



PATENTE DE INVENCION
=====

Le. A.7417 -Spain.

289059

2 89059

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de aniluros
N-alquílicos del ácido carbónico".

Solicitante:

FABRIK FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, enti-
dad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

La presente invención se refiere
a un procedimiento para la obtención de nue-
vos aniluros N-alquílicos del ácido carbóni-
co, que muestran propiedades herbicidas.

5.

Ya es conocido que los aniluros-



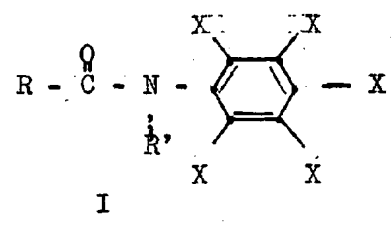
289059

5. α -cloroacetilo-N-alquílicos tienen un efecto herbicida (véase Pat. USA 2 863 752). Estos compuestos, sin embargo, no son adecuados para combatir las malas hierbas en los cultivos de cereales, por ejemplo, en el arroz, ya que perjudican estas plantas en gran escala.

10. Asimismo es conocido que los aniluros del ácido propiónico se pueden emplear para destruir el crecimiento indeseado de plantas (véase Pat. alemana DEP 1 039 779). Así pues, por ej. el 3,4-dicloroaniluro del ácido propiónico es adecuado para combatir las malas hierbas, tales como el mijo en el arroz. Sin embargo, si se quiere destruir totalmente esta mala hierba se han de emplear cantidades tan elevadas de 3,4-dicloroaniluro del ácido propiónico que ya se presenta una primera destrucción en el mismo arroz.

15. La compatibilidad es por lo tanto demasiado reducida.

20. Se ha descubierto que los nuevos aniluros N-alquílicos del ácido carbónico de fórmula

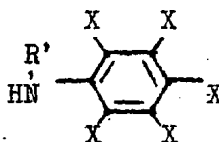




5. donde R significa un grupo alquilo, con 2 hasta 6 átomos de carbono o un grupo alquenoilo con 2 hasta 6 átomos de carbono, R' significa un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y X es hidrógeno, un grupo alquilo con 1 hasta 3 átomos de carbono, un halógeno y/o nitro. muestran fuertes propiedades herbicidas y son especialmente adecuados para la destrucción selectiva de las malas hierbas en los cultivos de cereales.

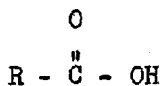
10.

Asimismo se ha descubierto que se obtienen los aniluros N-alquílicos del ácido carbónico de la fórmula I, si los aniluros de fórmula



II

15. donde X tiene el mismo significado como en la fórmula I reaccionan con ácidos carbónicos de fórmula



III

donde R tiene el mismo significado que en la fórmula I o su anhídrido, halogenuro o éster.

20. Una forma de ejecución preferente consiste en hacer reaccionar una anilina con un ácido carbónico en presencia de cloruro tionílico

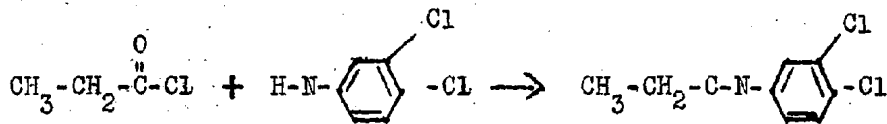


289059

-co.

Es de considerar como destacadamen
 te sorprendente que los aniluros N-alquílicos
 del ácido carbónico según la presente invención
 5. muestren en los cultivos de cereales, y especial
 mente en el arroz, una compatibilidad conside-
 rablemente más elevada en las plantas de culti-
 vo aunque son en igual forma eficaces contra las
 malas hierbas a destruir. Los herbicidas según
 10. la presente invención representan por lo tanto
 un enriquecimiento de la técnica.

Si en la reacción según la presen-
 te invención se parte del cloruro del ácido -
 propiónico y la 3,4-dicloroanilina N-metílica,
 15. entonces el curso de la reacción se puede re-
 presentar esquemáticamente con la siguiente e-
 ecuación:



Las anilinas necesarias para la -
 reacción según la presente invención están cla-
 20. ramente especificadas por la fórmula II antes
 indicada. En esta fórmula R' significa prefe-
 rentemente un alquilo con 1 hasta 4 átomos de-
 carbono y X preferentemente alquilo con 1 has-
 ta 2 átomos de carbono, cloro, bromo, fluor y
 25. nitro.

Los ácidos carbónicos utilizables-

15 JUL 1951



están caracterizados por la fórmula III de arriba. En esta fórmula R está preferentemente por alquilo y alquenilo, cada vez con 2 hasta 6 átomos de carbono. Como halogenuros del ácido carbónico entran preferentemente en consideración los cloruros y bromuros. Como éster del ácido carbónico se emplean preferentemente los ésteres de alquilo bajo.

5.

10.

La reacción se puede efectuar en presencia de disolventes inertes. Entre estos se encuentran los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como bencina, benzol, tolueno y xilol, así como los hidrocarburos clorados, tal como el tetracloroetano y clorobenzol.

15.

Trabajando con halogenuros de ácido es conveniente agregar ligadores de ácido para ligar el halógeno-hidrógeno que se forma. Para ello son adecuados todos los medios ligadores de ácido usuales, por ejemplo, los carbonatos e hidróxidos alcalinos.

20.

Las temperaturas de la reacción se pueden variar entre amplios márgenes según la clase de reacción. Por lo general se trabaja entre -10 y 140° , preferentemente entre 0 y 130°

25.

Las reacciones se efectúan en la forma usual. En caso de emplearse un ácido carbónico se puede destilar el agua en forma de una mezcla azeotrópica que se forma durante la reacción al hervir a reflujo. Se separa del disolvente mediante un separador de agua.

30.



Una forma de ejecución preferente
mente consiste en que a temperaturas entre 80
y 120°C en una mezcla de ácido carbónico, ani
linas y un disolvente inerte se gotea el clo
5. ruro tionílico. Se forma así el aniluro del -
ácido carbónico bajo disociación de clorhi -
drógeno y dióxido sulfúrico.

Los aniluros N-alquílicos del áci
do carbónico según la presente invención mues
10. tran propiedades herbicidas y son adecuados -
especialmente para la destrucción de las ma -
las hierbas en los cultivos de cereales. Un
empleo especialmente ventajoso se encuentra -
en el cultivo del arroz. Asi muestran especial
15. mente los compuestos N-metilo-3,4-dicloroani -
luro del ácido propiónico, N-metilo-3-metilo -
4-cloroaniluro del ácido propiónico y N-metilo-4-meti
lo-3-cloroaniluro del ácido propiónico una -
compatibilidad especialmente buena en el arroz.
20. Estos destruyen el falso mijo, mostacilla y -
zuzón sin perjudicar al arroz, tal y como es
el caso al emplearse el 3,4-dicloroaniluro -
del ácido propiónico.

Los materiales según la presente
25. invención se pueden emplear como tales o en -
forma de las formulaciones usuales, tales co
mo concentrados emulsionables, polvos de ro
ciado, polvos solubles, medios de pulveriza -
ción y granulados. Estos se obtienen en la -
30. forma usual (vease Agricultural Chemicals, -

15 JUN
289059



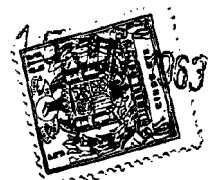
Marzo 1960, pags. 35 - 38). Como materiales -
auxiliares entran esencialmente en considera-
ción:

5. Disolventes, tales compuestos co
mo aromáticos, por ejemplo, xilol, compuestos
aromáticos clorados, por ejemplo clorobenzo -
les, parafinas, por ejemplo fracciones de pe
tróleo, alcoholes, por ejemplo metanol, ami -
nas, por ejemplo amina etanólica, y agua; ma
10. teriales vehículo, tales harinas de rocas na
turales, por ejemplo caolinas y creta, hari -
nas de piedras sintéticas, tales como ácido -
silícico; medios de emulsión, tales como emul
sionadores no-ionógenos y aniónicos, por ejem
15. plo éster del ácido polioxietileno-graso y --
sulfonatos alquílicos y medios de dispersión,
tal como lignina.

20. Los materiales activos según la -
presente invención se pueden presentar en las
formulaciones en mezcla con otros materiales
activos conocidos.

25. Las formulaciones contienen por -
lo general entre 0,1 y 95 porcientos en peso
de material activo, preferentemente entre 0,5
y 90.

30. Los materiales según la presente
invención y sus formulaciones se aplican en -
la forma usual mediante rociado, pulverizado-
o riego. Los cultivos se pueden tratar tanto
en el proceso pre-emergence como también en el



proceso post-emergence.

EJEMPLO- 1

28059

5. 51 g de N-metilo-3,4-dicloroanilina, disueltos en 300 ml de tolueno, se calientan a 60° y se gotean 38 g de anhídrido del ácido propiónico, con lo que la temperatura sube en 5 minutos a 63°. Se calienta aún durante 1 hora a 100° y después se destila en vacío el ácido propiónico y el tolueno. El aceite residual, producido en bruto 69 g, se destila. Después de separarlo previo, queda un aceite del punto de ebullición a 10 mm 175-181°. Rendimiento 69 g de N-metilo-3,4-dicloroaniluro del ácido propiónico.

ANALISIS

15. Encontrado (51,51, 51,79) Calculado C 51,7%
 " H 4,96 (5,03) " H 4,74%
 " N 6,12 (6,26) " $C_{10}H_{11}Cl_2NO$
 Peso molecular 232

EJEMPLO - 2

20. 77 g de anilina N-metilo-3-cloro-4-metífica en 200 ml de tolueno se calientan a 50-60° y en 5 minutos se gotean 65 g de anhídruo del ácido propiónico. La temperatura asciende a 68°. Se calienta aun durante 1 hora a 100° y entonces se destila el ácido propiónico y el tolueno en vacío. P.E. mm 170 - 178°.

25. Rendimiento: 69 g de aniluro N-metilo-3-cloro-4-metífico del ácido propiónico.

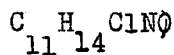
15 JUN



289659

ANALISIS

Encontrado C 62,35 (62,46) Calculado C 62,6 %
" " 6,63 (6,86) " H 6,63 %



Peso molecular 211

5.

EJEMPLO - 3

En igual forma se pueden obtener:

El N-metilo-4-cloroaniluro del ácido propiónico

P.E. 14 mm 162-167^o
14

10.

Encontrado: C 60,23 Calculado C 60,8

" H 6,13 " H 6,1 C₁₀H₁₂ClNO

" N 7,44 " N 7,1 P.mol. 197

El N-metilo-3-cloroaniluro del ácido propiónico

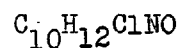
P.E. 13 mm 152 - 155^o

15.

Encontrado: C 60,56 Calculado C 60,8

" H 6,35 " H 6,1

" N 7,44 " N 7,12



P.mol. 197

20.

EJEMPLO - 4

En un invernadero se trataron arroz y mijo en 3 estados de desarrollo distintos así como mostaza y zuzón (Senecio vulgaris) con los compuestos arriba mencionados 14 días después - del tratamiento se enjuició el efecto herbicida así como los daños en el arroz según la clave - siguiente:

25.



- 0 = ningún síntoma de daño
- 1 = daños distintos de quemaduras en las puntas de las hojas.
- 2 = trozos de hojas enteras muertas
- 3 = daños graves, algunas hojas totalmente destruidas
- 4 = la planta parcialmente destruida
- 5 = toda la planta destruida

5.

Los resultados están resumidos en la tabla siguiente:

10.

	%	Arroz			Mijo			mosta za	zuzón
		3 hojas	5 hojas	6-7 hojas	2 hojas	3 hojas	5 hojas		
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	0,4	3	3	2-3	5	5	5	5	
	0,2	2	2	1	5	5	5	5	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	0,4	1	1	0-1	5	5	5	5	
	0,2	0-1	0	0	5	5	5	5	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	0,4	0-1	0-1	0	5	5	5	5	
	0,2	0	0	0	4-5	5	5	5	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{Cl}$	0,4	1	0-1	0-1	5	5	5	5	
	0,2	0	0	0	5	5	5	4	

EJEMPLO - 5

41 g de N-metiko-3-metilo-4-cloro anilina se disuelven en 150 ml de benzol y se

2890585

-11-



- agrega una solución de 10,5 g de hidróxido sódico en 20 cm³ de agua. Agitando bien se gotean a 0 - 5^o 28 g de cloruro del ácido isobutírico. - Se sigue agitando durante 3 horas a 20^oC, después se agregan agitando 100 ml de agua y en el embudo separador se separa la solución benzólica. La fase acuosa se agita una vez con benzol y el benzol se reúne con la primera solución benzólica. La solución benzólica se seca con sulfato sódico, se evapora y el aceite residual se libera en vacío a 14 mm y 100^o del disolvente Residuo: 58 g de aceite N-metilo-3-metilo-4-cloroaniluro del ácido isobutírico.

ANALISIS: C₁₂H₁₆ClNO Peso mol. 225

15. Encontrado C: 63,23 (63,53) Calculado C: 63,9 %
 " H: 7,16 (7,25) " H: 7,12 %
 " N: 6,52 (6,74) " N: 6,23 %

En igual forma se obtienen los compuestos siguientes:

20. El N-metilo-3-cloro-4-metilaniluro del ácido isobutírico

ANALISIS: C₁₂H₁₆ClNO Peso mol. 225

- Encontrado C: 63,09 Calculado C: 63,9
 " H: 7,12 " H: 7,12
 25. " N: 6,70 " N: 6,23

El N-metilo-3,4-dicloroaniluro del ácido isobutírico

289059 JUN 19



ANALISIS: $C_{11}H_{13}Cl_2NO$ Peso mol. 246

Encontrado C:	53,01 %	Calculado C:	53,7 %
" H:	5,24 %	" H:	5,25 %
" N:	6,12 %	" N:	5,77 %

5. EJEMPLO - 6

52 g de N-metilo-3-metilo-4-cloroanilina en 150 ml de tolueno se mezclan a 60° en el plazo de 2 minutos con 43 g de anhídrido del ácido propiónico. La temperatura sube aquí a 75°C.-

10. A continuación se calienta aún durante 1 hora a 100° y entonces se destila a 15 mm de presión el ácido propiónico y el tolueno.

El aceite residual se destila a 12 mm.

Se obtienen así 34 g de aniluro 3-metilo-4-cloro-N-metílico del ácido propiónico.

15.

P.E. 12 190 - 202°C.

ANALISIS: $C_{11}H_{14}ClNO$ Peso mol. 211

Encontrado C	61,89	Calculado	62,5 %
" H	6,64	"	6,63 %
" N	7,15	"	6,63 %

20.

EJEMPLO - 7

88 g de N-etilo-2-cloroanilina se disuelven en 150 cm³ de tolueno y a ello se gottean a 50-60°C 74 g de anhídrido del ácido propiónico en el plazo de 10 minutos. A continuación se calienta durante una hora a 90-100°C y

25.

28965



después de destilan en vacío el ácido propióni
 co y el tolueno. A 13 mm y 100° de temperatura
 del baño se retira totalmente el disolvente. -
 Rendimiento: 123 g de N-etilo-2-cloro-aniluro
 del ácido propiónico como aceite rígido.

5.

ANALISIS:

Encontrado N 6,63 %

Calculado N 6,64 %, C₁₁H₁₄ClNO, Peso mol. 211

EJEMPLO - 8

10.

21,5 g de N-butilo-3,4-dicloroanili
 na se disuelven en 300 ml de benzol y a ello se
 agregan 4 g de hidróxido sódico disuelto en 10
 ml de agua. Agitando bien se gotean en el plazo
 de 5 minutos, a 0- 5°C, 10 g de cloruro del áci

15.

do propiónico. Se sigue agitando durante 3 ho-
 ras a 20°C y después se agregan aún 100 ml de -
 agua. En el embudo separador se separa la fase
 acuosa, la solución benzólica se agita nuevamen
 te con agua, se seca con sulfato sódico y se -

20.

evapora.
 El aceite residual se libera en va
 cío totalmente del disolvente. Quedan 20 g de
 N-butilo-3,4-dicloro-aniluro del ácido propióni
 co en forma de aceite.

25.

ANALISIS

Encontrado C 57,23

Calculado C 57,0 %

" H 6,42

" H 6,21 %

" N 5,41

" N 5,12 %

C₁₃H₁₇Cl₂NO,

Peso mol. 274

15 JUN

2890



EJEMPLO - 9

- 56 g de N-metilo-4-nitroanilina se disuelven en 150 ml de tolueno y a ello se gotean a 50 - 60° 48 g de anhídrido del ácido propiónico. Después se calienta la mezcla de reacción aún durante 7 horas al reflujo hasta hervir. Seguidamente se destila en vacío el ácido propiónico y el tolueno, el residuo se lava bien con éter de petróleo, la solución de éter de petróleo se separa y el residuo se libera en vacío a 13 mm y 100°C de temperatura del baño totalmente del disolvente. Residuo 77 g. De bencina de lavado se recristaliza y se obtiene, en un rendimiento de 64 g, una sustancia cristalina amarilla del P.F. 70-82°C, el N-metilo-4-nitro-aniluro del ácido propiónico.

ANALISIS

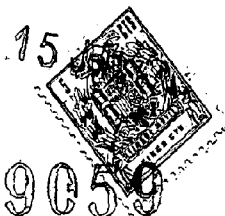
Encontrado N: 13,54 (13,63) %

Calculado N: 13,48

20. C H N O , Peso mol. 208
10 12 2 3

EJEMPLO-10

- 63 g de N-etilo-4-nitro-anilina se disuelven en 150 ml de tolueno y a 50 - 60°C se gotean 50 g de anhídrido del ácido propiónico, y después se calienta durante 7 horas al reflujo hasta hervir. Después se filtra la mezcla de reacción y a 20 mm de presión se destila el ácido propiónico y el tolueno. El aceite residual se frota con éter de petróleo, el



289059

- éter de petróleo se vierte y después se libera el producto a 13 mm y una temperatura del baño de 100° totalmente del disolvente. Quedan 82 g de aceite que cristaliza al enfriar (N-etilo-4-nitroaniluro del ácido propiónico). P.F.89-92°C
- 5.

ANALISIS:

Encontrado N 12,64 (12,80) %

Calculado N 12,63

C₁₁ H₁₄ N₂ O₃, Peso mol. 222

10. EJEMPLO - 11

88 g de N-metilo-3,4-dicloroanilina se disuelven en 150 ml de benzol y a ello se le agrega una solución de 20 g de hidróxido sódico en 50 ml de agua. Agitando bien se gotean a 0 - 5°C 52 g de cloruro del ácido metacrílico en 100 cm³ de benzol. Después se sigue agitando durante 7 horas a 20°C y se filtra en frío. El residuo de filtración se lava con agua, se seca y se recristaliza de bencina de lavado.

- 15.
20. Rendimiento 20 g de N-metilo-3,4-dicloroaniluro del ácido metacrílico de punto de fusión 123-124°C.

ANALISIS:

Encontrado N: 5,69 %;

25. Calculado N: 5,74 %.

C₁₁ H₁₁ Cl₂ NO, Peso mol. 244



EJEMPLO - 12

289059

5. 46 g de N-metilo-3-cloro-4-metila
nilina se disuelven en 150 ml de benzol y a -
ello se agrega una solución de 13 g de hidró-
xido sódico en 20 ml de agua y agitando bien-
se gotean 33 g de cloruro del ácido metacríli-
co a 0 - 5°C.

10. A continuación se sigue agitando
aún durante 5 horas a 20° y entonces se agre-
gan 100 ml de agua, con los que se disuelve -
el cloruro sódico cristalizado. La fase acuosa
se separa, la solución benzólica se seca -
con sulfato sódico, se evapora y a 13 mm y 100°C
de temperatura del baño se libera del disol -
vente.

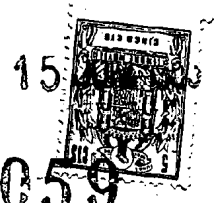
15. Quedan 51 g de N-metilo-3-cloro-
4-metilo-aniluro del ácido metacrílico como -
aceite rígido.

ANALISIS:

20. Encontrado N: 6,15 (6,36) %
Calculado N: 6,28 %
C₁₂H₁₄ClNO, Peso mol. 223

NOTA

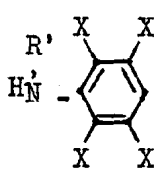
25. Descrita suficientemente la natura-
leza del invento, así como la manera de realizar
lo en la práctica, debe hacerse constar que las
disposiciones anteriormente indicadas son suscep-
tibles de modificaciones de detalle en cuanto no
alteren su principio fundamental. También se ha



289059

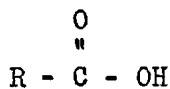
ce constar que este invento se refiere a una So
licitud de Patente presentada en Alemania con -
fecha 15 de junio de 1962 nº F 37.074 IVb/12 -
acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que
5. conceden los Convenios Internacionales en vigor
y siendo lo que constituye la esencia del refe-
rido invento y por lo que se solicita Patente -
de Invención por 20 años en España: "PROCEDI- -
MIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ANILUROS N-ALQUILI-
10. COS DEL ACIDO CARBONICO"; caracterizándose por
lo siguiente:

1ª - "Procedimiento para la obten-
ción de aniluros N-alquílicos del ácido carbóni-
co", caracterizado, porque las aminas de fórmu-
15. la



II

donde X significa hidrógeno, un grupo alquilo
con 1 hasta 3 átomos de carbono, halógeno y/o
nitro y
R' un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de -
20. carbono se hace reaccionar con ácido carbónico
de fórmula



289059

donde

R significa un grupo alquilo con 2 hasta 6 átomos de carbono o un grupo alquenilo con 2 hasta 6 átomos de carbono,

5. o sus anhídridos, halogenuros o ésteres.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las anilinas -se hacen reaccionar con ácidos carbónicos en -presencia de cloruro tionílico.

10. 3ª - "Procedimiento para la obtención de aniluros N-alquílicos del ácido carbónico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria .

15. Esta Memoria consta de dieciocho -hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

CAÑEZ ACEBO Y CAÑA

