

336244

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: BTH.SB.12.440/BB.8959.

336244



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar una composición fitotóxica".

=====

Solicitante: MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en 800 North Lundbergh Boulevard, St.Louis, Missouri 63166, EE.UU. de A.

=====

5. La presente invención se refiere a nuevas N-(cicloalquen-1-il)-alfa-cloroacetamidas que son útiles como biocidas, particularmente como fitotóxicas, y a procedimientos para prepararlas. La invención trata además de composiciones fitotóxicas,

- 2 -
336244

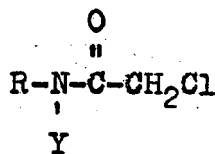


y métodos de controlar o modificar con ellas el crecimiento de sistemas vegetales.

5. El término "fitotoxicante", tal como empleado en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, significa materiales que tienen un efecto modificador sobre el crecimiento de sistemas vegetales. Estos efectos modificadores incluyen todas las desviaciones del desarrollo natural, por ejemplo la destrucción, la retardación, el deshojamiento, la desecación, la regulación, la falta de crecimiento, el retoñar de la raíz, el estímulo, el impedimento del crecimiento, y lo similar. De una manera similar, las expresiones "fitotóxico" y "fitotoxicidad" se emplean para identificar la actividad, modificadora del crecimiento, de los compuestos y composiciones de esta invención.
- 10.
- 15.

20. La expresión "sistema vegetal", tal como empleada en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones significa semillas en germinación, plantas recién nacidas, y vegetación establecida, inclusive las raíces y las porciones que se encuentran encima del suelo.

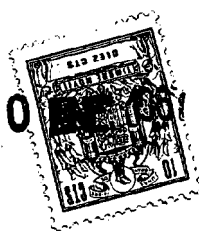
Las N-(cicloalquen-1-il)-alfa-cloroacetamidas de la presente invención están representadas por la fórmula



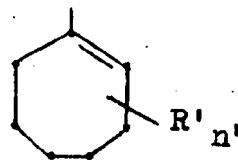
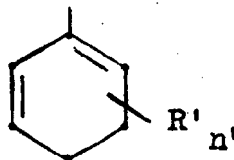
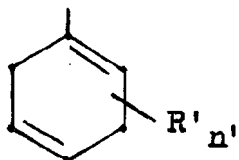
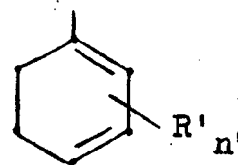
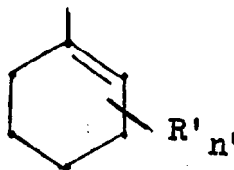
donde R se elige de entre el grupo consistente en alqui

- 3 -
336244

30



- lo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, alcoxialquilo con 2 a 8 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 8 átomos de carbono, y arilo con 6 a 18 átomos de carbono, e Y es cicloalquenilo con 5 a 7 átomos de carbono en un anillo elegido de entre
5. el grupo consistente en



y

donde R' es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y n es un número entero de 0 a 3.

10. Las N-(cicloalquen-1-il)-alfa-cloroacetamidas de la presente invención contienen insaturación en el anillo alquénflico, en el átomo de carbono por el cual el anillo está ligado al átomo de nitrógeno. Cuando el cicloalquenilo es un anillo de seis miembros, el sistema de anillo puede ser conjugado, pero debe haber una insaturación en el átomo de carbono por el cual el anillo está ligado al átomo de nitrógeno, es decir, en la posición 1 o 6.
- 15.

Radicales R representativos para las alfa-cloroacetamidas de la presente invención incluyen alquilo,

- 4 -
336244



- por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, seobutilo, terbutilo, y los amilos, pentilos, hexilos, heptilos y octilos de cadena abierta y de cadena ramificada; alquenilo, por ejemplo alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo y octenilo; alcoxialquilo, por ejemplo metoximetilo, metoxietilo, metoxipropilo, metoxibutilo, metoxiheptilo, propoxipropilo, etoxietilo y butoxibutilo; cicloalquilo, por ejemplo ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo; y arilo, por ejemplo fenilo, bifenilo, naftilo, y lo similar.
5. Radicales cicloalquenilo Y, representativos, para las alfa-cloroacetamidas de la presente invención, incluyen a título de ejemplo 1-ciclopentenilo, 3-metil-1-ciclopentenilo, 5-metil-1-ciclopentenilo, 3,4-dimetil-1-ciclopentenilo, 2,5-dimetil-1-ciclopentenilo, 5-metil-5-ciclopentenilo, 3,4-dimetil-5-ciclopentenilo, 5-(terbutil)-1-ciclopentenilo, 1-ciclohexenilo, 3-metil-1-ciclohexenilo, 3,4-dimetil-1-ciclohexenilo, 6-metil-1-ciclohexenilo, 2,4-dimetil-1-ciclohexenilo, 3-metil-6-ciclohexenilo, 3,4-dimetil-6-ciclohexenilo, 2,6-dimetil-1-ciclohexenilo, 3,3-dimetil-1-ciclohexenilo, 6-(terbutil)-1-ciclohexenilo, 1,3-ciclohexadienilo, 3-metil-1,3-ciclohexadienilo, 3,4-dimetil-1,3-ciclohexadienilo, 6-metil-1,3-ciclohexadienilo, 2,4-dimetil-1,3-ciclohexadienilo, 3-metil-4,6-ciclohexadienilo, 3,4-dimetil-4,6-ciclohexadienilo, 2,6-dimetil-4,6-ciclohexadienilo, 5,5-dimetil-1,3-ciclohexadienilo, 6-(terbutil)-1,3-ciclohexadienilo, 3,5,5-trimetil-1,3-ciclohexadienilo, 1,4-ciclohexadienilo, 3-metil-1,4-ciclohexadienilo, 3,4-dime-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



336⁻⁵⁻244

5. til-1,4-ciclohexadienilo, 6-metil-1,4-ciclohexadienilo, 2,4-dimetil-1,4-ciclohexadienilo, 2,6-dimetil-1,4-ciclohexadienilo, 2,5-dimetil-1,4-ciclohexadienilo, 6-(terbutil)-1,4-ciclohexadienilo, 3,6,6-trimetil-1,4-ciclohexadienilo, 3-metil-3,6-ciclohexadienilo, 6-metil-3,6-ciclohexadienilo, 2,6-dimetil-3,6-ciclohexadienilo, 2,5,5-trimetil-3,6-ciclohexadienilo, 3,5,5-trimetil-3,6-ciclohexadienilo, 2,4-dimetil-3,6-ciclohexadienilo, 6-(terbutil)-3,6-ciclohexadienilo, 1,5-ciclohexadienilo, 3-metil-1,5-ciclohexadienilo, 3,4-dimetil-1,5-ciclohexadienilo, 6-isopropil-1,5-ciclohexadienilo, 6-terbutil-1,5-ciclohexadienilo, 2,6-dimetil-1,5-ciclohexadienilo, 3-metil-2,6-ciclohexadienilo, 2,5,5-trimetil-2,6-ciclohexadienilo, 3,5,5-trimetil-2,6-ciclohexadienilo, 6-(terbutil)-2,6-ciclohexadienilo, 6-metil-2,6-ciclohexadienilo, 1-cicloheptilo, 3-metil-1-cicloheptilo, 3,4-dimetil-1-cicloheptilo, 7-metil-1-cicloheptilo, 4,5-dimetil-1-cicloheptilo, 2-metil-1-cicloheptilo, 6-metil-1-cicloheptilo, 7-metil-7-cicloheptilo, 7-(terbutil)-1-cicloheptilo, y
20. 3,4-diisopropil-1-cicloheptilo.

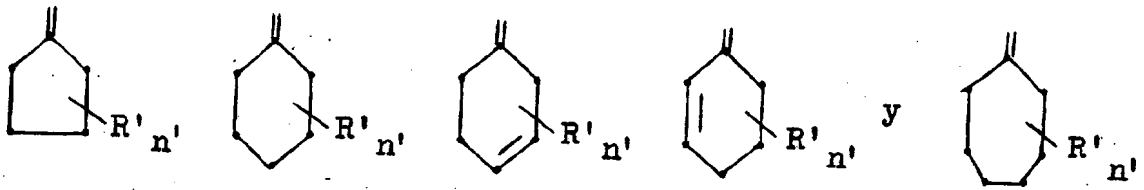
Las presentes N-(cicloalquen-1-il)-alfa-cloroacetamidas se preparan mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un haluro cloroacetilico con una imina de la fórmula



25. donde R tiene el significado arriba definido, y A se elige de entre el grupo consistente en

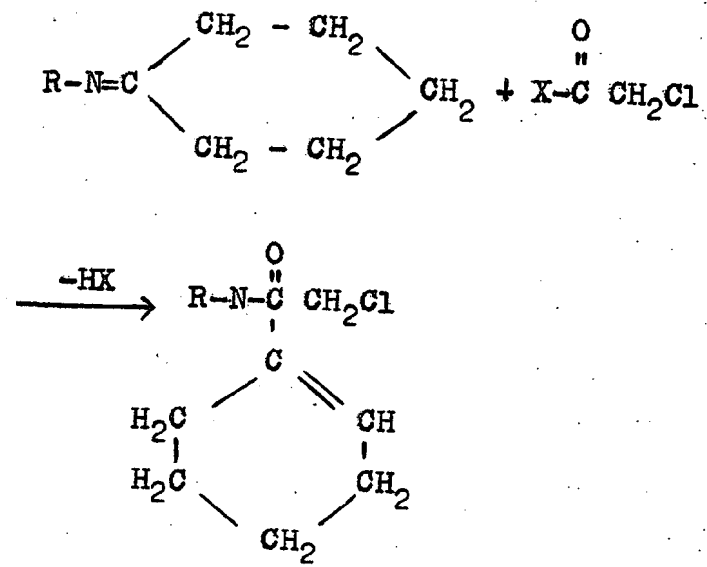


336244



donde R' y n tienen el significado ya definido.

La síntesis de los presentes compuestos puede ser representada como sigue:



5. donde R tiene el significado arriba definido, y X es cloro, bromo o yodo.

10. La reacción de los haluros cloroacetílicos con las iminas, de acuerdo con la presente invención, puede ser realizada de varias maneras. Para obtener el mejor rendimiento, normalmente es conveniente que la imina esté presente al menos en cantidad equimolar, con respecto al haluro cloroacetílico, y preferentemente en exce-

336244



so sobre la cantidad equimolar. Convenientemente, la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, es decir aproximadamente 20-25°C. Sin embargo, se pueden emplear temperaturas mayores o menores, ya que la temperatura no es crítica. Por ejemplo, por lo general se emplean temperaturas superiores a aproximadamente 40°C cuando no se utiliza un aceptador de ácidos.

Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un aceptador de ácidos y un medio orgánico inerte. Por lo general, el aceptador de ácidos está presente en cantidades al menos equimolares, basadas sobre la cantidad de haluro de hidrógeno formada en la reacción. Aceptadores de ácidos convenientes, por ejemplo materiales básicos o de acción alcalina, capaces de ligar químicamente el ácido desprendido en la reacción, son las aminas terciarias, tales como la trimetilamina, la trietilamina, la piridina, los hidróxidos amónicos cuaternarios, la N-etilmorfolina, y lo similar; bases inorgánicas, tales como el hidróxido sódico y el hidróxido potásico, el carbonato sódico, y lo similar. Un exceso de la imina reactante sirve también como aceptador de ácidos.

Los medios orgánicos inertes que pueden ser empleados al llevar a la práctica la presente invención incluyen, a título de ejemplo, hidrocarburos tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, metilciclohexano, n-heptano, n-hexano, y lo similar; éteres tales como el éter isopropílico, el éter n-butílico, el 1,4-dioxano, el éter isobutílico, el éter dietílico, y lo similar; quetonas alifáticas y cicloalifáticas, tales como la

336244

30



5. metilisopropilquetona, la metilisobutilquetona, la metilisoamilquetona, la diisopropilquetona, la ciclohexanona, y lo similar; y haluros orgánicos tales como el tetracloruro de carbono, el cloruro n-butílico, el dicloruro etilénico, el tetracloroetileno, y lo similar.

10. La separación del producto de reacción resultante, de la mezcla de reacción, es fácil. Por ejemplo la sal, tal como una sal hidrocioruro de una amina terciaria, formada durante la reacción en razón de la presencia de un compuesto de amina terciaria como aceptador de ácidos, se separa de la mezcla de reacción que contiene el producto de una manera simple, por ejemplo por filtración, y el solvente se elimina del filtrado resultante por destilación, preferentemente la destilación al vacío

15. a baja temperatura. El producto puede ser purificado de cualquier manera convencional, bien conocida, por ejemplo la destilación fraccionada ^{presión} bajo/reducida, la extracción selectiva, la destilación fraccionada empleando un vehículo gaseoso, o cualquier combinación apropiada de estos métodos. Si así se desea, el producto puede ser sometido a destilación pelicular, recristalización, o una combinación de ambas cosas, para su purificación adicional.

25. Las N-(cicloalquen-1-il)-alfa-cloroacetamidas de la presente invención son materiales líquidos, o sólidos cristalinos, insolubles en agua pero algún tanto solubles en muchos solventes orgánicos, tales como alcoholes, quetonas, benceno, tolueno, xileno, hexano, y lo similar.

30. Aunque las presentes N-(cicloalquen-1-il)-alfa-cloroacetamidas son útiles como fungicidas, insecticidas,

336244 30



- nematocidas, algicidas, bactericidas, sustancias bacteriostáticas y fungistáticas, su característica más descollante es su fitotoxicidad. De acuerdo con la presente invención se ha descubierto que el desarrollo de
5. semillas en germinación, plantas jóvenes recién salidas, y vegetación establecida, puede ser controlado o modificado si las semillas, las plantas jóvenes emergentes, o las raíces o las porciones que se encuentran encima del suelo, de la vegetación establecida se exponen a la acción de una cantidad eficaz de una o más de las N-(cicloalquen-1-il)-alfa-cloroacetamidas de la presente invención. Estos compuestos son eficaces como fitotoxican
10. tes generales, inclusive fitotoxicantes de postemergencia y fitotoxicantes de preemergencia, pero su utilidad más notable es como fitotoxicantes de preemergencia. Además, estos compuestos se caracterizan por su espectro amplio de actividad herbicida o fitotóxica; quiere decir que modifican el crecimiento de una gran variedad de sistemas vegetales, inclusive plantas de hojas anchas
15. y hierba.
20. Para simplificar y abreviar se empleará en adelante el término "ingrediente activo" para describir las presentes N-(cicloalquen-1-il)-alfa-cloroacetamidas.
25. Las composiciones fitotóxicas de la presente invención contienen al menos uno de los ingredientes activos, y un material llamado en la industria "adyuvante fitotóxico", en forma líquida o sólida. Las composiciones se preparan, mezclando el ingrediente activo con un adyuvante inclusive diluentes, materiales de extensión, vehículos y agentes de acondicionamiento, para proveer
- 30.



336244

- composiciones en forma de partículas sólidas finamente divididas, gránulos, perdigones, soluciones o dispersiones acuosas, o emulsiones. Así, el ingrediente activo puede ser utilizado con un adyuvante tal como un sólido finamente dividido, un líquido disolvente de origen orgánico, agua, un humectante, un dispersante, un emulsor, o cualquier combinación apropiada de éstos.
- 5.
- Vehículos y materiales de extensión finamente divididos, típicos, para las composiciones fitotóxicas de la presente invención incluyen, a título de ejemplo, talco, arcilla, piedra pómez, sílice, tierra de diatomeas, harina de cáscara de nuez, tiza, cuarzo, tierra de batán, sal, azufre, corcho pulverulento, madera pulverulenta, polvo de tabaco, ceniza volcánica, y lo similar.
- 10.
- 15.
- Las composiciones fitotóxicas de la presente invención, particularmente las líquidas y las partículas humectables, contienen por lo general como agente de acondicionamiento uno o más agentes tensioactivos en cantidades suficientes para que la composición sea fácilmente dispersable en agua o aceite. Con el término "agente tensioactivo" se quiere significar los agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes, y de suspensión, y similares.
- 20.
- 25.
- El término "composición fitotóxica", tal como empleado en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones significa no solamente composiciones en forma
- 30.

336244

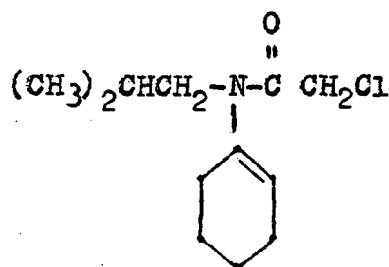


apropiada para su aplicación, sino también composiciones concentradas que requieren ser diluidas o aumentadas en volúmen con una cantidad apropiada de adyuvante líquido o sólido, antes de su aplicación.

- 5. Los ejemplos siguientes ilustran la invención. Tanto en los ejemplos como en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, las partes y los porcentajes son ponderales, si no se indica de otro modo.

Ejemplo 1

- 10. Este ejemplo describe la preparación de la N-(1-ciclohexen-1-il) N-(isobutil) alfa-cloroacetamida



- 15. A una solución de 33,9 partes de cloruro cloroacetílico en 200 partes de benceno, mantenida a una temperatura de aproximadamente 5°C, se agregan lentamente con agitación 45,9 partes de N-ciclohexilideno N-isobutilamina. Después de agitar durante 30 minutos más, a aproximadamente 5°C, se agregan 30,3 partes de trietilamina. La mezcla de reacción se deja calentarse lentamente hasta aproximadamente 25°C, y se agita durante una
- 20. hora. Luego la mezcla de reacción se filtra para separar las sales amínicas, y el filtrado se lava dos veces con agua. El benceno se separa por evaporación, y el residuo

336¹²244

30



se somete a una destilación fraccionada para obtener la fracción correspondiente al producto, que hierve en la gama de 130-134^o C, bajo una presión de 3 mm de mercurio. El producto asciende a 36,1 partes de líquido aceitoso, y la estructura se confirma por análisis del espectro de resonancia magnética nuclear.

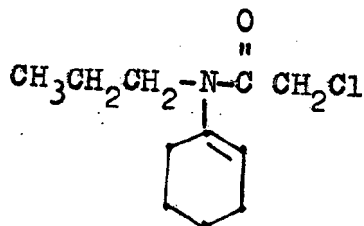
5.

Calculado para C₁₂H₂₀NOCl; C 63,0 ; H 8,74; Cl 15,50
encontrado: C 63,63; H 8,85; Cl 15,39.

Ejemplo 2

10.

Este ejemplo describe la preparación de la N-(1-ciclohexen-1-il) N-(n-propil) alfa-cloroacetamida.



15.

A una solución de 33,9 partes de cloruro cloroacetílico en 250 partes de benceno, mantenida a una temperatura de aproximadamente 5^oC, se agregan lentamente con agitación 41,7 partes de N-ciclohexilideno N-(n-propil)amina. Después de agitar durante 30 minutos más a aproximadamente 5^oC, se agregan 30,03 partes de amina trietífica, y la mezcla de reacción se deja calentar

20.

lentamente hasta aproximadamente 25^oC. La mezcla de reacción se agita durante una hora a 25^oC, se filtra, se lava dos veces con agua, y el benceno se separa por evaporación. El residuo se somete a destilación fraccionada para obtener la fracción correspondiente al producto, que hierve en la gama de 125-126^oC, bajo una presión de

- 13 -
336244

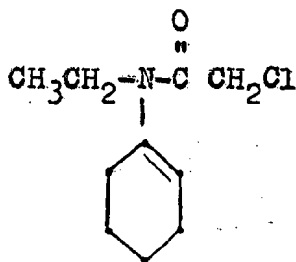


3 mm de mercurio. Esta fracción se disuelve en hexano y se recristaliza, para obtener 37,8 partes de un producto sólido con un punto de fusión de 45-47°C. La estructura se confirma por análisis espectroscópico por resonancia magnética nuclear.

5. Calculado para $C_{11}H_{18}NOCl$: C 61,40; H 8,37; Cl 16,50; encontrado: C 61,54; H 8,50; Cl 16,08.

Ejemplo 3

10. Este ejemplo describe la preparación de la N-(1-ciclohexan-1-il) N-(etil) alfa-cloroacetamida



15. A una solución de 33,9 partes de cloruro cloroacetílico en 250 partes de benceno, mantenida a una temperatura de aproximadamente 5°C, se agregan lentamente con agitación 37,5 partes de N-ciclohexilidenoetilamina. Después de agitar 30 minutos más a aproximadamente 5°C, se agregan 30,3 partes de trietilamina y la mezcla de reacción se deja calentar hasta 25°C aproximadamente. La mezcla de reacción se agita durante una hora a 25°C, se filtra, se lava dos veces con agua, y el benceno se separa por evaporación. El residuo se somete a destilación fraccionada para obtener la fracción correspondien

20.

336244

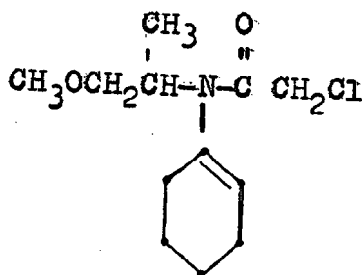


5. te al producto que hierve en la gama de 115 a 120°C, bajo una presión de 2 mm de mercurio. Esta fracción se disuelve en hexano y se recristaliza, para obtener 37,4 partes de un producto sólido que tiene un punto de fusión de 27-28°C. La estructura se confirma por análisis espectroscópico por resonancia magnética nuclear.

Calculado para C₁₀H₁₆NOCl: Cl 17,65; N 6,98; p.m. 201
 encontrado: Cl 18,20; N 7,30; p.m. 200

Ejemplo 4

10. Este ejemplo describe la preparación de la N-(1-ciclohexen-1-il) N-(2-metoxiisopropil) alfa-cloroacetamida



15. A una solución de 22,4 partes de cloruro cloroacetílico en 150 partes de benceno, mantenida a una temperatura de aproximadamente 5°C, se agregan con agitación 34 partes de N-ciclohexilideno N-(2-metoxiisopropil)amina. Después de agitar durante 30 minutos más, se agregan 20,2 partes de trietilemina y la mezcla de reacción se deja descansar hasta 25°C aproximadamente.

20. La mezcla de reacción se agita durante una hora a 25°C, filtra se se/lava dos veces con agua y el benceno se separa por

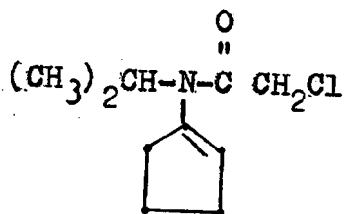
33624430



5. evaporación. El residuo se somete a destilación fraccionada para obtener la fracción correspondiente al producto, que hierve en la gama de 146 a 150°C, bajo una presión de 2 mm de mercurio, y asciende a 24,1 partes de un líquido aceitoso, y tiene la estructura que le corresponde. Calculado para $C_{12}H_{19}O_2NCl$: Cl 14,4; N 5,7
encontrado : Cl 14,19; N 5,94.

Ejemplo 5

10. Este ejemplo describe la preparación de la N-(1-ciclopenten-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida



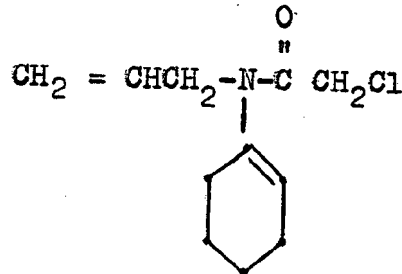
15. A una solución de 22,6 partes de cloruro cloroacetilico en benceno, mantenida a una temperatura de aproximadamente 5°C, se agregan con agitación 25 partes de N-ciclopentilideno N-isopropilamina. Después de agitar durante 30 minutos más, se agregan 20 partes de trietilamina. La mezcla de reacción se filtra, se lava con agua, y el filtrado se seca sobre $MgSO_4$. El residuo se somete a destilación fraccionada para obtener la fracción correspondiente al producto que hierve en la gama de 120 a 122°C, bajo una presión de 2 mm de mercurio.
20. El producto asciende a 12,5 partes, y su estructura se confirma por análisis espectroscópico por resonancia magnética nuclear.
- Calculado para $C_{10}H_{16}NOCl$: Cl 17,7 ; N 6,95
25. encontrado: Cl 19,20; N 7,05.

336244



Ejemplo 6

Este ejemplo describe la preparación de la N-(1-ciclohexen-1-il) N-(2-propen-1-il) alfa-cloroacetamida.

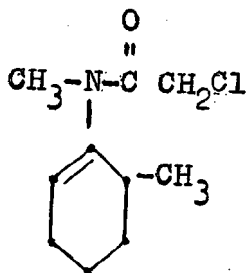


- A una solución de 33,9 partes de cloruro cloroacetílico en 250 partes de benceno, mantenida a una temperatura de aproximadamente 5°C, se agregan con agitación 41 partes de N-(ciclohexilideno) N-(2-propen-1-il) amina. Después de agitar durante 30 minutos más, se agregan 30,3 partes de trietilamina, y la mezcla de reacción se deja calentar hasta 25°C aproximadamente. La mezcla de reacción se agita durante una hora a 25°C, se filtra, se lava dos veces con agua, y el benceno se separa por evaporación. El residuo se somete a destilación fraccionada para obtener la fracción correspondiente al producto que hierve a 136°C, bajo una presión de 2 mm de mercurio. El producto asciende a 37,7 partes y su estructura es confirmada por análisis espectroscópico por resonancia magnética nuclear.
- Calculado para C₁₁H₁₆NOCl: C 62,0; H 7,52; Cl 16,65
 encontrado: C 61,4; H 7,29; Cl 16,73.

Ejemplo 7

Este ejemplo describe la preparación de la N-(2-metil-6-ciclohexen-1-il) N-metil alfa-cloroacetamida

336244



V

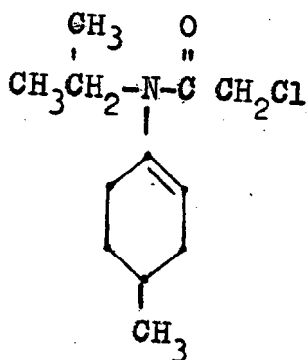
5. A una solución de 5,6 partes de cloruro cloroacetilico en 250 partes de benceno, mantenida a una temperatura de aproximadamente 5°C, se agregan lentamente con agitación 7,2 partes de N-(2-metilciclohexilideno) N-metilamina. Después de agitar durante 30 minutos más a aproximadamente 5°C, se agregan 6,9 partes de trietilamina, y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante una hora aproximadamente. La mezcla de reacción se enfría, se filtra, se lava con agua, y el benceno se separa por evaporación. El residuo se somete a destilación fraccionada para obtener la fracción correspondiente al producto que hierve en la gama de 125 a 130°C, bajo una presión de 1 mm de mercurio. Esta fracción se disuelve en hexano y se recristaliza, para obtener un producto sólido que tiene un punto de fusión de 36-38°C. Su estructura es confirmada por análisis espectroscópico por resonancia magnética nuclear.

Calculado para C₁₀H₁₆NOCl: C 59,50; H 7,95; Cl 17,70; N 6,95;
encontrado: C 59,50; H 7,89; Cl 17,84; N 7,06

20. Ejemplo 8

Este ejemplo describe la preparación de la N-(4-metilciclohexen-1-il) N-isopropil alfa-cloroacetamida

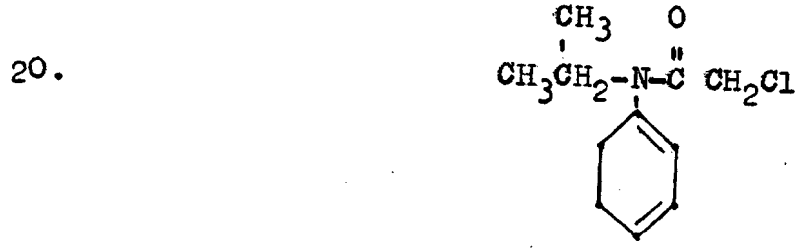
33624430



5. A una solución de 36,8 partes de cloruro cloroacetílico en 250 partes de benceno se agregan con agitación 100 partes de N-(4-metilciclohexilideno) N-isopropilamina. La mezcla de reacción se calienta hasta aproximadamente 50°C, y se agita durante tres horas. La mezcla de reacción se filtra, se lava con agua, y el benceno se separa por evaporación. El residuo se somete a destilación fraccionada para obtener 36,6 partes de la fracción correspondiente al producto que tiene un punto de ebullición de 150°C, bajo una presión de 1,5 mm de mercurio. La estructura del producto, que tiene forma de aceite, es confirmada por análisis espectroscópico por resonancia magnética nuclear.
10. Calculado para C₁₂H₂₁NOCl: Cl 15,4 ; N 6,09; encontrado: Cl 15,35; N 6,07.
- 15.

Ejemplo 9

Este ejemplo describe la preparación de la N-(1,3-ciclohexadien-1-il) N-isopropil alfa-cloroacetamida



19 -
336244



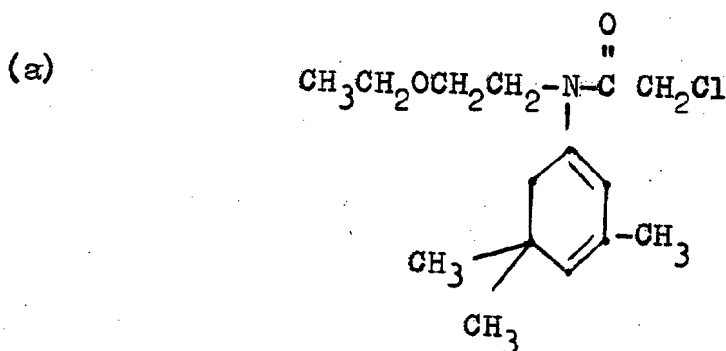
5. A una solución de 22,4 partes de cloruro cloroacetílico en 250 partes de benceno, mantenida a una temperatura de aproximadamente 5°C, se agregaron lentamente con agitación 27,6 partes de N-(3-ciclohexan-1-ilideno) N-isopropilamina. Después de agitar durante 30 minutos más a aproximadamente 5°C se agregan 8,6 partes de trietilamina, y la mezcla de reacción se deja calentar hasta aproximadamente 25°C. La mezcla de reacción se filtra, se lava dos veces con agua, y el benceno se separa por evaporación. El residuo se somete a destilación fraccionada para obtener la fracción correspondiente al producto, que hierve en la gama de 125 a 129°C, bajo una presión de 1 mm de mercurio. Esta fracción se disuelve en hexano y se recristaliza, para obtener un producto sólido blanco que tiene un punto de fusión de 34-36°C. Su estructura es confirmada por análisis espectroscópico por resonancia magnética nuclear.
- 10.
- 15.

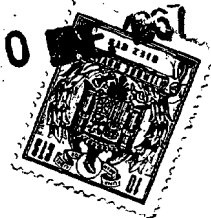
Calculado para C₁₁H₁₇NOCl: Cl 16,7 ; N 6,56;

encontrado: Cl 16,52; N 6,63.

20. Ejemplo 10

Este ejemplo describe la preparación de la N-(3,5,5-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il) N-etoxietil) alfa-cloroacetamida

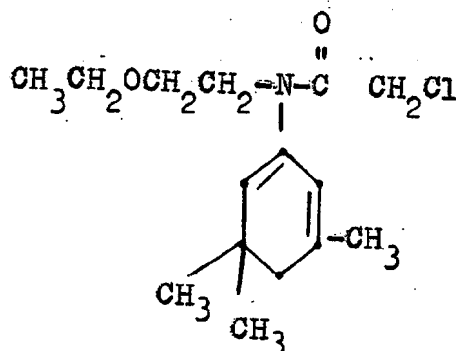




336244

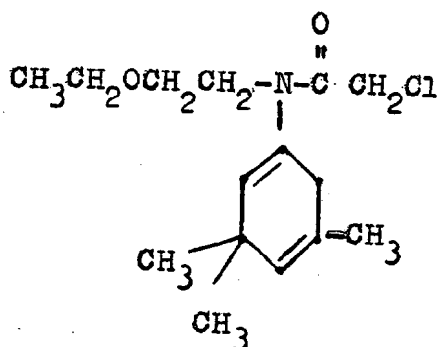
la N-(3,5,5-trimetil-2,6-ciclohexadien-1-il) N-etoxietil
alfa-cloroacetamida

(b)



y de la N-(3,5,5-trimetil-3,6-ciclohexadien-1-il) N-etoxietil alfa-cloroacetamida

(c)



5. A una solución de 11,3 partes de cloruro cloroacetílico en 150 partes de benceno, mantenida a una temperatura de aproximadamente 5°C, se agregan lentamente con agitación 20,9 partes de N-(3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ilideno) N-etoxietilamina. Después de agitar durante 30 minutos más a aproximadamente 5°C, se agregan 4,3 partes de trietilamina, y la mezcla de reacción se deja calentar hasta 25°C aproximadamente. La mezcla de reacción se filtra, se lava dos veces con agua, y el ben
- 10.



336244

5. ceno se separa por evaporación. El análisis espectroscópico por resonancia magnética nuclear indica que el residuo contiene los compuestos representados por las precedentes fórmulas (a), (b) y (c). El residuo se somete a destilación fraccionada para obtener la fracción correspondiente al producto, 12,7 partes, que tienen un punto de ebullición de 135°C bajo una presión de 6 mm de mercurio. El análisis espectroscópico por resonancia magnética nuclear indica que el producto se compone principalmente del compuesto representado por la precedente fórmula (a)
- 10.

Calculado para $C_{15}H_{24}NO_2Cl$: C 63,20; H 8,42; N 4,90; Cl 12,45;
encontrado : C 63,33; H 8,35; N 4,90; Cl 12,42.

15. Siguiendo el procedimiento de los ejemplos precedentes, empleando cloruro cloroacético y el compuesto imínico apropiado, se preparan las siguientes N-(cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamidas.

Ejemplos

20. 11. N-(1-ciclohexen-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida.
12. N-(1-ciclohexen-1-il) N-(etoxietil) alfa-cloroacetamida.
13. N-(1-ciclohexen-1-il) N-(metoxietil) alfa-cloroacetamida.
25. 14. N-(1-ciclopenten-1-il) N-(etoxietil) alfa-cloroacetamida.
15. N-(3-metilciclohexen-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida.
30. 16. N-(1-ciclohexan-1-il) N-(cicloheptil) alfa-cloroacetamida.

336244



17. N-(ciclohexen-1-il) N-(fenil) alfa-cloroacetamida
18. N-(1-ciclohexen-1-il) N-(metil) alfa-cloroacetamida
19. N-(1-ciclohexen-1-il) N-(heptil) alfa-cloroacetamida
20. N-(1-ciclohexen-1-il) N-(metoxibutil) alfa-cloroacetamida
5. 21. N-(1-ciclohexen-1-il) N-(2-buten-1-il) alfa-cloroacetamida
22. N-(1-ciclopenten-1-il) N-(n-butil) alfa-cloroacetamida
10. 23. N-(1-ciclopenten-1-il) N-(2-propen-1-il) alfa-cloroacetamida
24. N-(1-ciclohepten-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
25. N-(1,3-ciclohexadien-1-il) N-(metil) alfa-cloroacetamida
15. 26. N-(3-metil-1-ciclopenten-1-il) N-(metil) alfa-cloroacetamida
27. N-(3,4-dimetil-1-ciclopenten-1-il) N-(metil) alfa-cloroacetamida
20. 28. N-(3,4-dimetil-5-ciclopenten-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
29. N-(5-(terbutil)-1-ciclopenten-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
30. N-(3-metil-5-ciclopenten-1-il) N-metil alfa-cloroacetamida
25. 31. N-(3,4-dimetil-1-ciclohexen-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
32. N-(5-metil-1-ciclohexen-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
30. 33. N-(3,4-dimetil-6-ciclohexen-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida



336244

- fa-cloroacetamida
34. N-(2,4-dimetil-1-ciclohexen-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
35. N-(2,4,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
5. 36. N-(2,6-dimetil-6-ciclohexen-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
37. N-[2,6-di(terbutil)-1-ciclohexen-1-il] N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
10. 38. N-(3-metil-6-ciclohexen-1-il) N-metil alfa-cloroacetamida
39. N-(6-metil-1,3-ciclohexadien-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
40. N-(5-metil-4,6-ciclohexadien-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
15. 41. N-(3-metil-4,6-ciclohexadien-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
42. N-(3,5-dimetil-1,3-ciclohexadien-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
20. 43. N-[2,6-di(terbutil)-1,3-ciclohexadien-1-il]-N-metil alfa-cloroacetamida
44. N-(2-metil-1,3-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
45. N-(4-metil-1,3-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
25. 46. N-(3,5-dimetil-1,4-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
47. N-(2,6-dimetil-1,4-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
30. 48. N-(3,3-dimetil-1,4-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida

336244



fa-cloroacetamida

49. N-(6-terbutil-1,4-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
50. N-(4-isopropil-1,4-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
51. N-(4-metil-1,4-ciclohexadien-1-il)-N-isopropil alfa-cloroacetamida
52. N-(3-metil-2,6-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
10. 53. N-(3,5-dimetil-2,6-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
54. N-(4,4-dimetil-2,6-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
55. N-(6-terbutil)-2,6-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
15. 56. N-(2,6-dimetil-2,6-ciclohexadien-1-il)-N-isopropil alfa-cloroacetamida
57. N-(2,4-dimetil-2,6-ciclohexadien-1-il)-N-isopropil alfa-cloroacetamida
20. 58. N-(3-metil-1,5-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
59. N-(3,4-dimetil-1,5-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
60. N-(5-metil-1,5-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
25. 61. N-(4-metil-1,5-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
62. N-(2,6-dimetil-1,5-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
30. 63. N-(2,4,4-trimetil-1,5-ciclohexadien-1-il)-N-metil

336244



- alfa-cloroacetamida
64. N-(6-terbutil-1,5-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
5. 65. N-(3-metil-3,6-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
66. N-(2-metil-3,6-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
67. N-(2,5-dimetil-3,6-ciclohexadien-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida
10. 68. N-(6-terbutil-3,6-ciclohexadien-1-il)-N-isopropil alfa-cloroacetamida
69. N-(3,6-dimetil-3,6-ciclohexadien-1-il)-N-isopropil alfa-cloroacetamida
70. N-(3-metil-1-ciclohepten-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
15. 71. N-(3,4-dimetil-1-ciclohepten-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
72. N-(7-terbutil-1-ciclohepten-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
20. 73. N-(3,4-diisopropil-1-ciclohepten-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
74. N-(6-metil-7-ciclohepten-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida
25. 75. N-(3,5-dimetil-1-ciclohepten-1-il) N-(isopropil) alfa-cloroacetamida.

La fitotoxicidad preemergente de N-(1-cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamidas ilustrativas de la presente invención se demuestra de la siguiente manera:

30. Tierra de buena calidad, de la capa superior del suelo, se coloca en bandejas de aluminio de 241 x 146 x

336244



x 70 mm, y se compacta hasta una profundidad de 9 a 13 mm desde la parte superior de cada bandeja. Un número predeterminado de semillas de 19 especies de plantas diferentes se coloca encima del suelo en bandejas separadas. Las composiciones fitotóxicas se aplican al suelo mediante dos métodos: (1) a la superficie de la capa de tierra, y (2) mezcladas o incorporadas con la capa de tierra.

5. En el método de aplicación a la superficie, las semillas se recubren con una capa de 9-10 mm de tierra preparada, y la bandeja se nivela. La composición fitotóxica se aplica por pulverización de la superficie de la capa superior de tierra, antes de regar las semillas, con una solución que contiene el ingrediente activo en cantidad suficiente para el régimen deseado por hectárea de superficie del suelo.

10. En el método de incorporación con el suelo, la tierra requerida para llenar las bandejas se pesa y se mezcla con una composición fitotóxica que contiene una cantidad conocida del ingrediente activo. Luego, las bandejas se llenan con la mezcla y se nivelan. Las bandejas se riegan, permitiendo que la tierra en ellas absorba humedad a través del fondo perforado de las bandejas.

15. Las bandejas conteniendo las semillas se colocan sobre arena húmeda y se mantienen durante 14 días en condiciones comunes de luz solar y riego, luego se registran los resultados. El índice de la actividad fitotóxica preemergente se basa sobre la germinación porcentual media de cada lote de semillas. En los ejemplos, para

20.

25.

30.

336244



mayor brevedad y sencillez, este índice se convierte en una escala numérica relativa. El índice de la actividad fitotóxica preemergente, empleado en los ejemplos siguientes, se define como sigue:

<u>germinación porcentual media</u>	<u>escala numérica</u>	<u>actividad fitotóxica</u>
76 - 100	0	ninguna fitotoxicidad
51 - 75	1	fitotoxicidad leve
26 - 50	2	fitotoxicidad moderada
0 - 25	3	fuerte fitotoxicidad

5. La actividad fitotóxica preemergente de algunas de las N-(cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamidas de la presente invención se consigna en la tabla I para diversos regímenes de aplicación de los ingredientes activos, tanto a la superficie como en mezcla con el suelo. Las abreviaciones "SA" y "SI" en la columna "método de aplicación" de la tabla I significan respectivamente "método de aplicación a la superficie" y "método de incorporación con el suelo". En la tabla I, las semillas de las diversas plantas están representadas por letras, como sigue:

- 10.
- 15.
- A - hierba en general
 - B - plantas de hojas anchas, en general
 - C - dondiego de día
 - D - avena silvestre
 - E - hierba variedad Brome
 - F - ballico
 - G - rábano
 - H - remolacha azucarera
 - I - algodón
 - J - maiz
- 20.
- 25.



336244

- K - carricera
- L - Echinochloa crusgalli
- M - digitaria sanguinalis
- N - Amaranthus retroflexus
- O - soja
- P - alforfón silvestre
- Q - tomate
- R - sorgo
- S - arroz

- 5.
10. La tabla I sigue a continuación de la memoria descriptiva, e ilustra la actividad fitotóxica general, como también la actividad fitotóxica selectiva de N-(cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamidas representativas de la presente invención. Se observará que una especificidad extraordinaria con respecto a la hierba se obtiene a regímenes de aplicación sumamente bajos, por ejemplo a 0,0112 kg/hectárea, con la N-(1-ciclohexen-1-il)-N-isopropil alfa-cloroacetamida y la N-(1-ciclohexen-1-il)-N-(n-propil) alfa-cloroacetamida. Se observará también
- 15.
20. que las N-(cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamidas, es decir, los fitotoxigantes de la presente invención no se limitan a eliminar la hierba de entre plantas de hojas anchas, ya que su acción selectiva es tal que ciertos géneros de hierba son eliminados de entre el maíz, que es también un género de hierba.
- 25.
30. La falta de actividad fitotóxica de alfa-cloroacetamidas que son similares a las N-(cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamidas de la presente invención, se demuestra de la siguiente manera. Se realizan ensayos de preemergencia en invernáculos, y las plantas se siembran

336244

30



5. y la alfa-cloroacetamida se aplica de la misma manera que en los ejemplos precedentes, de preemergencia. Los resultados y detalles adicionales se consignan en la tabla II. La identificación de las semillas, el índice de la actividad fitotóxica y los símbolos de los métodos de aplicación son los mismos que en la tabla I.

La tabla II se consigna a continuación de la memoria descriptiva.

10. La actividad fitotóxica postemergente de varias N-(cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamidas de la presente invención se demuestra de la siguiente manera. Los ingredientes activos se aplican por pulverización a plantas de 21 días, de las mismas variedades que las empleadas en los ensayos de preemergencia. Se pulveriza una solución en acetona-agua, conteniendo un 0,5 por ciento del ingrediente activo. La solución se aplica a las plantas en diferentes juegos de bandejas, a razón de aproximadamente 11,2 kg del ingrediente activo por hectárea. Las plantas tratadas se dejan en el invernacu-
15. lo y los efectos del tratamiento se observan y registran después de dos semanas.

20. El índice de la actividad fitotóxica postemergente, empleado en los ejemplos siguientes, se basa sobre el daño porcentual medio experimentado por cada especie de planta, y se define como sigue:
25.

- 30 -
336244



<u>daño porcentual medio</u>	<u>escala numérica</u>	<u>actividad fitotóxica</u>
0 - 25	0	ninguna fitotoxicidad
26 - 50	1	leve fitotoxicidad
51 - 75	2	moderada fitotoxicidad
76 - 99	3	fuerte fitotoxicidad
100	4	plantas muertas

La identificación de las plantas es la misma que en las pruebas de preemergencia, arriba consignadas. Los resultados y detalles adicionales se indican en la tabla III a continuación de la memoria descriptiva.

5. Como ya se mencionara, las composiciones fitotóxicas de la presente invención comprenden un ingrediente activo y uno o más adyuvantes fitotóxicos que pueden ser materiales de extensión, vehículos, diluentes, agentes de acondicionamiento, etc., sólidos o líquidos. Se han desarrollado composiciones fitotóxicas preferidas que contienen el ingrediente activo de la presente invención de modo de poder utilizarlo con el mayor provecho, para modificar el desarrollo de sistemas vegetales en el suelo. Las composiciones preferidas comprenden
10. polvos humectables, suspensiones acuosas, polvos para espolvorear, gránulos, aceites emulsionables, y soluciones en solventes. Por lo general, todas estas composiciones preferidas contienen uno o más agentes tensioactivos.
15. Los agentes tensioactivos que pueden ser empleados en las composiciones fitotóxicas de la presente invención se describen, por ejemplo, en las patentes nor-
- 20.



336244

- teamericanas números 2.426.417, 2.655.447, 2.412.510 y 2.139.276. Una lista detallada de estos agentes es enumerada también por J.W. McCutcheon en "Soap and Chemical Specialties", noviembre de 1947, página 8011 y
5. subsiguientes, en un artículo intitulado "Synthetic Detergents"; "Detergents and Emulsifiers - Up to Date" (1960), por J.W. McCutcheon Inc., y el Boletín E-607 de la Oficina de Entomología y Cuarentena de Plantas, del Ministerio de Agricultura de los Estados Unidos. Por lo
10. general, menos de 10 partes ponderales del agente tensioactivo se emplean por 100 partes ponderales de la composición fitotóxica.
- Los polvos humectables son composiciones dispersables en agua que contienen uno o más ingredientes ac-
15. tivos, un material de extensión sólido inerte, y uno ó más humectantes y dispersantes. Por lo común, los materiales de extensión sólidos inertes son de origen mineral, por ejemplo arcillas naturales, tierra de diatomeas, y materiales sintéticos derivados de la sílice, y lo si-
20. milar. Ejemplos de estos materiales incluyen las caolinitas, la arcilla attapulgita, y el silicato magnésico sintético.
- Los humectantes preferidos son los sulfonatos al-
25. quilbencénicos y alquilnaftalénicos, los alcoholes grasos sulfatados, aminas o amidas ácidas, ésteres ácidos de cadena larga del isotionato sódico, ésteres del sulfosuccinato sódico, ésteres de ácidos grasos sulfatados o sulfonados, sulfonatos de petróleo, aceites vegetales sulfonados, y glicoles acetilínicos dterciarios. Los
30. dispersantes preferidos son la metilcelulosa, el alcohol

30 1961



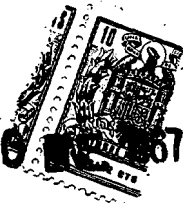
336244

polivinílico, los sulfonatos de lignina sódicos, los alquilnaftalenosulfonatos polímeros, el naftalenosulfonato sódico, el bisnaftalenosulfonato polimetilénico, y los N-metil-N-(ácido de cadena larga) tauratos sódicos.

5. Las composiciones de polvos humectables de la presente invención contienen comúnmente aproximadamente 25 hasta aproximadamente 90 partes ponderales del ingrediente activo, aproximadamente 0,25 hasta 3,0 partes ponderales del humectante, aproximadamente 0,25 hasta 7 partes ponderales del dispersante, y aproximadamente 9,5 hasta aproximadamente 74,5 partes ponderales del material de extensión sólido inerte, todo ello basado sobre el total de la composición. De ser necesario, aproximadamente 0,1 hasta 2,0 partes ponderales del material de extensión sólido inerte pueden ser reemplazadas por un inhibidor de la corrosión, un agente antiespumante, o ambos.

10. Las suspensiones acuosas se preparan, mezclando entre sí y moliendo con arena una lechada acuosa del ingrediente activo, insoluble en agua, y agentes dispersantes, para obtener una lechada concentrada de partículas muy finamente divididas. La resultante suspensión acuosa concentrada se caracteriza por su tamaño de partícula sumamente pequeño, de modo que cuando se la diluye y pulveriza, su capacidad de cubrición es muy uniforme.

15. Los polvos para espolvorear son composiciones en forma de partículas densas, finamente divididas, y se caracterizan porque son fluyentes y se asientan rápidamente de modo que no son fácilmente arrastradas a áreas



- donde carecen de valor. Los polvos para espolvorear con
tienen principalmente un ingrediente activo y un material
de extensión en forma de partículas finamente divididas,
densas, pero fluyentes. Empero, a veces su rendimiento
es mejor cuando incluyen un agente humectante como los
arriba indicados al hablar de las composiciones de pol-
vos humectables, y para mayor comodidad en su fabrica-
ción es a menudo conveniente incluir un material absor-
bente que facilita su molienda; materiales apropiados
de esta clase son las arcillas naturales, la tierra de
diatomeas, y materiales sintéticos derivados de la sílice
o del silicato. Materiales preferidos, para facilitar
la molienda, son la arcilla attapulgita, la sílice dia-
tomácea, la sílice sintética fina, y silicatos de calcio
y de magnesio sintéticos.
- El material de extensión sólido inerte, finamente
dividido, para los polvos de espolvorear, puede ser de
origen vegetal o mineral y se caracteriza por tener re-
lativamente poca área superficial y poca absorción de
líquido. Los materiales de extensión sólidos inertes,
convenientemente para polvos fitotóxicos, para espolvorear,
incluyen talcos micáceos, la pirofilita, arcillas caolí-
nicas densas, roca de fosfato de calcio molida, y polvo
de tabaco. Por lo general, los polvos para espolvorear
contienen aproximadamente 0,5 hasta 95 partes ponderales
del ingrediente activo, 0 hasta 50 partes ponderales del
material que facilita la molienda, 0 a 3 partes pondera-
les del humectante, y 5 hasta 99,5 partes ponderales del
material de extensión sólido denso, todo ello basado so-
bre el peso total del polvo.

336244 30



Los polvos humectables arriba descritos también pueden ser empleados en la preparación de polvos para espolvorear. Aunque estos polvos humectables se podrían usar directamente en forma de polvo, es más conveniente diluirlos con el diluyente pulverulento denso. De esta manera se pueden incluir también, como componentes del polvo para espolvorear, agentes dispersantes, inhibidores de la corrosión, y agentes antiespumantes.

Los aceites emulsionables son comúnmente soluciones del ingrediente activo en solventes no mezclables con agua, juntamente con un agente tensioactivo. Los solventes convenientes para el ingrediente activo de la presente invención incluyen hidrocarburos y éteres, ésteres o quetonas no mezclables con agua. Los agentes tensioactivos convenientes son aniónicos, catiónicos o anfiónicos, tales como los alcoholes alquilarilpolietoxilicos, los poliéter-alcoholes alquílicos y alquilarílicos, el sorbitol polietilénico o los ésteres de ácidos grasos y sorbitán, los ésteres grasos de glicol polietilénico, los condensados grasos de alquilol-amidas, las sales amínicas de sulfatos de alcoholes grasos juntamente con alcoholes de cadena larga y sulfonatos de petróleo solubles en aceites, o mezclas de los mismos. Por lo general, las composiciones de aceite emulsionable contienen aproximadamente 5 hasta 95 partes del ingrediente activo, aproximadamente 1 hasta 10 partes del agente tensioactivo, y aproximadamente 4 hasta 94 partes del solvente, todas las partes ponderales y basadas sobre el peso total del aceite emulsionable.

Los gránulos son composiciones en forma de par-

336244



- tículas, físicamente estables, que comprenden el ingrediente activo adherido en, o distribuido en, una matriz básica formada por un material de extensión inerte, en forma de partículas finamente divididas. A fin de facilitar la separación, por lixiviación, del ingrediente activo, del material particulado, la composición puede comprender un agente tensioactivo como los arriba mencionados al hablar de los polvos humectables. Las arcillas naturales, las pirofilitas y la vermiculita son ejemplos de materiales de extensión, minerales, en forma de partículas, que se pueden emplear. Los materiales de extensión preferidos son partículas porosas, absorbentes, preformadas, por ejemplo partículas de attapulgita preformadas y cribadas, o partículas de vermiculita termotrata-
das, y arcillas finamente divididas, por ejemplo las arcillas caolínicas, y bentoníticas o attapulgita hidratadas. Estos materiales de extensión son pulverizados o mezclados con el ingrediente activo, para formar los gránulos fitotóxicos.
5. Las partículas minerales que se emplean en las composiciones fitotóxicas granulares de la presente invención tienen, por lo general, un tamaño en la gama de 10 a 100, en términos de malla Norma Norteamericana. Pero preferentemente, la gran mayoría de las partículas tiene un tamaño de malla 14 a 60, siendo el mejor tamaño de malla 20 a 40. En estas composiciones granulares se prefiere emplear particularmente arcilla en forma de partículas que tienen substancialmente todas un tamaño entre malla 14 y 80, y al menos aproximadamente un 80 por ciento de ellas con un tamaño entre malla 20 y 40.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



336244

- Las composiciones fitotóxicas granulares de la presente invención contienen por lo general aproximadamente 5 hasta aproximadamente 30 partes ponderales de la N-(cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamida por 100 partes ponderales de la arcilla, y 0 hasta aproximadamente 5 partes ponderales del humectante por 100 partes ponderales de la arcilla particulada. Las composiciones fitotóxicas granulares preferidas contienen aproximadamente 10 hasta aproximadamente 25 partes ponderales del ingrediente activo, por 100 partes ponderales de la arcilla.

- Las composiciones fitotóxicas de la presente invención pueden contener también otros aditivos, por ejemplo fertilizantes, otros fitotoxicantes, pesticidas y lo similar, empleados como adyuvantes o en combinación con cualquiera de los adyuvantes arriba descritos. Los fitotoxicantes útiles en combinación con los compuestos arriba descritos incluyen, por ejemplo, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, el ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, el ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético, y sus sales, ésteres y amidas; los derivados triazínicos, tales como la 2,4-bis-(3-metoxipropilamino)-6-metiltio-S-triazina; la 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-S-triazina, y la 2-etilamino-4-isopropilamino-6-metilmercapto-S-triazina; los derivados de la urea, por ejemplo la 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilúrea y la 3-(p-clorofenil)-1,1-dimetilúrea; las acetanilidas, tales como la N-isopropil-alfa-cloroacetanilida, la N-etil-alfa-cloro-2-metilacetanilida y la 2-terbutil-2'-cloro-6-metilacetanilida; y las acetamidas, tales como la N,N-dietil-alfa-cloroaceta



336244

- mida, la N-(alfa-cloroacetil)hexametileno-imina, la N,N-dietil-alfa-bromoacetamida, y lo similar. Los fertilizantes útiles en combinación con los ingredientes activos incluyen, por ejemplo, el nitrato de amonio, la úrea y el superfosfato. Otros aditivos útiles incluyen materiales en que los organismos vegetales echan raíces y crecen, por ejemplo, abono, estiércol, humus, arena y lo similar.
- 5.
- Al llevar a la práctica la presente invención, cantidades eficaces de las N-(1-cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamidas se dispersan en el suelo o en el medio donde crecen las plantas, y se aplican a las superficies de las plantas, que se encuentran encima del suelo, de cualquier manera conveniente. La aplicación al suelo o a los medios en que crecen las plantas puede ser efectuada simplemente por mezcla con el suelo, por aplicación a la superficie del suelo, y trabajando luego el suelo con una rastra o un arado de discos hasta la profundidad deseada, o empleando un vehículo líquido capaz de penetrar en el suelo para impregnarlo. La aplicación de las composiciones fitotóxicas líquidas o sólidas, particuladas, de la presente invención, a la superficie del suelo y a las porciones de las plantas encima del suelo, puede ser realizada mediante métodos convencionales, por ejemplo con máquinas espolvoreadoras o pulverizadoras, motorizadas o manuales. Las composiciones pueden ser aplicadas también desde aviones, por espolvoreo o pulverización, por su eficacia a baja concentración. Alternativamente, los ingredientes activos pueden ser distribuidos en el suelo, mezclándolos con el agua de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

336244



riego. En este procedimiento, la cantidad del agua se puede hacer variar según la porosidad del suelo y su capacidad de retener el agua, a fin de alcanzar la profundidad deseada de la distribución de los fitotoxigantes.

5.

La aplicación de una cantidad eficaz o fitotóxica de las N-(cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamidas de la presente invención al suelo, o a los medios en los que crecen las plantas, o al sistema vegetal, es esencial y crítica al llevar a la práctica una de las formas de realización de la presente invención. La cantidad exacta del ingrediente activo, a emplear, depende de la respuesta deseada de la planta y también de otros factores, tales como la especie de planta y su estado de desarrollo, el suelo y la profundidad hasta la cual los ingredientes activos deben ser distribuidos en el mismo, la cantidad de lluvia, y también la N-(cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamida específica empleada. Para tratar el follaje, a fin de controlar o modificar el desarrollo vegetativo, los ingredientes activos se aplican a razón de aproximadamente 1,12 hasta aproximadamente 56 kg, o más, por hectárea. En aplicaciones al suelo, para controlar o modificar el crecimiento de semillas en germinación, plantas jóvenes que recién brotan, y vegetación establecida, los ingredientes activos se emplean a razón de aproximadamente 0,0112 hasta aproximadamente 28 kg, o más, por hectárea. En estas aplicaciones al suelo es conveniente distribuir los ingredientes activos hasta una profundidad de por lo menos medio centímetro. En aplicaciones selectivas de preemergencia, los ingredien

10.

15.

20.

25.

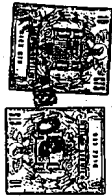
30.

336244³⁹ 30



tes activos se aplican comúnmente a razón de aproximadamente 0,0112 hasta 5,6 kg por hectárea. A la luz de esta memoria descriptiva, una persona práctica en la materia podrá determinar fácilmente, teniendo en cuenta también los ejemplos, el régimen de aplicación en cualquier situación específica.

Los términos "suelo" y "medios de desarrollo" se emplean en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones en su sentido más lato y, por ende, comprenden cualesquiera substancias o medios en que la vegetación puede echar raíces y crecer, comprendiendo no solamente tierra sino también estiércol, abono, fieno, humus, arena y lo similar, capaz de soportar el crecimiento de plantas.



336244

TABLA I

Actividad fitotóxica preemergente de varias N-(cicloalquen-1-il)-alfa-cloroacetamidas

Ejemplo	Compuesto	régimen kg/hectárea	método de aplicación	planta	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	
76	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-isopropil-alfa-cloroacetamida	5,6 1,12 0,28 0,05 0,0112	SA SI SI SI SI	-	3	2	2	3	3	3	1	3	-	3	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3
77	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-metil-alfa-cloroacetamida	5,6 1,12 0,28 0,05	SA SI SI SI	-	3	1	0	2	3	3	3	0	1	-	3	-	3	3	3	3	1	0	1	3
78	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-etil-alfa-cloroacetamida	5,6 1,12 0,28 0,05	SA SI SI SI	-	3	2	0	0	3	3	3	2	3	-	3	-	3	3	3	3	1	2	1	3
79	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-n-propil-alfa-cloroacetamida	5,6 1,12 0,28 0,05	SA SI SI SI	-	3	1	0	0	3	3	3	0	0	0	3	-	3	3	3	3	1	0	3	3
80	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-isobutil-alfa-cloroacetamida	5,6 1,12 0,28 0,05	SA SI SI SI	-	3	0	0	3	3	3	3	1	1	-	3	-	3	3	3	3	1	0	3	3
81	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-allyl-alfa-cloroacetamida	11,2 5,6 1,12 0,28 0,05 0,0112	SA SI SI SI SI SI	-	3	1	2	2	2	2	1	0	0	0	3	-	3	3	3	3	1	0	3	3
82	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-etoxietil-alfa-cloroacetamida	11,2 5,6 1,12	SA SI SI	-	3	2	2	3	3	3	3	1	3	-	3	-	3	3	3	3	1	0	3	3

336244

TABLA I (cont.)

Actividad fitotóxica preemergente de varias N-(cicloalquen-1-il)-alfa-cloroacetamidas

Ejemplo	Compuesto	régimen kg/hectárea	método de aplicación	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	
83	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-metoxi-propil-alfa-cloroacetamida	5,6 1,12 0,28	SA SI SI	3	0	0	0	3	3	0	1	-	-	3	-	3	3	0	0	0	0	3	-
84	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-metoxi-etil-alfa-cloroacetamida	5,6 1,12	SA SI	3	2	0	0	3	3	0	0	-	-	3	-	3	3	0	0	0	0	3	-
85	N-(1-ciclohepteno-1-il)-N-(isopropil)-alfa-cloroacetamida	5,6 1,12 0,28 0,14 0,05	SA SI SI SI SI	3	1	0	2	2	3	0	1	-	-	3	-	3	3	0	2	0	0	3	-
86	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-(2-metoxi-isopropil)-alfa-cloroacetamida	5,6 1,12 0,28 0,05	SA SI SI SI	2	1	0	1	0	2	1	0	-	-	3	-	3	3	0	2	1	3	3	-
87	N-(1,3-ciclohexadien-1-il)-N-(isopropil)-alfa-cloroacetamida	11,2 5,6 1,12 0,28 0,05	SA SI SI SI SI	3	2	1	3	3	3	1	2	-	-	3	-	3	3	3	3	1	1	3	-
88	N-(1-ciclohepten-1-il)-N-(isopropil)-alfa-cloroacetamida	5,6 1,12 0,28 0,05	SA SI SI SI	3	1	1	3	3	0	2	0	-	-	3	-	3	3	0	3	0	3	3	-
89	N-(2-metil-6-ciclohexen-1-il)-N-metil-alfa-cloroacetamida	5,6 1,12 0,28	SA SI SI	3	2	1	3	3	3	0	0	-	-	3	-	3	3	3	0	0	0	3	-

336244

336244





336244

TABLA II

Actividad fitotóxica preemergente de alfa-cloroacetamidas

<u>Compuesto</u>	<u>dosis en kg/hectárea</u>	<u>método de aplicación</u>	<u>Planta</u>
N-(2-ciclohexen-1-il)-N-iso-propil-alfa-cloroacetamida	1, 12	SI	A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S
	0, 28	SI	0 0 0 0 0 1 1 0 0 2 3 1 0 0 2 1 0 0
N-ciclohexil-N-(2-metilpropil)-acetamida	5, 6	SA	2 0 0 1 1 2 0 0 0 0 3 2 2 1 0 0 0 0 1 7
	1, 12	SI	1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 2 2 1 0 0 0 0 0 7

336244

TABLA III

Actividad fitotóxica postemergente de varias N-(ciclohexen-1-il) alfa-cloroacetamidas

<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>dosis en kg/hectárea</u>	<u>Planta</u>
90	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-alil-alfa-cloroacetamida	11, 2	A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S
			3 3 4 3 3 3 3 4 - - 4 - 4 4 1 4 4 2 -
91	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-iso-butil-alfa-cloroacetamida	11, 2	2 2 2 1 2 3 4 3 - - 4 - 4 3 1 3 4 3 -
92	N-(1-ciclohexen-1-il)-N-(etil)-alfa-cloroacetamida	11, 2	2 1 1 3 3 3 1 0 - - 4 - 3 4 1 1 4 2 -



NOTA 336244

Descrita suficientemente la naturaleza del in-

vento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5.

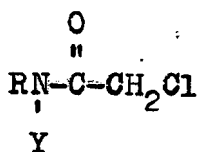
También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 1 de febrero de 1966, No. 523.870; acogiéndose

10.

por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION FITO-

15.

TOXICA"; caracterizándose por lo siguiente:
1ª.- "Procedimiento para preparar una composición fitotóxica" caracterizado porque comprende mezclar un adyuvante con una cantidad eficaz de una N-(cicloalquen-1-il) alfa-cloroacetamida de fórmula general



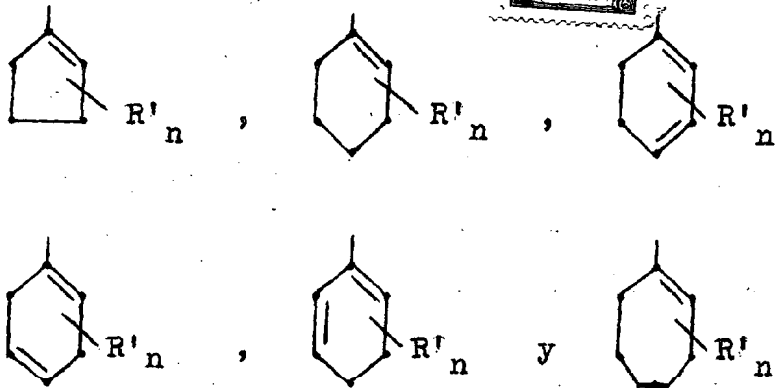
20.

en la que R se elige de entre el grupo consistente en alquilo teniendo 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo teniendo 3 a 8 átomos de carbono, alcoxialquilo teniendo 2 a 8 átomos de carbono, alquenilo teniendo 2 a 8 átomos de carbono, y arilo teniendo 6 a 18 átomos de carbono,

25.

e Y se elige de entre el grupo consistente en

3362440



donde R' es alquilo teniendo 1 a 4 átomos de carbono, y n es un número entero de 0 a 3.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque n es 0.

5.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ciclohexen-1-il)-N-isopropil alfa-cloroacetamida.

10.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ciclohexen-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ciclohexen-1-il)-N-etil alfa-cloroacetamida.

15.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ciclohexen-1-il)-N-(n-propil) alfa-cloroacetamida.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ciclohexen-1-il)-N-isobutil alfa-cloroacetamida.

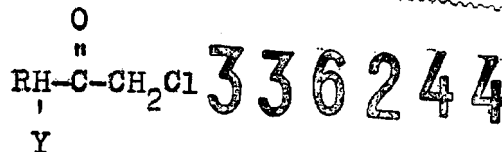
336244



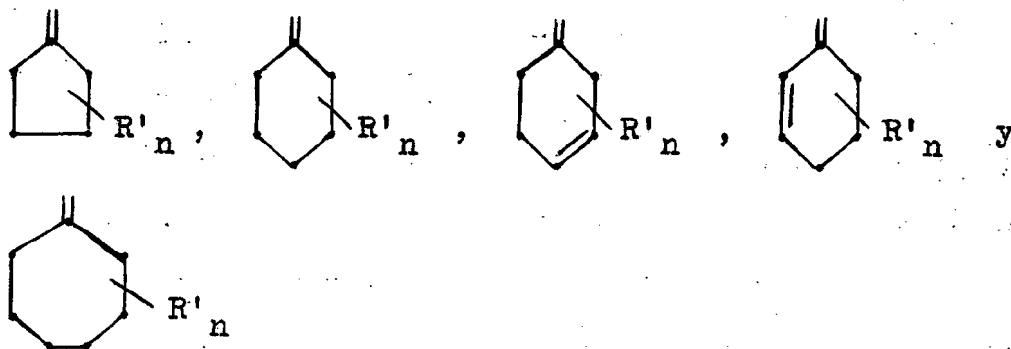
- 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca
racterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ciclo
hexen-1-il)-N-alil alfa-cloroacetamida.
5. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca
racterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ciclo
hexen-1-il)-N-etoxietil alfa-cloroacetamida.
10. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ci
clohexen-1-il)-N-metoxipropil alfa-cloroacetamida.
11. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ci
clohexen-1-il)-N-metoxietil alfa-cloroacetamida.
15. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ci
clopten-1-il)-N-(isopropil) alfa-cloroacetamida.
- 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ci
clohexen-1-il)-N-(2-metoxiisopropil) alfa-cloroacetami
da.
20. 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1,3-
ciclohexadien-1-il)-N-(isopropil) alfa-cloroacetamida.
- 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(1-ci
clohepten-1-il)-N-(isopropil) alfa-cloroacetamida.
25. 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la alfa-cloroacetamida es N-(2-me
til-6-ciclohexen-1-il)-N-metil alfa-cloroacetamida.
- 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la alfa-cloroacetamida de fórmula
- 30.



general



5. en la que R tiene el significado anteriormente indicado, se prepara por reacción de un haluro cloroacetílico con una imina de fórmula R-N=A, en la que R tiene el significado arriba definido y A se elige de entre el grupo consistente en



donde R' y n tienen el significado arriba definido.

10. 18a.- "Procedimiento para preparar una composición fitotóxica"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 46 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

MONSANTO COMPANY

30 DE 1967

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz