

PATENTE DE INVENCION

YY.SB.13172/BB-9319



338247

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para preparar una composición fito-  
tóxica".

-----

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

-----

Esta solicitud es una continuación  
en parte de la solicitud copendiente número 348.810,  
depositada el 2 de marzo de 1.964.

Esta invención se relaciona con -  
5. nuevos N-formilcarbanilatos útiles como biocidas, -

338247<sup>-2-</sup>



particularmente fitotóxicos, y con procedimientos para su producción. La invención se relaciona también con composiciones y métodos de control o modificación del desarrollo de sistemas vegetales con aquellas.

5. El término "fitotóxico", tal como se emplea aquí y en las adjuntas reivindicaciones, se refiere a materiales dotados de un efecto modificador del desarrollo de sistemas vegetales. Tales efectos modificadores incluyen toda desviación de un desarrollo natural, por ejemplo exterminio, retardamiento, desfoliación, desecación, regulación, debilitamiento, cultivo, estímulo, empequeñecimiento, etc. -
10. De igual manera, "fitotóxico" y "fitotoxicidad" se emplean para identificar la actividad modificadora del desarrollo de los compuestos y composiciones de esta invención.
- 15.

El término "sistema vegetal", tal como se emplea aquí y en las adjuntas reivindicaciones, se refiere a semillas en germinación, brotes y vegetación establecida, incluyendo las raíces y porciones situadas por encima del terreno.

20.

Un objeto de esta invención es proporcionar nuevas composiciones fitotóxicas. Otro objeto es proporcionar ciertos nuevos N-formilcarbanilatos y procedimientos para su producción. Estos y otros objetos resultarán evidentes mediante una consideración de la adjunta descripción.

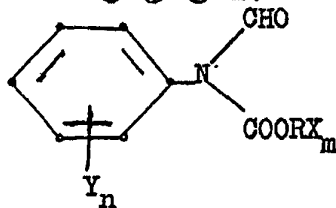
25.

Los nuevos N-formilcarbanilatos de esta invención están representados por la fórmula:

30.

338247

20. MAR. 



5. en la que Y es halógeno, hidroxilo, alquilo o alcoxi-  
lo que no tengan más de 5 átomos de carbono, R es hi-  
drocarbilo de no más de 5 átomos de carbono, selec-  
cionado entre el grupo consistente en alquilo, alque-  
nilo y alquinilo, X es halógeno (Cl, Br, I y F), n -  
es un número entero de 0 a 5 inclusive y m es un núme-  
ro entero de 0 a 3 inclusive.

10. En la anterior fórmula,  $-RX_m$  puede  
ser alquilo, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-  
propilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, buti-  
lo terciario y n-amilo; alquenilo, por ejemplo vinilo,  
alilo, n-butenil-1, n-butenilo-2, 2-metilpropenilo-1,  
3-metilbutenilo-1 y n-pentenil-1; alquinilo, por ejem-  
plo propargilo y los diversos homólogos y formas isó-  
15. meras de alquinilo que no tengan más de 5 átomos de  
carbono; haloalquilo, por ejemplo clorometilo, bromo-  
metilo, yodometilo, diclorometilo, triclorometilo, tri-  
bromometilo, cloroetilo, fluoretilo, dicloroetilo, clo-  
20. ropropilo, bromopropilo, tricloropropilo, dicloropro-  
pilo, diyodopropilo, clorobutilo, bromobutilo, diclo-  
robutilo, trifluorbutilo, triclorobutilo y cloroamilo;  
haloalquenilo, por ejemplo clorovinilo, bromovinilo,  
cloropropenilo, diclorobutenilo, tribromopropenilo,  
triclorobutenilo, 2-difluormetilpropenilo-1 y 2-diclo-  
25. rometilbutenilo-1, y haloalquinilo, por ejemplo diclo-  
ropropargilo, bromopropargilo, yodopropargilo y los

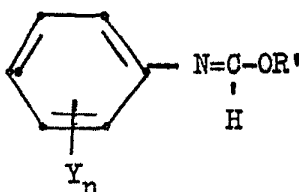
338247

diversos homólogos y formas isómeras de haloalquínilo que no tengan más de 5 átomos de carbono.

- En la anterior fórmula, Y como átomo de halógeno puede ser cloro, bromo, yodo o flúor, pero es preferiblemente cloruro o bromuro. Como grupo alquilo, Y puede ser alquilo terciario, pero preferiblemente es alquilo primario o secundario. Si Y es alquilo terciario, es preferible que el grupo alquilo terciario no esté situado en posición orto. Como ejemplos representativos de Y alquilo y alcoxilo en la fórmula anterior, figuran el metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, n-amilo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo y butoxilo terciario.

En la fórmula anterior, n puede ser un número entero de 0 a 5, pero preferiblemente lo es de 0 a 3.

- Los N-formilcarbanilatos de esta invención se preparan mediante un procedimiento que comprende la reacción de un compuesto de fórmula:



en la que Y y n son como se definen anteriormente y  $R'$  es alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, con un compuesto de fórmula,

338247

O  
"   
XCORX<sub>m</sub>



- en la que R, X y m son como se definen anteriormente. Es preferible, pero no esencial, que R' no tenga más de 5 átomos de carbono. En algunos casos, tiene lugar una reacción exotérmica tras la mezcla de los reactivos.
5. Después de que la reacción exotérmica, si la hay, ha cedido, se lleva a cabo la reacción a una temperatura suficiente para separar el haluro alquílico y completar la reacción. Ordinariamente se emplean unas temperaturas de reacción del orden de 50 a 200°C
10. aproximadamente y de manera preferible inferiores a unos 150°C. La reacción se completa generalmente entre unos minutos y un número de días. Sin embargo, el tiempo y la temperatura de reacción pueden variar con los reactivos particularmente implicados. Es -
15. preferible efectuar la reacción en un medio orgánico inerte, tal como un hidrocarburo aromático o alifático saturado, por ejemplo hexano, heptano, benceno, tolueno, xilenos o similares. Para uso fitotóxico, la mezcla de reacción que contiene al producto puede
20. usarse sin purificación, pero es preferible separar y purificar el producto por medios convencionales, - tales como cristalización, destilación, adsorción, - absorción, destilación extractiva o cualquier combinación adecuada de estos medios.
25. De acuerdo con esta invención, se ha observado que el desarrollo de semillas en germinación, brotes y vegetación establecida puede contro

338247



- larse o modificarse en germinación, brotes y vegetación establecida puede controlarse o modificarse exponiendo las semillas en germinación, brotes o raíces o porciones aéreas de vegetación establecida a la acción de una cantidad efectiva de uno o más de los N-formilcarbanilatos de la presente invención. Estos compuestos son eficaces como fitotóxicos en general, incluyendo fitotóxicos de acción ulterior al brote vegetal y fitotóxicos de acción previa a dicho brote, pero su utilidad más notable es como fitotóxicos de acción ulterior al brote. Además, estos compuestos se caracterizan por un amplio espectro de actividad herbicida o fitotóxica, es decir modifican el desarrollo de una amplia variedad de sistemas vegetales, incluyendo plantas de hoja ancha y hierba. A efectos de brevedad y simplificación, el término "ingrediente activo" se empleará en adelante para describir los N-formilcarbanilatos de esta invención.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las composiciones fitotóxicas o herbicidas de esta invención contienen por lo menos un ingrediente activo y un material al que se hace referencia en el arte por coadyuvante fitotóxico en forma líquida o sólida. Las composiciones fitotóxicas se preparan mezclando el ingrediente activo con un coadyuvante, incluyendo diluyentes, extensores, vehículos y agentes acondicionadores, para proporcionar composiciones en forma de sólidos desmenuzados y finamente divididos, gránulos, pastillas, soluciones y dispersiones o emulsiones acuosas. Así, el ingrediente activo puede usarse con un coadyuvante tal -
- 20.
- 25.
- 30.



338247

como un sólido desmenuzado finamente dividido, un líquido disolvente de origen orgánico, agua, un agente humectante, agente dispersante, un agente emulsificador o cualquier combinación adecuada de éstos.

5. El término "composición fitotóxica", tal como se emplea aquí y en las adjuntas reivindicaciones, se refiere no sólo a composiciones en forma adecuada para su aplicación con una adecuada cantidad de coadyuvante líquido o sólido adicional, antes de su aplicación.

10. Los N-formilcarbanilatos de esta invención son también útiles como fungicidas, insecticidas, nematocidas, algicidas, bactericidas, bacteriostatos y fungistatos.

15. Los siguientes ejemplos ilustran la invención. En tales ejemplos, así como en la descripción y en las adjuntas reivindicaciones, las partes y porcentajes son en peso, salvo indicación en contrario.

20. Ejemplo 1

25. Este ejemplo describe la preparación de N-(3-cloro-4-metilfenil)formimidato etílico, un compuesto intermedio usado en la preparación de compuestos de esta invención. El aparato usado en la realización de este ejemplo fué un matraz coronado por una columna de destilación rellena de 40,6 cm. Al matraz se añadieron 283,2 g (2 moles) de 3-cloro-4-metilanilina y 450 g (3 moles) de ortoformato etílico. Se produjo una suave reacción exotérmica. Luego se añadieron al matraz 5 g de ácido p-tolueno-sul
- 30.

338247



5. fónico monohidrato y se calentó la mezcla. A una temperatura del recipiente de 90°C aproximadamente, empezó a formarse alcohol. En 2 horas la temperatura del recipiente había ascendido a 145°C y se habían recogido 175 g de alcohol. Al cabo de 4 horas la temperatura del recipiente había alcanzado 190°C y se habían recogido 196 g (4,3 moles) de alcohol. El producto crudo residual que quedó en el matraz fue destilado en vacío. Después de separar una primera fracción de ortoformato etílico, se obtuvo el producto con un p.e., a 9+ mm, de 125-127°C, un peso de 313 g y un  $n_D^{25}$  de 1,5400. Un análisis elemental de este producto fió los siguientes resultados:

Porcentaje	Observado	Calculado para $C_{10}H_{12}ClNO$
C	60.7	60.8
H	6.2	6.1

Ejemplo 2

15. Este ejemplo describe la preparación de 5-cloro-N-formil-2'-metilcarbanilato etílico. El equipo usado fue un matraz de 4 cuellos y de un litro de capacidad, coronado por un condensador de reflujo. El matraz se cargó con 32,5 g (0,30 moles) de cloroformato etílico y 100 g de heptano, se calentó a 80°C y luego se añadieron, con agitación y durante un período de 10 minutos, 49,4 g (0,25 moles) de N-(5-cloro-2-metilfenil)formimidato etílico, prepara

338247 20



do de manera similar a la del ejemplo 1. No se pro-  
 fujo ninguna reacción exotérmica detectable y se -  
 aplicó calor al matraz. El reflujo empezó a 90°C, -  
 pero en unos minutos la temperatura, con intenso re-  
 flujo, había descendido a 85°C, indicando la forma-  
 5. ción de cloruro etílico. El agua del condensador fué  
 reducida para permitir la destilación del cloruro e-  
 tílico. Después de media hora de reflujo a una tem-  
 peratura del recipiente de 95°C, el producto de la -  
 10. reacción fué transferido a una bombona y enfriado, pe-  
 ro no cristalizó. El producto de la reacción fué lue-  
 go destilado en vacío lentamente usando una columna  
 Vigreux y los resultados de esta destilación se indi-  
 can en la siguiente tabla:

<u>Fracción Número.</u>	<u>P.E., °C</u>	<u>Presión mm de Hg.</u>	<u>Peso g.</u>	<u>n<sub>D</sub><sup>25</sup></u>
1	90-112	0.1	8.5	1.5295
2	111-116	0.08	6.5	1.5277
3	116-118	0.08	39	1.5269

15. Un análisis elemental de la fracción 3, el producto  
 deseado, dió los siguientes resultados:

<u>Porcentaje</u>	<u>Observado</u>	<u>Calculado para C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>3</sub></u>
C	54.7	54.7
H	5.3	5.0
Cl	14.0	14.7

Ejemplo 3

Este ejemplo describe la prepara-  
 ción de N-formilcarbanilato isopropílico. Se usó un  
 20. equipo similar al empleado en el ejemplo 2. Se car-



338247

- gó el matraz con 65 g de cloroformato isopropílico y 100 g de heptano y luego se añadieron, durante un período de 5 minutos, con agitación y a 35°C, 75 g de N-fenilformimidato etílico (0,50 moles), producido de manera análoga al formimidato del ejemplo 1. Tras el completamiento de la adición del formimidato, se calentó el matraz y empezó el reflujo a 85°C. Se ajustó el agua refrigerante en el condensador de reflujo para permitir el escape del cloruro etílico.
5. Se continuó durante toda la noche un suave reflujo de la mezcla de reacción y la temperatura final del recipiente a la siguiente mañana era de 103°C. En este momento había dos capas en el matraz. El producto crudo contenido en el matraz fué luego destilado en vacío, retirándose una fracción del producto con un p.e., a 0,05 mm, de 78 a 80°C, un  $n_D^{25}$  de 1,5082 y un peso de 87 g. Un análisis elemental de este producto dió los siguientes resultados:
- 10.
- 15.

Porcentaje	Observado	Calculado para $C_{11}H_{13}NO_3$
C	64.0	63.7
H	6.4	6.3

- En el procedimiento del Ejemplo 3, si en lugar de N-fenilformimidato etílico se usase una cantidad equimolar de N-(2-metilfenil)formimidato etílico, N-(2-metoxifenil)formimidato etílico, N-(3-clorofenil)formimidato etílico o N-(2-hidroxifenil)formimidato etílico, los productos resultantes serían, respectivamente, N-formil-2'-metilcarbanilato isopro-
- 20.
- 25.



338247

pílico, N-formil-2'-metoxicarbanilato isopropílico, 3'-cloro-N-formilcarbanilato isopropílico y N-formil 2'-hidroxicarbanilato isopropílico.

Ejemplo 4.

5. Este ejemplo describe la preparación de 5'-cloro-N-formil-2-metilcarbanilato isopropílico. Se usó un equipo similar al empleado en el ejemplo 2. Al matraz se añadieron 99 g (0,50 moles) de N-(5-cloro-2-metilfenil)formimidato etílico, preparado de manera similar a la del ejemplo 1, 70 g de cloroformato isopropílico y 100 g de tolueno. La mezcla de reacción fué calentada y tuvo lugar una evidente reacción exotérmica a 70°C. La temperatura de la mezcla de reacción ascendió rápidamente a 90°C y luego a 119°C en una hora. Se detuvo el calentamiento, se enfriaron el matraz y su contenido y el producto crudo que quedó en aquél fué destilado en vacío, retirándose una fracción del producto con un p.e. de 93-97°C a 0,05 mm de Hg, un  $n_D^{25}$  de 1,5157, y un peso de 119 g. de un jarabe incoloro. En este caso no se retiró ninguna fracción previa. Un análisis elemental del producto dió los siguientes resultados:

Porcentaje	Observado	Calculado para $C_{12}H_{14}ClNO_3$
C	56.4	56.4
H	5.7	5.5
Cl	14.0	13.9

Ejemplo 5

Este ejemplo describe la prepara-



338247

20

ción de 3'-cloro-N-formil-4'-metilcarbanilato isopropílico y se llevó a cabo de manera similar al ejemplo 4, salvo en los aspectos que seguidamente se indican. El matraz fué cargado con 99 g de N-(3-cloro-4-metilfenil)formimidato etílico, preparado de manera similar a la del ejemplo 1. Luego se cargaron en el matraz las mismas cantidades de los otros reactivos que en el ejemplo 4. En este caso, al calentarse no hubo ninguna indicación de una reacción exotérmica. La mezcla de reacción fué calentada durante un período de una hora a temperatura de reflujo y la temperatura final del recipiente fué de 119°C. El producto crudo que quedó en el matraz fué destilado en vacío., no retirándose ninguna fracción previa, puesto que evidentemente no era necesaria ninguna. El producto era un jarabe incoloro, de un p.e. de 108-115°C a 0,05 mm, un peso de 116,5 g y un  $n_D^{25}$  de 1,5214. Un análisis elemental del producto dió los siguientes resultados:

% Carbono	-	56.2
% Hidrógeno	-	5.6
% Cloro	-	14.0

20.

Ejemplo 6

Este ejemplo describe la preparación de 3',4'-dicloro-N-formilcarbanilato metílico. Este ejemplo se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 2 y usando un equipo similar. El matraz fué cargado con 109 g (0,5 moles) de N-(3,4-dicloro-fenil)formimidato etílico, preparado de manera análogo

25.

338247



- ga a la del ejemplo 1, 55 g de cloroformato metílico y 100 g de tolueno y luego se calentó a temperatura de reflujo. A 70°C se observó una reacción exotérmica, ascendiendo la temperatura a 78°C. Se continuó el reflujo durante una hora después de que la reacción exotérmica hubo cedido a una temperatura final del recipiente de 105°C. El producto que quedó en el matraz al término del período de reflujo era claro y transparente como el agua. El producto crudo
5. fué enfriado y destilado en vacío, primeramente con vacío de aspirador acuoso, a una temperatura de recipiente de 130°C, para separar el disolvente y el monómero sin reaccionar, y luego bajo elevado vacío para destilar el producto. Se retiró una fracción previa, con p.e. de 120-133°C a 0,2 mm, un peso de 6 g y un  $n_D^{25}$  de 1,5579 y luego se retiró la fracción principal, con p.e. de 133-138°C a 0,2-0,3 mm, como jarabe incoloro, de un peso de 108 g. y un  $n_D^{25}$  de 1,5595. Un análisis elemental del producto dió
10. los siguientes resultados:
- 15.
- 20.

Porcentaje	Observado	Calculado para $C_9H_7Cl_2NO_3$
C	43,8	43,6
H	3,0	2,8
Cl	29,4	28,6

Si en el procedimiento, del ejemplo 6, en lugar de N-(3,4-diclorofenil)formimidato etílico, se usase una cantidad equimolar de N-(3,4-dibromofenil)formimidato etílico, N-(3,4-diyodofenil)for-

338247



- mimidato etílico, N-(3,4-difluorfenil)-formimidato etílico, N-(2,4,5-triclorofenil)formimidato etílico, N-(2,3,4,6-tetraclorofenil)formimidato etílico ó N-(pentaclorofenil)formimidato etílico, los productos resultantes serían, respectivamente, 3',4'-dibromo-N-formilcarbanilato metílico, 3',4'-diyodo-N-formilcarbanilato metílico, 3',4'-difluor-N-formilcarbanilato metílico, 2',2',5'-tricloro-N-formilcarbanilato metílico, 2',3',4',6'-tetracloro-N-formilcarbanilato metílico y pentacloro-N-formilcarbanilato metílico.

- 5.
- 10.
- 15.
- Si en el procedimiento del ejemplo 6, en lugar de cloroformato metílico, se usa una cantidad equimolar de bromoformato metílico, yodoformato metílico o fluoroformato metílico, el producto resultante es el mismo.

Ejemplo 7

- Este ejemplo describe la preparación de 3',4'-dicloro-N-formilcarbanilato isopropílico. Se cargó un matraz con 109 g (0,50 moles) de N-(3,4-diclorofenil)formimidato etílico, preparado de una manera similar a la del ejemplo 1, 65 g de cloro carbonato isopropílico y 100 g de heptano y luego se refluyó suavemente la mezcla de reacción durante 40 horas. Al enfriarse, se produjo una estratificación en el matraz, solidificándose la capa más pesada. Luego se cargó el matraz con 150 ml de heptano y 150 ml de tolueno y se calentó para formar una solución homogénea. Esta solución fué luego filtrada y el filtrado se colocó en un congelador rápido. El producto deseado cristalizó, se separó por filtración, se

332247

20 MAR.



lavó con heptano y se secó con aire. El producto - presentaba la forma de cristales blancos plúmeos, - con p.f. de 54°C y pesaba 105 g. Un análisis elemen tal del producto dió los siguientes resultados:

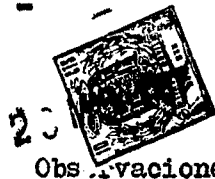
Porcentaje	Observado	Calculado para $C_{11}H_{11}ClNO_3$
C	47.9	47.8
H	4.2	4.0
Cl	26.9	25.7

5.

Ejemplo 8

Este ejemplo describe la prepara-  
ción de 2'-cloro-N-formil-5'-metilcarbanilato iso-  
própilico. Se cargó un matraz con 99 g (0,50 moles)  
de N-(2-cloro-5-metil-fenil)formimidato etílico, -  
10. preparado de manera similar a la del ejemplo 1, 70 g  
de cloroformato isopropílico y 100 g de tolueno y -  
luego se calentó la mezcla de reacción, con agitación  
y bajo reflujo, a una temperatura de recipiente de -  
107°C. El tiempo de calentamiento fué de 4,5 horas.  
15. Luego se destiló en vacío el producto, primero bajo  
un vacío de aspirador acuoso para separar el disol-  
vente y el monómero sin reaccionar y luego bajo un -  
elevado vacío de 1 mm de Hg, retirando la fracción -  
de producto a 136-138°C, de un peso de 100 g y un -  
20.  $n_D^{25}$  de 1,5169. El producto resultó ser un sólido -  
pulposo y fué refraccionado cuidadosamente, usando una  
columna Vigreux a 0,05 mm de Hg de presión. Los re-  
sultados de esta destilación se resumen en la siguien  
te tabla:

338247



<u>Fración Número.</u>	<u>P.E., °C</u>	<u>Peso</u>	<u><math>n_D^{25}</math></u>	<u>Observaciones</u>
1	85-92	18	1.5192	
2	92-95	74	1.5141	Sólido, p.f. 52-55°C

Residuo aproximadamente 3 gramos.

Un análisis elemental de la fracción 2 del producto dió los siguientes resultados:

<u>Porcentaje</u>	<u>Observado</u>	<u>Calculado para <math>C_{11}H_{14}ClNO_3</math></u>
C	56.4	54.2
H	5.6	5.8
Cl	14.8	11.5

Ejemplo 9

5. Este ejemplo describe la preparación de 3', 4'-dicloro-N-formilcarbanilato 2-cloroetílico. El equipo usado es similar al empleado en los otros ejemplos. Se cargó un matraz con 110 gramos (0,50 moles) de N-(3,4-diclorofenil)formimidato etílico,
10. 175 ml de tolueno y 78,5 gramos (0,55 moles) de cloroformato 2-cloroetílico. Se produjo una reacción exotérmica, ascendiendo la temperatura a 78°C y tornándose clara la mezcla de reacción turbia, desprendiéndose muy vigorosamente cloroetano. Luego se re-
15. fluyó suavemente la mezcla de reacción durante media hora hasta una temperatura final en el recipiente de 110°C. El disolvente y el exceso de cloroformato fueron separados bajo vacío y a una temperatura de recipiente de 180°C hubo cierta evidencia de descompo



- sición, de manera que se interrumpió la ebullición y se enfrió a 75°C el producto residual del matraz, agitándose durante toda la noche con 5 gramos de carbono para eliminar el color pardo verdoso claro.
5. El carbono fué separado por filtración; sin embargo, el producto solidificó en el embudo. Una porción del producto fué recristalizada a partir de una mezcla de heptano/tolueno y se obtuvo un producto cristalino fino que fundía a 92-94°C. Un análisis elemental de este producto dió los siguientes resultados:
- 10.

Porcentaje	Observado	Calculado para $C_{10}H_8Cl_3NO_3$
C	40.8	40.5
H	3.0	2.7
Cl	35.9	35.9

- El filtro atascado fué lixiviado con 300 ml de benceno hirviente y se filtró la solución. El filtrado se mezcló con 300 ml de heptano, se nucleó y colocó en una caja de hielo. Los cristales blancos que se separaron en la caja de hielo fueron lavados con heptano/benceno 50:50 y secados con aire, para dar 101 g de producto, p.f. 94-95°C.
- 15.

Ejemplo 10.

20. Este ejemplo describe la preparación de 4-cloro-2-butil-3'-cloro-N-formilcarbanilato. A un recipiente de reacción equipado como en el ejemplo 2, se añadieron 36,7 partes de N-(3-clorofe



338247

5. nil)formimidato etílico, 33,7 partes de 4-cloro-2-butinil-cloroformato y 100 partes de tolueno. La mezcla de reacción fué calentada a temperatura de reflujo hasta que se completó sustancialmente el desprendimiento de cloroetano y luego se separó el disolvente en vacío. El residuo fué disuelto en alcohol metílico, se añadió carbono y se filtró la solución. El alcohol metílico fué separado bajo vacío a 100°C, a una presión de 1,0 mm de mercurio para recuperar 45,0 partes de producto en forma de jarabe viscoso.
- 10.

Calculado para  $C_{11}H_{12}ClNO_3$ : C, 54,67; H, 5,00; Cl, 14,67; N, 5,80.

Observado: C, 54,86; H, 4,99; Cl, 14,80; N, 5,82.

#### Ejemplo 12

15. En este ejemplo se determinó la actividad fitotóxica, previa al brote vegetal, de algunos de los N-formilcarbanilatos de esta invención, en ensayos de invernadero en los que se plantó en recipientes de aluminio un número específico de semillas de una serie de plantas diferentes, cada una de las cuales representaba un tipo botánico principal.
20. En los recipientes de aluminio se colocó y consolidó hasta una profundidad de 9,5 a 12,7 milímetros, desde la parte superior del recipiente, un buen grado de tierra superior. Encima de la tierra se colocó un número predeterminado de semillas de cada una de las siguientes especies vegetales:
25. Ipomea, ballueca, vallico, rábano, remolacha azucarera, cola de zora gigante, digitarias, bien granada, soja, alforfón silvestre, tomate, sorgo y bromo. En

338247



- algunos ensayos se añadieron también semillas de algodón, maiz, Echinochloa crusgalli, arroz y pimienta de agua. En las aplicaciones superficiales, las semillas se cubrieron rellenando el recipiente con tierra y golpeándola para nivelarla. Se aplicó a esta superficie la cantidad medida de producto químico en un disolvente adecuado o como polvo humectable. En los tratamientos de incorporación en tierra, la tierra requerida para llenar niveladamente los recipientes después de sembrar, se aplicó en una cantidad pesada a un recipiente, como asimismo una cantidad conocida del producto químico en un disolvente o como polvo humectable, se mezcló minuciosamente la tierra y se empleó como capa de cobertura para los recipientes sembrados. Después del tratamiento, se pasaron los recipientes a un banco de invernadero, donde fueron regados desde abajo en la medida necesaria para proporcionar una humedad adecuada para la germinación y desarrollo.
5. rra y golpeándola para nivelarla. Se aplicó a esta superficie la cantidad medida de producto químico en un disolvente adecuado o como polvo humectable. En los tratamientos de incorporación en tierra, la tierra requerida para llenar niveladamente los recipientes después de sembrar, se aplicó en una cantidad pesada a un recipiente, como asimismo una cantidad conocida del producto químico en un disolvente o como polvo humectable, se mezcló minuciosamente la tierra y se empleó como capa de cobertura para los recipientes sembrados. Después del tratamiento, se pasaron los recipientes a un banco de invernadero, donde fueron regados desde abajo en la medida necesaria para proporcionar una humedad adecuada para la germinación y desarrollo.
10. tes después de sembrar, se aplicó en una cantidad pesada a un recipiente, como asimismo una cantidad conocida del producto químico en un disolvente o como polvo humectable, se mezcló minuciosamente la tierra y se empleó como capa de cobertura para los recipientes sembrados. Después del tratamiento, se pasaron los recipientes a un banco de invernadero, donde fueron regados desde abajo en la medida necesaria para proporcionar una humedad adecuada para la germinación y desarrollo.
15. tes sembrados. Después del tratamiento, se pasaron los recipientes a un banco de invernadero, donde fueron regados desde abajo en la medida necesaria para proporcionar una humedad adecuada para la germinación y desarrollo.
20. Aproximadamente 14 días después del sembrado y tratamiento, se observaron las plantas y se anotaron los resultados. El índice de actividad fitotóxica se basa en el porcentaje medio de germinación de cada lote de semillas. El índice de actividad se convierte a una escala numérica relativa a efectos de brevedad y simplificación en los ejemplos. El índice de actividad fitotóxica previa al brote vegetal, usado en este ejemplo, se define como sigue:
25. dad se convierte a una escala numérica relativa a efectos de brevedad y simplificación en los ejemplos. El índice de actividad fitotóxica previa al brote vegetal, usado en este ejemplo, se define como sigue:

338247



<u>Porcentaje medio de germinación.</u>	<u>Escala - numérica</u>	<u>Actividad fitotóxica</u>
76-100	0	ninguna fitotoxicidad.
51-75	1	fitotoxicidad <u>li</u> gera.
26-50	2	fitotoxicidad <u>mo</u> derada.
0-25	3	Fitotoxicidad <u>in</u> tensa.

La actividad fitotóxica previa al brote vegetal de algunos de los N-formilcarbanilatos de esta invención se indica en la tabla I para diversos niveles de aplicación de los N-formilcarbanilatos tanto en superficie como con incorporación de tierra.

5. En la tabla I, las diversas semillas están representadas, por letras, como sigue:

- |  |                             |
|--|-----------------------------|
| A --- Hierba en general                | K --- Cola de zorra         |
| B --- Plantas de hoja ancha en general | L --- Echinochloa crusgalli |
| C --- Ipomea                           | M --- Digitarias            |
| D --- Ballueca                         | N --- Bien granada          |
| E --- Bromo                            | O --- Haba de soja          |
| F --- Vallico                          | P --- alforfón silvestre    |
| G --- Rábano                           | Q --- Tomate                |
| H --- Remolacha azucarera              | R --- Sorgo                 |
| I --- Algodón                          | S --- Arroz                 |
| J --- Maiz                             | T --- Pimienta de agua      |

En la tabla I se indican evaluaciones individuales sobre fitotoxicidad de cada tipo de planta.

10. Además, se indican también en la tabla I

338247 - 21 -



la evaluación fitotóxica total de todas las plantas herbáceas y la evaluación total sobre daños para, todas las plantas de hoja ancha.

Los datos de la tabla I ilustran  
:5. la notable actividad fitotóxica general y selectiva de algunos de los N-formilcarbanilatos de esta invención.



<u>Ejemplo</u> <u>Numero.</u>	<u>otóxica total</u> <u>Fecha</u>	<u>Observaciones</u>
2	5'-cloro-N-formilcarbanilato etílico	(1)
3	N-formilcarbanilato etílico	(1) (2) (2)
6	3',4'-dicloro- nilato metílico	(1)
9	3', 4'-dicloro- nilato 2-cloro	(1)
11	m-cloro-N-formilcarbanilato isopropílico	(1) (1) (1)

338247

(1) Aplicación superficial

(2) Incorporación en

338247

Ejemplo 13

- En este ejemplo se determinó en en  
sayos de invernadero la actividad fitotóxica ulterior  
al brote vegetal de algunos de los N-formilcarbanila  
tos de esta invención. Los N-formilcarbanilatos a -  
5. ensayar fueron aplicados en forma de pulverización a  
plantas de una edad determinada de las mismas hierbas  
y plantas de hoja ancha usadas en los ensayos previos  
al brote vegetal descritos en el ejemplo 12. Se plan  
10. tó en recipientes de aluminio el mismo número de se-  
millas de las mismas plantas usadas en el ejemplo 12.  
Después de que las plantas fueron de la edad deseada,  
cada recipiente de aluminio se pulverizó con un volú  
men determinado de una solución al 0,5% de concentra  
15. ción del producto químico a probar, correspondiendo  
a una proporción de 112, kilos/Ha. aproximadamente.  
Algunos de los productos químicos fueron también en-  
sayados a porcentajes de concentraciones inferiores,  
como se indica en la siguiente tabla II. Esta solu-  
20. ción herbicida se preparó a partir de una parte alícuo  
ta de una solución al 2% del compuesto a probar en -  
acetona, una cantidad conocida de una mezcla de ciclo  
hexanona-agente emulsionador y suficiente agua para  
completar el volúmen. El agente emulsionador era una  
25. mezcla que comprendía un 35% en peso de sulfonato bu  
tilamino-dodecilbencénico y un 65% en peso de un con  
densado de taloil-óxido etilénico, que tenía aproxi-  
madamente 6 moles de óxido etilénico por cada mol de  
taloil. Luego se observaron y anotaron después de 14  
30. días aproximadamente, los daños producidos en las -

338247



plantas. Los resultados y otros detalles adicionales se indican en la tabla II.

El índice de actividad fitotóxica ulterior el brote vegetal, usado en este ejemplo, se basa en el porcentaje medio de daños de cada especie vegetal y se define como sigue:

<u>Porcentaje medio de daños.</u>	<u>Escala - numerica</u>	<u>Actividad fitotóxica</u>
0-25	= 0	= Ninguna fitotoxiciodad
26-50	= 1	= Ligera fitotoxiciodad
51-75	= 2	= Moderada fitotóxicidad
76-99	= 3	= Intensa fitotoxiciodad
100	= 4	= Plantas exterminadas



<u>Ejemplo</u> <u>Numero.</u>	<u>valuación total de la fitotoxicidad</u> <u>C</u>	<u>Hoja ancha</u>
2	5'-cloro-N-f carbanilato	13
5	3'-cloro-N-f carbanilato	18
6	3'-4'-diclor nilato metil	23
		19
7	3', 4'-diclo banilato iso	18
10	4-cloro-2-bu N-formilcarb	
11	m-cloro-N-fc isopropílico	

338247

338247

Como se demuestra en los anterio-

- res ejemplos, pueden obtenerse efectos muy diferentes modificando el método de uso de las composiciones fitotóxicas de esta invención. El ingrediente activo
5. no necesita disolverse en el agente extensor líquido, sino que puede dispersarse o suspenderse en el mismo como suspensión o emulsión. Asimismo, el ingrediente activo puede disolverse primero en un adecuado disolvente orgánico e incorporarse luego la solución orgánica del ingrediente activo en agua o en un agente -
10. extensor acuoso para formar una dispersión heterogénea. Ejemplos de algunos adecuados disolventes orgánicos para su uso como agentes extensores, incluyen al hexano, benceno, tolueno, acetona, ciclohexanona,
15. metiletilcetona, isopropanol, butanodiol, metanol, - alcohol diacetónico, xileno, dioxano, isopropiléter, diclororuro etilénico, tetracloroetano, naftaleno hidrogenado, nafta disolvente, fracciones de petróleo (por ejemplo los que hiervan casi enteramente a 204°C
20. a presión atmosférica y que tengan puntos de inflamación superiores a 26,7 °C, particularmente queroseno), etc. Cuando se desean soluciones verdaderas, mezclas de disolventes orgánicos han resultado ser útiles, -
25. por ejemplo mezclas 1:1 y 1:2 de xileno y ciclohexanona.
- Coadyuvantes sólidos en forma desmenuzada son muy útiles en la práctica de la presente invención, debido a las propiedades de baja solubilidad de los N-formilcarbanilatos de esta invención.
30. En el uso de este tipo de coadyuvante, el ingrediente



- activo es absorbido o dispersado sobre o en el material sólido finamente dividido. Preferiblemente, los materiales sólidos no son higroscópicos, sino que son materiales que hacen a la composición permanentemente seca y libremente flúida. Solidos desmenuzados adecuados incluyen a las arcillas naturales, tales como arcillas de china, las bentonitas y las atapulgitas; otros minerales en estado natural, tales como talco, pirofilita, cuarzo, tierra de diatomeas, tierra de -
5. bata, greda, fosfato de roca, caolín, kieselguhr, ceniza volcánica, sal y azufre; los minerales químicamente modificados, tales como bentonita lavada con ácido, fosfato cálcico precipitado, carbonato cálcico precipitado, magnesia calcinada y sílice coloidal;
10. y otros materiales sólidos, tales como corcho pulverizado, madera pulverizada y cáscaras pulverizadas de pacana y nuez. Estos materiales se usan en forma finamente dividida, por lo menos de un tamaño de 20 a 40 mallas y preferiblemente mucho más fino.
15. El agente de acción superficial, es decir el agente humectante, emulsionador o dispersante, usado en las composiciones fitotóxicas de esta invención para proporcionar dispersiones uniformes de todos los componentes de la formulación, tanto -
20. en forma líquida como sólida desmenuzada, puede ser aniónico, catiónico o no iónico, incluyendo mezclas de ellos. Adecuados agentes de acción superficial son los agentes orgánicos superficialmente activos capaces de disminuir la tensión superficial del agua e
25. incluyen los jabones convencionales, tales como las
- 30.



338247

- sales solubles en agua de ácidos carboxílicos de cadena larga, los jabones aminos, tales como las sales amins de ácidos carboxílicos de cadena larga, los aceites animales, vegetales y minerales sulfonados,
5. sales cuaternarias de ácidos de elevado peso molecular, jabones colofónicos, tales como sales del ácido abiético; sales de ácido sulfúrico de compuestos orgánicos de elevado peso molecular, jabones algínicos, óxido etilénico condensado con ácidos grasos; alquíl
10. fenoles y mercaptanos; y otras composiciones simples y polímeras que ejerzan funciones tanto hidrofílicas como hidrofóbicas.

- Las composiciones fitotóxicas líquidas de esta invención comprenden preferiblemente
15. del 0,01 al 99% en peso del ingrediente activo, siendo el resto un coadyuvante fitotóxico que puede ser un agente extensor líquido o agente de acción superficial (incluyendo un agente adhesivo), pero preferiblemente es una mezcla de ellos. Normalmente es preferible que el coadyuvante fitotóxico sea el componente principal de la composición, es decir que se encuentre presente en la composición en un exceso del 50% en peso. Preferiblemente, el agente de acción superficial comprende del 0,1 al 15% en peso de
20. la composición total. El resto de la composición es el agente extensor líquido.
- 25.

- La concentración de ingrediente activo en las composiciones sólidas desmenuzadas o en polvo de esta invención puede variar dentro de amplios límites, dependiendo de la naturaleza del coad
- 30.

338247



- yuvante sólido y del uso a que se destine la composición. Como los ingredientes activos de esta invención poseen elevadas toxicidades y se aplican en proporciones bajas a fin de obtener una selectividad,
5. la concentración del ingrediente activo en la composición en polvo puede ser baja y comprender tan solo el 1% ó menos en peso de la composición total en polvo. En contraste, cuando la composición en polvo se ha de utilizar para la esterilización de suelos, puede ser deseable que haya una elevadísima concentración de ingrediente activo y para tal uso el ingrediente activo puede comprender hasta el 5 al 98% en peso de la composición total. El resto de las composiciones es el coadyuvante fitotóxico, que es ordinariamente solo el agente extensor sólido desmenuzado.
10. Normalmente, es preferible que el coadyuvante fitotóxico sólido sea el componente principal de la composición, es decir que se encuentre presente en ésta en un exceso del 50% en peso. Así, el agente de acción superficial no se requiere ordinariamente en composiciones en polvo, aunque si se desea puede utilizarse. Sin embargo, si las composiciones sólidas desmenuzadas han de aplicarse como polvo humectable, ha de añadirse un agente de acción superficial
15. a la composición y ordinariamente la cantidad de agente de acción superficial será del orden del 0,1 al 15% en peso de la composición.
- 20.
- 25.
- 30.

Las composiciones fitotóxicas de esta invención pueden contener también otros aditivos por ejemplo fertilizantes, otros agentes fitotóxicos,

338247



- pesticidas y similares, usados como coadyuvantes o en combinación con cualquiera de los coadyuvantes - anteriormente descritos. Fitotóxicos útiles en combinación con los compuestos anteriormente descritos
5. incluyen, por ejemplo, al ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, ácido 2-metil-4-clorofenoxi-acético y sus sales, ésteres y amidas; derivados triazinas, tales como 2,4-bis(3-metoxipropilamino)-6-metiltio-S-triazina, 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-S-triazina y 2-etilamino-4-isopropilamino-6-metilmercapto-S-triazina; derivados de la úrea tales como 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilúrea y 3-(p-clorofenil)-1,1-dimetilúrea; acetanilidas tales como N-isopropil-alfa-cloro-acetanilida, -
10. N-etil-alfa-cloro-2-metilacetanilida y 2-terc-butil-2'-cloro-6-metilacetanilida; y acetamidas tales como N,N-dialil-alfa-cloroacetamida, N-(alfa-cloroacetil) hexametileno-imina, N,N-dietil-alfa-bromoacetamida y similares. Fertilizantes útiles en combinación con
15. los ingredientes activos incluyen por ejemplo, al nitrato amónico, úrea y superfosfato. Otros aditamentos útiles incluyen materiales en los que arraigan y se desarrollan organismos vegetales, tales como abono, estiercol, humus, arena, etc.
- 20.
25. Las composiciones fitotóxicas de esta invención se aplican a los sistemas vegetales de manera convencional. Así, las composiciones líquidas y en polvo pueden aplicarse a los sistemas vegetales mediante el uso de espolvoreadores, pulverizadores -
30. de escoba y manuales y espolvoreadores-pulverizadores.

338247



- Las composiciones de esta invención pueden aplicarse también desde aeroplanos como polvo o pulverización, por que son eficaces con una baja dosificación. A fin de modificar o controlar el desarrollo de semillas en germinación o de brotes, las composiciones -
5. líquidas y en polvo se aplican con métodos convencionales a la superficie de la tierra o se distribuyen en ésta hasta una profundidad de 12,7 milímetros - por lo menos por debajo de la superficie de la misma.
10. Las composiciones fitotóxicas de la invención pueden aplicarse también mediante adición al agua de irrigación suministrada al terreno a tratar, Este método de aplicación permite la penetración de la composición en la tierra al ser absorbida el agua en ella.
15. Las composiciones en polvo esparcidas sobre la superficie de la tierra pueden distribuirse por debajo de la superficie de la misma mediante operaciones convencionales de aplicación de disco, rastrillado o mezclado.
20. La aplicación de una cantidad efectiva del N-formilcarbanilato al sistema vegetal es esencial en la práctica de la presente invención. La exacta dosificación a aplicar depende no sólo del N-formilcarbanilato específico, sino también de la especie vegetal particular a controlar y de la fase de -
25. desarrollo de la misma, así como de la parte de la planta a entrar en contacto con el tóxico. En tratamientos no selectivos de follaje, las composiciones fitotóxicas de esta invención son ordinariamente aplicadas en una proporción suficiente para obtener de -
- 30.

338247



20 MAR

- 5,6 a 56 kilos de N-formilcarbanilato por hectárea, pero en algunos casos pueden aplicarse proporciones inferiores o superiores. En tratamientos no selectivos y previos al brote vegetal, las composiciones fitotóxicas son generalmente aplicadas en una proporción algo menor en tratamientos de follaje, pero en una proporción que entra generalmente dentro de la normal, es decir a razón de 1,12 a 28 kilos por hectárea. Sin embargo, debido a la elevada actividad unitaria que presentan los N-formilcarbanilatos de esta invención, la esterilización de suelos se efectúa ordinariamente a un nivel de aplicación del orden de 5,6 a 28 kilos por hectárea. En aplicaciones selectivas previas al brote vegetal, realizadas sobre la tierra, se emplea habitualmente una dosificación de 1,12 a 5,6 kilos de ingrediente activo por hectárea, pero en algunos casos pueden ser necesarios unos niveles menores o mayores. Se supone que un experto en el arte puede determinar fácilmente mediante esta descripción, incluyendo los ejemplos, el nivel óptimo a aplicar en cualquier caso particular.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los términos "tierra" y "medios de desarrollo" se emplean en la presente descripción y en las reivindicaciones en su sentido más amplio, incluyendo todas las "tierras" convencionales definidas en el New International Dictionary no abreviado, de Webster, segunda edición (1961). Así, los términos se refieren a cualquier sustancia o medios en los que pueda arraigar y desarrollarse vegetación y con ellos se entienden incluidos, no sólo la tierra, sino

25.

30.

338247

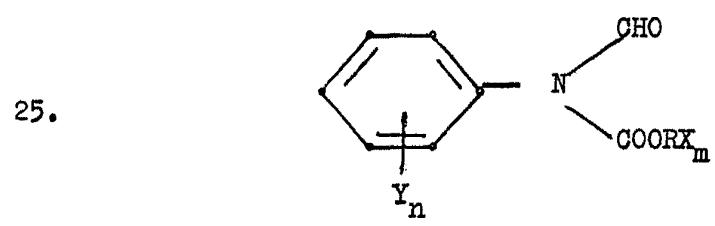


además abonos, estiércol, humus, arena, etc., adaptados para sustentar el desarrollo vegetal.

N O T A

- 5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, 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. También se hace constar que
- 10. el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 21 de marzo de 1.966, bajo el número 535.737, acogiéndose por 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 FITOTOXICA"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para preparar
- 20. una composición fitotóxica, caracterizado porque comprende mezclar un coadyuvante con una cantidad efectiva de un compuesto de fórmula:



en la que Y es seleccionado entre la clase consistente en halógeno, hidroxilo, alquilo y alcoxilo de no

338247

20



- más de 5 átomos de carbono, R es hidrocarbilo de no más de 5 átomos de carbono seleccionado entre el grupo consistente en alquilo, alquenilo y alquinilo, X es halógeno, n es un número entero de 0 a 5 inclusive y m es un número entero de 0 a 3 inclusive.
5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es alquilo, X es cloruro, m es un número entero de 0 a 3, Y es cloruro y n es un número entero de 1 a 3.
10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es alquilo, X es cloruro, m es un número entero de 0 a 3, Y es alquilo y n es un número entero de 1 a 3.
15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es alquenilo, X es cloruro, m es un número entero de 0 a 3, Y es alquilo y n es un número entero de 1 a 3.
20. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque R es alquinilo, X es cloruro, m es un número entero de 0 a 3, Y es cloruro y n es un número entero de 1 a 3.
25. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es N-formilcarbanilato isopropílico.
30. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es 3'-cloro-N-formil-4'-metilcarbanilato isopropílico.
- 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto

338247

20 MAR.



es 3',4'-dicloro-N-formilcarbanilato métilico.

9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es 3'-cloro-N-formilcarbanilato 4-cloro-2-butínfilico.

5. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es 3',4'-dicloro-N-formilcarbanilato isopropílico.

10. 11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto es 3'-cloro-N-formilcarbanilato isopropílico.

12ª.- Procedimiento para preparar una composición fitotóxica; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

20 MAR. 1967

MONSANTO COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
p. p. Firmador: F. Hernández Ruiz