

306852

10 FEB. 1965

P.- 26.136

FDP 4097/BB. 6633



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 diciembre de 1.964, con el núm. 306.852

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANYY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América.

por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES  
HERBICIDAS"

Esta invención se refiere al control de sistemas de plantas, incluyendo semillas en germinación, plantículas en brote, y plantas completamente desarrolladas; y a composiciones herbicidas y su preparación.

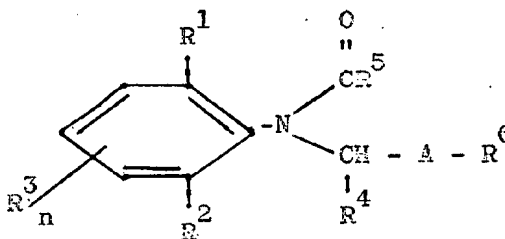
5

Un objeto de esta invención es proveer métodos para el control de la vegetación. Otro objeto de la invención es proveer un procedimiento para preparar ciertas alfa-haloacetanilidas. Otros aspectos, objetos y ventajas de la presente invención se harán patentes de la consideración de la exposición que se ad-



junta y de las reivindicaciones anejas.

De acuerdo con la presente invención se proveen composiciones herbicidas que comprenden un compuesto auxiliar herbicida y una alfa-haloacetanilida de la fórmula



10  
15  
20

donde  $R^1$  es un alcohilo terciario,  $R^2$  y  $R^3$  son halógenos, alcohilo o alcoxi,  $n$  es un entero desde 0 hasta 3 inclusive,  $A$  es oxígeno o azufre,  $R^4$  es hidrógeno cuando  $A$  es oxígeno, un radical de hidrocarburo, o un radical de hidrocarburo halogenado,  $R^5$  es hidrocarburo o hidrocarburo halogenado, y  $R^6$  es hidrógeno, hidrocarburo, hidrocarburo halogenado, hidrocarburos que contienen grupos hidroxilo, oxaalcohilo o heterocíclico que contienen un átomo heterocíclico de oxígeno o azufre. "Oxaalcohilo" se utiliza genéricamente para abarcar uno o más átomos de oxígeno que reemplazan grupos  $CH_2$  en una cadena alcohólica.

En la fórmula anterior:

25

$R^1$  tiene al menos 4 átomos de carbono y, preferiblemente, no más de 10 átomos de carbono, siendo los más deseables los grupos alcohilos terciarios de 4 o 5 carbonos. Este radical alcohilo terciario puede tener también ramificación adicional de cadena. Ejemplos de algunos radicales alcohilo terciarios adecuados incluyen: grupos terc-butil o, terc-amil o, 1,1,2-trimetilpropil o, 1,1-dimetilbutilo, 1,1-dimetilamilo, 1,1,2-trimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1,1,2,2-tetrametilbutilo y 1,1-dimetiloctilo.

30

$R^2$ , como halógeno, es preferiblemente cloro o bromo. Como grupo alcohilo,  $R^2$  es preferiblemente alcohilo primario o secundario, y contiene preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono. E-

306852



10 FEB 1960

ejemplos de radicales alcoholos adecuados incluyen los grupos metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-amilo, terc-amilo, n-hexilo, n-heptilo, sec-heptilo y octilo. Como grupo alcoxi,  $R^2$  contiene preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de radicales alcoxi adecuados incluyen: metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi y terc-butoxi.

$R^3$  puede ser igual o diferente a  $R^2$  u otro  $R^3$ . Especialmente cuando un  $R^3$  no es un halógeno, se prefiere que esté en posición meta, más bien que en para.

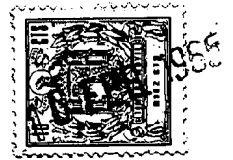
$R^4$ , si no es hidrógeno, contiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, especialmente de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de radicales  $R^4$  adecuados son: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, n-amilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, oxotridecilo, octodecilo, alilo, 2-propinilo, bencilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, un toluilo, un xililo, clorometilo, 2-bromoetilo, 2-yodopropilo, 3-fluorobutilo, 2,4-diclorofenilo, etc.

$R^5$  contiene preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono.

$R^6$ , si no es un átomo de hidrógeno, contiene preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de radicales  $R^6$  adecuados son: hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-amilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, vinilo, alilo, etinilo, 2-propinilo, clorometilo, 2,3-dibromoalilo, bis-(bromometil)metilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, o-toluilo, m-toluilo, p-toluilo, 2,4-xililo, 2,4-diclorofenilo, furfurilo, 2,3-dihidroxipropilo, 3,6-dioxaheptilo, 3-oxabutilo, etc.

También se proveen, de acuerdo con la presente invención, métodos para actuar sobre sistemas de plantas, incluyendo vegetación plenamente desarrollada, así como también semillas en germi-

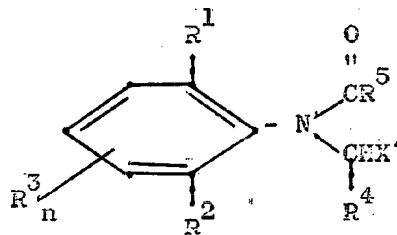
306852



nación y plantículas nacientes o brotes de plantas emergentes, de forma que se destruya dicha vegetación, y se impida el desarrollo de dichas semillas y dichas plantículas nacientes por aplicación de una cantidad tóxica o que inhiba el desarrollo, de una alfa-haloacetanilida de la fórmula que se ha descrito arriba.

De acuerdo también con la presente invención, se provee un procedimiento para preparar los compuestos anteriores haciendo reaccionar la correspondiente N-halometil alfa-haloacetanilida con agua, un alcohol, tioalcohol, fenol o tiofenol.

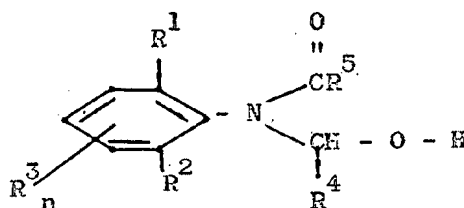
Los compuesto de la fórmula general anterior en los que R<sup>6</sup> es hidrógeno y A es oxígeno se preparan por hidrólisis del compuesto de la fórmula



donde X'es un átomo de halógeno, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y n son como se ha definido anteriormente. El halógeno X'es muy activo químicamente, y se hidroliza con facilidad. Así pues los compuestos de la fórmula general en los que A es un átomo de oxígeno y R<sup>6</sup> es el átomo de hidrógeno, pueden hacerse por hidrólisis de los compuestos en los que X'es un átomo de halógeno. Se prefiere realizar la hidrólisis a temperaturas de menos de 50°C, y más preferiblemente a temperaturas de 0° a 20°C o inferiores. Para máximos rendimientos del producto deseado, desde luego, ha de haber presente agua para efectuar la hidrólisis en cantidad equimolar por lo menos, con relación al compuesto que ha de ser hidrolizado, y preferiblemente el agua está presente en un exceso sustancial para enfriar rápidamente la reacción exotérmica. El hielo en el agua utilizada para la hidrólisis actúa muy eficazmente para enfriar rápidamente la reacción

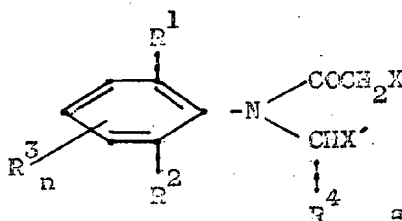


exotérmica. También se prefiere, aunque no es necesario, realizar la hidrólisis en presencia de al menos una cantidad catalítica, es decir menos del 10% con relación al peso del compuesto que se hidroliza, y preferiblemente en el intervalo de 0,1% hasta 1% o menos, de una sal de amonio cuaternario, tal como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, o sales tensio activas de amonio cuaternario similares; sustancias no iónicas, tales como polioxietileno de alcoholes de cadena larga, mercaptanos o alcoholfenoles; etc. El producto hidrolizado es insoluble en agua, y puede disolverse en un disolvente hidrocarbonado tal como el benceno, Hexano o similares. El producto puede purificarse después de cualquier manera convencional, por ejemplo por cristalización. Los productos de esta hidrólisis son compuestos de la fórmula

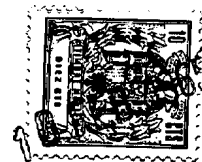


donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $n$  son como se ha definido anteriormente y en esta fórmula,  $R^5$  tiene preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de radicales  $R^5$  adecuados son los siguientes:  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}$ ,  $-\text{CH}_2\text{F}$ , metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, n-octilo, alilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, 2,4-diclorofenilo y similares.

Los compuestos de la fórmula general en los que  $R^6$  es distinto de hidrógeno se preparan haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



306852



con un alcohol, mercaptano, fenol o tiofenol, preferiblemente en presencia de un agente fijador de ácido.

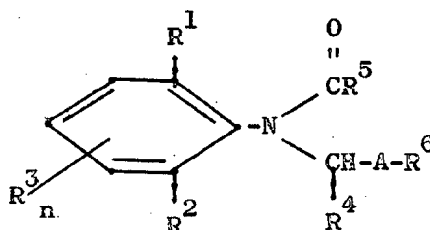
5 Como en la reacción de hidrólisis descrita arriba, la sorprendente actividad química del halógeno X', comparada con la falta de actividad química por parte del halógeno X, permite la preparación con altos rendimientos de estos compuestos de la fórmula general en los que R<sup>6</sup> es distinto del átomo de hidrógeno. Normalmente se desea, para rendimientos máximos, que el alcohol o el reaccionante similar esté presente al menos en cantidad equimolar con respecto al otro reaccionante, y preferiblemente en exceso sobre la cantidad equimolar. La reacción se realiza adecuadamente a la temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 20-25°C; sin embargo pueden utilizarse temperaturas superiores o inferiores, no siendo crítica la temperatura. El agente fijador de ácido, utilizado preferiblemente al menos en cantidad equimolar a la cantidad de halógeno de hidrógeno que sería de esperar se formase en la reacción, puede ser cualquier agente fijador de ácido, tal como una amina terciaria, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, piperidina, hidróxidos y alcoholatos de amonio cuaternario, alcoholatos de metales, alfa-picolina, y similares, bases inorgánicas tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y similares, carbonato de sodio, etc. El producto es insoluble en agua pero soluble en disolventes hidrocarbonados tales como benceno, tolueno, xileno, hexano o similares, y puede ser purificado por métodos convencionales de cristalización o destilación a vacío. Los productos de este procedimiento son compuestos de la fórmula

10

15

20

25



30

306052



donde los R, n y A son como se ha definido anteriormente, excepto en que R<sup>6</sup> no es el átomo de hidrógeno.

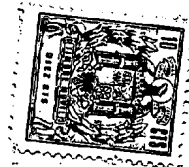
Estos compuestos son útiles como herbicidas, fungicidas, insecticidas, nematocidas, algicidas, bactericidas, bacteriostáticos y fungostáticos; sin embargo, la mayor parte de los compuestos son útiles fundamentalmente como herbicidas, especialmente herbicidas pre-emergentes, y a bajas proporciones de aplicación como herbicidas pre-emergentes específicos de la hierba.

La invención se comprenderá más claramente por la siguiente descripción detallada de ejemplos específicos de la misma:

EJEMPLO 1

Este ejemplo describe la preparación de 2'-terc-butil-2-cloro-6'-etil-N-hidroximetilacetanilida. Se disolvió 1 g. de bromuro de hexadecil-trimetilamonio en 100 ml. de agua, se añadieron 200 g. de hielo, seguido de la adición de 200 ml. más de agua. A esta mezcla de hielo-agua se añadieron 50 g. de 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-6'-etilacetanilida y la mezcla fué agitada. La temperatura inicial de la mezcla era 0°C; no obstante, después de 2-1/2 horas de mezclado la temperatura se había elevado hasta 18°C. Fué continuada la agitación a lenta velocidad durante 17 horas más. El producto de aspecto pegajoso fué disuelto en 200 ml. de benceno añadiendo el benceno a este producto que flotaba sobre la capa de agua, y la capa de agua inferior fué separada y desechada. La capa de benceno fué lavada dos veces con porciones de 500 ml. de agua. El benceno fué evaporado a partir del producto crudo, y el producto fué disuelto en hexano. La disolución en hexano fué sometida a congelación intensa para efectuar la precipitación, y filtrada. El filtrado de hexano fué después evaporado para producir un sólido arenoso, punto de fusión 67-70°C. Este sólido arenoso fué lavado con una mezcla de 3 a 1 de heptano y benceno para dar 8,0 g. de producto. Un análisis elemental de este producto dió los siguientes resultados:

306852



<u>Tanto por ciento de</u>	<u>Encontrado</u>	<u>Calculado para</u> $C_{15}H_{22}ClNO_2$
C	63,4	63,5
H	7,9	7,8
Cl	12,7	12,5

5

Un análisis infrarrojo del producto señaló la presencia de un grupo hidroximetilo.

### EJEMPLO 2

Este ejemplo describe la preparación de 2'-terc-butil-2-cloro-N-metoximetil-6'-metilacetanilida. Se colocaron 20 g. de 2'-terc-butil-2-cloro-N-clorometil-6'-etilacetanilida en un vaso y se añadieron 100 ml. de trimetilamina en metanol (disolución al 25%). Tuvo lugar una reacción exotérmica inmediata y el producto que se separó era insoluble en agua, y por tanto no era una sal cuaternaria. El metanol y la trimetilamina en exceso fueron evaporados, se añadió agua al residuo y la capa de aceite fué extraída con hexano. La capa de hexano que contenía el producto deseado fué colocada en un refrigerador y se separó un producto cristalino. El sólido fué filtrado, lavado con hexano frío, y secado con aire. Este sólido blanco fundía claramente a 77-78 °C y pesaba 12,5 g. Un análisis elemental de este producto dió los siguientes resultados:

<u>Tanto por ciento de</u>	<u>Encontrado</u>	<u>Calculado para</u> $C_{15}H_{22}ClNO_2$
C	63,3	63,5
H	7,9	7,8
Cl	12,5	12,5

25

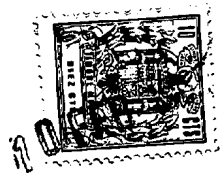
### EJEMPLO 3

Este ejemplo describe la preparación de 2-bromo-2'-terc-butil-N-metoximetil-6'-metilacetanilida. A un matraz de 1 l. de 4 bocas se añadieron 130 g. (0,74 moles) de 2-terc-butil-6-metil-N-metilenoanilina y 300 g. de tolueno. Se añadieron después a este ma-

30

306852





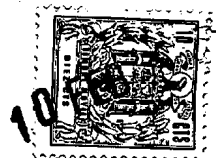
traz 160 g. (0,79 moles) de bromuro de bromoacetilo, con agitación du-  
 rante un período de 45 minutos, elevándose la temperatura desde la tem-  
 peratura ambiente hasta aproximadamente 85 °C durante este período. La  
 mezcla turbia resultante fué transferida a un embudo separador, y se  
 5 añadió a 240 g. (1 mol) de trimetilamina en metanol al 25%, durante un  
 período de una hora con agitación, manteniendo la temperatura entre 100  
 y 150°C por enfriamiento en un baño de hielo. La mezcla de reacción fué  
 agitada durante media hora más. La capa de tolueno fué lavada después  
 dos veces con agua, y el tolueno fué evaporado en una corriente de ai-  
 re. El residuo siruposo restante fué disuelto en 300 ml. de mezcla  
 10 4:1 de heptano/tolueno. Fué separada de la disolución por filtración  
 una pequeña cantidad de sustancias insolubles, y la disolución fué so-  
 metida a congelación intensa, pero no cristalizó. Los disolventes fue-  
 ron evaporados bajo vacío de un aspirador, siendo separadas las canti-  
 15 dades residuales de disolvente bajo una presión de 0,25 mm hasta una  
 temperatura de 95°C en el recipiente. El producto residual era un acei-  
 te pardo con un índice de refracción de  $n_D^{25}$  1.5516, y este aceite par-  
 do que era virtualmente incoloro en una capa delgada que pesaba 155 g.  
 Un análisis elemental del producto dió los siguientes resultados:

<u>Tanto por ciento de</u>	<u>Encontrado</u>	<u>Calculado para <math>C_{15}H_{22}BrNO_2</math></u>
Br	25,1	24,3

EJEMPLO 4

Este ejemplos describe la preparación de 2'-  
 25 terc-butil-2-yodo-N-metoximetil-6'-metilacetanilida. Se colocaron 105  
 g. de cloruro de yodoacetilo y 100 g. de tolueno seco en un matraz de  
 litro de 4 bocas. El matraz fué purgado con nitrógeno seco, y con agi-  
 tación y enfriamiento exterior, se añadieron al matraz 87,5 g. (0,5 mo-  
 les) de 2-terc-butil-6-metil-N-metileno-anilina en cantidades cada vez  
 30 mayores durante un período de 20 minutos, manteniendo la temperatura

306352



por debajo de 20°C. La mezcla de reacción fué calentada hasta 50°C, enfriada hasta 15°C, y se añadieron al matraz 53 g. de trietilamina en 100 ml. de metanol seco, manteniendo la temperatura por debajo de 15°C. El metanol y la trietilamina fueron añadidos a lo largo de un período de media hora. Se desprendió poco calor durante esta adición. Se calentó el matraz y su contenido a aproximadamente 50°C durante un período de 45 minutos. Se enfriaron el matraz y su contenido, y se lavaron después con tres porciones de 500 ml. de agua. La capa de aceite fué separada del agua, y el disolvente fué evaporado a 30 mm. hasta una temperatura en el recipiente de 60°C. Fué continuada la calefacción durante media hora más a 60°C y un vacío de 0,5-0,15 mm. de presión. Fué tomada una pequeña muestra del material residual en el matraz, y disuelta en una mezcla de tolueno/heptano, y se colocó la disolución en hielo seco. No se obtuvo ningún precipitado. El resto del material residual en el matraz fué disuelto en 300 ml. de benceno, y se añadieron 250 ml. de hexano. Esta disolución fué filtrada para separar una pequeña cantidad de material insoluble. El filtrado fué evaporado de nuevo bajo vacío. Se obtuvo un aceite espeso oscuro, que pesaba 168 g. Un análisis elemental de este producto dió los siguientes resultados:

5  
10  
15  
20

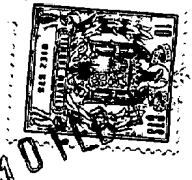
Carbono	49,5%
Hidrógeno	6,2%
Yodo	33,8%

EJEMPLO 5

Este ejemplo describe la preparación de N-butoximetil-2'-terc-butil-2-cloro-6'-metilacetanilida. Se colocaron 60 g. de cloruro de cloroacetilo y 100 g. de n-heptano en un matraz de litro de 4 bocas. Se añadieron al matraz, con agitación y a lo largo de un período de diez minutos, 87,5 g. (0,5 moles) de 2-terc-butil-6-metil-N-metilenoanilina, y la temperatura se elevó desde 20°C hasta 75°C. El

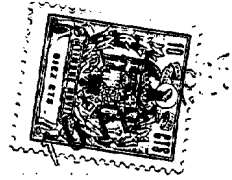
25  
30

306892



contenido del matraz fué calentado brevemente hasta 103 °C de tempera-  
 tura de recipiente, y fué dejado enfriar hasta 30 °C, utilizando un  
 tubo de secado sobre el condensador para eliminar la humedad. Se ver-  
 tieron seguidamente al matraz 296 g. (4 moles) de n-butanol que conte-  
 nían 60 g. de trietilamina, y la mezcla fué agitada durante quince mi-  
 5 nutos. Durante este período la temperatura se elevó hasta 35 °C, y  
 apareció algo de sólido. La mezcla de reacción fué vertida en 750 ml.  
 de agua fría, fué mezclada agitando el matraz, y se separó una capa de  
 aceite. El disolvente fué separado de la capa de aceite por destila-  
 ción. Cuando se había separado aproximadamente la mitad del disolven-  
 te, se formó un voluminoso precipitado de agujas finas de clorhidrato  
 de trietilamina, y se separó por filtración. El filtrado fué destila-  
 do a vacío hasta una temperatura de recipiente de 75 °C, a 25 mm. de  
 presión. El producto residual pesó 175 g., y se añadieron a este pro-  
 10 ducto 200 ml. de tolueno. El matraz que contenía la disolución del  
 producto en tolueno, fué sometido a una congelación intensa durante to-  
 da la noche. A la mañana siguiente, el precipitado que apareció en el  
 matraz fué separado por filtración de la disolución de tolueno, y se  
 lavó el precipitado con n-heptano. El filtrado residual fué separado  
 del precipitado por evaporación bajo una presión de 10 mm. hasta una  
 15 temperatura de recipiente de 105 °C. El peso del producto recogido era  
 de 156 g. El producto era turbio, y se añadieron al producto 200 ml.  
 de heptano y 5 g. de carbón activado. Se separó el carbón por filtra-  
 ción, y el filtrado que contenía el producto disuelto fué evaporado ba-  
 20 jo vacío, finalizando la evaporación a 0,07 mm. de presión y 130 °C de  
 temperatura del recipiente. Este producto, que pesaba 141 gramos, era  
 un aceite ambarino oscuro, casi transparente, que tenía un índice de  
 refracción de  $n_D^{25}$  1,5252. Un análisis elemental de este compuesto dió  
 los siguientes resultados:

306852



	<u>Encontrado</u>	<u>Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>ClNO<sub>2</sub></u>
Carbono	65,7%	66,4%
Hidrógeno	8,4%	8,7%
Cloro	12,0%	10,9%

5

Se prepararon también los siguientes compuestos por repetición, en esencia, de los procedimientos generales expuestos a través de los Ejemplos 1 a 5

10

2'-terc-butyl-2-cloro-N-hexoximetil-6-metil-acetanilida

N-(alil-oximetil)-2-bromo-2'-terc-butyl-6'-metilacetanilida

2'-terc-butyl-2-cloro-6'-metil-N-(2-propinoximetil)-acetanilida

lida

2-bromo-2'-terc-butyl-6'-metil-N-(2-propinoximetil)-acetanilida

da

15

2'-terc-butyl-2-cloro-N-(2-metoxietoximetil)-6'-metilacetanilida

nilida

2-bromo-2'-terc-butyl-N-2-(2-metoxietoxi)etoxi-metil-6'-metilacetanilida

metilacetanilida

2-bromo-2'-terc-butyl-N-(2,3-dihidroxi-propoximetil)-6'-metilacetanilida

lida

20

2'-terc-butyl-2-cloro-N-(1,3-dicloro-2-propoximetil)-6'-metilacetanilida

lida

2-bromo-2'-terc-butyl-N-(1,3-dibromoisopropoximetil)-6'-metilacetanilida

lida

25

2-bromo-2'-terc-butyl-N-(2,3-dibromoaliloximetil)-6'-metilacetanilida

tanilida

2-bromo-2'-terc-butyl-N-(2,4-diclorofenoximetil)-6'-metilacetanilida

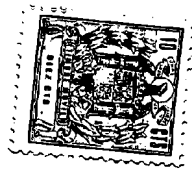
tanilida

2-bromo-2'-terc-butyl-N-(4-clorofeniltiometil)-6'-metilacetanilida

nilida

30

306852



2-bromo-2'-terc-butil-N-(furfuriloximetil)-6'-metilacetanilida

2-bromo-2'-terc-butil-N-(2,4-dicloro-alfa-metoxibencil)-6'-metilacetanilida

5 2'-terc-butil-2,4-dicloro-N-metoximetil-6'-metilbenzanilida

2'-terc-butil-2-cloro-N-metoximetil-4',6-dimetilacetanilida

2'-terc-butil-2-cloro-N-metoximetil-6'-cloroacetanilida

2'-terc-butil-2-cloro-N-metoximetil-6'-yodoacetanilida

2'-terc-butil-2-cloro-N-metoximetil-6'-bromoacetanilida

10 2'-terc-butil-2-cloro-N-metoximetil-6'-fluoroacetanilida

2'-terc-butil-2-cloro-N-metoximetil-6'-metoxiacetanilida

2-bromo-2'-terc-butil-N-(alfa-metoxi-2-hidroxibencil)-6'-etilacetanilida

2-cloro-2'-terc-amil-N-metoximetil-6'-metilacetanilida

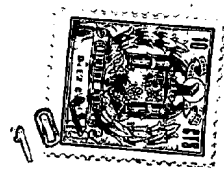
15 Con el fin de ilustrar las ventajas de la presente invención, se determinaron las actividades herbicidas de pre-emergencia de alfa-haloacetanilidas representativas, en ensayos de invernadero en

los que se plantaron un número específico de semillas de un número de plantas diferentes, cada una de las cuales representaba un tipo botánico principal, en bancos de invernadero.

Fué colocada una buena clase de mantillo en macetas de aluminio, y compactada hasta una profundidad de 9,5 a 12,7 mm. desde la parte superior de la maceta. Sobre la parte superior del mantillo se colocó un número predeterminado de semillas de distintas especies de plantas. En las aplicaciones de superficie las semillas fueron cubiertas llenando con exceso la maceta con tierra y enrasando. Se aplicó a esta superficie la cantidad medida de producto químico en un disolvente adecuado o en forma de polvo mojable. En los tratamientos por incorporación de tierra, se pesó en una maceta la tierra requerida para llenar las macetas hasta enrasar

después de sembrar, se aplicó una cantidad conocida del producto químico en

306852



un disolvente o en forma de polvo mojable o humectable, se mezcló completamente la tierra, y se utilizó como capa cubridora para las macetas sembradas. Después del tratamiento se llevaron las macetas a un banco de invernadero donde fueron regadas desde abajo lo necesario, para dar la humedad adecuada para la germinación y el desarrollo.

Aproximadamente 14 días después de la siembra y el tratamiento, se observaron las plantas y se anotaron los resultados. Fué obtenida la actividad herbicida por medio de una escala fijada basada en el tanto por ciento medio de germinación de cada lote de semillas. Las actividades herbicidas se definen como sigue:

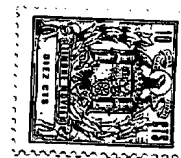
- 0 ---- Ninguna fitotoxicidad
- 1 ---- Ligera fitotoxicidad
- 2 ---- Fitotoxicidad moderada
- 3 ---- Fitotoxicidad intensa

En la Tabla I se indica la actividad herbicida pre-emergente de las alfa-haloacetanilidas para distintos valores de aplicación, tanto en aplicaciones de superficie como la tierra incorporada. En la Tabla I, las diferentes semillas están representadas por letras como sigue:

- A ---- Hierba en general
- B ---- Plantas corrientes de hoja ancha
- C ---- Laurel matutino
- D ---- Avena silvestre
- E ---- Bromo
- F ---- Ballico
- G ---- Rábano
- H ---- Remolacha azucarera
- I ---- Algodón
- J ---- Maíz
- K ---- Canicera
- L ---- Hierba de la era
- M ---- Hierba rastrera
- N ---- Cenizo
- O ---- Soja
- P ---- Trigo negro silvestre
- Q ---- Tomate
- R ---- Sorgo
- S ---- Arroz

Se indican las evaluaciones del daño individual

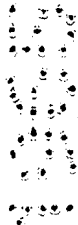
306852



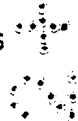
para cada tipo de planta. También se indican las evaluaciones del daño total para todas las plantas herbáceas y la evaluación del daño total para todas las plantas de hoja ancha. En la columna titulada "Notas", (1) indica aplicación superficial del herbicida, y (2) indica su incorporación al terreno. Los datos de la Tabla I ilustran la sobresaliente actividad herbicida general y selectiva de las alfa-haloacetanilidas en consideración.

5

10



15



20



25

30

306832

TABLA I

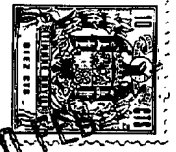
ACTIVIDAD HERBICIDA DE PRE-EMERGENCIA

Compuesto	Concentración Kg/Ha	Tipo de planta													Evaluación del daño total		Notas					
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O		P	Q	R	S	Hierba
2'-terc-butyl-2- cloro-6'-etil-N- hidroximetilaceta nilida	0,56 0,14	3	0	0	3	2	3	0	0	1	3	3	3	3	1	0	0	3	1	22	4	(2)
2'-terc-butyl-2- cloro-N-metoximetil- 6'-metil-acetanilida	1,12 0,056	3	3	3	3	3	2	3	2	3	3	3	3	2	2	3	3	3	27	20	(2)	
2-bromo-2'-terc-butyl -N-metoximetil-6'-me- tilacetanilida	1,12 0,056	3	2	3	3	3	3	2	1	3	3	3	3	3	1	1	2	3	3	27	16	(2)
2'-terc-butyl-2-yodo- N-metoximetil-6'-metil- acetanilida	1,12 0,28	3	1	1	3	3	3	0	2	0	3	3	3	3	0	1	2	3	3	27	9	(2)
N-butoximetil-2'-terc- butyl-2-cloro-6'-meti- lacetanilida	0,12 0,28	3	1	1	3	3	3	1	0	2	3	3	3	3	1	0	2	3	3	26	7	(2)
2'-terc-butyl-2-cloro- N-hexoximetil-6'-meti- lacetanilida	5,60 1,12	3	2	2	3	3	3	1	2	0	3	3	3	3	0	2	2	3	3	27	11	(2)
N-(aliloximetil)-2'-bro- mo-2'-terc-butyl-6'-meti- lacetanilida	5,60 0,056	3	2	2	3	3	3	1	2	3	3	3	3	1	1	1	3	3	3	18	11	(1)
		1	0	0	0	0	0	0	0	3	2	3	0	0	0	0	2	0	0	10	0	(2)
		3	2	2	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	0	2	2	3	3	18	14	(1)
		3	0	2	3	3	3	0	0	0	3	3	3	1	0	0	0	3	2	23	3	(2)

30 08 52







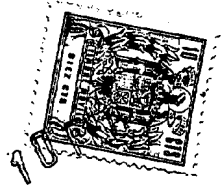
La actividad herbicida por contacto de alfa-haloacetanilidas representativas fué determinada en ensayos en invernadero. La alfa-haloacetanilida que había de ensayarse se aplicó en forma de pulverización a las plantas de una edad de las mismas hierbas y plantas de hoja ancha que las utilizadas en los anteriores ensayos de pre-emergencia; y se plantó en macetas de aluminio el mismo número de semillas de las mismas plantas. Una vez que las plantas tuvieron la edad deseada, cada maceta de aluminio fué rociada con un volumen dado de una disolución de una concentración del 0,5% del producto químico de prueba, que correspondía a un valor de aproximadamente 11,2 Kg/ha. Esta disolución herbicida fué preparada a partir de una parte alícuota de una disolución en acetona al 2% del compuesto de prueba, una cantidad conocida de mezcla de agente emulsificante-ciclohexanona, y agua suficiente para completar el volumen. El agente emulsificante era una mezcla que comprendía 35% en peso de dodecilsulfonato de butilamina y 65% en peso de un condensado de tallol-óxido de etileno que tenía aproximadamente 6 moles de óxido de etileno por mol de tallol. Se observaron entonces los daños a las plantas aproximadamente 14 días más tarde, y se indican en la Tabla II. Estas evaluaciones herbicidas son las mismas que antes, con la adición del 4, que significa que mueren todas las plantas.

TABLA II

ACTIVIDAD HERBICIDA DE LAS ALFA-HALOACETANILIDAS POR CONTACTO

Compuesto	Hierba en general	Planta corriente de hoja ancha
2'-terc-butil-2-cloro-6'-etil-N-hidroximetilacetanilida	2	2
2'-terc-butil-2-cloro-N-metoximetil-6'-metilacetanilida	3	2
2-bromo-2'-terc-butil-N-metoximetil-6'-metilacetanilida	1	2
2'-terc-butil-2-yodo-N-metoximetil-6'-metilacetanilida	1	0

306852



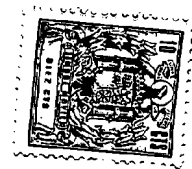
	2'-terc-butil-2-cloro-6'-metil- N-(2-propinoximetil)acetanilida	2	2
	2-bromo-2'-terc-butil-6'-metil- N-(2-propinoximetil)-acetanilida	1	3
5	2'-terc-butil-2-cloro-N-(2-meto xietoximetil)-6'-metilacetanilida	0	1
	2'-terc-butil-2-cloro-N-(1,3-diclo ro-2-propoximetil)-6'-metilacetani lida	1	2
	2-bromo-2'-terc-butil-N-(1,3-dibro moisopropoximetil)-6'-metilacetani lida	1	1
10	2-bromo-2'-terc-butil-N-(2,3-dibro moaliloximetil)-6'-metilacetanilida	1	1
	2-bromo-2'-terc-butil-N-(2,4-dicloro fenoximetil)-6'-metilacetanilida	1	3

Los datos precedentes son puramente ilustrativos; las otras alfa haloacetanilidas expuestas tienen propiedades igualmente beneficiosas.

Las composiciones herbicidas de esta invención son composiciones, bien sólidas en partículas o líquidas concentradas, que comprenden el ingrediente activo y un auxiliar de herbicida, bien sólido en partículas o líquido, que es un agente que ayuda a la formulación o que la prepara, permitiendo que la composición sea fácilmente mezclada con un vehículo o líquido sólido adecuado para su aplicación en una forma que permita la pronta asimilación por las semillas en germinación, plantículas nacientes, o plantas plenamente desarrolladas. Así pues, las composiciones herbicidas de esta invención abarcan, no solamente las composiciones concentradas que comprenden el ingrediente activo y el auxiliar de herbicida, sino también composiciones tóxicas herbicidas aplicadas en el campo que comprenden la composición concentrada (es decir, ingrediente activo más auxiliar de herbicida) y el vehículo.

Como se ha demostrado arriba, pueden obtenerse efectos completamente distintos modificando el método de utilización de las

306852

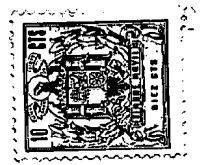


composiciones herbicidas de esta invención. Así, puede conseguirse una especificidad no usual para las hierbas a niveles inferiores de aplicación mientras que a niveles superiores de aplicación tiene lugar un efecto herbicida más general o esterilización del terreno. Por lo tanto, una parte esencial de esta invención es la formulación de composiciones herbicidas de modo que permitan una aplicación uniforme predeterminada de la composición al ambiente que rodea a la planta, para producir el efecto deseado.

Los auxiliares de herbicida útiles en la preparación de las composiciones concentradas incluyen agentes extendedores sólidos en partículas o líquidos, tales como disolventes o diluyentes en los que se disuelve o suspende el ingrediente activo, agentes humectantes o emulsificantes que sirven para proveer dispersiones o disoluciones uniformes del ingrediente activo en los agentes extendedores, y agentes adhesivos o agentes difusores que mejoran el contacto del ingrediente activo con la superficie del terreno o de las plantas. Todas las composiciones herbicidas de esta invención incluyen al menos uno de los anteriores tipos de auxiliares de herbicidas, e incluyen usualmente un agente extendedor y un agente humectante o emulsificante, a causa de la naturaleza de las propiedades físicas de las alfa-haloacetanilidas.

En general, las alfa-haloacetanilidas son insolubles en agua y en muchos disolventes orgánicos. El ingrediente activo no necesita disolverse en el agente extendedor, sino que puede ser simplemente dispersado o suspendido. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados para utilizarlos como agentes extendedores incluyen hexano, benceno, tolueno, acetona, ciclohexanona, metiletilcetona, isopropanol, butanodiol, metanol, diacetonol, xileno, dioxano, éter isopropílico, dicloruro de etileno, tetracloroetano, naftaleno hidrogenado, nafta disolvente, fracciones de petróleo (por ej. queroseno, etc.) y similares. Si se desean disoluciones verdaderas, se ha encontrado que son útiles las mezclas de disolventes orgánicos, por ejemplo, mezclas 1:1 y 1:2 de xileno y ciclohe-

306852



xanona.

Los agentes extendedores sólidos, en partículas, son muy útiles en la práctica de la presente invención a causa de las propiedades de baja solubilidad de las alfa-haloacetanilidas. El ingrediente activo es adsorbido o dispersado sobre o en el material sólido finamente dividido. Agentes extendedores sólidos adecuados incluyen las arcillas naturales, tales como los caolines, bentonitas y atapulgitas; otros minerales en estado natural, tales como talco, pirofilita, cuarzo, tierra de diatomeas, tierra de batán, creta, fosfato mineral, caolín, tierra de infusorios, ceniza volcánica, sal y azufre; los minerales modificados químicamente, tales como la bentonita lavada con ácido, el fosfato de calcio precipitado, el carbonato de calcio precipitado, la magnesia calcinada, y la sílice coloidal; y otros materiales sólidos tales como aserrín de corcho, aserrín de madera y cáscaras de nuez o pecana en polvo. Estos materiales se utilizan en forma finamente dividida, al menos en un intervalo de tamaños de malla de 20-40 (Tyler), y preferiblemente en un tamaño mucho más fino.

Las composiciones concentradas sólidas en partículas se aplican al terreno en mezcla con un material portador sólido en partículas, o en forma de polvo mojable utilizando un material portador líquido. Cuando se utiliza este método, se añade un agente humectante o un agente tensio activo a la composición concentrada, para hacer mojable por el agua al agente extendedor sólido en partículas, proveyendo una dispersión o suspensión acuosa estable adecuada para uso en forma de una pulverización.

El agente tensio activo esto es, el agente humectante, emulsificante o de dispersión, utilizado en la composición herbicida de esta invención para que sirva para proveer dispersiones uniformes en todos los componentes de la formulación, tanto de los tipos líquidos como en polvo y tanto en las composiciones concentradas como en las composicio

306852



nes tóxicas aplicadas, pueden ser tipos aniónicos, catiónicos o no iónicos, incluyendo mezclas de ellos. Agentes tensio activos adecuados para la preparación tanto de composiciones líquidas como sólidas, incluyen los jabones convencionales, tales como sales de ácidos carboxílicos de cadena larga; aceites animales, vegetales y minerales sulfonados; sales cuaternarias de ácidos de alto peso molecular; jabones de resina, tales como sales del ácido abiético; sales de ácido sulfúrico de compuestos orgánicos de alto peso molecular; jabones algínicos, óxido de etileno condensado con ácidos grasos, alcoholfenoles y mercaptanos; y otras composiciones simples y poliméricas que tengan funciones tanto hidrofílicas como hidrofóbicas.

Las composiciones concentradas líquidas de esta invención comprenden preferiblemente de 5% a 95% en peso del ingrediente activo, y el resto es el auxiliar de herbicida, que puede ser exclusivamente un agente extendedor líquido o un agente tensio activo (incluyendo agente adhesivo), pero es preferiblemente una combinación de agente extendedor líquido y agente tensio activo; no obstante, normalmente se prefiere que el auxiliar de herbicida sea el principal componente en la composición, es decir esté presente en la composición en más del 50% en peso.

El agente tensio activo comprende preferiblemente desde el 0,1% hasta el 15% en peso de la composición concentrada total. El resto de la composición es el agente extendedor líquido.

Puesto que las alfa-haloacetanilidas son muy tóxicas y se aplican a bajas concentraciones para obtener selectividad, la concentración del ingrediente activo en la composición en polvo puede ser tan baja como el 1% en peso o menos. Cuando la composición en polvo ha de utilizarse para esterilización del terreno, puede ser deseable tener una concentración alta, y el ingrediente activo puede comprender tanto como del 5% al 98% en peso de la composición total. El resto de la composición consta de los auxiliares de herbicida.

306852



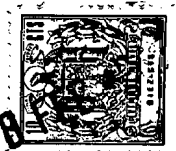
El material portador, usado para la distribución uniforme de la alfa-haloacetanilida en cantidades efectivas, puede ser bien un líquido o un material sólido en partículas. Normalmente, el material portador es el principal componente en las composiciones tal y como se aplican, y constituye más del 50% en peso de la composición. Por razones de economía, el agua es el vehículo líquido preferido, tanto para la composición concentrada líquida como para el concentrado de polvo mojable. Vehículos sólidos adecuados incluyen los agentes extendedores en partículas indicados arriba, también fertilizantes sólidos tales como nitrato de amonio, urea y superfosfato, así como otros materiales en los que los organismos vegetales arraigan y se desarrollan, tales como estiércol, abono, humus, arena y similares.

Las composiciones de esta invención pueden contener también otros aditivos, tales como fertilizantes y pesticidas, utilizados como materiales portadores o en combinación con ellos.

Las composiciones presentes pueden aplicarse al follaje de las plantas en crecimiento por medio del uso de espolvoreadores a motor, pulverizadores de escoba y de mano, rociadores-espolvoreadores, por adición al agua de riego, y por otros medios convencionales. Las composiciones pueden aplicarse también desde aeroplanos en forma de un polvo o una pulverización porque son efectivas a dosis muy bajas.

La dosis que ha de aplicarse al sistema de plantas no solamente depende de la alfa-haloacetanilida específica, sino también de la especie particular de planta que ha de controlarse y del estado de desarrollo de la misma, así como de la parte de la planta que ha de ponerse en contacto con el tóxico. En tratamientos no selectivos de follaje, las composiciones herbicidas de esta invención se aplican usualmente en una proporción de 5,6 a 56 kg. de alfa-haloacetanilida por hectárea, pero en algunos casos pueden aplicarse concentraciones inferiores o superiores. En tratamientos no selectivos de pre-emergencia, estas composi-

306852



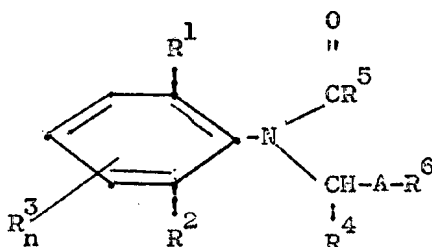
ciones herbicidas se aplican usualmente a una concentración un poco infe-  
 rior, pero dentro del mismo intervalo general; esto es, desde 1,12 hasta  
 28 kg. por hectárea. Sin embargo, a causa de la actividad unitaria desu-  
 sadamente alta que poseen las presentes composiciones de alfa-haloacetani-  
 lidas, la esterilización del terreno se consigue ordinariamente a una con-  
 5 concentración en el intervalo de 1,12 a 11,2 kg. por hectárea. En aplicacio-  
 nes selectivas de pre-emergencia al terreno, se emplea usualmente una  
 dosis de desde 0,06 hasta 5,6 kg. de ingrediente activo por hectárea, pe-  
 ro en algunos casos pueden ser necesaria concentraciones inferiores o su-  
 periores. Se cree que cualquier experto en la técnica puede determinar  
 10 fácilmente, a partir de esta exposición, incluyendo los ejemplos, la con-  
 centración óptima que ha de aplicarse en cualquier caso particular.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en  
 Estado Unidos de América el 9 de diciembre de 1963 bajo el número 329.223  
 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-  
 15 piedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
 sentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por  
 VEINTE años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la preparación de compo-  
 25 siciones herbicidas que comprenden un compuesto de la fórmula



30 5959



NO FEB

en la que  $R^1$  es alcohol terciario,  $R^2$  y  $R^3$  son halógeno, alcohol o alcoxi, n es un número entero de 0 a 3, A es azufre u oxígeno,  $R^4$  es hidrógeno, hidrocarburo o hidrocarburo halogenado,  $R^5$  es hidrocarburo o hidrocarburo halogenado, y  $R^6$ , cuando A es oxígeno, es hidrógeno furfurilo, hidrocarburo, hidrocarburo que contiene grupos hidroxilo, hidrocarburo halogenado u oxaalcoholo, y cuando A es azufre,  $R^6$  es furfurilo, hidrocarburo, hidrocarburo halogenado u oxaalcoholo.

5

2.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones herbicidas que comprenden 2'-terc-butyl-2-cloro-6'-etil-N-hidroximetil acetanilida.

10

3.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones herbicidas que comprenden 2'-terc-butyl-2-cloro-N-metoximetil-6'-metilacetanilida.

15

4.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones concentradas herbicidas que comprenden 2'-terc-butyl-2-cloro-N-(2-propiniloximetil)-6'-metil-acetanilida.

5.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones concentradas herbicidas que comprenden 2'-terc-butyl-2-cloro-N-(aliloximetil)-6'-metilacetanilida.

20

6.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones concentradas herbicidas que comprenden 2'-terc-butyl-2-bromo-N-metoximetil-6'-metilacetanilida.

7.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones concentradas herbicidas que comprenden 2'-terc-butyl-2-bromo-N-(2-propiniloximetil)-6'-metil-acetanilida.

25

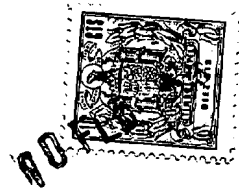
8.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones concentradas herbicidas que comprenden 2'-terc-butyl-2-bromo-N-(aliloximetil)-6'-metilacetanilida.

9.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones concentradas herbicidas que comprenden 2'-terc-butyl-2-cloro-

30

306852





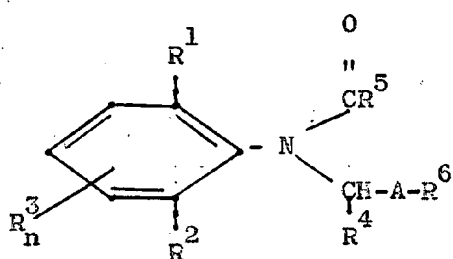
N-(2-metoxi-etoximetil)-6'-metilacetanilida.

10 .- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones concentradas herbicidas que comprenden 2'-terc-butil-2-bromo-N-(2-metoxietoximetil)6'-metilacetanilida.

5 11.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones concentradas herbicidas que comprenden 2-bromo-2'-terc-butil-N-(2,3-dihidroxi-propoximetil)-6'-metilacetanilida.

12.- Un método que comprende aplicar al terreno una cantidad efectiva de un compuesto de la fórmula

10

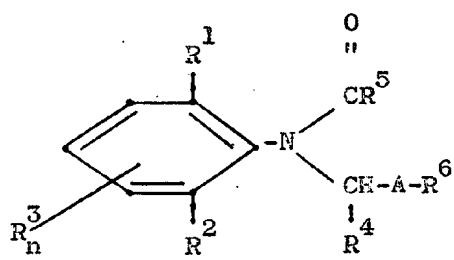


15  
20

en la que R<sup>1</sup> es alcohol terciario, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son halógeno, alcohol o alcoholi, N es un número entero desde 0 hasta 3, A es azufre u oxígeno, R<sup>4</sup> es hidrógeno, hidrocarburo o hidrocarburo halogenado, R<sup>5</sup> es hidrocarburo o hidrocarburo halogenado, y R<sup>6</sup>, cuando A es oxígeno, es hidrógeno, furfurilo, hidrocarburo, hidrocarburo que contiene grupos hidroxilo, hidrocarburo halogenado u oxalcoholi, y cuando A es azufre, R<sup>6</sup> es furfurilo, hidrocarburo, hidrocarburo halogenado u oxalcoholi.

13.- Un método que comprende aplicar a las plantas una cantidad efectiva de un compuesto de la fórmula

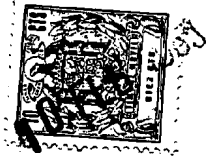
25



30

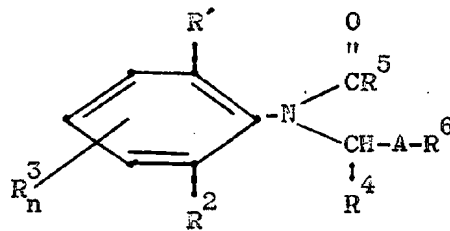
en la que R<sup>1</sup> es alcohol terciario, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son halógeno, alcohol o alcoholi, N es un número entero desde 0 hasta 3, A es azufre u oxígeno, R<sup>4</sup>

306852

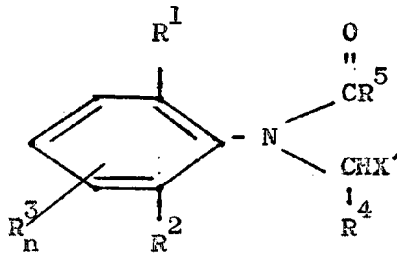


es hidrógeno, hidrocarburo o hidrocarburo halogenado,  $R^5$  es hidrocarburo o hidrocarburo halogenado, y  $R^6$ , cuando A es oxígeno, es hidrógeno, furfurilo, hidrocarburo, hidrocarburo que contiene grupos hidroxilo, hidrocarburo halogenado u oxalcoholo, y cuando A es azufre,  $R^6$  es furfurilo, hidrocarburo, hidrocarburo halogenado u oxalcoholo.

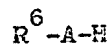
14.- Un procedimiento para hacer compuestos de la fórmula



que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula



con un compuesto de la fórmula



donde X' es halógeno,  $R^1$  es alcoholo terciario,  $R^2$  y  $R^3$  son halógeno, alcoholo o alcoxi, n es un número entero desde 0 hasta 3, A es azufre u oxígeno,  $R^4$  es hidrógeno, hidrocarburo o hidrocarburo halogenado,  $R^5$  es hidrocarburo o hidrocarburo halogenado y  $R^6$ , cuando A es oxígeno, es hidrógeno, furfurilo, hidrocarburo, hidrocarburo que contiene grupos hidroxilo, hidrocarburo halogenado u oxalcoholo, y cuando A es azufre  $R^6$  es furfurilo, hidrocarburo, hidrocarburo halogenado u oxalcoholo.

15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que  $R^6AH$  es agua, un alcohol, un mercaptano, un fenol o un tiofenol, y el procedimiento de hidrólisis se realiza en presencia de por lo menos una cantidad catalítica de un catalizador de hidrólisis.

30

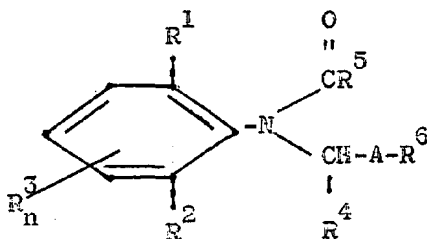
306852



16.- Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que la hidrólisis se realiza a una temperatura de no más de aproximadamente 50°C.

17.- Mejoras introducidas en la preparación de compuestos de la fórmula

5



10

en la que R<sup>1</sup> es alcohol terciario, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son halógeno, alcohol o alcoxi, n es un número entero desde 0 hasta 3, A es azufre u oxígeno, R<sup>4</sup> es hidrógeno, hidrocarburo o hidrocarburo halogenado, R<sup>5</sup> es hidrocarburo o hidrocarburo halogenado y R<sup>6</sup>, cuando A es oxígeno es hidrógeno, furfurilo, hidrocarburo, hidrocarburo que contiene grupos hidroxilo, hidrocarburo halogenado u oxaalcoholo, y cuando A es azufre, R<sup>6</sup> es furfurilo, hidrocarburo, hidrocarburo halogenado u oxaalcoholo.

15

18.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS

20

Tal y como se ha descrito en la Memoria que acompaña a esta memoria, y con los fines que se han especificado.

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

25

Madrid,

10 FEB 1965

P. A.

Alberto de Castro  
Pon. P. A.

306852

*Handwritten signature*