II), 1-(3,4-dimetilfenil)-3-metil-2-pirrolidinona (Compuesto III) y 1-(3-cloro-4-metoxifenil)-3-metil-2-pirrolidinona (Compuesto IV).



Tabla I

Datos herbicidas de post-emergencia.

Promedio de muertes por ciento:

Compuesto	kg. / 0,4047 Ha.	Post-emergencia		Pre-emergencia	
		Mono	Di	Mono	Di
5 I	4,535	100	100	45	60
	1,360	100	91	27	53
II	4,535	100	100	70	95
	1,360	99	98	41	72
III	4,535	100	100	45	45
	1,360	75	87	27	50
10 IV	1,360	51	78	39	21

Los datos anteriores muestran una actividad notable de post-emergencia y buena pre-emergencia para estas lactamas. La amplitud de la actividad de pre-emergencia depende hasta cierto punto del tipo de terreno.

Se realizó un ensayo herbicida de post-emergencia que se llevó a cabo de la misma manera que el método corriente descrito arriba, a excepción de que se usaron especies de cosechas y maleza seleccionadas. La Tabla II da los resultados obtenidos con 1-(3,4-diclorofenil)-3-metil-2-pirrolidinona (Compuesto I), 1-(3-cloro-4-metilfenil)-3-metil-2-pirrolidinona (Compuesto II) y 1-(3,4-diclorofenil)-3,5-dimetil-2-pirrolidinona (Compuesto V).



Tabla II

Datos herbicidas selectivos de post-emergencia

Especie vegetal	Kg/0,40x7 Ha.	Por ciento de muertes con		
		Compuesto I	Compuesto II	Compuesto V
5 Garranchuelo	0,453	95	100	80
	0,907	100	100	100
Hidrolapata menor	0,286	100	100	100
	0,453	100	100	100
Quenopodio	0,453	100	100	90
	0,907	100	100	95
10 Zanahorias	0,453	20	5	10
	0,907	20	5	15
Algodón	0,453	0	5	0
	0,907	10	-	10
Cacahuete	0,453	0	0	0
	0,907	0	0	5
15 Arroz	0,453	0	0	0
	0,907	10	5	5

Estos datos demuestran la excelente actividad herbicida de post-emergencia que presentan estas lactamas a dosis de aplicación muy bajas, y al mismo tiempo presentan excelente tolerancia de cosecha, en varias clases de cosechas, a dosis de aplicación que dan buen control de la maleza.

Se realizó un ensayo de post-emergencia en campo sobre 34 cosechas diferentes con 1-(3,4-diclorofenil)-3-metil-2-pirrolidinona (Compuesto I) y 1-(3-cloro-4-metilfenil)-3-metil-2-pirrolidinona (Compuesto II). El 3 de junio se plantaron semillas de maleza típica de hierba y de hoja ancha y, al cabo de 22 días, el área de ensayo contenía una población de maleza normal. Se recubrió con dispersiones acuosas de formulaciones de concentrado en emulsión



de las lactamas arriba indicadas, a las dosis de 0,907 Kg., 1,814 Kg., y 2,721 Kg. por cada 0,4047 Ha. Se midió el porcentaje de fitotoxicidad y el control de la maleza al cabo de 12, 17, 26 y 49 días después de haber aplicado el herbicida. En la Tabla III se dan los resultados.

Tabla III

Datos herbicidas de post-emergencia

Compuesto	Kg/0,4047 Ha.	% muertes				Días después de aplicación			
		Maleza de monocotiledóneas				Maleza de dicotiledóneas			
		12	17	26	49 Días	12	17	26	49 Días
I	0,907	92	90	83	87	92	91	79	70
	1,814	97	95	89	94	98	98	95	80
	2,721	99	98	94	97	99	99	97	89
II	0,907	90	80	80	83	90	77	66	84
	1,814	98	98	90	80	93	93	81	77
	2,721	99	98	98	93	99	98	94	89

Se observará que se consiguió un control excelente de la maleza, particularmente a la dosis baja de aplicación temprana en el período de crecimiento, y a las dosis mayores durante todo el período, para maleza de tipo de hierba y de tipo de hoja ancha.

Se realizó un ensayo en campo de tipo post-emergencia temprana, en un campo de algodón "Empire" con 1-(3,4-diclorofenil)-3-metil-2-pirrolidinona (Compuesto I), 1-(3-cloro-4-metilfenil)-3-metil-2-pirrolidinona (Compuesto II), y 1-(3,4-diclorofenil)-5-metil-2-pirrolidinona (Compuesto VI). El algodón se plantó el 19 de julio, en hileras separadas 60,96 cm. El área de ensayo se dispuso en parcelas de tres hileras de unos 7,82 m. de longitud. La hilera central de cada parcela se trató, y las hileras exteriores sirvieron como amortiguadores y controles. El ensayo se repitió 3



veces. Las lactanas se aplicaron en forma de dispersiones acuosas de concentrados en emulsion mediante rociados dirigidos en una banda de 71,12 cm. en la base de las plantas de algod6n en un volumen de vehiculo de 128,7113 l./0,4047 Ha., a dosis de 0,907 Kg., 1,360 Kg. y 1,814 Kg. por cada 0,4047 Ha., a los 16 dias despu6s de haber plantado el algod6n. Adem6s de estos rociados dirigidos, se aplicaron tambi6n los Compuestos I y II en forma de rociados de cobertura a una dosis de 1,814 Kg./0,4047 Ha. en un volumen de vehiculo de 158,9839 l./0,4047 Ha. Se hicieron observaciones referentes al porcentaje de muertes de malezas de monocotiled6neas (Monocots) y dicotiled6neas (Dicots) y sobre los daos causados a las plantas de algod6n al cabo de 8, 13, 24, 34 y 56 dias despu6s del tratamiento. La Tabla IV da los datos herbicidas. En esta Tabla la letra "B" despu6s de la dosis de Kg./0,4047 Ha. indica las aplicaciones de cobertura. El tanto por ciento de muertes se da como valor promedio para las 5 observaciones realizadas durante el periodo de 56 dias.

20

Tabla IV

Datos herbicidas de post-emergencia

		<u>Por ciento promedio de muertes</u>	
<u>Compuesto</u>	<u>Kg./0,4047 Ha.</u>	<u>Monocots</u>	<u>Dicots</u>
25	I	0,907	97
		1,360	99
		1,814	100
		1,814B	99
25	II	0,907	96
		1,360	95
		1,814	98
		1,814B	97
30	VI	0,907	86
		1,360	88
		1,814	93



En ningún caso se produjo un daño prohibitivo en el algodón. Los rociados de cobertura dieron un ligero quemado marginal en las hojas cuando se aplicaron por primera vez y resultó una inhibición temporal del desarrollo, pero no produjeron efectos desfavorables al final del período de 55 días. La totalidad de las plantas de algodón que habían recibido los rociados dirigidos permanecieron sin daños y en las mismas condiciones que los controles escarados a mano, sin tratar, al final del período de ensayo.

Los datos muestran que se consiguió un control excelente de la maleza con los tres compuestos a todas las dosis de aplicación, tanto por aplicación de tipo de cobertura como por aplicación de tipo de rociado dirigido, sin daño apreciable para el algodón. Con el Compuesto I, se consiguió un control casi perfecto de toda la maleza a una dosis de aplicación tan baja como de 0,907 Kg./0,4047 Ha.

Se realizó un ensayo en campo de tipo de pre-emergencia, en el cual se plantaron semillas de unas 30 cosechas diferentes y, al cabo de un día después de haber plantado las semillas, se trató al área con una dispersión acuosa de una formulación de concentrado en emulsión de 1-(3,4-dicloroferil)-3-metil-2-pirrolidinona a dosis de 1,314 Kg. y 3,628 Kg. por cada 0,4047 Ha. Se hicieron observaciones al cabo de 19, 31, 38, 47 y 70 días después del tratamiento referentes al porcentaje de control de toda la maleza presente. Al cabo del período de 70 días, se encontró que, a la dosis de 1,314 Kg/0,4047 Ha., se consiguió un control de 93 % de la maleza de monocotiledóneas y un control de 96 % de la de dicotiledóneas y, a la dosis de aplicación de 3,628 Kg/0,4047 Ha., hubo un control de 100 %



de toda la maleza. Estos datos muestran la notable actividad herbicida de pre-emergencia de la lactama arriba citada. En el mismo ensayo, se observó que se había producido un efecto estimulante del crecimiento sobre maíz, que con-  
5 saba a la vez más desarrollo y más vigor. Se dejó madurar el maíz y se hizo una comparación del peso húmedo de las mazorcas recogidas de las parcelas tratadas con 1-(3,4-  
-diclorofenil)-3-metil-2-pirrolidinona con las procedentes de controles libres de maleza, sin tratar. Se encontró que  
10 el peso promedio por mazorca procedente de las parcelas tratadas era de 527 gr., mientras que el de las de la parcela control fue 320 gr. Por tanto hubo un incremento de peso del 70 %.

Después de esta observación, se realizó un ensayo en  
15 invernadero en el que se plantó maíz de campo en una mezcla de terreno-humus y se trató inmediatamente con aplicaciones de pre-emergencia de disoluciones acuosas de 1-(3,4-  
-diclorofenil)-3-metil-2-pirrolidinona a dosis de 0,907 Kg.,  
1,814 Kg., 2,721 Kg. y 3,628 Kg. por cada 0,4047 Ha. Se  
20 dejó crecer el maíz durante 17 días, en cuyo momento se medía su altura y se comparaba con controles no tratados. Se encontraron incrementos de 25, 31, 19 y 38 %, respectivamente, con relación a los controles.

Cuando se quieren usar los herbicidas de este invento  
25 en forma granular o de polvo, el vehículo, puede ser un fertilizante o un material fertilizante. Así, pues, puede depositarse uno o más herbicidas de este invento sobre un fertilizante premezclado o sobre un componente fertilizante tal como sulfato amónico, nitrato amónico, fosfato amónico,  
30 cloruro o bromuro potásico, un fosfato de calcio, o



urea. Las lactamas herbicidas pueden aplicarse fundiéndolas y rociando el material fundido sobre un fertilizante o material fertilizante en un mezclador, o bien, pueden aplicarse desde una solución en un disolvente volátil, tal como acetona. A modo de ilustración, se calienta 1-(3,4-diclorofenil)-3-metil-2-piperidinona en una caldera provista de camisa de vapor y se bombea a través de una tobera en un mezclador de cinta en el que se está agitando un fertilizante premezclado. El compuesto se añade en una cantidad igual a 10 %, aproximadamente, del peso del fertilizante. En otra preparación se disuelve 1-(3,4-diclorofenil)-3-metil-2-piperidinona en la cantidad mínima de acetona y la solución prácticamente saturada se rocía sobre urea granulada mientras se agita en un mezclador. La mezcla de urea se pasa luego por una estufa calentada con vapor para expulsar la mayor parte de la acetona. El producto resultante puede usarse tal como se obtiene o bien puede mezclarse con otros materiales fertilizantes.

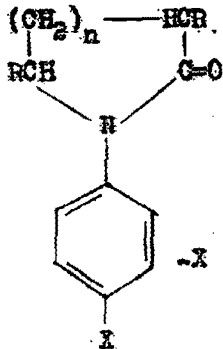
Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el día 9 de enero de 1962, bajo el núm. 165.216 y el día 8 de noviembre de 1962, bajo el núm. 236.455, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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 síncos, son los siguientes:



1.- Un método para preparar una composición herbicida, caracterizado por mezclar una lactama de la fórmula



(III)

10 donde R es hidrógeno o un grupo metilo, con la condición de que por lo menos una de estas R sea un grupo metilo, X es cloro, metilo, metoxi o metiltio, con la condición de que, si una X es metoxi o metiltio, la otra X es cloro, y n es el número 1 ó 2, y un vehículo agrónomicamente aceptable.

2.- Un método según el punto 1, caracterizado por preparar la composición en forma de polvo humectable, en forma de concentrado de emulsión, o en forma de gránulos.

3.- Un método según el punto 2, para preparar la composición en la forma de un concentrado en emulsión, caracterizado por disolver dicha lactama en un disolvente orgánico agrónomicamente aceptable junto con un agente emulsificante soluble en él, usándose dicha lactama en una cantidad de aproximadamente 10 % a aproximadamente 80 % en peso y usándose el agente emulsificante en una cantidad de 0,5 % a 10 % en peso.

4.- Un método según el punto 2 para preparar la composición en la forma de un polvo humectable, caracterizado por dispersar dicha lactama en un vehículo sólido, inerte, finamente dividido, y un agente tensioactivo, usándose di-



cha lactama en una cantidad de 10 % a 80 % en peso y añá-  
dese el agente tensioactivo en una cantidad de aproximada-  
mente 0,5 % a aproximadamente 10 % en peso.

5 5.- Un método según el punto 3, para preparar la com-  
posición en forma de gránulos, caracterizado por mezclar  
dicha lactama y un vehículo agrónomicamente aceptable en  
forma granular, usándose dicha lactama en una cantidad de  
1 % a 50 % en peso.

10 6.- Un método según el punto 5, caracterizado porque  
dicho vehículo es un fertilizante o un material fertili-  
zante.

7.- Un método según el punto 6, caracterizado por de-  
positar dicha lactama sobre dicho fertilizante o material  
fertilizante.

15 8.- Un método según los puntos 6 ó 7, caracterizado  
porque dicho fertilizante o material fertilizante es sul-  
fato amónico, nitrato amónico, fosfato amónico, cloruro o  
bromuro potásico, un fosfato de calcio o urea.

20 9.- Un método para preparar una composición herbicida.  
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,  
y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte y seis hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

71 1 SEP. 1963

Madrid,

P.A.  
*[Handwritten Signature]*  
Alberto de Eizaguru  
Por Poder

A.F.A.