

309974

31 ENE



P.- 28.731

PDP. 4737/BB. 6803

31 ENE 1966

309974

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 1 de Marzo de 1.965, con el número 309.974

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN METODO DE TRATAMIENTO DE PLANTAS CON COMPOSICIONES HERBICIDAS"

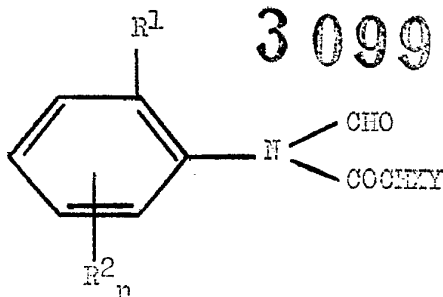
=====

Esta invención se refiere a composiciones de N-formil alfa-haloacetanilida para el control de sistemas de plantas, incluyendo semillas en germinación, brotes emergentes y plantas completamente desarrolladas.

5 Según la presente invención se proveen composiciones que regulan el desarrollo de las plantas, que comprenden diluyentes que incluyen sustancias auxiliares herbicidas y una N-formil alfa-haloacetanilida de la fórmula



3 0 9 9 7 4



5

10

en la que R¹ es un alcohilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, R² es halógeno, alcohilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, n es un entero de 0 a 4 inclusive, X es un átomo de cloro, bromo o yodo, e Y es hidrógeno o halógeno.

15

Ejemplos de sustituyentes R¹ adecuados incluyen: grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, terc-amilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1-dimetilamilo, 1,1,2-trimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1,1,2,3-tetrametilbutilo, 1,1,2,2-tetrametilbutilo, y 1,1-dimetiloctilo. Se prefieren los sustituyentes de terc-alcohilo.

20

Ejemplos de sustituyentes R² adecuados incluyen: grupos cloro, bromo, yodo, flúor, metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-amilo, terc-amilo, n-hexilo, metoxi, etoxi-, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi y terc-butoxi. Cuando solamente hay un R² se prefiere que esté en la posición orto, y cuando hay dos grupos R², se prefiere que uno esté en la posición orto y el otro esté en la posición meta. Se prefiere que el R² esté seleccionado del grupo que consta de cloro, bromo, alcohilo primario, alcohilo secundario, alcoxi primario y alcoxi secundario. Se prefiere también que n sea

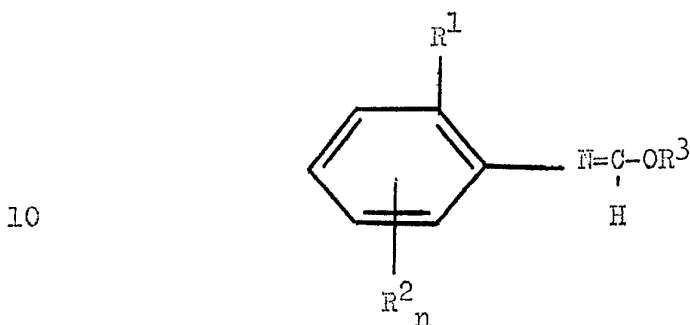
20

1 ó 2.



En los compuestos preferidos, X es cloro o bromo, e Y es hidrógeno.

Los compuestos de la invención, de la fórmula general anterior, se preparan haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



en la que R^1 , R^2 y n son como se ha definido anteriormente y R^3 es alcoholo, con un haluro de alfa-haloacetilo de la fórmula $CHXYCOX'$, en la que X e Y son como se ha definido anteriormente, y X' es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo. Se prefiere realizar la reacción en presencia de un disolvente inerte, tal como un disolvente alifático saturado o aromático, por ej. hexano, heptano, benceno, tolueno, xilenos y similares; sin embargo, no se necesita un disolvente. En la mayoría de los casos, dependiendo de los reaccionantes particulares implicados, ocurre una reacción exotérmica a temperatura ambiente (20-25 °C) cuando se mezclan los reaccionantes. Usualmente, con el fin de completar la reacción en un tiempo razonablemente corto, se prefiere calentar los reaccionantes a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50-100 °C, durante un período de aproximadamente unos cuantos minutos a varias horas; sin embargo, puede utilizarse un tiempo de reacción mucho más largo, desde aproxima-

15

20

25

30

3 09974



madamente 24 horas a un cierto número de días, y no se requiere ningún calentamiento. El calentamiento puede realizarse a temperaturas más elevadas, de hasta aproximadamente 200 °C, para completar la reacción de modo más rápido.

5 Se prefiere no calentar los reaccionantes hasta una temperatura de más de 150 °C, para evitar cualquier descomposición sustancial de los reaccionantes o del producto deseado. La mezcla cruda de reacción puede utilizarse en composición herbicida, pero usualmente se prefiere separar y

10 purificar el producto deseado. La purificación se realiza por cristalización o destilación a vacío, según el producto particular implicado, y pueden ser aplicables otras formas convencionales de separación, tales como adsorción, absorción, o destilación extractiva, etc.

15 Los compuestos de la invención son especialmente útiles como agentes tóxicos biológicos, especialmente como herbicidas, fundamentalmente como herbicidas para antes del brote, y a bajas proporciones de aplicación, como herbicidas para antes del brote específicos de gramíneas;

20 sin embargo, los compuestos muestran también actividad herbicida por contacto.

La invención se comprenderá más claramente a partir de la siguiente descripción detallada de ejemplos específicos de la misma.

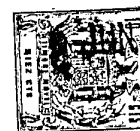
25

EJEMPLO 1

Este ejemplo describe la preparación de N-(2-tercero-butil-6-metilfenil) formimidato de etilo, una sustancia intermedia utilizada en la preparación de un compuesto de la invención.

30

3 099 73



día hora a temperaturas por debajo de 100°C de temperatura del recipiente.
 La separación de alcohol resultó completa en 1-1/2 horas a una temperatura final del recipiente de 190°C. Se recuperaron 196 g. (4,25 moles) de alcohol. Entonces el producto residual en el frasco fué fraccionado en vacío. Después de la recuperación de una primera fracción de ortopropionato de etilo y una fracción intermedia de 20 g., se obtuvieron 449 g. de producto de color paja pálido, p. de eb. 8-9 mm. 147-150°C. El índice de refracción de este material era $n_D^{25} = 1,5403$. Quedó en el matraz un residuo de 15 g. indicando que la propionamida tenía muy poca tendencia, si la tenía, a formarse. Un par de gotas del producto fueron colocadas en un vidrio de reloj y expuestas al aire. Después de 20 horas no hubo cambio en el aspecto y el índice de refracción permaneció el mismo. Se añadió una gota de agua, se dejó evaporar durante 24 horas, se añadió otra gota de agua y se dejó evaporar durante 24 horas, y el índice de refracción era entonces $n_D^{25} = 1,5403$. Un análisis elemental del producto dió los siguientes resultados:

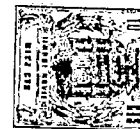
% de carbono = 53,4

% de hidrogeno = 5,4

Los 449 g. de producto fueron seguidamente vueltos a fraccionar cuidadosamente a través de una columna de 1,2 metros por 50 mm., para nueva purificación. Los resultados de este fraccionamiento son los siguientes:

Fracción No	P. de Eb. °C	Presion mm de Hg	Peso g.	n_D^{25}
1	150-160	8 -9.3	30	1.5408
2	141-144	6.4-6	38	1.5409
3	143-145	6.1	28	1.5407
4	146-150	6.1	79	1.5403
5	150-150.5	6.1	218	1.5401

Residuo y deposito aproximadamente 15 g.



Un análisis elemental de estas 5 fracciones dió los siguientes resultados:

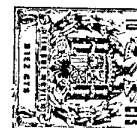
Fracción n ^o	% de carbono	% de hidrogeno
1	53.6	5.7
2	53.8	5.8
3	54.0	6.1
4	53.5	5.5
5	53.7	5.6

Las fracciones 4 y 5 fueron tomadas como N-(3,4-diclorofenil)propionimidato de etilo puro. 293 g. (1,14 moles) de éste N-(3,4-diclorofenil)propionimidato de etilo y 200 g. de tolueno fueron colocados en un matraz de 4 bocas. El sistema fué barrido con nitrógeno y comenzó la adición gota a gota de 98,5 g. (1,25 moles) de cloruro de acetilo. No resultó perceptible una reacción exotérmica a partir de la adición del cloruro de acetilo y el contenido del matraz fué calentado a 52°C durante el resto del tiempo de la adición de cloruro de acetilo. Seguidamente el contenido del matraz fué calentado suavemente durante 5 horas a aproximadamente 80-110°C. Entonces el producto fué destilado en vacío y los resultados de esta destilación se resumen en la siguiente tabla:

Fracción n ^o	P. de Eb. °C	Presión mm. de Hg	Peso g.	n _D ²⁵	Nota
1	98-134	0.07	57	1.5468	
2	132-135	0.05	241	1.5559	jarabe incoloro

Residuo, aproximadamente 20 g.

Después que se dejó enfriar la fracción 2, al rascar el recipiente, la fracción 2 comenzó a cristalizar. Fué recogida en 200 ml. de tolueno y 200 ml. de hexano. La solución del producto fué colocada en un congelador a baja temperatura durante la noche. La siguiente mañana el producto precipitado fué separado por filtración y lavado con 250 ml. de

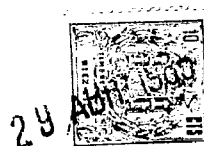


3 099 74

El recipiente de destilación estaba seco después de la recogida de la fracción 6. La fracción Nº 6, que pesaba 287 g., era el producto deseado, y el rendimiento, basado en la anilina cargada, fue el 87,2 %. Al
5 enfriar, el producto (fracción 6) solidificó en agujas largas y gruesas, que tenían un p. de fusión de 34-35 °C (corregido).

EJEMPLO 2

10 Este ejemplo describe la preparación de 2-bromo-2'-terc-butil-N-formil-6'-metilacetanilida. Se colocaron 110 g. (0,55 moles) de bromuro de bromoacetilo y 175 g. de heptano en un matraz de litro de 4 bocas, provisto de un condensador de reflujo, agitador, embudo de decanta-
15 ción o goteo y termómetro. Se comenzó, con agitación, la adición de 109,2 g (0,5 moles) de N-(2-terc-butil-6-metilfenil)-formimidato de etilo (preparado según el ejemplo 1), procedentes del embudo de decantación. La reacción era exotérmica y la temperatura se elevó rápidamente de
20 18 a 21 °C. La temperatura se elevó calentando las sustancias contenidas en el matraz hasta 65 °C. La reacción exotérmica continuó, y la temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 85 °C, durante el período de 15 minutos en que se estaba añadiendo el formimidato. Apareció
25 un reflujo de bromuro de etilo cuando la adición del formimidato se había completado hasta la mitad aproximadamente. Después de finalizar la adición del formimidato, la mezcla de reacción fue suavemente sometida a reflujo durante 1/2 hora a 80 °C, y se coloreó de color paja pálido.
30 Después de enfriar la mezcla de reacción hasta 70 °C, se



5 trasladó a un vaso y se colocó en el congelador a baja temperatura, donde cristalizó rápidamente. Después de dos horas, se quitó del congelador a baja temperatura la mezcla de reacción cristalizada, se desmenuzó o se dispersó, se filtró, y se lavó el material cristalizado sobre el filtro con dos porciones de 100 ml. de hexano frío. El producto cristalino secado al aire pesó 150,5 g y tenía un punto de fusión de 115-116,5 °C. El análisis elemental de este producto dio los siguientes resultados:

10

<u>Tanto por ciento de</u>	<u>Encontrado</u>	<u>Calculado para</u> <u>C₁₄H₁₈BrNO₂</u>
C	53,8	53,9
H	5,7	5,8
Br	25,6	25,6

15

EJEMPLO 3

Utilizando sustancialmente el mismo procedimiento y aparato explicados en el Ejemplo 2, la reacción entre cloruro de cloroacetilo y N-(2-terc-butil-6-metilfenil)formimidato de etilo produce 2'-terc-butil-2-cloro-N-formil-6'-metilacetanilida, que tiene un punto de fusión de 127,5-128,5 °C.

Una repetición del procedimiento del Ejemplo 3, utilizando N-(2-terc-butil-6-metoxifenil)formimidato de etilo en lugar de N-(2-terc-butil-6-metilfenil)formimidato de etilo, da como resultado la formación de 2'-terc-butil-2-cloro-N-formil-6'-metoxiacetanilida. De modo similar, cuando el procedimiento del ejemplo 3 se repite utilizando yoduro de cloroacetilo o fluoruro de cloroacetilo, se obtiene la haloacetanilida correspondiente.

30

3 09974



EJEMPLO 4

Según el procedimiento expuesto en el Ejemplo 2, la reacción entre bromuro de bromoacetilo y formimida-
to de N-o-toluido produce 2-bromo-N-formil-2'-metilacetani-
5 lida, en forma de un sólido de color ante claro, que tie-
ne un punto de fusión de 87-88 °C.

Utilizando el aparato y sustancialmente el mis-
mo procedimiento explicado en el Ejemplo 2, en la siguien-
te Tabla (Tabla A), se enumeran otros compuestos prepara-
10 dos según esta invención, y los reaccionantes utilizados:

ANEXO A

Ejemplo No.	Saluro	Formimidato	Producto	P. de fusión
5	Bromuro de bromoacetilo	Formimidato de N-o-toluido	2-cloro-N-formil-2'-acetilacetanilida	102,5-103 °C
6	Bromuro de bromoacetilo	N-(2-terc-butil-6-etilfenil)-formimidato de etilo	2-bromo-2'-terc-butil-6'-etil-N-formilacetanilida	77,5-79 °C
7	Cloruro de cloroacetilo	N-(2-terc-butil-6-etilfenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-2-cloro-6'-etil-N-formilacetanilida	94-95 °C
8	Cloruro de bromoacetilo	N-(2-terc-butilfenil)-formimidato de etilo	2-bromo-2'-terc-butil-N-formilacetanilida	72-73 °C
9	Cloruro de cloroacetilo	N-(2-terc-butilfenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-2-cloro-N-formilacetanilida	82,5-83,5 °C
10	Cloruro de yodoacetilo	N-(2-terc-butil-6-metilfenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-N-formil-2-yodo-6'-metilacetanilida	86-89 °C
11	Bromuro de bromoacetilo	N-(2-terc-butil-6-isopropilfenil)-formimidato de etilo	2-bromo-2'-terc-butil-N-formil-6'-isopropilacetanilida	88-90 °C
12	Cloruro de cloroacetilo	N-(2-terc-butil-5,6-dimetilfenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-2-cloro-5',6'-dimetil-N-formilacetanilida	110-111 °C

3 099 74



TABLE A (Continuación)

Ejemplo No	Haluro	Formimidato	Producto	P. de fusión
12A	Cloruro de cloroacetilo	N-(2,3,5,6-tetrametil)-formimidato de etilo	2',3',5',6'-tetrametil-2-cloro-N-formilacetanilida	--
12B	Cloruro de cloroacetilo	N-(pentametilfenil)-formimidato de etilo	pentametil-2-cloro-N-formilacetanilida	--
13	Bromuro de bromoacetilo	N-(2-terc-butil-5,6-dimetilfenil)-formimidato de etilo	2-bromo-2'-terc-butil-5',6'-dimetil-N-formilacetanilida	83-84 °C
14	Bromuro de bromoacetilo	N-(2-cloro-6-terc-pentilfenil)-formimidato de etilo	2-bromo-2'-cloro-N-formil-6'-terc-pentil-acetanilida	108-109 °C
15	Cloruro de cloroacetilo	N-(2-cloro-6-terc-pentilfenil)-formimidato de etilo	2,2'-dicloro-N-formil-6'-terc-pentil-acetanilida	112-113 °C
16	Bromuro de bromoacetilo	N-(2-terc-butil-6-clorofenil)-formimidato de etilo	2-bromo-2'-terc-butil-6'-cloro-N-formilacetanilida	92-93 °C
17	Cloruro de cloroacetilo	N-(2-terc-butil-6-clorofenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-2,6'-dicloro-N-formilacetanilida	109-110 °C
17A	Cloruro de cloroacetilo	N-(2-bromo-6-terc-butilfenil)formimidato de etilo	2'-terc-butil-2-cloro-6'-bromo-N-formilacetanilida	--

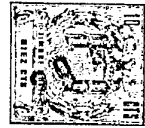
3 09974

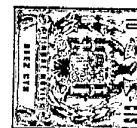


TABLA A (CONT.)

<u>Ejemplo N°</u>	<u>Material</u>	<u>Formimidato</u>	<u>Producto</u>	<u>P. de fusión</u>
17B	Cloruro de cloroacetilo	N-(2-yodo-6-terc-butilfenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-2-cloro-6'-yodo-N-formilacetanilida	---
17C	Cloruro de cloroacetilo	N-(2-fluoro-6-terc-butilfenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-2-cloro-6'-fluoro-N-formilacetanilida	---
18	Bromuro de bromoacetilo	N-(2-terc-butil-5-cloro-6-metilfenil)-formimidato de etilo	2-bromo-2'-terc-butil-5'-cloro-N-formil-6'-metilacetanilida	85-86 °C
19	Cloruro de cloroacetilo	N-(2-terc-butil-5-cloro-6-metilfenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-2,5'-dicloro-N-formil-6'-metilacetanilida	70-77 °C
20	Cloruro de dicloroacetilo	N-(2-terc-butil-6-metilfenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-2,2'-dicloro-N-formil-6'-metilacetanilida	65-66 °C
20A	Cloruro de dibromoacetilo	N-(2-terc-butil-6-metilfenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-2,2'-dibromo-N-formil-6'-metilacetanilida	---
20B	Cloruro de yodoacetilo	N-(2-terc-butil-6-metilfenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-2-yodo-2'-cloro-N-formil-6'-metilacetanilida	---
20C	Cloruro de fluorocloroacetilo	N-(2-terc-butil-6-metilfenil)-formimidato de etilo	2'-terc-butil-2-fluoro-2'-cloro-N-formil-6'-metilacetanilida	---

309974





Las clasificaciones de actividad de los herbicidas para antes del brote de las N-formil alfa-haloacetanilidas de esta invención se determinaron en ensayos convencionales en invernaderos, en los que se plantaron, en las plataformas del invernadero, un número específico de semillas de un número de plantas diferentes, cada una de las cuales representaba un tipo botánico principal.

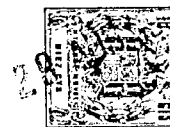
Aproximadamente 14 días después de la siembra y el tratamiento, se observaron las plantas y se obtuvo la clasificación de la actividad herbicida por medio de una escala fija basada en el tanto por ciento medio de germinación de cada lote sembrado. Las clasificaciones de actividad herbicida se definen como sigue:

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

La actividad herbicida antes del brote de las N-formil alfa-haloacetanilidas de esta invención se registra en la Tabla I para diversas proporciones de aplicación de la N-formil alfa-haloacetanilida, tanto en aplicaciones superficiales como incorporada al terreno. En la Tabla I, las distintas semillas se representan por medio de las letras siguientes:

- A ----- Gramínea en general
- B ----- De hoja ancha en general
- C ----- Dondiego de día
- D ----- Avena loca
- E ----- Bromo
- F ----- Ballico

3 0 9 9 7 4



- G ---- Rábano
- H ---- Remolacha azucarera
- I ---- Algodón
- J ---- Maíz
- 5 K ---- Carricera
- L ---- Hierba de corral
- M ---- Grama
- N ---- Clusal
- O ---- Soja
- 10 P ---- Alforfón silvestre
- Q ---- Tomate
- R ---- Sorgo
- S ---- Arroz

En la Tabla I se registran las clasificaciones de daño individual para cada una de las plantas. También se registran en la Tabla I la clasificación total del daño para todas las plantas gramíneas, y la clasificación del daño total para todas las plantas de hoja ancha.

Los datos de la Tabla I ilustran la sobrecaliente actividad herbicida general y selectiva de las N-formil alfa-haloacetanilidas de esta invención.

La actividad herbicida de contacto de las N-formil alfa-haloacetanilidas de esta invención se determinó rociando plantas de una edad determinada de las mismas plantas gramíneas y de hoja ancha que las utilizadas en los ensayos antes del brote. Se utilizó una disolución en acetona al 0,5% de uno de los compuestos candidatos, juntamente con una cantidad conocida de mezcla de ciclohexanona-agente emulsificante, y agua suficiente para completar el volumen. Después se observaron los daños a las

3 0 9 9 7 4



plantas, aproximadamente 14 días después, y se registran
en la Tabla II. Las clasificaciones de actividad herbici-
da que se registran en la Tabla II tienen el mismo signi-
ficado que el indicado anteriormente, excepto en que las
5 clasificaciones son de 0 a 4, significando el 4 que todas
las plantas mueren.

TABLA I

ACTIVIDAD MEDICADA ANTES DEL BROTE

Ejemplo No.	Compuesto	Proporción Hg/He	Tipo de Planta													Clasificación del cultivo total	Notes					
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M			N	O	P	Q	R
2	2-bromo-2'-terc-butil-N-formil-6'-metil-acetanilida	5,6	3	1	0	2	2	3	2	2	0	0	3	3	3	0	0	0	3	16	7	(1)
		1,12	2	0	0	1	0	3	0	0	0	0	3	3	3	0	0	0	3	17	3	(2)
		0,28	2	0	0	1	1	0	0	0	0	0	3	3	3	1	0	0	1	12	1	(2)
3	2'-terc-butil-2-clo-ro-N-formil-6'-metil-acetanilida	5,6	3	1	2	3	2	3	1	2	0	3	3	3	0	0	1	3	17	9	(1)	
		1,12	3	2	3	3	3	0	1	0	3	3	3	3	3	3	1	2	3	27	13	(2)
		0,28	3	0	1	2	2	3	0	0	1	3	3	3	2	1	0	0	3	21	4	(2)
4	2-bromo-N-formil-2'-metilacetanilida	5,6	2	1	0	1	2	2	1	2	3	2	3	1	0	0	1	11	7	(1)		
		5,6	3	1	2	2	2	3	0	2	3	3	3	1	0	1	2	15	9	(1)		
6	2-bromo-2'-terc-butil-6'-etil-N-formilacetanilida	5,6	3	3	3	3	3	1	3	3	2	3	3	2	3	3	3	18	18	(1)		
		1,12	3	0	1	3	2	0	0	0	0	3	3	2	0	0	3	22	3	(2)		
		0,28	1	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	2	0	0	2	11	2	(2)		
7	2'-terc-butil-2-clo-ro-6'-etil-N-formilacetanilida	5,6	3	3	2	3	3	3	1	3	3	3	2	0	1	3	3	18	15	(1)		
		1,12	3	1	1	3	3	1	1	0	1	3	3	3	0	0	1	3	25	7	(2)	
		0,28	3	0	0	1	3	3	0	0	0	3	3	2	0	0	1	3	19	3	(2)	
		0,056	1	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0	0	0	2	11	0	(2)		

309974

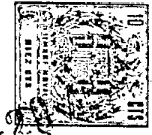


TABLA I (Cont.)

ACTIVIDAD HERBICIDA ANTES DEL BROTE

Ejemplo Nº.	Compuesto	Proporción Hc/Ha	Tipo de Planta													Clasificación del daño total	Notas					
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M			N	O	P	Q	R
8	2-bromo-2'-terc-butil-N-formilacetanilida	5,6	3	1	2	3	3	0	2	3	3	1	0	1	3	0	0	0	2	18	9	(1)
		1,12	2	0	0	1	1	0	0	2	0	3	2	3	0	0	0	0	2	12	2	(2)
9	2'-terc-butil-2-clo-ro-N-formilacetanilida	5,6	3	2	2	3	3	2	2	3	3	0	1	1	3	0	0	0	0	18	11	(1)
		1,12	2	0	0	3	3	0	0	1	0	3	3	1	1	0	0	1	0	16	3	(2)
		0,28	1	0	0	0	3	1	0	0	2	0	3	1	3	0	0	0	0	11	2	(2)
10	2'-terc-butil-N-formil-2-yodo-6'-metilacetanilida	5,6	3	3	2	3	2	2	2	3	3	3	0	1	2	3	0	0	3	17	15	(1)
		1,12	3	0	0	1	3	3	0	0	3	3	3	3	0	0	3	1	0	20	3	(2)
		0,28	3	0	0	1	3	3	0	1	0	3	3	2	0	0	3	0	0	19	3	(2)
11	2-bromo-2'-terc-butil-N-formil-6'-isopropilacetanilida	5,6	3	1	1	3	3	0	2	3	3	0	1	1	3	0	0	2	1	18	8	(1)
		1,12	2	0	1	2	1	0	0	1	0	3	3	2	0	0	3	0	1	17	4	(2)
		0,28	2	0	0	1	2	1	0	0	3	3	1	0	0	0	2	1	0	16	1	(2)
12	2'-terc-butil-2-clo-ro-5',6'-dimetil-N-formilacetanilida	5,6	3	2	2	2	2	3	2	3	3	0	1	2	3	0	1	2	3	15	13	(1)
		1,12	3	2	2	3	3	2	1	0	3	3	3	2	0	1	3	3	2	26	11	(2)
		0,28	2	0	0	2	3	3	0	0	1	3	3	3	0	0	2	3	0	21	5	(2)
		0,056	2	0	0	0	2	0	0	0	3	3	1	0	0	0	0	1	12	1		

3 09974

29



TABLA I (Cont.)

ACTIVIDAD HERBICIDA ANTES DEL BROTE

Ejemplo Nº	Compuesto	Proporción Kg/Ha	Tipo de Planta																				Clasificación del daño total		Notas
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	Gramínea	Hoja ancha		
13	2-bromo-2'-terc-butil-5',6'-dimetil-N-formilacetanilida	5,6	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	3	18	19	(1)		
		1,12	3	0	3	2	3	3	0	0	2	3	3	1	0	0	0	3	2	24	4	(2)			
		0,28	3	0	1	3	3	0	0	1	3	3	1	0	0	0	3	1	0	21	2	(2)			
		0,056	2	0	1	0	1	3	0	0	0	3	2	2	0	0	2	1	0	12	2	(2)			
14	2-bromo-2'-cloro-N-formil-6'-terc-pentilacetanilida	5,6	2	1	1	1	1	0	1	3	3	3	0	1	0	2	11	6	(1)						
		1,12	3	0	3	3	3	0	0	1	3	3	2	1	0	0	3	2	24	3	(2)				
		0,56	2	0	0	2	2	3	0	0	2	3	3	1	0	0	1	2	18	1	(2)				
15	2,2'-dicloro-N-formil-6'-terc-pentilacetanilida	5,6	1	1	2	0	0	1	0	0	3	3	1	0	0	1	8	6	(1)						
		1,12	3	1	2	3	3	2	1	0	2	3	3	3	0	1	3	3	26	9	(2)				
		0,28	3	0	0	3	3	3	0	0	2	3	3	3	0	0	3	3	26	3	(2)				
16	2-bromo-2'-terc-butil-6'-cloro-N-formilacetanilida	5,6	3	2	3	3	2	2	2	3	3	3	0	1	1	3	17	12	(1)						
		1,12	3	0	0	3	3	1	0	0	0	3	3	2	0	0	3	1	22	3	(2)				
		0,28	3	0	1	3	1	0	0	0	3	3	1	0	0	0	2	1	19	2	(2)				
17	2'-terc-butil-2,6'-dicloro-N-formilacetanilida	5,6	3	1	2	2	2	1	0	1	3	3	2	0	0	3	2	0	13	9	(1)				
		1,12	2	0	0	2	2	0	0	0	0	3	3	2	0	0	0	2	0	15	2	(2)			

309974



TABLA I. (Cont.)

ACTIVIDAD HERBICIDA ANTES DEL BROTE

Ejemplo Nº.	Compuesto	Proporción Kg/Ha	Tipo de Planta													Clasificación del daño total	Notas										
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M			N	O	P	Q	R	S				
18	2'-terco-butil-5'-cloro-N-formil-6'-metilacetanilida	5,6	2	1	2	2	2	0	1	1	3	3	3	0	0	0	2					12	7	(1)			
			3	0	3	3	3	3	0	0	3	3	3	2	2	0	0	3	2							23	(2)
			3	3	2	1	3	2	1	3	3	3	3	3	1	3	2									14	
			2	0	0	3	1	0	0	3	3	3	0	0	0	2	1									16	(2)
19	2'-terco-butil-2,5'-dicloro-N-formil-6'-metilacetanilida	5,6	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	0	2	3	3	0					17	17	(1)			
			3	0	2	3	3	3	0	0	3	3	3	2	0	0	1	2	0							19	(2)
			2	2	1	1	0	2	1	1	1	3	3	3	3	2	1	3	2							12	
			3	0	0	3	3	3	1	2	0	1	3	3	3	0	2	3	2							24	(2)
20	2'-terco-butil-2,2'-dicloro-N-formil-6'-metilacetanilida	5,6	3	1	0	0	3	2	0	1	3	3	3	0	0	2	2					13	6	(1)			

(1) Aplicación superficial

(2) Incorporación en el terreno

3 099 74



3 0 9 9 7 4



TABLA II

ACTIVIDAD HERBICIDA DE CONTACTO DE LAS ALFA-HALOACETANILIDAS DE LA INVENCION

Ejemplo Nº	Compuesto	Gramínea gral.	Hoja ancha gral.	
5	2	2-bromo-2'-terc-butil- N-formil-6'-metilaceta- nilida	1	2
	4	2-bromo-N-formil-2'-me- tilacetanilida	1	4
	5	2-cloro-N-formil-2'-meti- lacetanilida	0	2
10	8	2-bromo-2'-terc-butil- N-formilacetanilida	0	2
	9	2'-terc-butil-2-cloro- N-formilacetanilida	1	2

Las composiciones herbicidas de esta invención son, bien sólidos en partículas (por ej. polvos finos) o composiciones de concentrado líquidas que comprenden el ingrediente activo y bien un sólido en partículas o un diluyente líquido. Tales diluyentes, que incluyen productos auxiliares herbicidas, son auxiliares de formulación que simplifican la aplicación uniforme de los compuestos candidatos. Como se demuestra en los ejemplos anteriores, pueden obtenerse efectos muy diferentes modificando el método de utilización de las composiciones herbicidas de esta invención. Así, puede alcanzarse una especificidad de susada para gramíneas a los niveles inferiores de aplicación, mientras que a niveles superiores de aplicación tiene lugar un efecto herbicida o de esterilización del terreno más general.

En general, las N-formil alfa-haloacetanilidas de esta invención son solubles en agua y en disolventes



orgánicos. No obstante, el ingrediente activo no necesita disolverse en el agente extendedor, sino que puede estar simplemente dispersado o suspendido en el agente extendedor, en forma de una suspensión o emulsión. Las N-formil

5 alfa-haloacetanilidas pueden disolverse también primeramente en un disolvente orgánico adecuado, e incorporarse después la disolución orgánica en agua o en un agente extendedor acuoso, para formar una dispersión heterogénea. Ejemplos de algunos disolventes orgánicos adecuados para

10 su uso como agentes extendedores incluyen hexano, benceno, tolueno, acetona, ciclohexanona, metiletilcetona, isopropanol, butanodiol, metanol, alcohol diacetona, xileno, dioxano, éter isopropílico, dicloruro de etileno, tetracloroetano, naftaleno hidrogenado, nafta disolvente, fracciones de petróleo (por ej. las que hierven casi completamente por debajo de 205 °C a presión atmosférica, y que

15 tienen puntos de inflamación de más de aproximadamente 27 °C, particularmente el queroseno), y similares. Cuando 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 ciclohexanona.

20

Los agentes extendedores sólidos en forma de sólidos en partículas son muy útiles en la práctica de la presente invención. Al utilizar este tipo de agente extendedor, el ingrediente activo o se absorbe o se dispersa

35 sobre o en el material sólido finamente dividido. Preferentemente, los agentes extendedores sólidos no son higroscópicos, sino son materiales que hacen que la composición esté permanentemente seca y sea fácilmente fluyente. Agentes extendedores sólidos adecuados incluyen las arcillas

30

3 099 74



naturales, tales como los caolines, las bentonitas y atapulgitas; otros minerales en estado natural, tales como talco, pirofilita, cuarzo, tierra de diatomeas, tierra de batán, yeso, fosfato natural, caolín, tierra de infusorios, ceniza volcánica, sal, y azufre; los minerales modificados químicamente, tales como la bentonita lavada con ácido, fosfato de calcio precipitado, carbonato de calcio precipitado, magnesia calcinada y sílice coloidal; y otros materiales sólidos, tales como corcho en polvo, madera en polvo, y pacana o cáscara de nuez en polvo. Estos materiales se utilizan en forma finamente dividida, al menos en un intervalo de tamaños de 420 a 841 μ y, preferiblemente, en tamaño mucho más fino.

Las composiciones de concentrados sólidos en partículas se aplican al terreno en mezcla, en el momento de la aplicación, con un material vehículo sólido en partículas. Si se desea, esta composición de concentrado puede aplicarse también en forma de polvo humectable utilizando un vehículo líquido. Cuando se utiliza por este método, se añade un agente humectante o agente tensio-activo a la composición de concentrado con el fin de hacer el agente extendedor sólido en partículas humectable por el agua, para obtener una dispersión o suspensión acuosa estable adecuada para su uso como pulverización. El agente extendedor aplicado en forma de polvo humectable se utiliza también en forma muy finamente dividida, preferiblemente en un tamaño tan pequeño como de 149 μ o menor.

El agente tensio-activo, esto es, el agente humectante, emulsificante o dispersante, puede ser de los tipos bien aniónicos, catiónicos o no iónicos, incluyendo

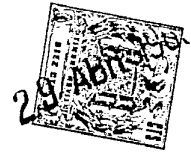


las mezclas de ellos. Agentes tensioactivos adecuados son los agentes tensioactivos orgánicos capaces de disminuir la tensión superficial del agua, e incluyen los jabones convencionales, tales como las sales solubles en agua de los ácidos carboxílicos de cadena larga, los jabones amínicos, tales como las sales amínicas de ácidos carboxílicos de cadena larga; los aceites animales, vegetales y minerales sulfonados; las sales cuaternarias de ácidos de alto peso molecular; los jabones resínicos, tales como las sales del ácido abiético; las sales de ácido sulfúrico de compuestos orgánicos de alto peso molecular; los jabones alginicos, el óxido de etileno condensado con ácidos grasos, alcohol fenoles y mercaptanos; y otras composiciones simples y poliméricas que tengan grupos funcionales tanto hidrófilos como hidrófobos.

Las composiciones de concentrados herbicidas de esta invención tienen ordinariamente el ingrediente activo y el agente tensioactivo presentes en concentraciones más elevadas que las composiciones tóxicas que se aplican en el campo, de modo que por dilución con el vehículo sólido o líquido se preparan composiciones que contienen proporciones óptimas de ingrediente activo y de agente tensioactivo, para obtener una distribución uniforme y mantener el ingrediente activo en una forma que permita la pronta asimilación por la planta.

Las composiciones de concentrados líquidas de esta invención comprenden preferiblemente de 5% a 95% en peso de ingrediente activo y el resto son los diluyentes, que pueden ser solamente el agente extendedor líquido o el agente tensioactivo (incluyendo el agente adhesivo),

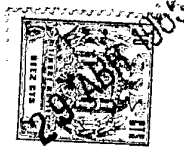
3 09974



pero preferiblemente es una combinación de agente extende
dor líquido y agente tensioactivo; no obstante, se prefier
re normalmente que el diluyente sea el componente princip
pal de la composición, es decir, que esté presente en la
5 composición en más del 50 % en peso. El agente tensioactiv
vo comprende preferiblemente de 0,1 % a 15% en peso del
total de la composición de concentrado. El resto de la
composición es el agente extendedor líquido.

La concentración de N-formil alfa-haloacetanilii
10 da en la composición de concentrado sólido en partículas
o polvo de esta invención puede variar a lo largo de amp
plios intervalos, que dependen de la naturaleza del agent
te extendedor sólido y del uso que se pretenda para la
composición. Puesto que las N-formil alfa-haloacetanilidas
15 de esta invención tienen toxicidades muy altas y se aplic
can en proporciones muy bajas con el fin de obtener select
tividad, la concentración del ingrediente activo en la
composición en polvo puede ser muy baja, y puede comprend
der tan poco como el 1% en peso o menos del total de la
20 composición en polvo. Por el contrario, cuando la composici
ción en polvo ha de utilizarse para la esterilización del
terreno, puede ser deseable tener una concentración muy
alta de ingrediente activo, y para un uso tal, el ingred
iente activo puede comprender incluso hasta del 5% al
25 98% en peso del total de la composición. El resto de la
composición es un diluyente, que usualmente es sólo el
agente extendedor sólido en partículas; sin embargo, norm
almente se prefiere que el diluyente sea el componente
principal de la composición, es decir que esté presente en
30 la composición en más del 50 % en peso. Así pues, el agente

3 099 74



te tensioactivo no se requiere usualmente en las composiciones de concentrado en polvo, aunque puede utilizarse si se desca. No obstante, si la composición de concentrado en polvo ha de aplicarse en forma de un polvo humectable, ha de añadirse agente tensioactivo a la composición de concentrado, y ordinariamente, la cantidad de agente tensioactivo estará en el intervalo de 0,1% a 15% en peso de la composición.

En el caso de que se desee una dilución adicional, puede utilizarse un material vehículo líquido o sólido en partículas. Normalmente, tal material portador será el componente principal en las composiciones tóxicas tal y como se aplican, y esto significa que el vehículo constituirá más del 50 % en peso de la composición tóxica.

Los agentes extendedores líquidos y sólidos utilizados para preparar la composición de concentrado pueden utilizarse también como vehículo; sin embargo, con frecuencia el uso de estos materiales como vehículo no es económico. Por lo tanto, el agua es el vehículo líquido preferido, tanto para su uso con las composiciones líquidas de concentrado como con el concentrado de polvo humectable. Los vehículos sólidos en partículas adecuados incluyen los agentes extendedores en partículas anteriormente indicados, así como también los fertilizantes sólidos tales como nitrato de amonio, urea y superfosfato, como también otros materiales en los que los organismos vegetales pueden echar raíces y desarrollarse, tales como estiércol, abono, humus, arena y similares.

Las composiciones de concentrado líquidas y en polvo de esta invención pueden contener también otros adi



tivos, tales como fertilizante y pesticidas. Estos aditivos pueden utilizarse también como materiales portadores, o en combinación con ellos.

Las presentes composiciones de esta invención se aplican a los sistemas de plantas de la forma convencional. Así, las composiciones líquidas y en polvo pueden aplicarse al follaje de las plantas en crecimiento por medio de espolvoreadores a motor, rociadores de escoba y de mano, y pulverizadores-espolvoreadores. Las composiciones pueden aplicarse también de un modo muy adecuado desde aeroplanos en forma de un polvo o una pulverización. Con el fin de impedir el desarrollo de semillas en germinación o brotes emergentes, las composiciones líquidas y en polvo se aplican a la superficie del terreno, o se distribuyen en el terreno hasta una profundidad de al menos 1,5 centímetros por debajo de la superficie del terreno, según los métodos convencionales. Las composiciones herbicidas de esta invención pueden aplicarse también por adición al agua de riego que se suministra al campo que ha de tratarse. Este método de aplicación permite la penetración de las composiciones en el terreno a medida que el agua es absorbida en él. Las composiciones en polvo espolvoreadas sobre la superficie del terreno pueden distribuirse bajo la superficie del terreno por medio de las operaciones usuales de arado, rastrillado o mezclado.

La aplicación de una cantidad inhibidora del crecimiento o una cantidad tóxica de la N-formil alfa-haloacetanilida al sistema de planta es esencial en la práctica de la presente invención. La dosis exacta que ha de aplicarse depende, no solamente de la N-formil alfa-haloga



estanolida específica, sino también de la especie particular de planta que ha de reprimirse 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 los tratamientos de follaje no selectivos, las composiciones herbicidas de esta invención se aplican usualmente en una proporción suficiente para obtener de 5,6 a 56 kgs. de N-formil alfa-haloacetanilida por hectárea, pero en algunos casos pueden aplicarse proporciones inferiores o superiores. En los tratamientos antes del brote no selectivos, estas composiciones herbicidas se aplican usualmente en una proporción un poco más baja que en los tratamientos de follaje, pero en una proporción que ordinariamente está dentro del mismo intervalo general; esto es, en una proporción en el intervalo de 1,12 a 26 kg. por hectárea. Sin embargo, a causa de la desusadamente alta actividad unitaria que poseen las alfa-haloacetanilidas sustituidas por nitrógeno de esta invención, la esterilización del terreno se consigue ordinariamente a una proporción de aplicación dentro del intervalo de 1,12 a 56 kg. por hectárea. En las aplicaciones antes del brote selectivas al terreno, se emplea usualmente una dosis de desde 0,056 a 5,6 kg. de ingrediente activo por hectárea, pero en algunos casos pueden ser necesarias proporciones inferiores o superiores. Se cree que un experto en la técnica puede determinar fácilmente, a partir de esta exposición, incluyendo los ejemplos, la proporción óptima que ha de aplicarse en cualquier caso particular.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 2 de Marzo

3 09974

31

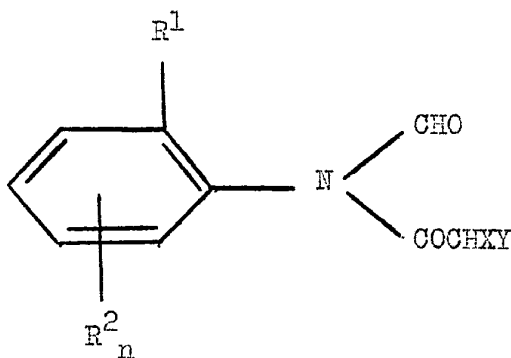


de 1.964, bajo el número 348.862, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5 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 años, son los siguientes:

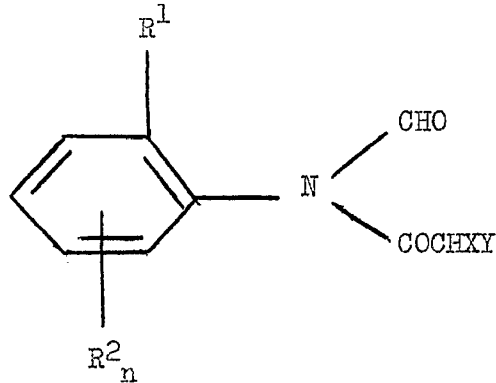
10 1.- Un método de tratamiento de plantas con composiciones herbicidas, que comprende aplicar al terreno una cantidad eficaz de un compuesto de la fórmula



15 en la que R^1 es alcoholo, R^2 está seleccionado de la clase que consta de halógenos, alcoholo y alcoxi, n es un número entero de 0 a 4, X está seleccionado de la clase que consta de cloro, bromo y yodo, e Y está seleccionado de la clase que consta de un átomo de hidrógeno y átomos de halógeno.



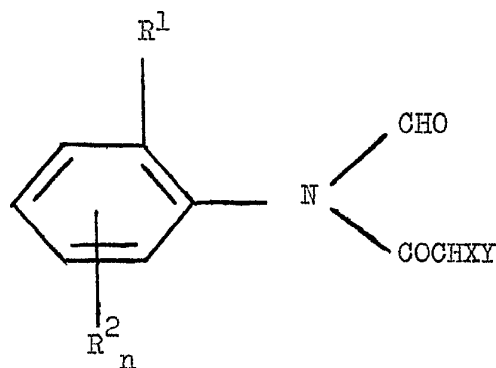
2.- Un método de tratamiento de plantas con composiciones herbicidas, que comprende aplicar a las plantas una cantidad eficaz de un compuesto de la fórmula



5 en la que R^1 es alcoholo, R^2 está seleccionado de la clase que consta de halógeno, alcoholo y alcoxi, n es un número entero de 0 a 4, X está seleccionado de la clase que consta de cloro bromo y yodo, e Y está seleccionado de la clase que consta de un átomo de hidrógeno y átomos de halógenos.

10

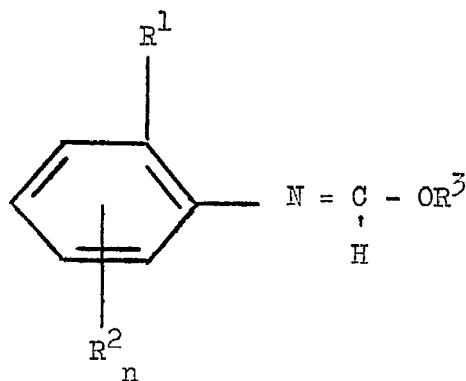
3.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos de la fórmula



en la que R^1 es alcoholo, R^2 está seleccionado de la cla-



se que consta de halógeno, alcoholo y alcoxi, n es un número entero de 0 a 4, X está seleccionado de la clase que consta de cloro, bromo y yodo, e Y está seleccionado de la clase que consta de un átomo de hidrógeno y átomos de halógeno, son obtenidos haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



en la que R^1 , R^2 y n son como se ha descrito anteriormente, y R^3 es alcoholo, con un halogenuro de alfa-haloacetilo de la fórmula $\text{CHXYCOX}'$, en la que X e Y son como se ha definido anteriormente, y X' es un átomo de halógeno, y calentando las partes reaccionantes hasta una temperatura por lo menos suficiente para disociar halogenuro de alcoholo.

4.- Un método según la reivindicación 3, en el que la reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte.

5.- Un método de tratamiento de plantas con composiciones herbicidas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

3 09974

31 ENE



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

Madrid, 31 ENE 1968

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes